

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA VERMICULITA *IN NATURA*

V. C. Silva¹, J. S. Albuquerque¹, A. M. Silva¹, B. V. de Sousa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Avenida Aprígio Veloso, 882, Campina Grande – PB. CEP: 58429-900.

valdetecampossilva@gmail.com, jonassantana25@gmail.com,
bianca@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

A vermiculita é um material que possui alta capacidade de adsorção e elevada capacidade de troca catiônica, podendo ser utilizada principalmente em processos de remoção de contaminantes orgânicos e como catalisador em reações de transesterificação. Geralmente realizam-se modificações na vermiculita por tratamentos térmicos, os quais aumentam a sua atividade catalítica produzindo materiais com alta área superficial, alta porosidade e termicamente estáveis, além do aumento da capacidade adsortiva. O objetivo desse trabalho é avaliar o efeito do tratamento térmico da vermiculita in natura utilizando o forno mufla em diferentes temperaturas. Obteve-se um Grau de expansão (GE) satisfatório, acima de 1,0 para as temperaturas analisadas. Por meio das microscopias observou-se mudanças morfológicas e através da análise química, aumento na quantidade de ferro, ambas após a expansão. Nos difratogramas observou-se alteração da intensidade e deslocamento de alguns picos característicos e nos infravermelhos confirmou-se a ausência das bandas que caracterizam água na vermiculita expandida.

Palavras-chave: vermiculita, tratamentos térmicos, expansão.

INTRODUÇÃO

As argilas no geral, são constituídas por estruturas lamelares formadas por uma folha octaédrica de Al_2O_3 entre duas folhas tetraédricas de SiO_2 , nas posições octaédricas os cátions podem ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , e na camada tetraédrica pode ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} ⁽¹⁾, como ilustrado na Figura 1.

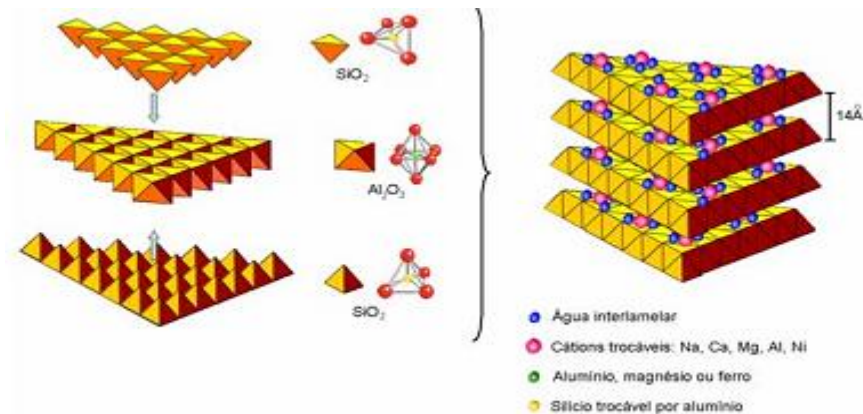


Figura 1 - Estrutura das argilas.

Na grande área de classificação das argilas, o argilomineral vermiculita apresenta semelhanças estruturais com a clorita e com a montmorilonita. É constituído por unidades de silicato do tipo encontrado nas micas com deficiência de cargas negativas devido às substituições na camada tetraédrica. Os cátions interlamelares neutralizantes são geralmente magnésio, como na clorita, mas diferem desta por estarem rodeadas por água em vez de hidroxilas ⁽²⁾.

Sua origem está nas rochas ígneas, principalmente naquelas onde o feldspato é predominante, como o granito e sienito. Também pode ser encontrada em grandes folhas nos diques de pegmatito e em muitas lavas felsíticas e pórfiros, em alguns gnaisses e xistos, associada muitas vezes, com a muscovita e menos comum nas rochas ferro-magnesianas ^{(3) (4) (5) (6) (7)}.

