

TED JOHNSON VASCONCELOS LEITÃO

**A INTERCALAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS E SEU EFEITO SOBRE AS
PROPRIEDADES DE ESFOLIAÇÃO E INCHAMENTO DA VERMICULITA DE
SANTA LUZIA – PB**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE MINERAÇÃO E GEOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS**

CAMPINA GRANDE – PB

AGOSTO 2003

TED JOHNSON VASCONCELOS LEITÃO

A INTERCALAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS E SEU EFEITO SOBRE AS
PROPRIEDADES DE ESFOLIAÇÃO E INCHAMENTO DA VERMICULITA DE
SANTA LUZIA – PB

Dissertação submetida à Banca Examinadora do
Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas da
Universidade Federal de Campina Grande, como
requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios.

Orientador: Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Viera

Co-Orientador: Dr. Elzivir Azevedo Guerra

Campina Grande

Agosto 2003



L533i

2003 Leitão, Ted Johnson Vasconcelos

A intercalação de cátions metálicos e seu efeito sobre as propriedades de esfoliação e inchamento da vermiculita de Santa Luzia – PB/ Ted Johnson Vasconcelos Leitão. – Campina Grande: UFCG, 2003.

95p.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas).
UFCG/CCT

Inclui bibliografia

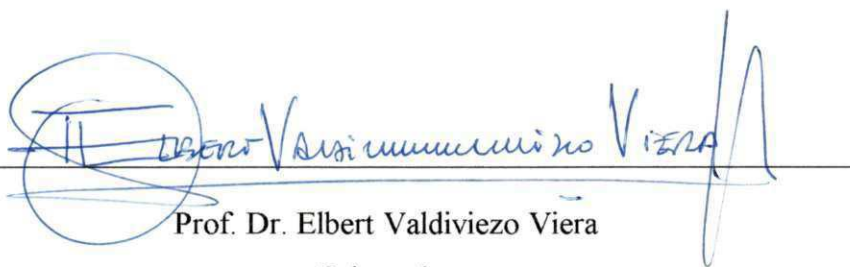
1. Vermiculita 2. Intercalação iônica 3. Cátions metálicos
4. Esfoliação térmica 5. Inchamento em água I. Título


CDU: 679.867


TED JOHNSON VASCONCELOS LEITÃO

A INTERCALAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS E SEU EFEITO SOBRE AS
PROPRIEDADES DE ESFOLIAÇÃO E INCHAMENTO DA VERMICULITA DE
SANTA LUZIA – PB

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Viera
Orientador


Dr. Elzvir Azevedo Guerra
Co-Orientador


Prof. (a) Dra. Cláudia Maria de Oliveira Raposo


Prof. Dr. José Avelino Freire

Campina Grande – PB, 2003

Aos meus pais, por todo o amor, dedicação, empenho e conselhos que me dispensaram, para que eu progredisse pessoalmente, intelectualmente e profissionalmente, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu gostaria de agradecer a Deus, pela força, luz e saúde ao longo de toda essa jornada.

Minha imensa e sincera gratidão ao Prof. Elbert Valdiviezo Viera, por sua inestimável ajuda e por sua orientação amiga, compreensiva, dedicada e paciente.

Aos meus pais Mário de Miranda Vilas Boas Ramos Leitão e Francisca Vasconcelos Leitão, por toda a dedicação a mim e a minha formação e aos meus irmãos e parentes pelo apoio incondicional, ajuda e força.

À minha noiva Maria Sílvia e a nossa filha Laila Heloíse, pelo imenso amor, carinho, respeito e orgulho e a Ghislaine Duque pela compreensão, apoio e orientações.

À coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, em nome do Prof. Aarão de Andrade Lima.

A todos os Professores e funcionários do Departamento de Mineração e Geologia da UFCG, em especial a Maria do Carmelo Melo Coutinho.

A Elzivir Azevedo Guerra, Débora Ramos Silva, Marcondes Mendes de Souza, Adriana Lemos Porto, Vânia Alves Donato, Andreyne Garcia e Fernando Shaianni. E ao grande amigo Sérgio Sant'ana Silva pelo grande auxílio na realização dos ensaios.

Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT, ao Departamento de Materiais (DeMA) da UFCG, a Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte (EMPARN) e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), pela execução dos ensaios. E a Stanislaw Luchan (Gerente Geral da UBM) pela concessão das amostras.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Apoio à Pesquisa e Extensão (FUNAPE), pela bolsa de Mestrado e pelo apoio financeiro concedido ao longo deste trabalho, respectivamente.

RESUMO

O presente trabalho objetivou estudar o efeito da intercalação dos cátions metálicos: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Na^+ , na forma de cloretos e só no caso do Na^+ na forma de nitrato, sobre as propriedades de esfoliação térmica e de inchamento em água, em amostras de vermiculita de Santa Luzia – PB. Os parâmetros avaliados foram: (a) tipo de cátion metálico; (b) granulometria da vermiculita; (c) concentração da solução de intercalação; e (d) tipo de ânion associado ao cátion metálico. Inicialmente foi feita uma caracterização mineralógica e química do concentrado de vermiculita, através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raiosX (DRX), fluorescência de raiosX (FRX), análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD-TG) e capacidade de troca catiônica (CTC). Os resultados de esfoliação indicaram que a intercalação da vermiculita com os cloretos diminuiu sensivelmente a capacidade de esfoliação da vermiculita, em relação a vermiculita natural (sem tratamento). Essa redução foi de 50 % com Al^{3+} e de 10 % com Mg^{2+} . Entretanto, o tratamento com nitrato de sódio aumentou em 15 % a capacidade de esfoliação da vermiculita. Para o inchamento, observou-se que, de um modo geral, a intercalação com cloretos e com o $NaNO_3$, promoveram o inchamento em água das vermiculitas, e que essa taxa de inchamento variou com a concentração da solução de intercalação, com a granulometria da vermiculita, com o tipo de cátion intercalante e com o tipo de ânion a ele associado. O cátion que promoveu o maior inchamento foi o Mg^{2+} , seguido em ordem decrescente pelo Ca^{2+} , Al^{3+} e Na^+ , havendo variações nesta ordem, em relação a granulometria da vermiculita e a concentração da solução de intercalação empregada. A intercalação com nitrato de sódio promoveu maiores taxas de inchamento em relação às obtidas com o tratamento com o cloreto de sódio, para todos os casos estudados.

ABSTRACT

The present work had as the objective to study the effect of intercalation of the metallic cations: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Na^+ , on the clorets form and only in the Na^+ case on the nitrate form, upon properties of the thermal exfoliation and swelling in water, in vermiculite samples of the Santa Luzia – PB. The parameters evaluated were: (a) type of metallic cation; (b) vermiculite granulometry; (c) concentration of intercalation solution and (d) type of anion associated on the metallic cation. Initially a mineralogical and chemistry characterization was made on the vermiculite concentrate, across techniques of scanning electronic microscopy (SEM), diffraction of rayX (DRX), fluorescence of rayX (FRX), differential thermal analyses and thermo gravimetric (DTA-TG) and cationic exchange capacity (CEC). The results of the exfoliation indicated which the vermiculite intercalation with clorets decrease sensibly the vermiculite exfoliation capacity, in relation at natural vermiculite (without treatment). This reduction was 50 % with Al^{3+} and 10 % with Mg^{2+} . However, the treatment with sodium nitrate increased in 15 % the vermiculite exfoliation capacity. For swelling was observed which the general mode, the intercalation with clorets and with $NaNO_3$ promoted the swelling in water of the vermiculites and this rate of swelling changed with concentration of intercalation solution, with vermiculite granulometry, with type of intercalater cation and type of anion associated to him. The cation that promoted the biggest swelling was the Mg^{2+} following in decreasing order by Ca^{2+} , Al^{3+} and Na^+ , was had variations in this order in relation at granulometry and concentration of intercalation solution employed. The intercalation with sodium nitrate promoted best swelling rates in relation rates obtained with sodium cloret, for all cases studied.

SUMÁRIO



Página

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Aspectos Gerais.....	18
2.2. Mineral Vermiculita.....	20
2.3. Estrutura Cristalina.....	21
2.4. Composição Química e Mineralógica.....	26
2.4.1. Capacidade de Troca Catiônica.....	27
2.5. Usos.....	28
2.6. Extração e Beneficiamento.....	30
2.7. Reservas, Produção e Comercialização.....	31
2.8. Panorama e Tendências Futuras.....	33
2.9. Esfoliação Térmica.....	34
2.10. Inchamento em Água.....	36
2.10.1. Modelo Proposto para Explicar o Mecanismo de Intercalação Iônica da Vermiculita que Conduz ao Inchamento em Água.....	38
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Preparação das Amostras.....	41
3.1.1. Homogeneização e Quarteamento.....	42
3.1.2. Deslamagem.....	42
3.2. Caracterização Mineralógica e Química.....	43

	Página
3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.2.2. Difração de RaiosX (DRX).....	44
3.2.3. Análise Termodiferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG).....	45
3.2.4. Fluorescência de RaiosX (FRX).....	45
3.2.5. Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	45
3.3. Ensaio Tecnológico.....	46
3.3.1. Intercalação Iônica.....	46
3.3.2. Esfoliação Térmica.....	48
3.3.3. Inchamento em Água.....	51
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1. Caracterização Mineralógica e Química.....	53
4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
4.1.2. Difração de RaiosX.....	56
4.1.3. Análise Termodiferencial e Termogravimétrica.....	57
4.1.4. Fluorescência de RaiosX.....	59
4.1.5. Capacidade de Troca Catiônica.....	61
4.2. Esfoliação Térmica.....	62
4.3. Inchamento em Água.....	73
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....	83
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	87
REFERÊNCIAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 2.1 – Representação esquemática da estrutura cristalina de uma esmectita dioctaédrica (idêntica a de uma vermiculita).....	22
FIGURA 2.2 – Disposição das folhas tetraédricas e octaédricas em arranjo hexagonal e suas projeções sobre os planos respectivos.....	23
FIGURA 2.3 – Parte da estrutura cristalina de uma vermiculita hidratada mostrando a rede hexagonal (em pontilhado) de moléculas de água intercaladas.....	24
FIGURA 3.1 – Vermiculita Fina em contato com a solução de AlCl_3 0,2 M.....	47
FIGURA 3.2 – Vermiculita Fina após intercalação com AlCl_3 0,2 M.....	47
FIGURA 3.3 – Vermiculita Fina após intercalação com AlCl_3 0,2 M, sendo pesada.....	48
FIGURA 3.4 – Vermiculita Fina intercalada com AlCl_3 0,2 M, sendo transferida para bandeja metálica após ensaio de esfoliação térmica.....	49
FIGURA 3.5 – Ensaio para determinação da <i>MEA</i> e rendimento volumétrico da esfoliação.....	50
FIGURA 3.6 – Vermiculita Fina intercalada com AlCl_3 0,2 M no início do ensaio de inchamento.....	51
FIGURA 3.7 – Vermiculita Fina intercalada com AlCl_3 0,2 M ao término do ensaio de inchamento.....	52
FIGURA 4.1 – Micrografia mostrando a morfologia da vermiculita usada nos ensaios.....	54
FIGURA 4.2 – Espectro EDS de uma partícula de espinélio cromífero.....	56

FIGURA 4.3 – Difratoograma de DRX correspondente à amostra de vermiculita de Santa Luzia – PB.....	57
FIGURA 4.4 – Curvas de ATD e ATG da amostra do concentrado de vermiculita de Santa Luzia – PB.....	58
FIGURA 4.5 – Intercalação de vermiculita Superfina e Fina, com diferentes tipos de cloretos e NaNO_3 , mantendo-se constante a concentração do sal em 0,2 M, e seu efeito sobre a massa específica aparente.....	63
FIGURA 4.6 – Intercalação de vermiculita Superfina e Fina, com diferentes tipos de cloretos e NaNO_3 , mantendo-se constante a concentração do sal em 0,2 M, e seu efeito sobre o rendimento volumétrico da esfoliação.....	65
FIGURA 4.7 – Intercalação de vermiculita Superfina e Fina, com NaCl e NaNO_3 mantendo-se constante a concentração do sal em 0,2 M, e seu efeito sobre massa específica aparente.....	67
FIGURA 4.8 – Intercalação de vermiculita Superfina e Fina, com NaCl e NaNO_3 mantendo-se constante a concentração do sal em 0,2 M, e seu efeito sobre o rendimento volumétrico da esfoliação.....	68
FIGURA 4.9 – Intercalação de vermiculita Superfina, Fina e Média, com variação da concentração de NaNO_3 , e seu efeito sobre massa específica aparente.....	70

FIGURA 4.10 – Intercalação de vermiculita Superfina, Fina e Média, com variação da concentração de NaNO_3 , e seu efeito sobre o rendimento volumétrico da esfoliação.....	70
FIGURA 4.11 – Intercalação de vermiculita Fina, com variação da concentração de NaNO_3 , e seu efeito sobre massa específica aparente.....	72
FIGURA 4.12 – Intercalação de vermiculita Fina, com variação da concentração de NaNO_3 , e seu efeito sobre o rendimento volumétrico da esfoliação.....	72
FIGURA 4.13 – Variação do volume em água bi-destilada, em função do tempo.....	74
FIGURA 4.14 – Intercalação da vermiculita Superfina, com diferentes tipos de cátions metálicos, com variação da concentração, e seu efeito sobre a taxa de inchamento.....	76
FIGURA 4.15 – Intercalação da vermiculita Fina, com diferentes tipos de cátions metálicos, com variação da concentração, e seu efeito sobre a taxa de inchamento.....	78
FIGURA 4.16 – Intercalação da vermiculita Média, com diferentes tipos de cátions metálicos, com variação da concentração, e seu efeito sobre a taxa de inchamento.....	80
FIGURA 4.17 – Efeito do tipo de cátion metálico (Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+) e NaNO_3 sobre a taxa de inchamento das vermiculitas Superfina, Fina e Média, mantendo-se constante a concentração em 0,04 M.....	81

LISTA DE EQUAÇÕES

	Página
EQUAÇÃO 2.1 – Fórmula química da metade da cela unitária de uma vermiculita dioctaédrica.....	25
EQUAÇÃO 2.2 – Fórmula química da metade da cela unitária de uma vermiculita trioctaédrica.....	25
EQUAÇÃO 2.3 – Composição química média da vermiculita, construída à partir de 65 análises.....	26
EQUAÇÃO 3.1 – Equação para cálculo da massa específica aparente (<i>MEA</i>).....	50
EQUAÇÃO 3.2 – Equação para cálculo do rendimento volumétrico da esfoliação (η).....	51
EQUAÇÃO 3.3 – Equação para cálculo da taxa de inchamento (T_i).....	52

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 4.1 – Resultados da análise química por FRX, da amostra de vermiculita de Santa Luzia – PB.....	60
TABELA 4.2 – Faixas de composição química de vermiculitas típicas.....	60
TABELA 4.3 – Capacidade de troca de cátions da vermiculita de Santa Luzia – PB.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<i>MEA</i>	Massa específica aparente
η	Rendimento volumétrico da esfoliação
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
UBM	União Brasileira de Mineração
MINERTEC	Mineração e Comércio Ltda.
T-O-T	Tetraédrica-Octaédrica-Tetraédrica
<i>CTC</i>	Capacidade de Troca Catiônica
meq	Miliequivalente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de RaiosX
ATD	Análise Termodiferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
FRX	Fluorescência de RaiosX
mm	Milímetro
<i>ROM</i>	<i>Run of Mine</i>
EDS	Energia Dispersiva de RaiosX
<i>WD</i>	Distância de Trabalho
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
DeMA	Departamento de Engenharia de Materiais
EMPARN	Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A
M	Molar
<i>FOB</i>	<i>Free on Board</i>

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A vermiculita é um mineral semelhante às micas (filossilicatos). É constituída de silício, alumínio, magnésio, ferro e água, em proporções variáveis. E apresenta a propriedade especial de esfoliar-se ou expandir-se quando submetida repentinamente a altas temperaturas, conferindo ao material esfoliado aplicabilidade na agricultura, na construção civil, na horticultura e na indústria (Valdiviezo *et al.*, 2002, p.562).

