

VERMICULITAS DA REGIÃO DO NORDESTE BRASILEIRO: ANÁLISE COMPARATIVA

P. S. Silva(1)

R. B. L. Hanken(1)

(1)Universidade Federal de Campina Grande - UAEMa

C. M. O. Raposo(2)

(2)Universidade Federal de Campina Grande - UAMG

Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó - CEP: 58429-900

Fone: (xx 83) 33101172 - FAX: (xx 83) 33101169

[e-mail: raposo@dmg.ufcg.edu.br](mailto:raposo@dmg.ufcg.edu.br)

RESUMO

As vermiculitas são minerais argilosos similares às montmorilonitas diferindo quanto às estruturas cristalinas. O produto piroexpandido apresenta-se inodoro, hidrófobo, não irrita a pele e nem os pulmões. Essas propriedades tornam a vermiculita modificada termicamente um produto de larga aplicação nos setores da construção civil, na agricultura e na indústria. Este trabalho tem como objetivo a análise comparativa entre duas vermiculitas, fração microfina, provenientes de diferentes localidades da região do nordeste brasileiro, UBM/PB e EUCATEX/PI. As amostras piroexpandidas, a 950 °C foram lixiviadas para remoção da matéria orgânica por oxidação com peróxido de hidrogênio. A espectroscopia no infravermelho, FTIR, e difração de raios X, DRX, foram usadas para caracterização das amostras. Os dados de difração de raios X mostraram que as características estruturais das amostras minerais não foram significativamente alteradas com o processo de lixiviação e os espectros no IV comprovaram a eficiência do procedimento para remoção das impurezas orgânicas.

Palavras Chave: Lixiviação, Esfoliação, Vermiculita

INTRODUÇÃO

A formação das vermiculitas, minerais argilosos, ocorre principalmente pela alteração das micas. Sua origem pode ser considerada como resultado da ação do intemperismo sobre a biotita e a flogopita, ou mesmo por derivação de estruturas simples dos filossilicatos como talco e pirofilita. Na estrutura lamelar deste mineral, tipo t-o-t, parte dos sítios tetraédricos é ocupada por cátions tipo Al^{3+} ou Fe^{3+} , substituindo o Si^{4+} , além de que, substituições isomórficas podem acontecer na folha octaédrica o que resulta em um excesso de carga negativa por unidade de fórmula, sendo compensado por cátions no espaço interlamelar⁽¹⁻³⁾.

Os depósitos e jazidas de vermiculita brasileiros encontram-se nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. As vermiculitas de Santa Luzia (PB) se compõem de camadas mistas interestratificadas de vermiculita com outras fases mineralógicas como: talco, hidrobiotita, biotita e flogopita⁽⁴⁾. No estado do Piauí a vermiculita, minério, caracteriza-se por diversas associações de flogopita-vermiculita, piroxênio, diopsídio, anfibólio, hornblenda, hidrobiotita, alcalifeldspato e quantidades subordinadas de quartzo, apatita, titanita, turmalina e calcita⁽⁵⁾.

A vermiculita é um mineral de importância comercial quando delaminada ou expandida. Vários processos, com a finalidade de delaminar este mineral têm sido realizados e apresentados na literatura, porém, a piroexpansão promove modificações estruturais, na direção do espaçamento basal o que favorece muitas aplicações por consequência das variações nas propriedades finais deste mineral^(3,6,7). No entanto, minerais associados além de matéria orgânica presentes como impurezas são comuns a este mineral⁽⁸⁾. Trabalhos apresentados na literatura com bentonitas têm sugerido que tais impurezas podem dificultar ou mesmo comprometer os processos de modificações da matriz e, portanto, a qualidade final do material preparado⁽⁸⁻¹²⁾. O objetivo deste trabalho foi analisar comparativamente duas vermiculitas, fração microfina, piroexpandidas e modificadas por tratamento de remoção de matéria orgânica, provenientes de diferentes localidades da região do nordeste brasileiro, UBM/PB e EUCATEX/PI.