Quando aquecida a uma temperatura superior à $150\text{ }^\circ\text{C}$ ^{(8) (9)} a vermiculita aumenta de volume, expande-se perpendicularmente (como uma sanfona) e libera água, aumentando seu volume até 20 vezes. Este processo é chamado de expansão. Como a maioria dos minerais, a vermiculita é hidrofílica, ou seja, atrai moléculas de água e pode ser úmida. Poucos minerais são hidrófobos, como

enxofre, grafite e carvão que quando imergidos na água não molham e saem secos (9).

Durante o aquecimento da vermiculita entre 750-850 °C, acontece uma modificação na sua estrutura, onde se verifica a formação da enstatita. Sabe-se que, durante o aquecimento ocorre a esfoliação que dá a impressão de ser uma simples desintegração mecânica, ao longo da partícula, durante a formação do vapor, deixando a vermiculita com uma resistência mecânica menor quando estes limites de temperatura são ultrapassados (10) (11).

A expansão da vermiculita faz com que o espaçamento interlamelar e os poros do material aumentem e condicionem uma maior quantidade de moléculas de óleo (processo de adsorção) e também ocorra as reações catalíticas nos sítios ativos do material.

O objetivo desse trabalho é avaliar o efeito do tratamento térmico da vermiculita *in natura* utilizando o forno mufla em diferentes temperaturas avaliando o grau de expansão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Grau de expansão (GE)

Inicialmente, mediu-se o peso e o volume de certa quantidade de vermiculita de tamanho uniforme (peneira Tyler 200 mesh). Em seguida, colocou-se o material em cadinhos de porcelana, levando-os ao forno mufla durante 15 minutos nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C, com o objetivo de eliminar a água adsorvida na vermiculita nas condições ambientais. Utilizou-se uma proveta graduada mediu-se o grau de expansão (GE), através da razão entre o volume da vermiculita expandida e *in natura*. De acordo com a equação A foi calculado o GE:

$$GE = \frac{V_{\text{expandida}}}{V_{\text{innatura}}} \quad (\text{A})$$

Em que: $V_{\text{expandida}}$ é o volume de vermiculita expandida e $V_{\text{in natura}}$ é o volume de vermiculita *in natura*, antes do processo de expansão.

Difratometria de Raios X (DRX)

As amostras em análises foram submetidas ao método do pó, utilizando-se de um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de $0,02\theta$ e tempo por passo de 1,00 s, com velocidade de varredura de $2^\circ (2\theta).\text{min}^{-1}$, com ângulo de 2θ percorrido de 4° a 45° . Os valores dos espaçamentos interlamelares (d_{001}) poderão ser obtidos através da utilização da Lei de Bragg, descrito na equação B.

$$n\lambda = 2 d_{001} \text{sen}\theta \text{ (B)}$$

Em que:

Comprimento de onda (λ) = 1,541838 Å;

d_{001} : distância entre os planos (hkl);

Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

As análises foram realizadas pelo método do pó utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, com comprimentos de onda na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com incrementos de 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} no CERTBIO.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As argilas foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura da PHILIPS XL30FEG (Field Emission Source) com um Espectrofotômetro de energia dissipativa acoplado.

Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Para determinar a composição química da argila vermiculita, obtidos pelo método do pó, foi utilizado um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva – EDX-700 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Grau de expansão (GE)

Os resultados do grau de expansão da vermiculita *in natura* encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados do grau de expansão.

Temperatura (°C)	M. in (g)	M. exp (g)	V. in (mL)	V. exp (mL)	GE
700	20,0034	18,1012	21,5	28,0	1,3023
800	25,6760	23,3632	37,0	42,0	1,1351
900	20,0030	17,6826	21,5	27,0	1,2558

LEGENDA: M. in – Massa da vermiculita *in natura*; M. exp – Massa da vermiculita expandida; V. in – Volume da vermiculita *in natura*; V. exp – Volume da vermiculita expandida.