Segundo Vieira Coelho e Souza Santos (1984, p.307), a vermiculita apresenta uma outra propriedade importante, ainda pouco estudada, que é a capacidade de inchar espontaneamente em água, quando tratada com soluções de determinados cátions metálicos e em concentrações adequadas. Esse inchamento macroscópico se assemelha ao inchamento da bentonita sódica em água.

De acordo com *The Vermiculite Association* (2002), em termos gerais, a aplicabilidade industrial da vermiculita é quase totalmente para o material esfoliado. Entretanto, a propriedade de inchamento surge, neste trabalho, como um processo capaz de

agregar valor à vermiculita, sem que seja necessário esfoliá-la, gerando potenciais aplicações, diminuindo o passivo ambiental, pois poderiam ser utilizadas frações hoje descartadas nas usinas de beneficiamento.

No trabalho de Riego e Souza Santos (1982), *apud* Souza Santos (1992, v.3, p.1062), a vermiculita intercalada com cloreto de lítio, previamente à esfoliação, apresentou uma menor massa específica aparente (*MEA*) e conseqüentemente um maior rendimento volumétrico (η) comparada à vermiculita sem qualquer tratamento (vermiculita natural). Convém ressaltar que esse cloreto apresenta custos elevados, em relação a outros sais. O presente trabalho também pesquisa a intercalação da vermiculita, mas, utilizando sais de menor custo ($MgCl_2$, $AlCl_3$, $CaCl_2$, $NaCl$ e $NaNO_3$), com os quais foram obtidos excelentes resultados de inchamento para distintas amostras de vermiculita.

Para tanto, os objetivos deste trabalho de dissertação são: estudar qual é a influência da intercalação de cátions metálicos sobre as propriedades de esfoliação térmica e inchamento em água da vermiculita de Santa Luzia – PB; contribuir para o enriquecimento de informações ou conhecimentos acerca dos temas abordados; e criar subsídios para potenciais aplicações comerciais para a vermiculita intercalada e não esfoliada.

Com base nos objetivos, as justificativas para o desenvolvimento deste trabalho de dissertação são: (a) aumentar o valor agregado da vermiculita sem esfoliá-la, por intermédio de um tratamento químico; e (b) aumentar a capacidade de esfoliação do mineral previamente tratado. É importante salientar que não existem trabalhos na literatura

utilizando esse tipo de tratamento, para esta finalidade. Desta forma, justifica-se o desenvolvimento e a relevância deste trabalho.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Abordaremos, no presente capítulo, tópicos referentes ao nosso estudo bibliográfico acerca do mineral vermiculita, através da estrutura cristalina, composição química e mineralógica, usos, extração e beneficiamento, reservas, produção e comercialização, panorama e tendências futuras, esfoliação térmica e inchamento em água. Através desta revisão, adquirimos o embasamento teórico necessário para desenvolvimento da pesquisa.

2.1. Aspectos Gerais

De acordo com Grim (1953, p.35 e 1968, p.41) a vermiculita foi descoberta em 1824, em Worcester, Massachusetts, Estados Unidos, por Thomas H. Webb. E segundo Souza Santos & Navajas (1981, p.423), o nome vermiculita provém do latim (*vermicularis* = semelhante a um verme) devido à semelhança apresentada entre vermes e a forma assumida pelos cristais ou placas de vermiculita quando submetidos repentinamente a temperaturas na ordem de 700-800 °C, formando partículas alongadas, encurvadas e às

vezes torcidas, Castro (1996, p.4), definiu essa propriedade como esfoliação térmica ou piroexpansão da vermiculita.

A partir deste evento, muitas outras ocorrências foram descobertas, começando a exploração do mineral em 1915 no Colorado, pela Denver Mining & Manufacturing Co. A mina de Libby Montana, que era considerada a maior jazida de vermiculita do mundo e atualmente encontra-se fechada por esgotamento de reservas, começou a ser explorada em 1921 pela Zonolite Co. e posteriormente foi adquirida pela W. R. Grace & Co., essa empresa é considerada a maior produtora mundial de vermiculita e possui 28 fornos de expansão somente nos Estados Unidos. Entretanto, é na África do Sul que se localiza a maior jazida de vermiculita do mundo, a mina da Palabora Mining Co., controlada pela Rio Tinto Zinc, que se tornou o segundo maior produtor e exportador do mundo, tendo dado início as suas atividades na década de 50 (Castro, 1996, p.3).

No Brasil, Segundo Parente & Oliveira (1986, p.7) e Castro (1996, p.3), a primeira jazida de vermiculita a ter registro de concessão de Lavra no Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) foi a de Congonhal, no município de Tatuí, em São Paulo. O início da fase de lavra deu-se em 1954. Entretanto, somente a partir de 1971, com a entrada em operação das minas de São Luiz de Montes Belos – MG, pertencentes a Minebra, é que a exploração de vermiculita se tornou uma atividade de importância econômica.

A Eucatex Mineração do Nordeste, que é atualmente, a principal empresa produtora de vermiculita do país, iniciou suas operações em 1977, na cidade de Paulistana, no estado do Piauí, voltando parte da sua produção do minério concentrado para consumo

próprio e destinando a parte restante para a exportação, principalmente para à Europa (Castro, 1996, p.3).

A União Brasileira de Mineração (UBM) que entrou em operação na década de 80, explotando um importante depósito localizado a 5 km da cidade de Santa Luzia – PB, atualmente é conhecida como Mineração Pedra Lavrada, tem sua produção destinada a exportação do minério concentrado para à Europa e EUA, e ocupa a segunda posição no ranking nacional da produção do concentrado de vermiculita (*ibid.*, p.30).

Conforme Cavalcanti (2002, p.120) outros produtores de relevância no Brasil, são a Mamoré Mineração e a MINERTEC-Mineração e Comércio Ltda., ambas em Goiás.

2.2. Mineral Vermiculita

Segundo Grim (1968, p.41) e Parente & Roberto (1989, p.629), a vermiculita é um mineral pertencente à classe dos silicatos e à família dos filossilicatos. A sua origem é assumida como sendo proveniente do intemperismo sobre os minerais biotita e flogopita. De acordo com França & Luz (2002, p.547), o termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente os minerais micáceos constituídos por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos.

De acordo com Williams *et al.* (1997, p.375), a vermiculita ocorre normalmente como cristais macroscópicos, apresenta clivagem basal paralela ao plano das placas que a constitui, possui a propriedade de se esfoliar ou expandir irreversivelmente, na direção perpendicular aos planos das placas, quando submetida a elevadas temperaturas através de choque térmico. Este comportamento se deve à água que se encontra no espaço entre duas camadas T-O-T (tetraédrica-octaédrica-tetraédrica) do mineral, que, ao se evaporar, é bruscamente desalojada produzindo um significativo aumento de volume, de 10 a 30 vezes o volume original (Parente, 1989, p.621).

2.3. Estrutura Cristalina

Segundo Machado (2000, p.6), a cela unitária da vermiculita é do tipo 2:1 (T-O-T), constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. Os tetraedros e os octaedros estão ligados entre si através de um plano comum formado pela junção do oxigênio apical (oxigênio localizado no cume do tetraedro) da folha tetraédrica e a hidroxila da folha octaédrica. O empilhamento dessas folhas ao longo do eixo *c* (vertical) do retículo cristalino, forma a unidade estrutural da vermiculita (FIGURA 2.1).

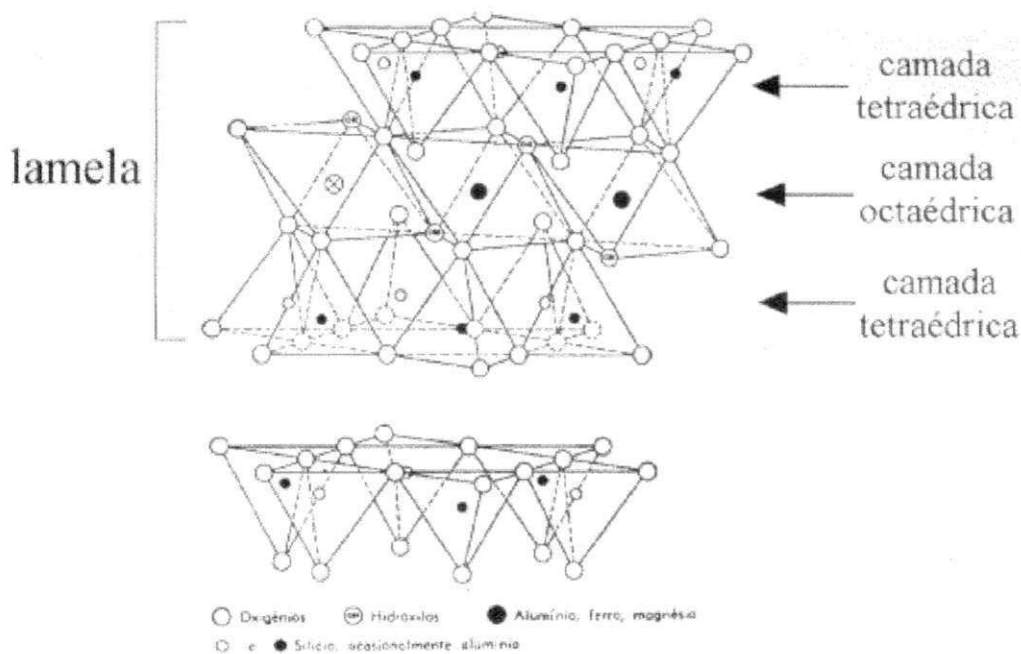


FIGURA 2.1 – Representação esquemática da estrutura de uma esmectita dioctaédrica, onde duas das três posições da camada octaédrica estão preenchidas por cátions. Essa estrutura é idêntica a de uma vermiculita dioctaédrica (Aranha *et al.*, 2002, p.555).

Segundo Souza Santos (1975, v.1, p.56), as folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de silício onde ocasionalmente este elemento pode ser substituído isomorficamente pelo alumínio. A folha octaédrica é constituída por octaedros de magnésio, alumínio, ferro ou por outros elementos. Os tetraedros e os octaedros estão orientados constituindo um formato geométrico hexagonal (FIGURA 2.2).

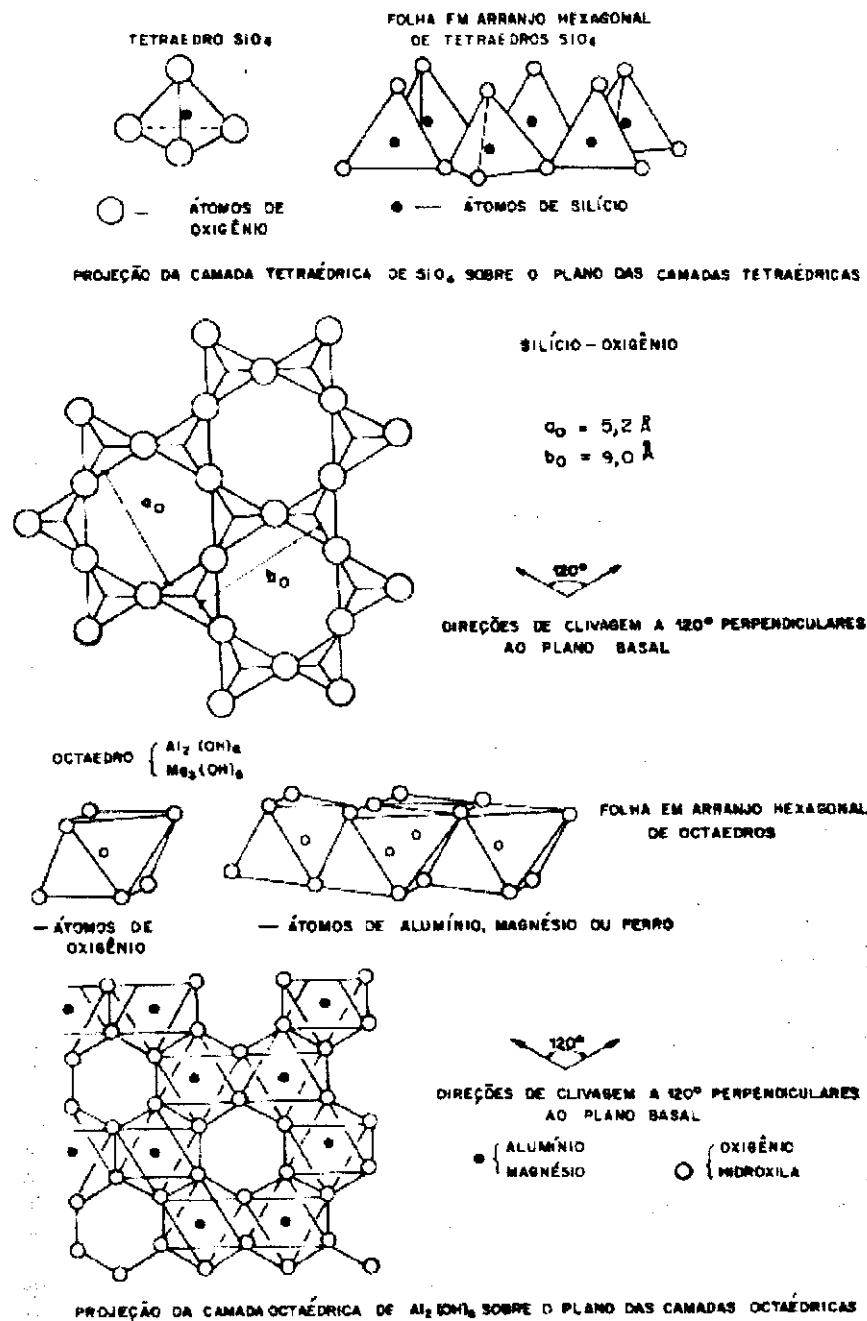


FIGURA 2.2 – Disposição das folhas tetraédricas e octaédricas em arranjo hexagonal e suas projeções sobre os planos respectivos (Souza Santos, 1975, v.1, p.57).