MATERIAIS E MÉTODOS

As vermiculitas, concentrados frações microfinas, foram fornecidas pelas empresas, União Brasileira de Mineração/UBM/Paraíba/Brasil e Eucatex Mineração do Nordeste/EUCATEX/Piauí/Brasil. As amostras foram inicialmente submetidas ao processo de deslamagem para em seguida serem modificadas termicamente. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Tratamento de Minérios/UAMG/UFCG e então, cedida para este trabalho. As amostras foram codificadas como, $VMFP_{UBM}$ e $VMFP_{EUCATEX}$, vermiculita microfina piroexpandida e o subscrito indicando a região de origem.

Tratamento de Purificação - Remoção de matéria orgânica

O procedimento descrito na literatura foi usado para tratar as amostras minerais piroexpandidas, frações microfinas, para remoção de matéria orgânica, $RMO^{(12,13)}$. Após o tratamento químico as amostras foram denominadas de $VMFP_{UBM/RMO}$ e $VMFP_{EUCATEX/RMO}$, vermiculita microfina piroexpandida e, os subscritos indicam a empresa de fornecimento da amostra e o tratamento químico adotado.

Espectroscopia no Infravermelho - FTIR

Um espectrofotômetro modelo NICOLET AVATAR TM360, foi usado para caracterizar as amostras minerais, piroexpandidas e modificadas pela remoção de matéria orgânica operando na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Difração de Raios X - DRX

Os difratogramas foram obtidos usando-se um equipamento SHIMADZU XRD-6000. As análises foram realizadas pelo método do pó, usando-se radiação de CuK_{α} de comprimento de onda de $1,5406\text{ \AA}$, varredura em um intervalo de $1,5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$, passo de $0,02/\text{seg}$ e fendas Soller.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1((a) e (b)) apresentam os resultados de espectroscopia no infravermelho realizados para as amostras de vermiculita cedidas pela UBM, piroexpandida e piroexpandida após a remoção das impurezas orgânicas. Os

espectros apresentam diferenças significativas nas posições das bandas de absorção em 2920 e 2848 cm^{-1} , em detalhe (A) e (A'), atribuídas aos estiramentos simétricos do grupo (C-H) evidenciando em VMFP_{UBM} , Figura 1(a), a presença de matéria orgânica. Desse modo, verifica-se que o procedimento aplicado para a RMO a esta amostra, promoveu um resultado significativo, ou seja, não mais são registradas as referidas bandas para a $\text{VMFP}_{\text{UBM/RMO}}$, Figura 1(a). As absorções em 3438 e 1640 cm^{-1} características de ν e δ de grupos hidroxílicos de água livre são identificadas em ambas as amostras sugerindo assim, a presença de água mesmo após o tratamento térmico adotado. As bandas em 997, 753 e 634 cm^{-1} , para ambas as amostras, são atribuídas ao $\nu(\text{Si-O-Si})$ e as vibrações Si-O/Al-O, respectivamente, caracterizando os silicatos⁽¹⁴⁾. Foram observadas, apenas para a $\text{VMFP}_{\text{UBM/RMO}}$, Figura 1(b), absorções próximas de 1600 e 1400 cm^{-1} típicas de estiramento assimétrico do íon carbonato, o que pode estar associado a resíduos de reagentes químicos usados quando do tratamento realizado para a remoção de matéria orgânica⁽¹⁵⁾.

Os perfis espectroscópicos no IV para as amostras, $\text{VMFP}_{\text{EUCATEX}}$ e $\text{VMFP}_{\text{EUCATEX/RMO}}$, estão mostrados nas Figuras 2((a) e (b)). A análise dos espectros é similar àquela apresentada para as amostras, VMFP_{UBM} e $\text{VMFP}_{\text{UBM/RMO}}$, Figuras 1((a) e (b)). Observam-se, também neste caso, uma resposta efetiva ao procedimento de RMO realizado, Figuras 2(a) e 2(b). As regiões ampliadas, Figuras 1((a) e (b)) e, Figuras 2 ((a) e (b)), em destaque A e A' e, B e B' respectivamente, confirmam estas considerações.