Esta etapa fez-se necessária, uma vez que, com o aumento do volume, o argilomineral adquire uma maior capacidade para agregar na sua estrutura moléculas volumosas. De acordo com a Tabela 1 observa-se o aumento do volume da vermiculita com a diminuição da massa devido à evaporação de água. Valores de GE acima de 1,0 são considerados bons resultados de expansão ⁽¹²⁾. O GE de 1,3023 na temperatura de 700 °C, além de ser o melhor resultado de expansão obtida, também é viável quanto ao custo, devido à redução da temperatura do forno mufla.

Difratometria de raios X (DRX)

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os resultados das curvas de Difratometria de Raios X para a vermiculita *in natura* e expandida.

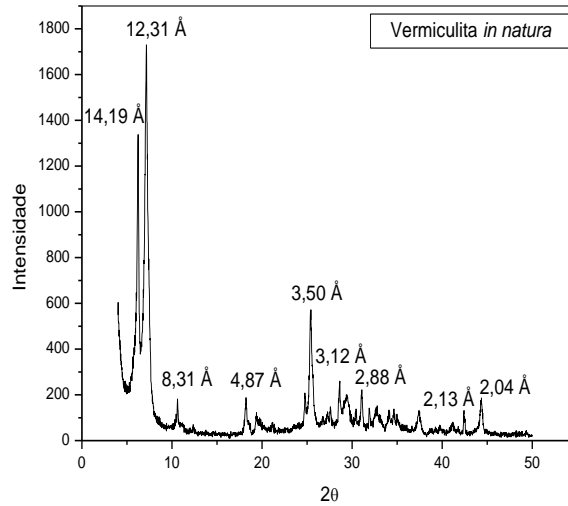


Figura 4 - Curva de difratometria de raios X para a vermiculita *in natura*.

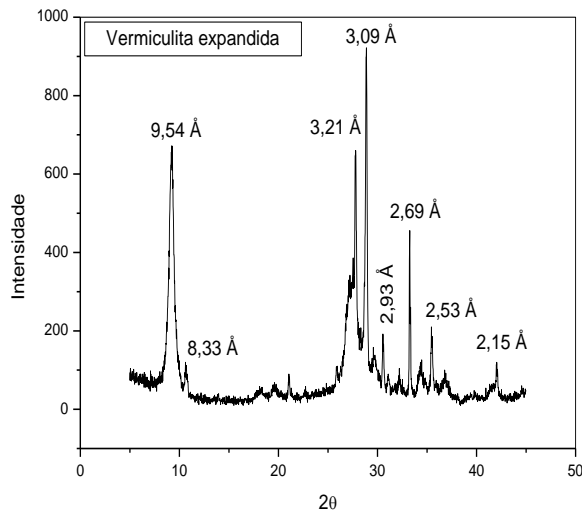


Figura 5 - Curva de difratometria de raios X para a vermiculita expandida.

Na Figura 4 o primeiro pico é característico do argilomineral vermiculita (14,19 Å) e o segundo do argilomineral mica (12,31 Å), ambos de alta intensidade. Os demais picos são característicos de impurezas e referem-se a outros argilominerais presentes na argila, como o quartzo, caulinita, riquiterita férrica e mica.

Na Figura 5 ocorreu uma fusão dos dois primeiros picos (9,54 Å) devido à expansão da vermiculita. Os demais picos são característicos de outros argilominerais presentes no material, os quais apresentaram aumento da intensidade devido a eliminação de água, tornando-os mais evidentes.

Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

Nas Figuras 6 e 7 estão apresentados os resultados de Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita *in natura* e expandida, respectivamente.