Devido às substituições isomórficas, o argilomineral apresenta um desequilíbrio de cargas na sua estrutura cristalina, que lhe permite possuir uma certa capacidade de troca de cátions, estes cátions são ligados à estrutura por forças

eletrostáticas, geralmente em torno das arestas das partículas e nos planos basais. A troca catiônica é reversível e não traz modificações à estrutura cristalina (Maia, 1995, p.8).

Conforme Grim (1962, p.25), o desequilíbrio de cargas é balanceado pelos íons magnésio que ocorrem entre duas folhas de tetraedros. Os íons magnésio são hidratados; isto é, são circundados por moléculas de água. De acordo com Assunção (1985, p.11), essas folhas de moléculas de água que separam as camadas T-O-T e ocupam um espaço definido de 4,98 Å, que é aproximadamente a espessura de duas moléculas de água, estão arranjadas em um formato ou estrutura hexagonal e alojam os cátions trocáveis da vermiculita, principalmente o Mg^{2+} , mas também o Ca^{2+} e o Na^+ . Esses cátions localizam-se no plano médio entre as folhas de água. O hidrogênio da camada de hidratação liga-se ao oxigênio da base do tetraedro da folha tetraédrica, através de pontes de hidrogênio. Os tetraedros, por sua vez, encontram-se com os seus ápices orientados na direção da folha octaédrica (FIGURA 2.3).

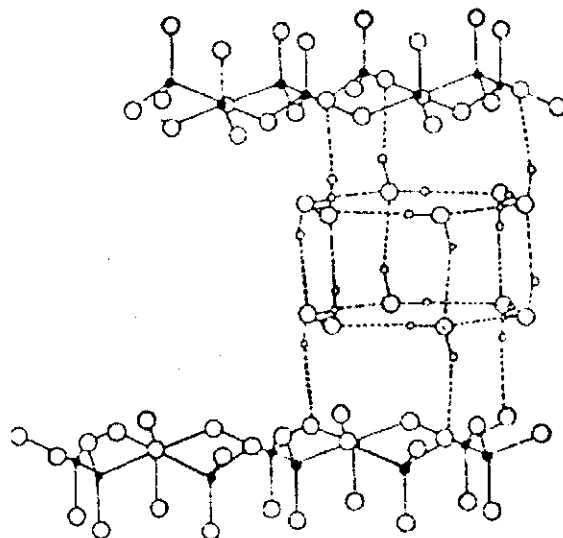
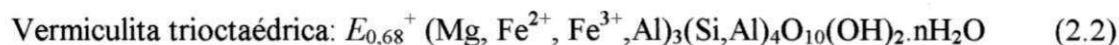
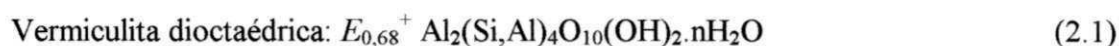


FIGURA 2.3 – Parte da estrutura cristalina de uma vermiculita hidratada mostrando a rede hexagonal (em pontilhado) de moléculas de água intercaladas. O cátion trocável está no centro da rede hexagonal de água. Acima e abaixo da rede hexagonal estão as folhas tetraédricas SiO_4 das duas camadas 2:1 da vermiculita. Esse espaço entre as folhas tetraédricas compreende o espaço interlamelar ou intercamada (Maia, 1995, p.72).

As vermiculitas podem ser classificadas como di ou trioctaédricas. Nas dioctaédricas, duas das três posições da folha octaédrica estão preenchidas e nas do tipo trioctaédrica as três posições estão preenchidas por cátions. As macrovermiculitas são invariavelmente trioctaédricas. As microvermiculitas possuem dimensões microscópicas próprias dos argilominerais, apresentam uma maior variação na sua composição química e podem ser tri ou dioctaédricas (Souza Santos, 1975, v.2, p.717 e Guarino, 1999, p.50).

De acordo com Guarino (1999, p.49) as fórmulas químicas da metade da cela unitária das vermiculitas di e trioctaédricas são:



Onde: $E =$ é a capacidade de troca catiônica (CTC) em equivalentes por peso do mineral.

Os estudos sobre a estrutura da vermiculita trioctaédrica têm sido realizados em materiais macrocristalinos. A estrutura da vermiculita dioctaédrica é pouco conhecida, já que esse mineral tem sido encontrado como partículas muito pequenas (microcristais), para uma análise simples do cristal através de RaiosX (Dixon & Weed, 1977, p.262).

Gruner, em 1934, foi o primeiro a estudar isoladamente a estrutura da vermiculita. Mais tarde, em 1938, Hendricks e Jefferson confirmaram as conclusões gerais obtidas por Gruner, mas com algumas mudanças nos detalhes estruturais. Barshad e Walker em estudos independentes, também contribuíram bastante para um melhor entendimento da estrutura desse mineral. Gruner também mostrou que muitos minerais

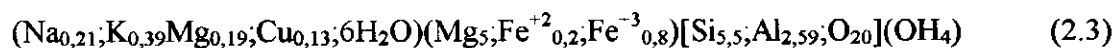
classificados como vermiculita eram, na verdade, interstratificações de mica-vermiculita (Grim, 1953, p.73 e Dixon & Weed, 1977, p.262).

2.4. Composição Química e Mineralógica

A vermiculita é um mineral constituído por silicatos hidratados de magnésio, potássio, ferro e alumínio. Em função de sua localização e formação geológica, pode conter outros minérios associados, tais como: fosfatos, calcita, amianto, hematita, nióbio, terras raras, etc. (Castro, 1996, p.3).

Segundo Assunção (1985, p.6), as vermiculitas apresentam uma grande variação na composição química e nas propriedades físicas, mesmo dentro de uma mesma jazida ou ocorrência. Essa variação deve-se principalmente à origem secundária da vermiculita, resultado da alteração hidrotermal ou intemperismo sobre os minerais biotita e flogopita.

Um valor médio construído a partir de 65 análises da composição química da vermiculita foi dado por Hindman (1994, p.1103), nestes termos tem-se:



Os componentes no primeiro termo representam a camada do cátion trocável, os componentes no segundo termo compõem os cátions da folha octaédrica e os componentes entre os colchetes compreendem a folha tetraédrica.

Geralmente os métodos empregados para determinação da composição química e mineralógica da vermiculita são: a análise química, a determinação da capacidade de troca de cátions, a análise térmica diferencial, a microscopia eletrônica, a difração de raiosX, a fluorescência de raiosX e a espectroscopia no infravermelho (Souza Santos, v.1, 1975, p.210-329).

2.4.1. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Conforme Machado (2000, p.12), a capacidade de troca catiônica (CTC) é a medida da capacidade do mineral de trocar cátions. A reação de troca é estequiométrica. A propriedade de CTC é medida em termo de miliequivalentes por grama (meq/g), ou mais freqüentemente por 100 g do mineral (meq/100g).

A CTC permite ao mineral a intercalação de cátions, os quais se encontram associados às camadas ou folhas de água de hidratação e que, devido a sua natureza, podem alterar algumas propriedades do mineral sem, no entanto, modificar a sua estrutura cristalina (Maia, 1995, p.8).

De todos os minerais ou argilominerais conhecidos, a vermiculita apresenta a maior capacidade de troca catiônica. Os cátions trocáveis encontram-se localizados nos limites laterais (arestas) das partículas dos minerais. No caso específico da vermiculita e também da montmorilonita, essa troca ocorre principalmente com os íons localizados no espaço interlamelar (entre as camadas T-O-T). A reação química é muito rápida,

principalmente quando ocorre nas extremidades da estrutura do mineral (arestas da partícula do mineral), e mais lenta na região da intercâmara (Shinzato *et al.*, 1999, p.399).

De acordo com Shinzato *et al.* (1999, p.399) e Sánchez *et al.* (2000, p.226), o valor da *CTC* pode variar em função de alguns parâmetros físicos ou químicos e os principais fatores que governam a eficiência da troca catiônica são: a forma, o tamanho e a valência do íon; a concentração do eletrólito; a topologia da estrutura cristalina e a densidade da carga superficial. A velocidade do mecanismo de troca depende também do tipo dos cátions, do grau de hidratação, valência, do raio iônico e do pH, entre outros.

Segundo Grim (1968, p.189), Rosenburg (1969, p.196), Souza Santos e Navajas (1981, p.424), Souza Santos (1992, v.2, p.856), Hindman (1994, p.1104), Guarino (1999, p.52), Machado (2000, p.12), O valor da *CTC* das vermiculitas naturais encontra-se na faixa de 50 a 210 meq por 100 g do mineral seco. Para o material esfoliado, a *CTC* é de 3 a 25 meq por 100 g.

2.5. Usos

A massa específica aparente (*MEA*) é o peso da vermiculita em kg em função do volume em m³ (kg.m⁻³), referente a essa massa, antes ou após a esfoliação térmica. A *MEA* apresentada por uma vermiculita, após a sua expansão, é o parâmetro tecnológico mais importante para sua qualificação do ponto de vista comercial, quanto menor a *MEA*, maior será a expansibilidade, ou seja, a vermiculita apresentará uma melhor qualidade (Hennies & Stellin Jr., 1976, p.435).

Segundo Parente & Oliveira (1986, p.7), a maioria das aplicações da vermiculita é para o material esfoliado. O produto esfoliado é inífungo, inodoro, não irrita a pele nem os pulmões, não conduz eletricidade, é isolante térmico e absorvente acústico, não se decompõe, deteriora ou apodrece, não atrai cupins ou insetos. Somente é atacado pelo ácido fluorídrico a quente, pode absorver até cinco vezes o seu peso em água, é lubrificante e tem as características necessárias aos materiais filtrantes. Essas propriedades tornam a vermiculita expandida um produto de larga aplicação nos seguintes setores (Minebra - Vermiculita, 2002, p.1):

- **Na construção civil:** isolante termo-acústico para lajes e paredes; agregado leve para concreto; proteção impermeabilizante em lajes de cobertura; miolo de divisórias de portas “corta-fogo”; câmaras a prova de som; câmaras a prova de fogo; forro decorativo e acústico; e proteção de estruturas metálicas contra fogo.
- **Na indústria:** tijolos e argamassas isolantes; isolante térmico e anticorrosivo; isolante termo-acústico para construção naval; embalagens à prova de choques e fogo; elemento filtrante e isolamento de câmaras frias.
- **Na agricultura:** condicionador de solos; veículos para nutrientes, inseticidas e herbicidas; fungicidas e fumigantes.
- **Outros usos:** como camada absorvente de esterco e fezes de animais e aves, absorvendo cheiro e facilitando a limpeza; como carga para alimentação de gado bovino; como agente de tratamento de águas poluídas; como absorvente de derrames de petróleo no mar; como elemento de proteção em embalagens de produtos frágeis; e como agente anti escorificante na produção de metais fundidos. Segundo Castelli (1994, p.1115), a forma

expandida também é usada para prevenir perda do fluido de perfuração de poços de petróleo, em formações permeáveis.

2.6. Extração e Beneficiamento

A lavra das jazidas de vermiculita, independente da tipologia geológica do depósito, é geralmente realizada a céu aberto e com bancos de pequena altura. Os minérios, por suas características geológicas, encontram-se bastante alterados dispensando o uso de explosivos no desmonte (Machado, 2000, p.19).

O sistema adotado para lavar a vermiculita consta de três operações: remoção da cobertura (o minério é lavado com prévio desmonte mecânico usando trator de esteira para escarificação do estéril), extração da vermiculita e transporte da vermiculita (Hennies & Stellin Jr., 1978, p.5 e Sampaio *et al.*, 2001, p.378).

Conforme Castro (1996, p.12) e Valdiviezo (2003, p.9), em geral, a concentração da vermiculita visa a obtenção de produtos classificados em diversas faixas granulométricas, limitando ao máximo o conteúdo de impurezas não expansíveis (o teor de vermiculita encontrado para as amostras empregadas no estudo foi da ordem de 90 %). Com isso, se melhora o rendimento dos fornos expansores.

O processo de beneficiamento da vermiculita pode ser feito através de dois processos convencionais, um via seco e outro combinando via úmido/seco. O processo de concentração a seco, consiste basicamente em moagem, peneiramento e classificação

pneumática. Os processos via úmido ou úmido/seco variam em função do tipo da jazida, da composição do minério, da disponibilidade de água, do tamanho das reservas e da capacidade da planta de beneficiamento. O processo úmido/seco consiste basicamente das seguintes etapas: lavagem, moagem, peneiramento, classificação gravimétrica, secagem, peneiramento e classificação pneumática (Castro, 1996, p.12-15).

2.7. Reservas, Produção e Comercialização

Segundo *The vermiculite Association* (2002), a vermiculita é encontrada em várias partes do mundo. As minas comerciais estão localizadas na África do Sul, EUA, China, Brasil, Austrália, Quênia e Zimbábwe.

O total das reservas mundiais permaneceu inalterado nos últimos anos, sendo que 80 % estão localizados nos Estados Unidos e África do Sul. Em 2000, a produção mundial estava estimada em 550 mil t, fornecida em grande escala pela África do Sul, que, juntamente com Estados Unidos, produziram cerca de 67 % do total. A produção norte-americana estimada foi de 175 mil t. Os produtores de menor porte como Argentina, Austrália, Brasil, China, Egito, Índia, Japão, Quênia e Zimbábwe contribuíram para fechar o total. Os preços por tonelada do concentrado, em 2000, variaram de US\$ 143 a US\$ 232 na África do Sul e de US\$ 143 a US\$ 220 nos Estados Unidos (Potter, 2000, p.2 e Cavalcanti, 2002, p.120).

No Brasil, as maiores reservas localizam-se nos Estados de Goiás, Paraíba, Bahia e Piauí. Os dados estatísticos sobre reservas e produção mundial indicaram que no

Brasil, as reservas correspondem a 10,31 % do total e a produção brasileira, em 2001, contribuiu com 5,35 % desse total. Esses dados concedem ao país o quarto lugar, com a Rússia, na produção global de concentrado de vermiculita. As empresas mineradoras que contribuíram para totalidade da produção foram as seguintes: a EUCATEX Mineração do Nordeste S.A., operando no Estado do Piauí; a Mineração Pedra Lavrada que opera no estado da Paraíba; a Mamoré Mineração e a MINERTEC-Mineração e Comércio Ltda., ambas em Goiás (Cavalcanti, 2002, p.120).