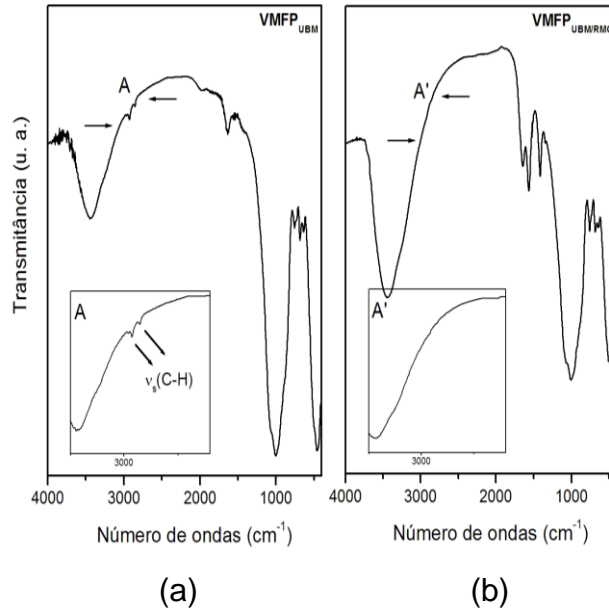


Figura 1 - Espectros no infravermelho das amostras de vermiculita frações microfinas, (a) VMFP_{UBM} e (b) VMFP_{UBM/RMO}.

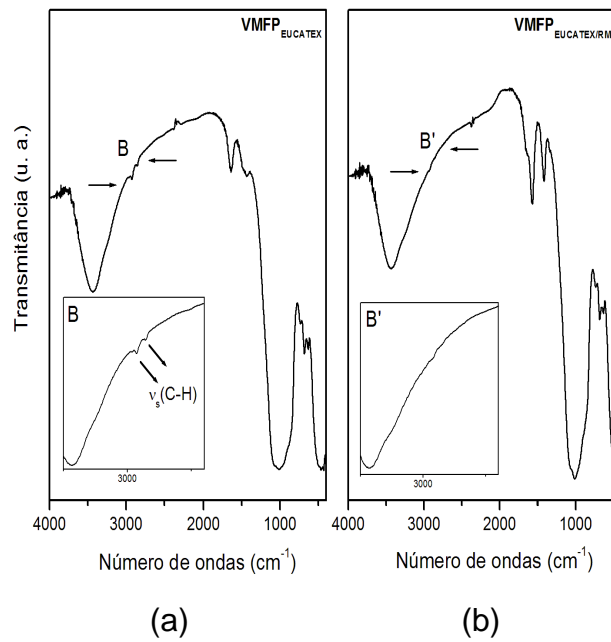


Figura 2 - Espectros no infravermelho das amostras de vermiculita frações microfinas, (a) VMFP_{EUCATEX} e (b) VMFP_{EUCATEX/RMO}.

Os resultados de difração de raios X das amostras minerais de vermiculitas, frações microfinas, 80-100 % < 0,3 mm padrão brasileiro⁽¹⁶⁾, UBM e EUCATEX piroexpandidas estão apresentadas nas Figuras 3((a) e (b))

respectivamente. Os perfis mostram-se distintos, não só quanto à cristalinidade, mas, sobretudo quanto às composições das fases, onde são observadas impurezas, provavelmente pela associação com outros minerais, como as micas⁽¹⁶⁾. No entanto, as reflexões próprias de vermiculita, em destaque, mostram-se mais uniformemente alternadas para a VMFP_{UBM} quando comparadas com a VMFE_{EUCATEX}. Em ambos os casos, são observados valores de 2theta deslocados, porém similares, em torno de 9,00°, caracterizando uma desidratação considerável das amostras como consequência do tratamento térmico aplicado^(3,16-17).

As Figuras 4((a) e (b)) apresentam os difratogramas das amostras de vermiculitas piroexpandidas após tratamento de remoção de matéria orgânica, VMFP_{UBM/RMO} VMFP_{EUCATEX/RMO}, em sequência. Para ambos os resultados, observam-se picos com menor intensidade, quando comparados aos das amostras não tratadas para RMO. No entanto, não são registrados deslocamentos destes picos, sugerindo que o procedimento realizado não modificou de modo considerável as características cristalográficas das amostras. A Tabela 1 sumariza as distâncias basais de todas as amostras preparadas.