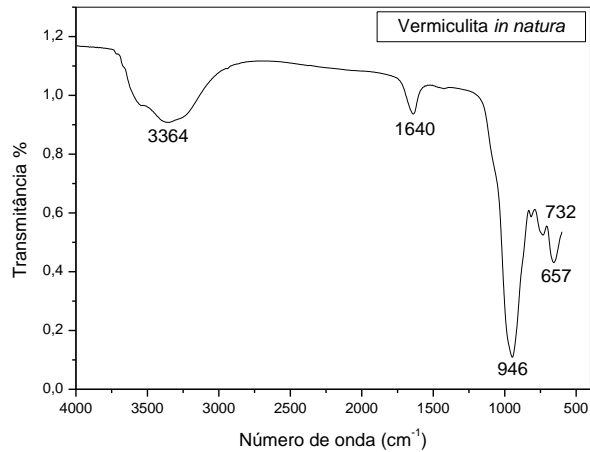


Figura 6 - Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita *in natura*.

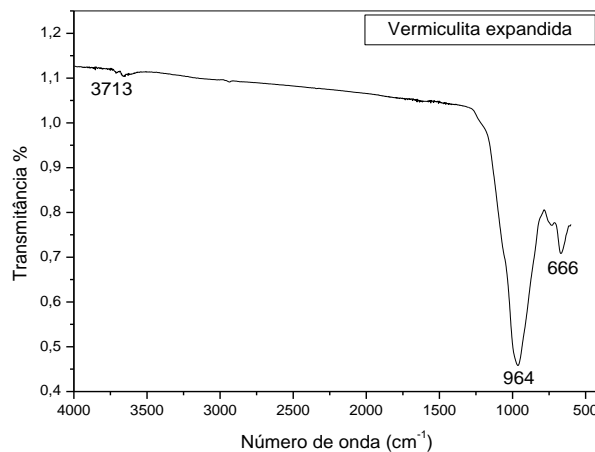


Figura 7 - Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita expandida.

Na Figura 6, observou-se uma banda larga e intensa na região de 3364 cm⁻¹, que são as vibrações de deformação axiais de O-H livres dos grupos silanóis da estrutura e, também as moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio encontradas na região interlamelar. Uma banda de intensidade média de 1640 cm⁻¹ é caracterizada da deformação angular simétrica da ligação O-H de água, confirmando a presença de água na estrutura. Na banda 946 cm⁻¹ observou-se uma intensidade forte, pelo fato do estiramento assimétrico de Si-O-Si e Si-O-Al das lamelas tetraédricas e octaédricas. Nas demais bandas, a

intensidade é fraca devido às vibrações de deformação Al-OH. Na Figura 7, devido à eliminação de água no processo de expansão, as duas primeiras bandas (3364 cm^{-1} e 1640 cm^{-1}) não aparecem. Uma banda de intensidade forte é observada em 964 cm^{-1} referente a estiramento assimétrico de Si-O-Si e Si-O-Al das lamelas tetraédricas e octaédricas, e uma de intensidade fraca em 666 cm^{-1} .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 8 e 9 estão apresentados as Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) da vermiculita *in natura* e expandida, respectivamente.

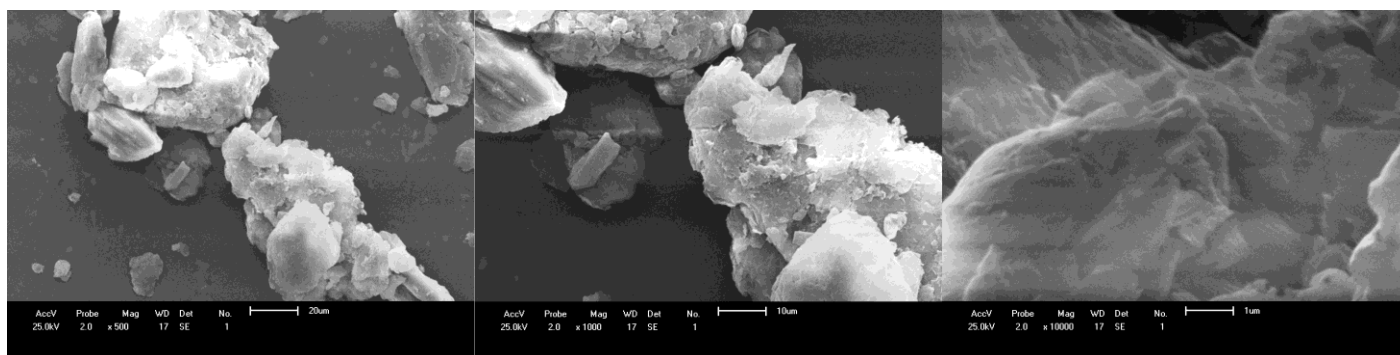


Figura 8 - Microscopia da vermiculita *in natura*.