Em relação aos valores de comercialização, os preços do concentrado de vermiculita, FOB-mina, variaram de R\$ 35,00 a R\$ 195,00/t. O valor comercial da vermiculita depende também do tipo, qualidade, forma do produto comercializado e do seu uso final proposto (Melo *et al.*, 1998, p.2 e Cavalcanti, 2002, p.120).

No Brasil, utilizada basicamente para isolamento térmico e acústico, a produção é absorvida na sua maior parte pelo mercado interno (cerca de 76 % da quantidade produzida). Existem no mercado brasileiro vários produtos comerciais à base de vermiculita expandida, com suas denominações comerciais de acordo com cada empresa produtora (Cavalcanti, 2002, p.121).

Para sua comercialização, a vermiculita expandida deve atender algumas especificações técnicas quanto à granulometria, massa específica aparente (*MEA*), condutividade térmica, temperatura de amolecimento e umidade máxima. Essas especificações estão detalhadas nas normas da ABNT, NBR 9230 de 1986 (Castro, 1996, p.55).

2.8. Panorama e Tendências Futuras

Para os próximos anos, espera-se que haverá bastante incerteza quanto à evolução do mercado mundial de vermiculita, propiciada, entre outros fatores, pelo: (a) crescimento de sua substituição por outros materiais ou minerais; (b) contaminação com asbestos (tremolita); (c) decréscimo cada vez mais acentuado das frações nobres, denominadas no mercado de “Prêmio” (8-16 mm), “Grande” (4-8 mm) e “Médio” (2-4 mm); e (d) aumento das frações finas, denominadas de “Fina” (1-2 mm), “Superfina” (0,5-1 mm) e “Microfina” (0,3-0,5 mm), as quais apresentam preços relativamente inferiores (Valdiviezo, 2003, p.13).

O processamento do mineral conta com algumas vantagens, entre elas a facilidade de beneficiamento, que, rotineiramente, se limita à concentração na via seca (ou a úmido) das placas e à sua esfoliação. Essas vantagens influenciam diretamente na redução dos custos de processamento, favorecendo, com isso, a comercialização com preços mais competitivos (Parente & Oliveira, 1986, p.16 e Castro, 1996, p.12-15).

Conforme Hindman (1994, p.1110) e Potter (1995, p.1), a possibilidade de troca dos cátions da vermiculita é uma de suas propriedades que podem ser usadas para a obtenção de vários produtos não convencionais, tais como: revestimentos intumescentes e vedação, entre outros. Por outro lado, novos produtos destinados ao tratamento e à disposição de rejeitos podem conduzir ao surgimento de novos mercados para a vermiculita. Outra aplicabilidade da vermiculita, na forma esfoliada e natural, é a utilização de suas propriedades catalíticas.

Possíveis novas aplicações para a vermiculita, em todas as suas formas, incluem descontaminação de águas e solos, confinamento e remoção de rejeitos nucleares e ainda confinamento e limpeza de despejos industriais (Potter, 1995, p.2).

O panorama futuro do consumo de vermiculita é bastante promissor, visto que, vem aumentando as pesquisas sobre novas aplicações para esse mineral, tanto para o material esfoliado como para o produto natural, gerando, desta forma, novas áreas e segmentos de aplicação aliados a novos interesses comerciais (Valdiviezo *et al.*, 2002, p.563).

2.9. Esfoliação Térmica

De acordo com Hennies & Stellin Jr. (1976, p.435 e 1978, p.6) e *The Vermiculite Association (Vermiculite – Health, Safety and Environmental Aspects*, 2000, p.4), a propriedade física mais importante das vermiculitas para aplicações tecnológicas é sua pequena massa específica aparente adquirida após esfoliação pela ação de altas temperaturas, fenômeno designado por esfoliação térmica ou piroexpansibilidade.

Segundo Grim (1968, p.106), Souza Santos & Navajas (1981, p.423), Maia (1995, p.10) e Machado (2000, p.16), quando as placas de vermiculita são expostas repentinamente a elevadas temperaturas da ordem de 900 °C, a água de hidratação, presente no espaço intercamadas (entre as camadas T-O-T), é expulsa eruptivamente, promovendo um significativo aumento de volume. Esse aumento é gerado pelo afastamento das camadas T-O-T e formação de espaços vazios entre elas, sendo esses

espaços preenchidos por moléculas de ar. Dessa forma, obtém-se um material de elevada área superficial, pequena massa específica e dotado da capacidade de isolamento térmica e acústica.

O aumento de volume, em relação ao volume original, é de 8 a 12 vezes para os produtos comerciais, mas flocos individuais podem se esfoliar até 30 vezes. Durante a esfoliação, há mudança de cor, que é dependente da composição química da vermiculita e da temperatura do forno (*The Vermiculite Association, 2002*).

A massa específica aparente do concentrado de vermiculita está na faixa de 640 a 1120 kg.m⁻³ e da vermiculita esfoliada ou expandida está na faixa de 64 a 160 kg.m⁻³ (*The Vermiculite Association, 2002*).

Souza Santos & Navajas (1981, p.423-449) estudaram a influência da adição de compostos químicos à vermiculita de Brumado - BA, sobre a *MEA* após piroexpansão. A metodologia consistia em colocar a vermiculita em imersão contendo soluções de compostos químicos ou água por 24 h, em seguida, fazia-se a drenagem do líquido em papel de filtro e enfim expandia-se o material nas temperaturas de 800 °C, 900 °C e 1000 °C. Os aditivos utilizados foram: água, álcool etílico, glicerol, solução aquosa de sacarose a 10 % e hidróxido de amônio concentrado a 28 %. Os autores concluíram que a vermiculita tratada com glicerol e com solução aquosa de sacarose a 10 % apresentavam *MEA* menor que a *MEA* da vermiculita natural (sem tratamento), sendo em média 47,2 % menor para a vermiculita tratada com glicerol e de 21 % para a vermiculita tratada com solução aquosa de sacarose a 10 %.

Um outro estudo realizado por Riego e Santos (1982), *apud* Souza Santos (1992, p.1062), avaliou se a intercalação com cloreto de lítio e posterior inchamento da vermiculita, prévios à piroexpansão, afetavam a capacidade de esfoliação. Os resultados obtidos mostraram que o lítio promoveu um aumento da capacidade de esfoliação do mineral. Esse comportamento do Li^+ é devido, entre outros fatores, a esse cátion apresentar um pequeno raio iônico, permitindo-lhe maior facilidade de penetração e acomodação na camada interlamelar e nas folhas tetraédricas.

Esses estudos propiciam uma excelente diretriz nos estudos da intercalação iônica da vermiculita, entretanto, não discutem detalhadamente o mecanismo de intercalação iônica e nem qual(is) a(s) sua(s) influência(s) sobre a capacidade de esfoliação da vermiculita.

2.10. Inchamento em Água

Conforme Vieira Coelho & Souza Santos (1984, p.307), uma propriedade especial da vermiculita descoberta por Walker (1950) é a do inchamento em água, após o tratamento com vários aditivos químicos. Esse inchamento, macroscopicamente, se assemelha ao inchamento da bentonita sódica em água.

Em meio aquoso, a bentonita sódica adsorve camadas de moléculas de água, inchando-se e aumentando de volume. Essa adsorção de água, de modo contínuo, pela bentonita sódica, provoca um desfolhamento individualizado das partículas até sua completa dispersão em água, proporcionando à bentonita sódica propriedades para usos

tecnológicos típicos (Souza Santos, 1992, v.2, p.584). De acordo com De Leon *et al.* (2001, p.464), Machado & Araújo (2002, p.570), Baraúna *et al.* (2002, p.574) e Baltar *et al.* (2002, p.584), as bentonitas são argilas constituídas essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, devido as suas propriedades tixotrópicas, são utilizadas amplamente como componente dos fluidos para perfuração de poços de petróleo. A propriedade de tixotropia permite a variação da viscosidade do fluido em função da agitação ou do repouso, com a agitação, o fluido torna-se mais viscoso, e com o repouso, fica mais espesso (gelifica).

Segundo Vieira Coelho & Souza Santos (1984, p.307), a vermiculita também possui essa capacidade de inchamento em água até desfolhamento ou delaminação de suas lâminas, desde que tratada previamente com adequadas soluções químicas de cátions metálicos. O inchamento em água da vermiculita consiste na adsorção natural e contínua de moléculas de água nos espaços interlamelares (entre as camadas T-O-T, região que também aloja os cátions trocáveis) do mineral.

De acordo com Souza Santos (1992, v.2, p.586-588), a espessura da camada de água, na região interlamelar, varia em função do tipo de cátion adsorvido e da quantidade de água disponível. Assim, os cátions solvatam-se e a quantidade de água associadas a eles está relacionada com o índice de coordenação, que é o número de contatos entre o cátion metálico e os ânions vizinhos que o cercam na molécula, provocando um espaçamento basal máximo, espaçamento no qual as forças eletrostáticas entre as camadas T-O-T ainda são suficientes para manter o empilhamento das celas cristalinas. As partículas hidratadas continuam rigidamente unidas umas às outras, não se rompendo as forças de Van der Waals; porém, se o espaço entre as lamelas estiver entre 20

e 40Å, o sistema água-mineral comporta-se como um fluido com propriedades tixotrópicas. Contudo, se o espaçamento basal ultrapassar o valor de 40Å, as camadas não têm mais força entre si para formar o empilhamento das camadas basais, ocorrendo o desfolhamento ou a delaminação das camadas basais, dando origem a um sol estável.

O tipo de cátion metálico a ser colocado em contato com a vermiculita e suas propriedades de hidratação tem uma marcada influência na orientação das moléculas de água e na espessura que podem desenvolver as camadas de água orientadas (Sánchez *et al.*, 2001, p.221).

2.10.1. Modelo Proposto para Explicar o Mecanismo de Intercalação Iônica da Vermiculita que Conduz ao Inchamento em Água

Conforme Souza Santos (1992, v.3, p.1064), o modelo proposto para explicar o mecanismo de intercalação iônica da vermiculita com sais inorgânicos, que conduz ao inchamento em água de cristais macroscópicos do mineral, constitui-se das seguintes etapas: (1) troca dos cátions naturalmente presentes no mineral, pelo cátion da solução aquosa de tratamento; (2) favorecimento da entrada (intercalação) do sal no espaço interlamelar, devido à vermiculita ser submetida à solução que tem concentrações crescentes do sal; (3) deposição de crostas de sal na superfície da vermiculita, provocada pelo aquecimento do sistema, gradual evaporação d'água e evaporação total da solução aquosa de tratamento. Em consequência, haveria a desidratação dos cátions intercalantes presentes no espaço interlamelar, o que permitiria a sua entrada por difusão para dentro da estrutura cristalina da vermiculita através dos espaços existentes entre os átomos de

oxigênio das folhas tetraédricas da vermiculita; (4) com a localização desses cátions intercalantes em posições “não trocáveis”, ocorre a diminuição da *CTC*, uma vez que haveria redução da carga negativa da camada; (5) com a imersão em água, a rehidratação, tanto dos cátions interlamelares, quanto do excesso de sal presente no espaço interlamelar, conduziria ao inchamento. Essa seqüência de processos é proposta como adequada para explicar o mecanismo de intercalação e inchamento que ocorre em cristais de vermiculita tratados com soluções aquosas de sais inorgânicos.

O tratamento com sais inorgânicos depende, entre outros fatores, da concentração do cátion intercalante na solução, temperatura e tempo no qual é realizada a intercalação. Com o material tratado, obtêm-se inchamentos até um valor máximo, acima do qual ocorre a delaminação das camadas 2:1 da vermiculita. Entre os principais estudos visando aplicação prática do inchamento, podem ser citados os seguintes: a empresa *Imperial Chemicals Industries (ICI)* delaminando placas de vermiculita e adicionando monômeros produziu películas e laminados flexíveis (1986). Esta mesma empresa fabrica uma série de produtos sob o nome comercial de *Layer Mineral Products*, à base de vermiculita tratada (Souza Santos, 1992, v.2, p.1064).

Vieira Coelho e Souza Santos (estudos não publicados), utilizando vermiculita delaminada procedente de Paulistana, PI, após inchamento, produziram, em escala de laboratório, telhas onduladas de cimento e vermiculita, as quais possuíam propriedades semelhantes às telhas onduladas de cimento-amianto. Esse mesmo uso foi proposto pela empresa Marietta, embora usando mica moscovita (Souza Santos, v.2, p.1064).

Existem poucos estudos na literatura referentes à intercalação iônica da vermiculita, e nenhum objetivando aumentar o valor agregado da vermiculita sem esfoliá-la e aumentar a capacidade de esfoliação do referido mineral, fazendo o uso desse mecanismo de intercalação iônica. Além disso, os estudos existentes não apresentam uma descrição adequada do referido mecanismo, como também não discutem a influência desse tratamento sobre as propriedades de esfoliação térmica e de inchamento em água. Desta forma, o presente trabalho, propõe-se a avaliar e discutir essas questões, assim, justificando sua relevância e sua importância, somando mais conhecimento a essa temática pouco corrente, mas com bastante potencial científico, tecnológico e industrial.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos itens seguintes, descreveremos sucintamente os materiais necessários e as metodologias empregadas para: preparação das amostras, homogeneização e quarteamento, deslamagem, caracterização mineralógica e química, microscopia eletrônica de varredura, difração de raiosX, análise termodiferencial e termogravimétrica, fluorescência de raiosX, capacidade de troca catiônica, ensaios tecnológicos, intercalação iônica, esfoliação térmica e inchamento em água.

3.1. Preparação das Amostras

As amostras, aproximadamente 50 kg de cada um dos concentrados Médio (-4+2) mm, Fino (-2+1) mm e Superfino (-1+0,5) mm, foram fornecidas pela União Brasileira de Mineração (UBM). As amostras são provenientes da usina da empresa localizada a 5 km de Santa Luzia, estado da Paraíba. Essas frações granulométricas foram escolhidas por serem as frações comerciais da referida Empresa.

Os procedimentos empregados na fase de preparação das amostras foram padronizados, para cada um dos produtos concentrados, os quais estão descritos a seguir.

3.1.1. Homogeneização e Quarteamento

O procedimento adotado foi o da pilha alongada. A formação da pilha foi realizada distribuindo-se o minério, à velocidade constante (com o auxílio de uma pá), ao longo de toda a pilha, em um sentido e no sentido oposto. O material acumulado nas extremidades foi retomado e despejado novamente sobre a pilha, com a finalidade de diminuir o erro experimental. O quarteamento foi realizado dividindo-se a pilha em 5 porções iguais, de onde foram retiradas sub-amostras de 1 kg e pesadas em uma balança eletrônica de precisão, do tipo *top loader*, modelo Mark 3500. Uma das sub-amostras foi etiquetada e reservada para arquivo.