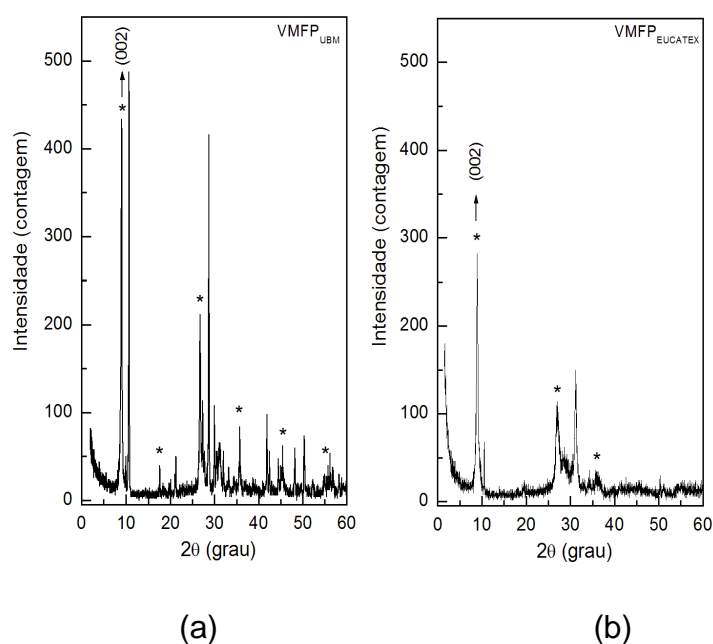


Figura 3 - Difratogramas das amostras de vermiculitas, frações microfinas, piroexpandidas, (a) VMFP_{UBM} e (b) VMFP_{EUCATEX}, (* reflexão de vermiculita).

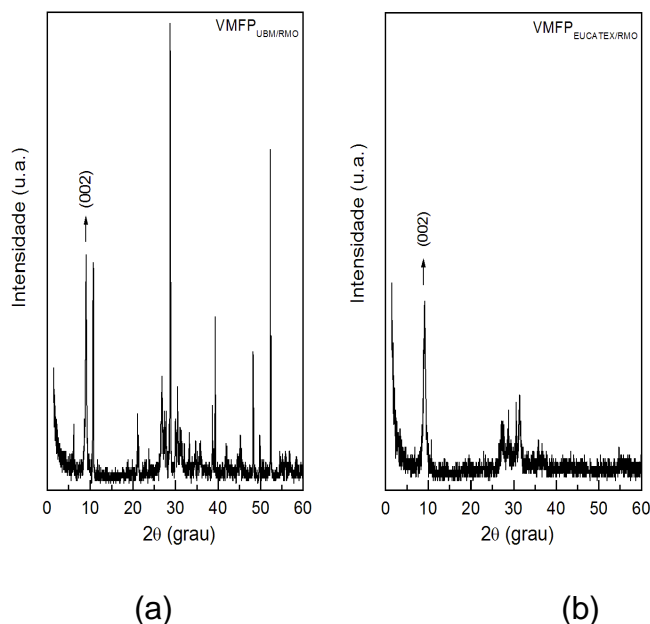


Figura 4 - Difratomogramas das amostras de vermiculitas, frações microfinas, piroexpandidas após remoção de matéria orgânica, (a) VMFP_{UBM/RMO} e (b) VMFP_{EUCATEX/RMO}.

Tabela 1 - Distância basal das amostras minerais, piroexpandidas e tratadas para remoção de matéria orgânica.

Amostra Mineral	$d_{(002)}$ (Å)
VMFE _{UBM}	9,72
VMFE _{EUCATEX}	9,64
VMFE _{UBM/RMO}	9,72
VMFE _{EUCATEX/RMO}	9,42