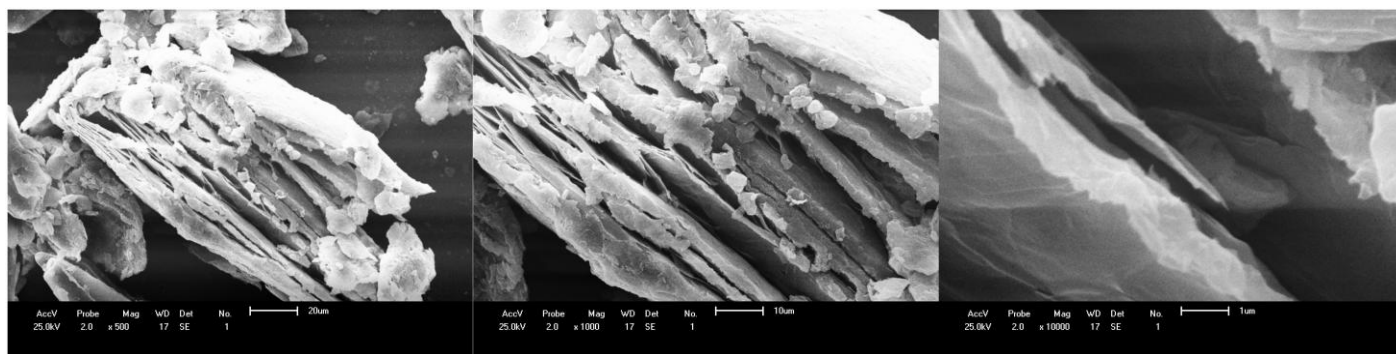


Figura 9 - Microscopia da vermiculita expandida.

Por meio de observações diretas das microscopias da vermiculita *in natura* (Figura 8), observou-se uma estrutura compactada e escamosa, formada por aglomerados e pequenos espaçamentos, típica da argila vermiculita no estado natural. Nas microscopias da vermiculita expandida (Figura 9) observou-se uma estrutura escamosa e menos compactada, com folhas bem delaminadas e aumento do espaçamento interlamelar do material. A expansão em altas temperaturas ocasiona a eliminação de água adsorvida no material, logo, os espaçamentos entre

as camadas interlamelares aumentam expressivamente, isso possibilita que outras moléculas difundam para o seu interior e incorporem em sua estrutura, podendo ser aplicado para a adsorção de materiais contaminantes e reações catalíticas.

Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da composição química para a vermiculita *in natura* e expandida.

Tabela 2 – Composição química da vermiculita (porcentagem em peso).

Elemento	Vermiculita <i>in natura</i>	Vermiculita expandida
C	7,53	6,69
O	45,29	26,74
Na	0,76	-
Mg	10,13	7,49
Al	4,93	8,52
Si	15,19	13,18
K	2,21	5,42
Ti	-	1,60
Fe	13,96	30,35

O EDX da Tabela 2 mostra quantitativamente a composição dos principais elementos químicos de (C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ti e Fe) presentes na vermiculita. Observa-se a presença, tanto na vermiculita *in natura* quanto na expandida, em maior quantidade, dos elementos químicos ferro e silício (faz parte da estrutura). A grande quantidade de ferro está relacionada ao lugar de extração do material (mina de Boa Vista - PB). Valores altos de porcentagem de ferro impedem que a vermiculita tenha sítios ativos para reações catalíticas e adsorção, sendo necessário um tratamento prévio para eliminação do ferro. Observa-se também a presença de pouco sódio na vermiculita *in natura* e ausência na vermiculita expandida e uma quantidade razoável de potássio e magnésio, caracterizando uma vermiculita policatiônica (cátions trocáveis de potássio e magnésio).