3.1.2. Deslamagem

Esta etapa consistiu na formação de uma suspensão aquosa de vermiculita com 16,7 % de sólidos em massa (1 kg de sólido em 5 L de água). Essa polpa foi agitada durante 60 s e logo em seguida, para evitar-se a sedimentação fez-se o sinfonamento separando-se a parte líquida do material deslamado. A vermiculita deslamada foi secada em estufa a 60 °C, pesada e acondicionada em sacos plásticos, tomando-se o cuidado para retirar o ar de dentro da embalagem. O material apresentou, em média, 5% de lamas. A etapa de deslamagem fez-se necessário para eliminar os finos ou lamas (oriundos da

natureza friável do material) que poderiam vir a prejudicar ou influenciar no processo de intercalação.

3.2. Caracterização Mineralógica e Química

Para caracterizar mineralógica e quimicamente as amostras, foram escolhidas as técnicas instrumentais de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raiosX (DRX), análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), fluorescência de raiosX (FRX) e capacidade de troca catiônica (CTC). A escolha dessas técnicas deveu-se ao fato de que o conjunto dos resultados dessas análises atenderiam perfeitamente à carência de informações sobre a composição química e mineralógica das amostras, além de serem técnicas usuais e de fácil interpretação. As amostras utilizadas para caracterização química e mineralógica foram de vermiculita em placas, obtidas através de catação manual de uma fração granulométrica selecionada, que foi (-8+4) mm. Esta fração foi obtida da análise granulométrica a úmido do minério *Run of Mine (ROM)* britado a - 5 mm. Essa britagem teve dois objetivos, um foi desagregar o material e o outro simular mais fielmente as condições do beneficiamento industrial.

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização consistiu na identificação das espécies minerais da amostra, originada da seleção manual de placas de vermiculita, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura modelo Leica S440 acoplado com analisador de imagens e energia

dispersiva de RaiosX (*EDS*) e detectores de elétrons secundários e retroespalhados, com feixe eletrônico de 20 kV e *WD* de 25 mm, sendo *WD* a distância de trabalho. As placas foram acondicionadas em recipientes de PVC de 2,5 cm de diâmetro e cobertas com resina epóxi. Em seguida, as lâminas foram polidas com pasta de diamante e alumina e metalizadas com ouro. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineralógica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT), no Rio de Janeiro – RJ.

3.2.2. Difração de RaiosX (DRX)

Os estudos de DRX foram efetuados com amostras de vermiculita concentradas manualmente e cominuídas a – 0,074 mm. Foram realizados com o intuito de identificar a vermiculita e as fases a ela associadas. Para tanto, utilizou-se um difratômetro da marca Siemens. O método qualitativo empregado foi o do pó, no qual a amostra, 1 g aproximadamente, foi colocada no porta amostra do aparelho, em seguida era retirado o excesso de amostra e procedia-se a compactação do material antes de ser colocado no compartimento do instrumento. As condições de trabalho foram efetuadas utilizando-se uma fonte de cobre e uma taxa de varredura de 1° por minuto. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Mineralógica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT), no Rio de Janeiro – RJ.

3.2.3. Análise Termodiferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG)

Essas análises foram realizadas no Departamento de Materiais (DeMA), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande – PB, sendo executadas em um equipamento Modelo RB – 3000 da BPEng., utilizando-se alumina como padrão, taxa de aquecimento de $12,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de ar, temperatura máxima de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e a granulometria da amostra de vermiculita concentrada manualmente foi $-0,074 \text{ mm}$.

3.2.4. Fluorescência de RaiosX (FRX)

Esta técnica de análise quantitativa foi empregada para determinar a composição química elementar da vermiculita usada nos ensaios tecnológicos. O material foi a vermiculita concentrada manualmente e cominuída na granulometria de $-0,074 \text{ mm}$. As amostras foram previamente submetidas à fusão com tetraborato de lítio. Os resultados obtidos foram dados como óxidos dos elementos. Esta etapa foi realizada no Laboratório do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), localizada em Natal – RN.

3.2.5. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análises de Água e Solo da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A (EMPARN), situada em

Natal – RN. A capacidade de troca de cátions foi determinada em amostras de vermiculita concentrada Superfina cominuídas a – 0,15 mm (essa granulometria foi exigência do método empregado). As análises foram realizadas com base no método de análise de solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), no qual os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis foram determinados por volumetria, enquanto que o Al^{3+} , K^{+} e Na^{+} trocáveis foram determinados através de fotometria de chama.

3.3. Ensaio Tecnológicos

Os ensaios tecnológicos consistiram de uma etapa inicial, que foi à intercalação iônica das amostras de vermiculita com cloretos e nitrato de sódio. Em seguida, esse material intercalado, foi destinado para duas etapas posteriores e distintas, que foram: esfoliação térmica e inchamento em água.

3.3.1. Intercalação Iônica

Nessa etapa, a vermiculita concentrada nas granulometrias: Superfina, Fina e Média, na quantidade de 20 g para inchamento e de 50 g para esfoliação térmica – etapas posteriores à intercalação iônica - foi transferida para béqueres e colocada em contato com a solução de intercalação de interesse, ou seja, solução fabricada com os sais: AlCl_3 , MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl e NaNO_3 , separadamente, contendo o cátion intercalante desejado e em todas as concentrações requeridas: 0,04 M, 0,2 M e 1 M. Para essa metodologia, adotou-se a proporção de 25 ml da solução de intercalação para cada 5 g de vermiculita a

ser intercalada, isto é, 100 mL para inchamento e 250 mL para esfoliação térmica. Convém ressaltar que a metodologia e as concentrações empregadas estão baseadas em trabalhos anteriores (FIGURA 3.1).



FIGURA 3.1 – Vermiculita Fina em contato com a solução de AlCl_3 0,2 M.

Nos béqueres, foram colocados vidros de relógio e estes foram levados à estufa a $85\text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 144 h ou 6 dias (FIGURA 3.2). As soluções foram preparadas com água bi-destilada. Os reagentes empregados tinham pureza em torno de 99 %. Os cloretos eram da marca Vetec e o nitrato da marca Sigma.



FIGURA 3.2 – Vermiculita Fina após intercalação com AlCl_3 0,2 M.

Ao término do tratamento, esperava-se o material intercalado esfriar e imediatamente pesava-se e acondicionava-se em embalagens plásticas, retirando-se todo o ar do interior do saco, e reservava-o para os ensaios de esfoliação térmica e inchamento em água (FIGURA 3.3).



FIGURA 3.3 – Vermiculita Fina intercalada com AlCl₃ 0,2 M, sendo pesada.

3.3.2. Esfoliação Térmica

Inicialmente, cada uma das amostras de vermiculita intercalada ou natural, na granulometria desejada, foi colocada em embalagens plásticas, cada embalagem contendo 10 g de vermiculita. Para cada ensaio, foram necessárias 50 g subdivididas em 5 alíquotas de 10 g e, como os ensaios foram realizados em duplicata, foram necessários 100 g de material para cada teste.

Para os ensaios de esfoliação, foram construídos cadinhos de aço inoxidável, nas dimensões de 15 × 10 × 2,5 cm, providos de haste de 50 cm de comprimento, a qual permitiu um adequado manuseio do cadinho dentro da mufla. Os testes foram realizados a

uma temperatura de 950 °C, utilizando-se um forno-mufla elétrico da marca Quimis, modelo Q-318D24 de 4000 W, com termopar de NiCrNi e marcador digital de temperatura.

O procedimento adotado para os ensaios de esfoliação consistiu em esfoliar 50 g de amostra, fracionadas em 5 alíquotas de 10 g, ou seja, cada alíquota de 10 g foi transferida para o cadinho, com o auxílio de um funil e de um tubo metálico de 60 cm de comprimento. Em seguida, o cadinho foi colocado no interior da mufla e agitado a cada minuto, com a finalidade de garantir que toda as placas fossem igualmente aquecidas e submetidas a um regime de turbulência. O ensaio chegava ao término após 2 minutos de esfoliação. O material foi transferido para uma bandeja metálica e repetiu-se o procedimento para as demais alíquotas. Os testes foram realizados em duplicata (FIGURA 3.4).



FIGURA 3.4 – Vermiculita Fina intercalada com AlCl_3 0,2 M, sendo transferida para bandeja metálica após ensaio de esfoliação térmica.

O material esfoliado foi pesado e, a seguir, foram determinados a massa específica aparente (*MEA*) e o rendimento volumétrico da esfoliação (η) que indica o volume esfoliado em relação ao peso da vermiculita antes da esfoliação (50 g).

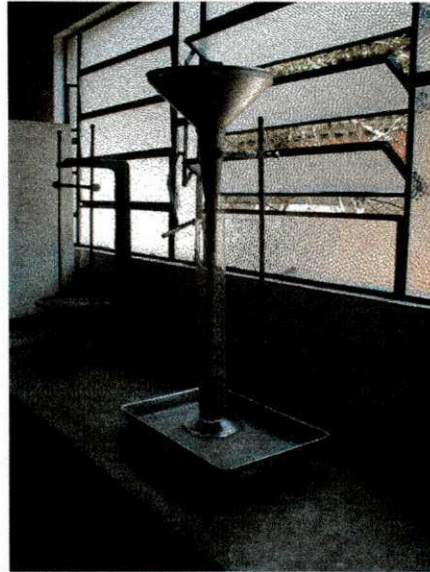


FIGURA 3.5 – Ensaio para determinação da *MEA* e rendimento volumétrico da esfoliação.

A metodologia empregada para a determinação de *MEA* foi a seguinte: despejava-se o material esfoliado em um funil metálico, com sua extremidade inferior fechada com uma rolha. Em seguida, fez-se o nivelamento da superfície do material e retirou-se a rolha, para que o material caísse livremente em uma proveta graduada de 1000 mL. A distância entre a abertura da proveta e a extremidade inferior do funil era de 50 mm. Este ensaio foi baseado na norma da *The Vermiculite Association*, VA 107–90.

A *MEA* foi calculada através da equação:

$$MEA \text{ (kg.m}^{-3}\text{)} = \frac{P_{me}}{V_{me}} \times 1000 \quad \text{(Eq. 3.1)}$$

Onde:

P_{me} ⇒ Peso do material esfoliado, em gramas;

V_{me} ⇒ Volume do material esfoliado, em mL;

1000 ⇒ Fator de conversão de g.mL^{-1} para kg.m^{-3} .

O rendimento volumétrico da esfoliação (η) foi expresso através da seguinte equação:

$$\eta \text{ (mL.g}^{-1}\text{)} = \frac{V_{me}}{P_{vae}} \quad \text{(Eq. 3.2)}$$

Onde:

V_{me} \Rightarrow Volume do material esfoliado, em mL.

P_{vae} \Rightarrow Peso da vermiculita antes da esfoliação, em gramas;

3.3.3. Inchamento em água

Este ensaio foi realizado em duplicata, pesando-se 5 g (P_i) de vermiculita natural (não-esfoliada), na granulometria desejada e intercalada com a concentração de interesse. Esse material foi transferido para uma proveta graduada de 100 mL. O complemento do volume foi feito com água bi-distilada e observou-se o volume inicial (V_i) (FIGURA 3.6). Após 24 h, mediu-se o volume final (V_f) (FIGURA 3.7).



FIGURA 3.6 – Vermiculita Fina intercalada com AlCl_3 0,2 M no início do ensaio de inchamento (Tempo = 0).

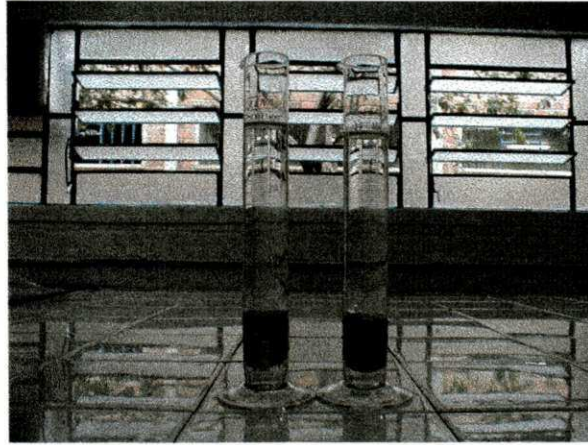


FIGURA 3.7 – Vermiculita Fina intercalada com AlCl_3 0,2 M ao término do ensaio de inchamento (Tempo = 24 h).

A taxa de inchamento (T_i) foi determinada através da relação seguinte:

$$T_i \text{ (mL/g)} = \frac{V_f}{P_i} \quad \text{(Eq.3.3)}$$

Sendo:

V_f \Rightarrow Volume final do material, em mL;

P_i \Rightarrow Peso do material antes do inchamento = 5 g.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão dispostos nos tópicos seguintes todos os resultados obtidos ao longo desse estudo bem como as respectivas discussões.

4.1. Caracterização Mineralógica e Química

A seguir temos os resultados da caracterização mineralógica e química das amostras avaliadas. Tais resultados permitiram-nos acrescentar mais conhecimento sobre a morfologia, composição química e mineralogia, umidade e capacidade de troca catiônica, além de serem parâmetros fundamentais para avaliarmos e discutirmos os resultados atingidos na etapa experimental (ensaios de esfoliação térmica e inchamento em água, após intercalação iônica).

4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo de microscopia eletrônica de varredura, realizado com as amostras do concentrado de vermiculita, permitiu verificar que as placas do mineral, em termos de morfologia, apresentavam-se, algumas com menor grau de alteração e superfícies mais limpas. Enquanto que outras, encontravam-se bastante alteradas, apresentando estruturas semelhantes a agregados. As placas de vermiculita encontravam-se em tamanhos de dimensões variadas, provavelmente devido à natureza friável do material.

Na FIGURA 4.1, observa-se à morfologia das placas, as quais, na sua maioria, apresentam pouco uniformidade mineralógica na superfície dos planos basais externos.