As imagens das amostras do mineral, após o procedimento de piroexpansão, procedentes dos estados da Paraíba e do Piauí estão apresentadas nas Figuras 5((a) e (b)), respectivamente. A comparação entre as duas imagens mostra que a vermiculita, VMFP_{UBM}, Figura 5 (a), apresenta-se mais escura do que a VMFP_{EUCATEX}, Figura 5 (b), sugerindo que esta última, apresenta-se com menor contaminação em relação ao ferro quando comparada à primeira, embora as reservas sejam semelhantes, do tipo máfico/ultramáfico⁽¹⁹⁾. Em ambos os casos, fica claramente evidente a presença de espécies minerais associadas. Segundo a literatura⁽²⁰⁾, o minério de vermiculita proveniente do estado da PB apresenta, além da predominância de

vermiculita, hidrobiotita, biotita, talco, serpentina, diopsídio, hornblenda, microclínio, calcita e dolomita. Quanto ao minério de vermiculita do estado do PI, foram identificados como minerais associados hidrobiotita, caolinita, montmorilonita, augita, diopsídio, enstatita, tremolita, microclínio, albita, calcita dolomita e siderita. Desse modo, a análise mineralógica preliminar com base nas Figuras 5 ((a) e (b)), está em acordo com os dados da literatura. A presença de impurezas, de um modo geral, pode às vezes, ser um fator complicador e, portanto, a necessidade de removê-las é fundamental.

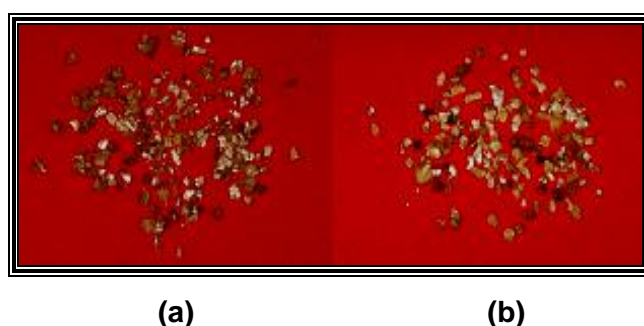


Figura 5 - Imagens das amostras de vermiculitas, frações microfinas, piroexpandidas (a) VMFP_{UBM} e (b) VMFP_{EUCATEX}.

CONCLUSÕES

Os ensaios de espectroscopia no infravermelho mostraram que os materiais analisados, VMFP_{UBM} e VMFP_{EUCATEX}, piroexpandidas e, VMFP_{UBM/RMO} e VMFP_{EUCATEX/RMO}, piroexpandidas e lixiviados para a remoção de matéria orgânica, apresentaram-se com perfis semelhantes principalmente no que se refere à presença de matéria orgânica e, em ambos os casos, o tratamento adotado promoveu de modo significativo a remoção deste tipo de impureza. A análise de difração de raios X confirmou a esfoliação pelo tratamento térmico adotado e espaços basais, praticamente iguais, foram mantidos após a remoção da matéria orgânica. Apenas, discretas variações de intensidades foram observadas nos picos de DRX, indicando que o tratamento químico realizado não modificou o perfil cristalográfico, em ambos os casos estudados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a União Brasileira de Mineração/UBM/Paraíba/Brasil e a Eucatex Mineração do Nordeste/EUCATEX/Piauí/Brasil pelo fornecimento das amostras minerais. Aos Laboratórios de Tratamento de Minérios e de Caracterização de Materiais da UFCG pelo apoio na realização dos experimentos.

REFERÊNCIAS

1. TUNEGA, D.; LISCHKA, H. Effect of the Si/Al Ordering on Structural Parameters and the Energetic Stabilization of Vermiculites – A Theoretical Study. **Phys. Chem. Minerals**, v.30, p.517-522, 2003.
2. SKIPPER, N. T.; SOPER, A.K.; McCONNEL, D. C. The Structure of Interlayer Water in Vermiculite. **J. Chem. Phys.**, v.94, n.8, p.5751-5760, 1991.
3. HARO, M. C. J.; PÉREZ-RODRÍGUES, J. L.; POYATO, J.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; RAMÍREZ-VALLE, V.; JUSTO, A.; LERF, A.; WAGNER, F. E. Effect of Ultrasound on Porous Materials from Vermiculite. Preparation of Porous Materials from Vermiculite. **Appl. Clay Science**, v.30, p.11-20, 2005
4. UGARTE J. F. O.; MONTE, M. B. M. Caracterização Tecnológica e Aplicações de Vermiculitas Brasileiras. **Relatório Técnico Final**, CETEM, 2004.
5. GOPINATH, T. R.; OLIVEIRA, G. V.; LIMA, A. Modelamento Geológico da Jazida de Vermiculita com Programa Datamine e sua Aplicação na Exploração, Queimada Nova-Pi. **Revista de Geologia**, v.16, n.1, p.85-94, 2003.
6. PLACHÁ, D.; MARTYNKOVÁ, G. S.; RÜMMELIB, M. H. Preparation of Organovermiculites using HDTMA: Structure and Sorptive Properties using Naphthalene. **J. Colloid Interface. Sci.**, v.327, p. 341–347, 2008.