CONCLUSÕES

O GE foi considerado como bom, uma vez que o seu resultado foi maior que 1 e observou-se um aumento expressivo no volume do material com diminuição da

massa. Através das análises de infravermelho confirmou-se a ausência das bandas que caracterizam água na vermiculita expandida. Nos difratogramas confirmou-se a fusão do pico característico da vermiculita com o da mica na vermiculita expandida. Nas microscopias observou-se uma morfologia não definida e a falta de uniformidade na vermiculita *in natura* e, um aumento da distância interlamelar e a presença de folhedos delaminados na vermiculita expandida. Na análise de EDX, observou-se uma grande quantidade de ferro devido à evaporação da água no processo de expansão, tornando-o mais evidente. O material precisa de um tratamento prévio para ser utilizado em reações catalíticas e processos de adsorção.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao FNDE/PET/DEQ/UFCG e a Bentonit União Nordeste Ltda. pela doação dos insumos.

REFERÊNCIAS

1. GRIMSHAW, R. W.; The chemistry and physics of clays, 4 Ed, TechBooks, 1971.
2. WALKER, G. F., Vermiculite minerals, em X-Ray identification and crystal structure of clays minerals, 2ª ed. P. 297, por G. Brown, Mineralogical Society, 1961.
3. BASSET, W. A., The Geology of vermiculite Occurrences, Clays and Clay Minerals, vol. 10, pág. 61-69, 1963.
4. DANA, J. D., HURLBUT JR., C. S., Manual de Mineralogia, vol. 2, Rio de Janeiro – RJ, Editora de Universidade de São Paulo, pág. 518, 1970.
5. FERRAZ, C. P., Vermiculita, Um importante Mineral Industrial, DNPM, Seção Econômica, Rio de Janeiro, 1971.
6. KRIEGL, W. W., Summary of Occurrence, Properties and uses of vermiculite at Libby, Montana, American Ceramic Society Bull., vol. 19, pág. 94-97, 1940.
7. MORAES, L. J., Vermiculita no Brasil, Bol. 45, FFCLUSP (Geologia), pág. 29-33, São Paulo - SP, 1944.

8. ROSEMBURG, J. P., Vermiculitas Brasileiras e usos industriais, Cerâmica, vol. 15 (59), pág. 195, 1969.
9. MARTINS, J.; Vermiculita é transformada em mineral hidrofóbico, por Mara Figueira, Ciência Hoje, Jornal do Brasil, Rio de Janeiro - RJ, 09/08/00.
10. GRUNER, J. W., Structure of vermiculite and their collapse by dehydration, American Mineralogy, vol 19, pág. 557, 1934.
11. SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo, Ed. Edgard Blücher. Vol. 1, 1975.
12. FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. p. 547-553, Recife, 2002.

EFFECT OF HEAT TREATMENT IN THE *IN NATURA* VERMICULITE

ABSTRACT

Vermiculite is a material that has high adsorption capacity and high cation exchange capacity, can be utilized mainly in processes to remove organic contaminants and as a catalyst in transesterification reactions. Generally are realized changes in vermiculite by thermal treatments, which increase its catalytic activity producing materials with high surface area, high porosity and thermally stable, besides the increased adsorption capacity. The aim of this paper is to evaluate the effect of thermal treatment of *in natura* vermiculite using the muffle furnace at different temperatures. Was obtained a degree of expansion (DE) satisfactory above 1.0 for temperatures studied. Through microscopy was observed morphological changes and by chemical analysis, increasing the amount of iron changes, both after expansion. In the XRD patterns showed altered the intensity and the displacement of some characteristic peaks and in the infrared was confirmed absence of the bands that characterize water in expanded vermiculite.

Key-words: vermiculite, heat treatment, expansion.