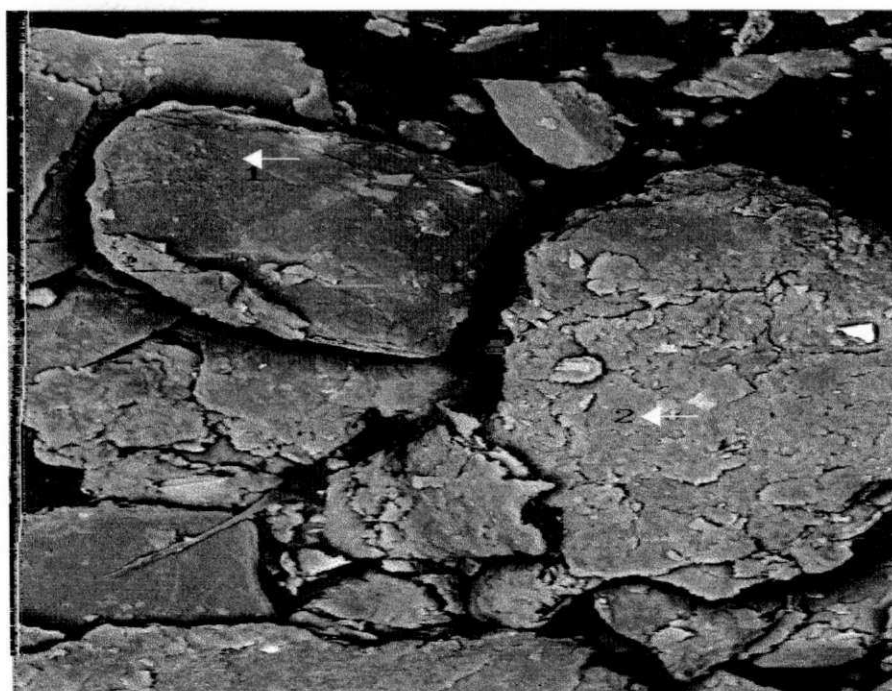


FIGURA 4.1 – Micrografia mostrando a morfologia da vermiculita usada nos ensaios. 1: partícula de vermiculita e 2: vermiculita compondo agregado com inclusões de espinélio cromífero.

Na micrografia, o ponto 1, assinalado com uma seta (lado superior esquerdo), mostra uma área, cuja análise pontual corresponde à vermiculita e o ponto 2, localizado na parte direita, trata-se de uma placa de vermiculita com inclusões de espinélio cromífero, representados pelos pontos mais claros da micrografia. O espinélio encontra-se frequentemente associado a vermiculita, compondo agregados ou compondo cristais distribuídos na superfície do mineral.

Uma análise pontual por energia dispersiva de raiosX foi realizada com uma partícula de espinélio, e o espectro respectivo, encontra-se apresentado na FIGURA 4.2. A análise elementar ou microanálise indicou a presença dos elementos ferro, cromo e oxigênio. Os elementos Si, Al, Mg e O, que também aparecem no espectro, são devido a vermiculita, associada ao espinélio. O pico do Au, deve-se à metalização da superfície da amostra com esse metal. Os estudos realizados por Assunção (1985, p.70) com amostras de vermiculita procedentes dessa região do estado da Paraíba, determinaram que os teores de Cr_2O_3 , obtidos através de absorção atômica, encontravam-se na faixa de 0,13 % a 0,22 %. Estes teores são muito pequenos e provavelmente não afetam as características do material esfoliado.

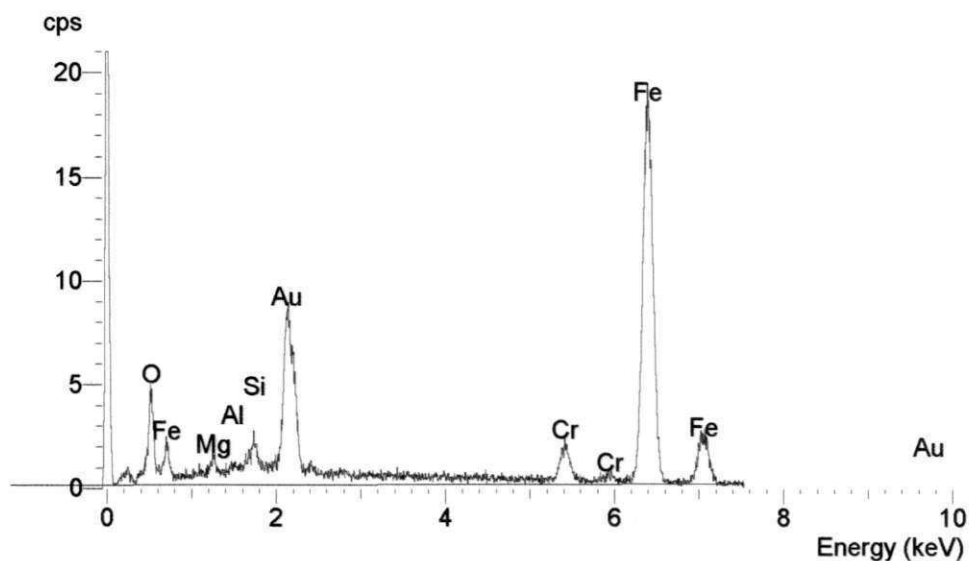


FIGURA 4.2 – Espectro EDS de uma partícula de espinélio cromífero, incluso numa placa de vermiculita.

4.1.2. Difração de RaiosX

O difratograma apresentado na FIGURA 4.3, mostra os picos característicos da vermiculita de Santa Luzia – PB. Segundo Assunção (1985, p.78), Martins *et al.* (2001, p.11) e Valdiviezo *et al.* (2002, p.565), os picos nas posições: $2\theta = 5,99$ (14,70 Å), $2\theta = 18,41$ (4,82 Å), $2\theta = 24,82$ (3,62 Å) e $2\theta = 37,56$ (2,39 Å), são referentes à vermiculita na sua forma isolada e os picos referentes as posições: $2\theta = 6,90$ (12,98 Å), $2\theta = 30,97$ (2,89 Å) e $2\theta = 60,11$ (1,53 Å), podem ser interpretados como sendo à

presença de biotita ou à interstratificação de vermiculita+biotita. O valor de 2θ corresponde ao ângulo de Bragg e o valor entre parênteses refere-se à distância interplanar.

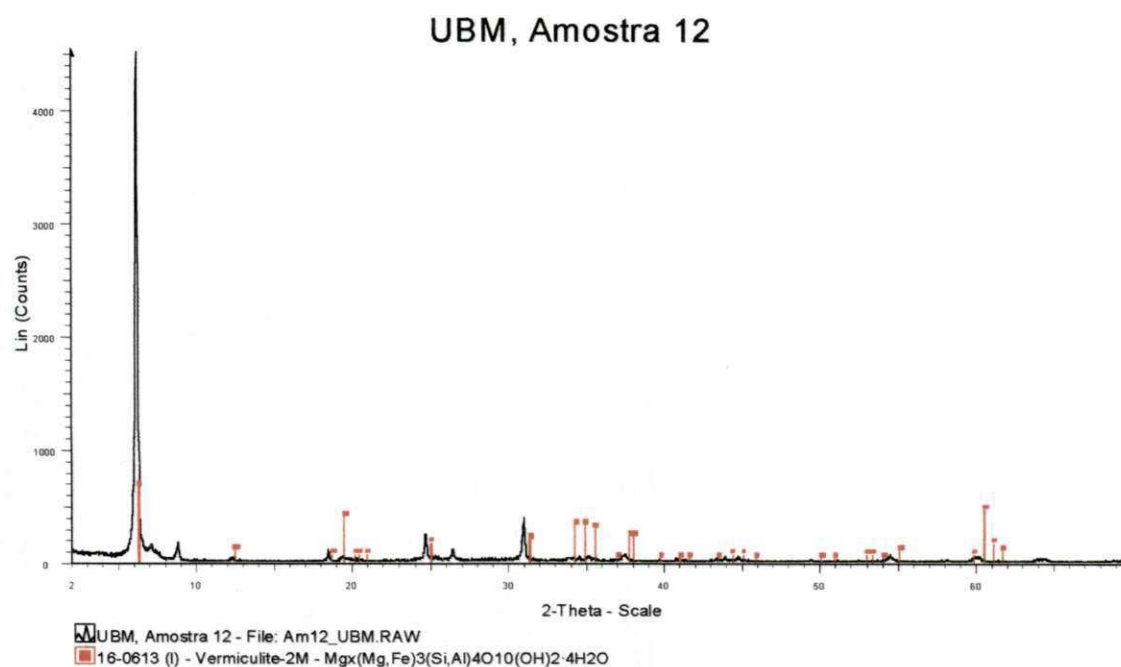


FIGURA 4.3 – Difratoograma de DRX correspondente à amostra de vermiculita de Santa Luzia – PB, com intervalo de varredura de $2\theta = 2^\circ$ até $2\theta = 70^\circ$ (O nome UBM, amostra 12 foi gerado para fins de catalogação).

4.1.3. Análise Termodiferencial e Termogravimétrica

Os resultados da análise termodiferencial e termogravimétrica estão apresentados na FIGURA 4.4. Nesta figura são verificados dois picos endotérmicos às temperaturas de 200 e 300 °C, sendo, o primeiro mais pronunciado que o segundo. O primeiro pico, em torno de 200 °C, indicaria a saída da água adsorvida por higroscopia que se encontraria no espaço interlamelar. As perdas de massa, referentes à evaporação da água, que geraram um pico endotérmico com um mínimo em 200 °C, foram da ordem de

15 %. O segundo pico, por volta de 300 °C, revelaria a transição da monocamada de água para uma fase anidra. Estas observações também foram citadas nos trabalhos realizados por Assunção (1985, p.41), Machado (2000, p.66) e Valdiviezo *et al.* (2002, p.565).

A perda de massa compreendida entre 300 e 830 °C, foi de aproximadamente 5 %. Nesta faixa de temperatura ocorreria um processo de desidroxilação e também uma ascensão da curva de ATD, indicativo de um processo exotérmico progressivo e lento. Esse comportamento difere de outros, normalmente observados para curvas de ATD de vermiculitas, nesta faixa de temperatura. Segundo Mackenzie (1957, p.201) e Valdiviezo *et al.* (2002, p.566), esse comportamento é causado, provavelmente, pela oxidação do íon ferroso (FeO), em férrico (Fe₂O₃), ou seja, Fe²⁺ em Fe³⁺.

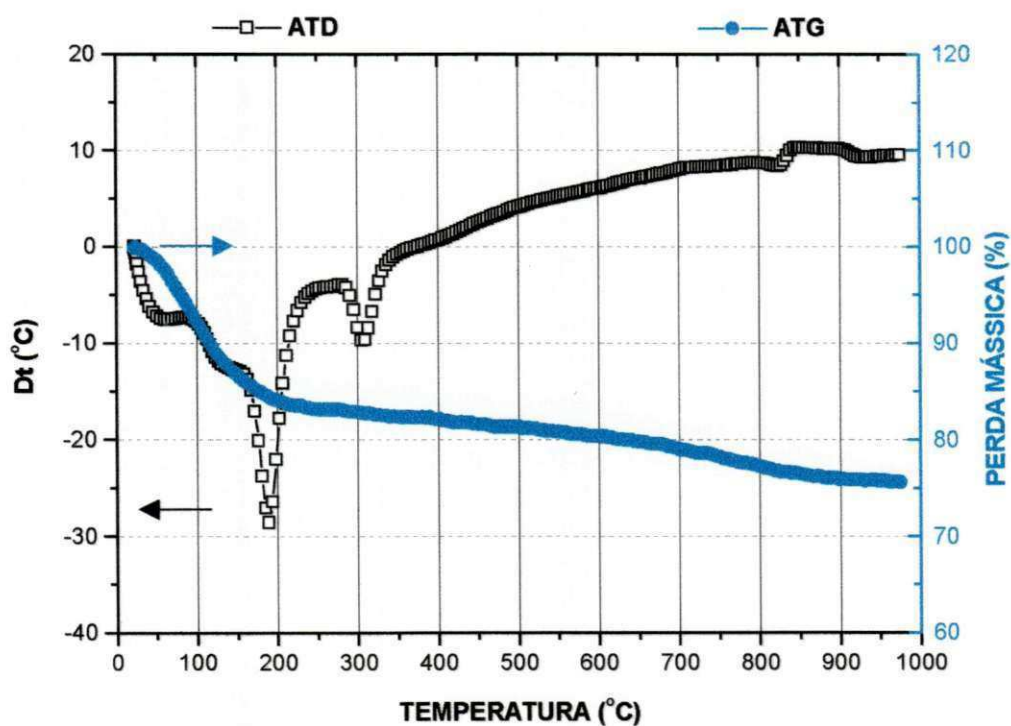


FIGURA 4.4 - Curvas de ATD e ATG da amostra do concentrado de vermiculita de Santa Luzia - PB.

A vermiculita apresentou um pico endotérmico a 830 °C e um exotérmico a 840 °C. Acima desta temperatura, a decomposição térmica limita-se a recristalização de uma nova fase mineralógica, com a destruição da anterior e perda de toda a água de desidroxilação. Conforme Assunção (1985, p.42), Machado (2000, p.70) e Martins *et al.* (2001, p.11), esta nova fase mineral formada seria a enstatita e sua formação foi confirmada por análises de DRX.

A perda de massa total da amostra foi de aproximadamente 24 %, correspondente à umidade, a água de hidratação, aos processos de desidroxilação e oxidação e a formação da enstatita. Machado (2000, p.64-72), também assinalou essas etapas no processo de decomposição térmica de amostras de vermiculita.

4.1.4. Fluorescência de RaiosX

Os resultados da análise química quantitativa para a amostra do concentrado de Santa Luzia – PB, estão colocados na TABELA 4.1. Os percentuais dos elementos químicos estão apresentados na forma de óxidos.

Os teores dos elementos principais da composição química da vermiculita que são: SiO₂, Al₂O₃, MgO e H₂O, encontram-se dentro dos valores atribuídos às vermiculitas comerciais de acordo com a *The Vermiculite Association* (2002). As vermiculitas, em geral, apresentam uma grande variação na composição química, mesmo dentro de uma mesma jazida ou ocorrência. Essa variação deve-se, entre outros, às diferenças na mineralização da vermiculita, alteração da mica biotita, a sua associação com

piroxênios e ao seu grau de intemperização (Assunção, 1985, p.39 e Hindman, 1994, p.1103).

TABELA 4.1 – Resultados da análise química por FRX, da amostra de vermiculita (- 0,074 mm) de Santa Luzia – PB.

SiO₂ %	Al₂O₃ %	MgO %	CaO %	K₂O %	Fe₂O₃ %	TiO₂ %	P.F. %	MnO %	P₂O₅ %	Na₂O %	Total %
39,43	10,95	25,73	0,51	0,39	9,89	0,77	12,09	0,09	0,03	n.d.	99,88

n.d. = não detectado

P.F. = Perda ao fogo a 950 °C

Limite de detecção: 0,01%

TABELA 4.2 – Faixas de composição química de vermiculitas típicas segundo *The Vermiculite Association* (2002).

SiO₂ %	Al₂O₃ %	MgO %	CaO %	K₂O %	Fe₂O₃ %	TiO₂ %	H₂O %	Outros %
38-46	10-16	16-35	1-5	1-6	6-13	1-3	8-16	0,2-1,2

No entanto, os percentuais de TiO₂, CaO e K₂O, apresentaram valores ligeiramente inferiores aos mencionados na literatura para vermiculitas típicas. Na TABELA 4.2. encontram-se as faixas de composição química para vermiculitas comerciais. Devido às baixas concentrações em que eles se apresentam, pouco afetam a qualidade do produto final esfoliado. Segundo Valdiviezo (2003, p.5), em termos de

composição química, a vermiculita de Santa Luzia – PB é mais parecida com a de Phalabora (África do Sul) que a vermiculita de Queimada Nova – PI.