7. ROBERTO, F. A. C.; PARENTE, R. C. Depósito de Vermiculita de Paulistana, Piauí: Principais Depósitos Minerais do Brasil. **DNPM-CPRM**, v.4;p.629-634, 1997.
8. WILLIAMS, G. D.; SKIPPER, N. T.; SMALLEY, M. V. Isotope Substitution of Interfacial fluids in Vermiculite Clays. **Physica B**, v.234-236, p.375-376, 1997.
9. UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; Vermiculita. **Comunicação Técnica**, Centro de Tecnologia Mineral/RJ, 2005.
10. FAURE, P.; JEANNEAU, L.; LANNUZEL, F. Analysis of Organic Matter by Flash Pyrolysis-gas Chromatography-mass Spectrometry in the Presence of Na-smectite: When Clay Minerals lead to Identical Molecular Signature. **Org. Geochem.**, v.37, p.1900-1912, 2006.
11. ANDRADE, D. L. A. C. S.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H. Purification Method Effects on Clay Organophilization and Its Influence on the Morphology of PP/Organoclay Nanocomposites. In: **Anais PPS 2008-Salerno, Itália**.
12. MUNIZ, C. C.; SANTOS JÚNIOR; J. B.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Avaliação da Eficiência de Distintos Procedimentos de Purificação Aplicados em Uma Bentonita Nacional. In: **Anais CBC 2008-Florianópolis, Brasil**.
13. JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis – Advanced Course**. EUA: Universidade de Wiscon, Dept^o of Soil Science, 1974.
14. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. United States of America: Academic Press Limited, 1990
15. SCHOSSELER, P. M.; GEHRING, A. U. Transition Metals in Llano Vermiculite Samples: An EPR Study. **Clays and Clay Minerals**, v.44, n.4, p.470-478, 1996.

16. UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, **CETEM- Rio de Janeiro**, p.677-698, 2005.
17. MACHADO, L. C. R. **Caracterização de Vermiculitas Visando sua Esfoliação Hidrofóbica para Adsorção de Substâncias Orgânicas**. Dissertação de Mestrado, 2000, 150p. Dissertação (Mestrado em Geologia Estrutural/Tectônica) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto/MG, Ouro Preto.
18. GORDEEVA, L. G.; MOROZ, E. N.; RUDINA, N. A.; ARISTOV, YU. I. Formation of Porous Vermiculite Structure in the Course of Swelling, **Russian J. Appl. Chem.**, v.75, n.3, p.357-361, 2002.
19. Reis, E. **Vermiculita no Brasil - Situação Atual**, CTMineral, Secretaria Técnica do Fundo Setorial Mineral, 2002.
20. VIEIRA, E. V. **Insumos Minerais par a Perfuração de Poços de Petróleo- CETEM**, 2003. p.62-79.

VERMICULITES OF THE NORTHEAST BRAZILIAN REGION: COMPARATIVE ANALYSIS.

ABSTRACT

Vermiculites are clay minerals similar to montmorillonites differing for crystalline structures. The product exfoliated is odorless, hydrophobic, not irritate the skin and not the lungs. These properties provide the modified thermally vermiculite a product of broad application in the sectors of construction, agriculture and industry. The aim this work is the comparative analysis between two vermiculites micron fractions from different localities of the northeastern Brazilian region, UBM/PB and EUCATEX/PI. Samples exfoliated to 950 °C were leached for removal of organic matter by oxidation with hydrogen peroxide. The spectroscopy in the infrared, FTIR and X-ray diffraction, XRD, were used to

characterize the samples. Data from X-ray diffraction showed that the structural characteristics of the mineral samples were not significantly altered with the process of leaching and the IR spectra proved the efficiency of procedure for removal of organic impurities.

Key-words: Leaching, Exfoliation, Vermiculite.