4.1.5. Capacidade de Troca Catiônica

Os resultados de *CTC* obtidos para a amostra do concentrado de vermiculita, cominuída a (- 0,15) mm, estão apresentados na TABELA 4.3. A *CTC* total foi de 119,31 meq/100 g de vermiculita. Este valor encontra-se na faixa referida nos trabalhos de Grim (1968, p.189), Rosenburg (1969, p.196), Souza Santos (1975, v.2, p.718), Souza Santos & Navajas (1981, p.424), Assunção (1985, p.40), Souza Santos (1992, v.3, p.856), Hindman (1994, p.1104) e Machado (2000, p. 12), que é de 50 a 210 meq/100 g de vermiculita.

TABELA 4.3 – Capacidade de troca de cátions da vermiculita de Santa Luzia - PB.

Cátion	Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺	K⁺	Al³⁺	TOTAL
<i>CTC</i> (meq/100 g)	18,25	97,24	2,07	1,60	0,15	119,31

O valor da *CTC* inferior ao limite máximo de 210 meq/100 g, é explicado, entre outros fatores, pelo fato da amostra do mineral atingido nesse estudo não ser uma vermiculita pura, sendo constituído por camadas mistas ou interestratificações de vermiculita+biotita (Souza Santos, 1975, v.2, p.718, Souza Santos, 1992, v.3, p.856 e

Valdiviezo *et al.*, 2002, p.566), como tem sugerido os resultados da difração de raiosX obtidos nesse trabalho. As capacidades de troca para os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} encontram-se dentro dos valores considerados aceitáveis para vermiculitas típicas. A soma de ambos os valores corresponde a mais de 90 % da CTC total do mineral.

4.2. Esfoliação Térmica

Neste trabalho, a *MEA* da vermiculita natural esfoliada, referente aos concentrados Superfino, Fino e Médio, foi de 141 kg.m^{-3} , 117 kg.m^{-3} e 114 kg.m^{-3} , respectivamente, os quais encontram-se dentro das faixas requeridas para os produtos comerciais segundo a norma da *The Vermiculite Association* (2002), na qual, a faixa de *MEA* para vermiculita concentrada esfoliada encontra-se na faixa de 64 a 160 kg.m^{-3} . Os valores de *MEA* de 141 kg.m^{-3} , 117 kg.m^{-3} e 114 kg.m^{-3} referentes aos concentrados Superfino, Fino e Médio, respectivamente, foram considerados como os referenciais para a partir deles medir-se quantitativamente o aumento ou decréscimo da esfoliação, promovida por um determinado tipo de cátion metálico.

Os resultados obtidos na etapa de esfoliação e que estão apresentados na FIGURA 4.5, indicaram que a intercalação iônica com cloretos, de maneira geral, aumentou a *MEA* das vermiculitas intercaladas, em relação aos valores apresentados pela vermiculita natural (sem tratamento). Observou-se que, para o cátion Al^{3+} , a vermiculita apresentou os valores mais elevados de *MEA*, sendo de 217 kg.m^{-3} , para o produto Superfino, e de $178,3 \text{ kg.m}^{-3}$, para o Fino.

Esse aumento de aproximadamente 50 % na *MEA* desses produtos, indicaria que a vermiculita está esfoliando apenas metade do que esfoliaria, na ausência do sal.

A intercalação com o cátion Mg^{2+} foi a que menor efeito teve sobre a *MEA*, em relação à vermiculita natural. Este aumento da ordem de 10 % na *MEA* dos produtos concentrados Superfino e Fino indicaria que a vermiculita estaria perdendo a capacidade de se esfoliar em uma fração de 1/10, quando comparada à vermiculita não tratada (natural).

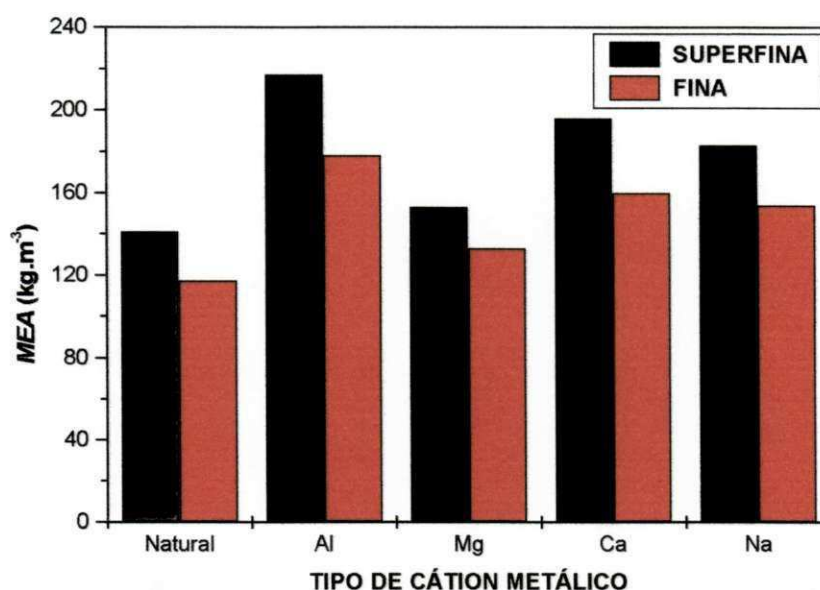


FIGURA 4.5 – Intercalação de vermiculita Superfina e Fino, com diferentes tipos de cloretos e $NaNO_3$, mantendo-se constante a concentração do sal em 0,2 M, e seu efeito sobre a massa específica aparente (*MEA*).

Os resultados de *MEA* obtidos para a vermiculita intercalada com os cátions Ca^{2+} e Na^+ , provenientes de cloretos, apresentaram mais ou menos o mesmo efeito, ou seja, atingiram aproximadamente o mesmo valor de *MEA*, para os produtos Superfino e Fino (FIGURA 4.5). Constatou-se ainda, que esses resultados de *MEA* foram no mínimo 34 %

maiores do que os resultados de *MEA* apresentados pela vermiculita natural para os mesmos produtos.

Os resultados mostram que a capacidade de esfoliação decresceu na seguinte ordem para cátions provenientes de cloretos: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e Al^{3+} . De certa forma, esses resultados obtidos já eram esperados, visto que, ao menos teoricamente, o cátion Mg^{2+} deveria promover maior capacidade de esfoliação em relação aos outros cátions. Pois como foi mencionado, o grau ou a capacidade de esfoliação das vermiculitas depende principalmente, entre outros fatores, do tipo e concentração dos cátions trocáveis presentes na camada interlamelar T-O-T (Shinzato *et al.*, 1999, p.399).

A redução do grau de esfoliação quando a vermiculita é tratada com sais inorgânicos de cloretos em comparação a vermiculita natural, provavelmente explica-se através das seguintes considerações. Primeiramente, não houve apenas substituição dos cátions trocáveis pelo cátion contido na solução intercalante, houve também toda uma seqüência de mecanismos que se sucedem simultaneamente e posteriormente a esse processo. Ocorreu a entrada de cátions que ocupavam as posições disponíveis na camada interlamelar e ainda difusão desses cátions para dentro das folhas tetraédricas.

Outros fatores que provavelmente também influenciaram para a redução do grau de esfoliação da vermiculita tratada, foram: o efeito do ânion associado ao cátion do sal e o raio iônico do cátion metálico. Obviamente cátions com raios iônicos pequenos, teriam maior capacidade de acomodação nas camadas ou folhas de água e nas folhas tetraédricas. Devido às limitações de instrumentação analítica, as verdadeiras razões da diminuição do grau de esfoliação das vermiculitas tratadas com cloretos, não puderam ser

esclarecidas neste trabalho, ficando as mesmas para futuros estudos que venham a ser desenvolvidos.

Em relação aos resultados do η , que estão apresentados na FIGURA 4.6, as mesmas observações discutidas nos parágrafos anteriores para *MEA* são válidas, visto que, a *MEA* e o η são parâmetros complementares e ambos servem para quantificar a capacidade de esfoliação da vermiculita.

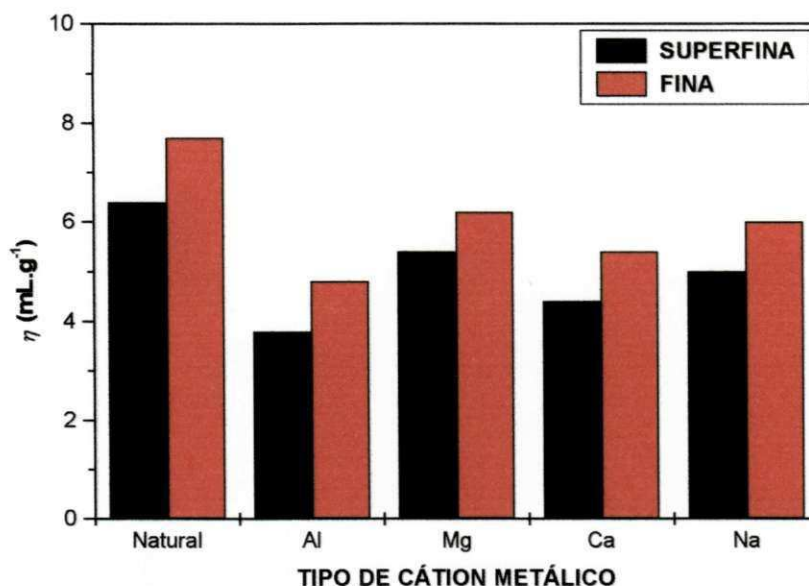


FIGURA 4.6 – Intercalação de vermiculita Superfina e Fina, com diferentes tipos de cloretos e NaNO_3 , mantendo-se constante a concentração do sal em 0,2 M e seu efeito sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η).

A seguir foi estudado o efeito do tipo de ânion, NO_3^- e Cl^- , associado a um cátion metálico (Na^+) e os resultados estão apresentados na FIGURA 4.7, observou-se que o tratamento da vermiculita com NaNO_3 , teve um efeito positivo, em termos de *MEA*, em relação à intercalação com NaCl e também em relação à vermiculita natural.

Contrariamente ao efeito dos cloretos, o tratamento (intercalação), com NaNO_3 , afetou de maneira positiva a *MEA* desses produtos, comparados com a vermiculita sem tratamento. A *MEA* para o produto Superfino diminuiu de 141 para 117 kg.m^{-3} e para o Fino decresceu de 117 para 102 kg.m^{-3} . As vermiculitas intercaladas com NaNO_3 apresentaram, em média, uma redução da ordem de 15 % na *MEA*, em relação a *MEA* da vermiculita natural. Isso representaria um aumento da capacidade de esfoliação, em termos percentuais, de mesma magnitude.

Nesta figura, verificou-se que a intercalação da vermiculita com o Na^+ , associado ao ânion cloreto (Cl^-), influenciou negativamente a *MEA* da vermiculita, diminuindo a capacidade de esfoliação do mineral. Enquanto que, o tratamento com Na^+ , associado ao ânion NO_3^- , diminuiu a *MEA*, indicando que esse tratamento aumentou a capacidade de esfoliação da vermiculita intercalada em comparação à vermiculita natural (sem tratamento).

Esse comportamento negativo apresentado pelo NaCl , deve-se, provavelmente, a uma afinidade do ânion Cl^- com alguns sítios superficiais do mineral carregados positivamente. Em outras palavras, o efeito da competição entre os cátions Na^+ e os ânions Cl^- , conduziram a que esse último ocupe, possivelmente, posições na camada de água e nas folhas tetraédricas, que poderiam em outras circunstâncias serem ocupadas unicamente pelo Na^+ .

Portanto, a redução da capacidade de esfoliação da vermiculita, apresentada pela vermiculita tratada com o NaCl , deve-se provavelmente à co-participação tanto dos cátions Na^+ , como dos ânions Cl^- . Enquanto que, para o tratamento com NaNO_3 ,

provavelmente, apenas o Na^+ têm participação no processo de intercalação iônica, sendo que, o ânion NO_3^- permaneceria total ou parcialmente inerte.

Estas considerações estão baseadas na eletronegatividade destes ânions. O ânion Cl^- apresenta maior caráter eletronegativo que o NO_3^- . O Cl^- , por essa razão, teria maior tendência à ligação com sítios superficiais positivos da estrutura da vermiculita e/ou a formação de compostos, promovendo uma diminuição da capacidade de esfoliação do mineral. Em outros termos, o ânion Cl^- é muito mais reativo em relação ao ânion NO_3^- .

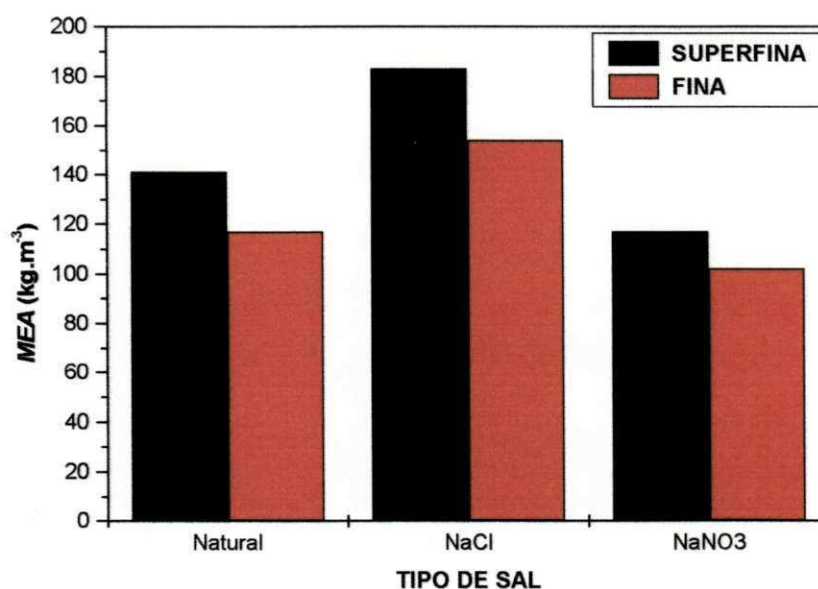


FIGURA 4.7 – Intercalação de vermiculita Superfina e Fina com NaCl e NaNO₃ mantendo-se constante a concentração do sal em 0,2 M, e seu efeito sobre a massa específica aparente (MEA).

Contudo, devido às limitações de instrumentação analítica, as considerações acima mencionadas não podem ser verificadas. Sugere-se que sejam realizados ensaios adicionais para determinar as possíveis causas para esse comportamento.

Na FIGURA 4.8, estão apresentados os resultados referentes ao η , da vermiculita natural, intercalada com NaCl e intercalada com NaNO₃. Como já foi mencionado anteriormente, esse parâmetro é complementar à *MEA*. As considerações apresentadas para os resultados de *MEA*, são válidas para os resultados de η .

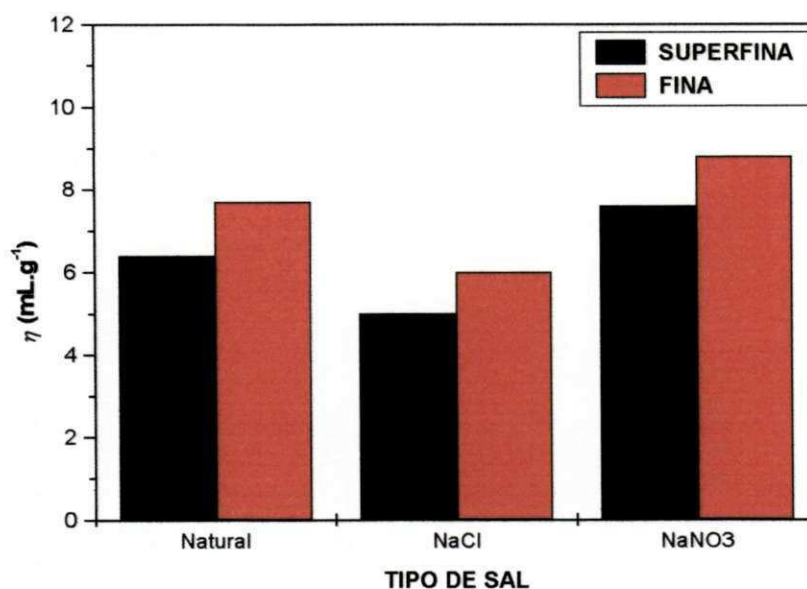


FIGURA 4.8 – Intercalação de vermiculita Superfina e Fina com NaCl e NaNO₃ mantendo-se constante a concentração do sal em 0,2 M, e seu efeito sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η).

Souza Santos e Navajas (1981, p.423-449), estudaram a influência da adição de compostos químicos à vermiculita de Brumado - BA, sobre a *MEA* após piroexpansão. Um outro estudo realizado por Riego e Santos (1982) *apud* Souza Santos (1992, v.3, p.1062), avaliou se a intercalação com cloreto de lítio e posterior inchamento da vermiculita, prévios à piroexpansão, afetavam a capacidade de esfoliação. Contudo, estes estudos não podem ser utilizados para efeito de comparação ao presente trabalho, visto

que, as metodologias utilizadas, bem como os aditivos empregados, para ambos os casos, foram direcionadas para objetivos distintos.

O mecanismo de intercalação que ocorre nos cristais macroscópicos de vermiculita, tratados no presente estudo com soluções aquosas de sais inorgânicos, pode ser explicado de acordo com o proposto por Vieira Coelho *apud* Souza Santos (1992, v.3, p.1064), para intercalação de vermiculitas com sais inorgânicos. Esse mecanismo seria composto por três etapas, que seriam: (a) troca dos cátions naturalmente presentes na vermiculita, pelo cátion da solução aquosa de intercalação; (b) devido ao aquecimento do sistema, e gradual evaporação d'água, a vermiculita seria submetida à solução que tem concentrações crescentes do sal, o que favoreceria a entrada (intercalação), desse sal no espaço interlamelar; (c) com a evaporação total da solução de intercalação, haveria a deposição de crostas de sal na superfície da vermiculita. Em consequência, haveria a desidratação dos cátions intercalantes, presentes no espaço interlamelar, o que promoveria à entrada por difusão desses cátions, para dentro da estrutura cristalina da vermiculita através dos espaços existentes entre os átomos de oxigênio das folhas tetraédricas da vermiculita.

Um dos objetivos deste estudo visou o aumento do grau de esfoliação da vermiculita após tratamento com cátions metálicos, e visto que o NaNO_3 se enquadrava nesta premissa, este sal foi selecionado para a realização de ensaios subsequentes. Nas FIGURAS 4.9 e 4.10, observa-se que o efeito da intercalação de NaNO_3 , na concentração de 0,04 M, sobre a *MEA* e sobre o η da vermiculita Superfina, Fina e Média, foi pouco significativo, em relação a vermiculita natural.

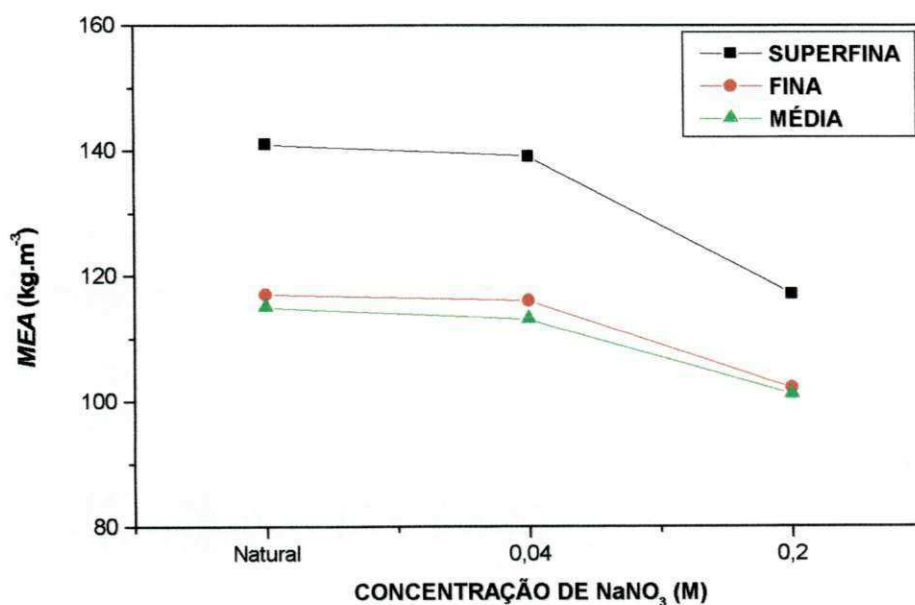


FIGURA 4.9 – Intercalação de vermiculita Superfina, Fina e Média, com variação da concentração de NaNO₃, e seu efeito sobre a massa específica aparente (*MEA*).

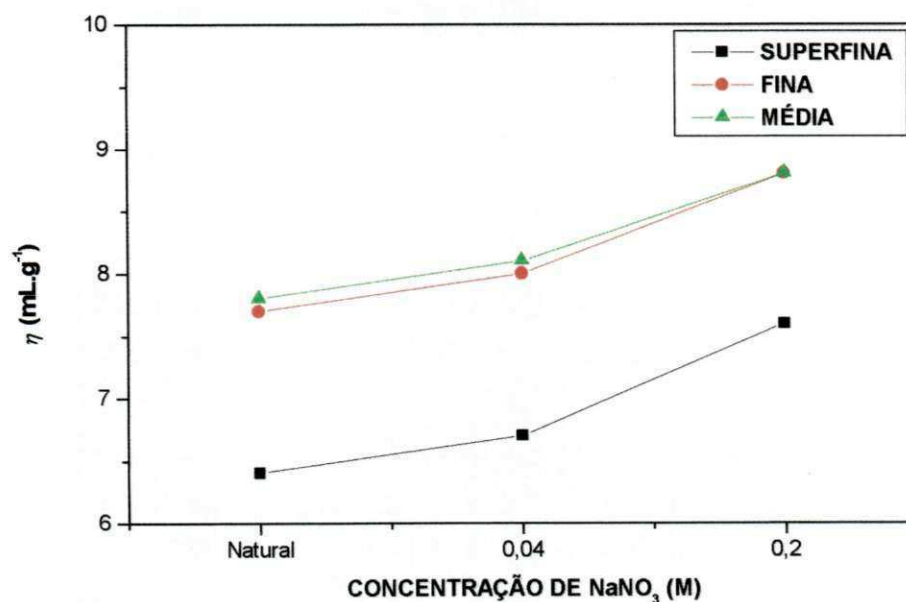


FIGURA 4.10 - Intercalação de vermiculita Superfina, Fina e Média, com variação da concentração de NaNO₃, e seu efeito sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η).

Com o aumento da concentração da solução de intercalação de NaNO_3 para 0,2 M, observou-se uma diminuição da *MEA* e em consequência, um aumento do η , para todas as granulometrias estudadas, indicando uma tendência de aumento da capacidade de esfoliação da vermiculita, em relação a vermiculita natural.

Nas FIGURAS 4.11 e 4.12, referentes ao efeito da concentração de NaNO_3 , sobre a esfoliação térmica da vermiculita Fina, observa-se que a capacidade de esfoliação é afetada sensivelmente pela concentração da solução de intercalação iônica. Nessas figuras, constata-se que em baixas concentrações (0,04 M), essa capacidade é pouco afetada, em relação à vermiculita sem tratamento. Entretanto, com o aumento da concentração para 0,2 M, a capacidade de esfoliação aumenta, evidenciada pelo decréscimo da *MEA* e elevação do η . Porém, na vermiculita tratada com soluções de concentrações elevadas, da ordem de 1 M, ocorreria à redução da capacidade de esfoliação.

O efeito verificado para a concentração de 0,04 M, se deve, provavelmente, ao fato de ter havido intercalação, com pouca quantidade de sal, devido à baixa concentração da solução empregada, conduzindo a um resultado pouco expressivo, apresentando valores de *MEA* e de η próximos aos valores obtidos pela vermiculita sem tratamento. Neste caso, provavelmente, a seqüência dos mecanismos de intercalação iônica não seria completa, já que, possivelmente, haveria uma substituição parcial dos cátions trocáveis pelo Na^+ e/ou um arranjo parcial destes cátions no espaço interlamelar e nas folhas tetraédricas.

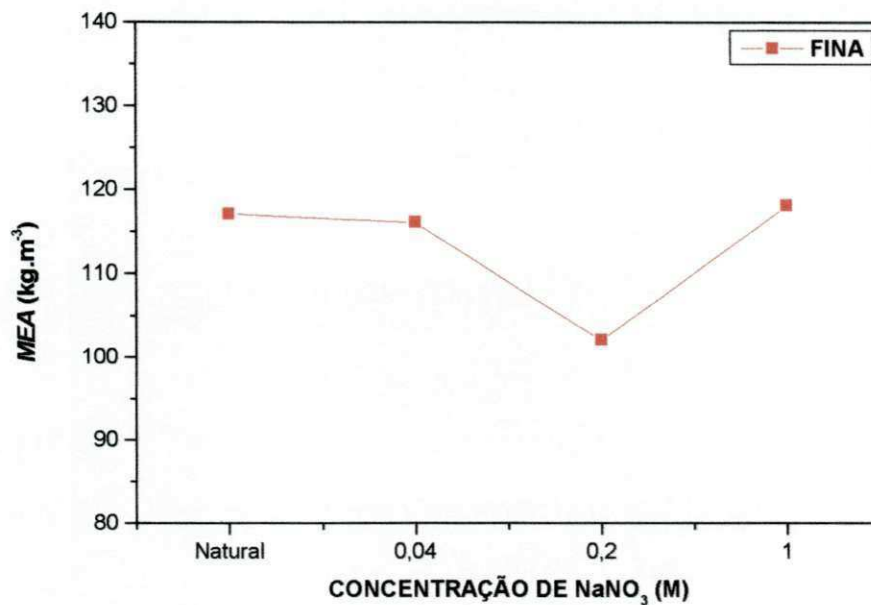


FIGURA 4.11 – Intercalação de vermiculita Fina, com variação da concentração de NaNO₃, e seu efeito sobre a massa específica aparente (*MEA*).

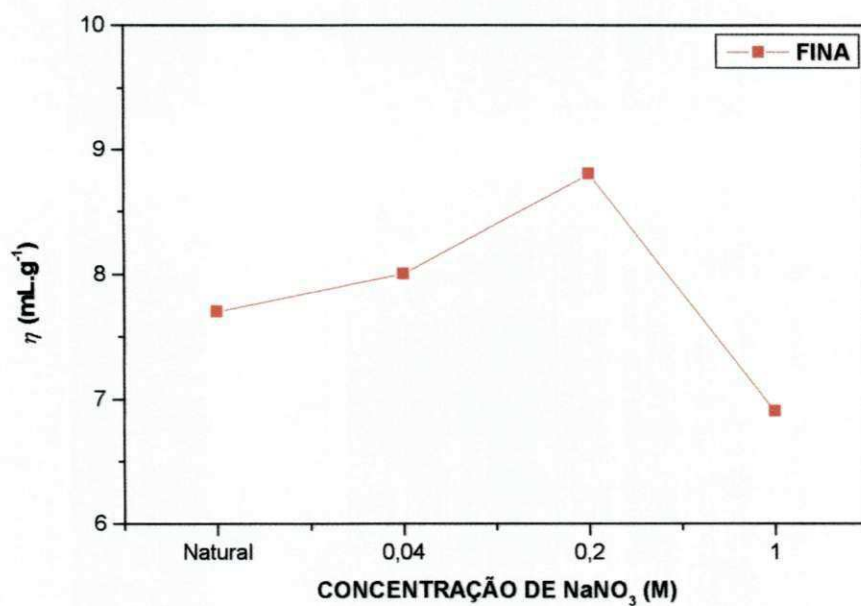


FIGURA 4.12 - Intercalação de vermiculita Fina, com variação da concentração de NaNO₃, e seu efeito sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η).

Provavelmente com o aumento da concentração do sal para 1 M, ocorreria, possivelmente um aumento da solvatação ou hidratação do Na^+ , o qual apresenta alta energia de solvatação, o que conduziria a um ordenamento estrutural ou re-arranjo das moléculas de água. Nesta situação, também a seqüência dos mecanismos de intercalação não seria completa, já que, provavelmente, os cátions de Na^+ fortemente solvatados, tenderiam com o aumento da taxa de evaporação a se depositar na superfície do mineral, resultando numa parcial substituição dos cátions trocáveis e/ou parcial acomodação do Na^+ na camada de água ou difusão nas folhas tetraédricas.

4.3. Inchamento em Água

Inicialmente foram realizados ensaios para verificar se a vermiculita natural (não intercalada) incharia espontaneamente em água, como não houve inchamento, não foram geradas figuras.

Em seguida, foi realizado um ensaio para determinar o tempo ótimo necessário para se obter a maior taxa de inchamento. Para isso, após a intercalação, 5 g do material foram colocadas em provetas graduadas de 50 e 100 mL, respectivamente, completando-se o volume com água bi-destilada. Em seguida, a variação do volume do material foi determinado em função do tempo de contato com a água.

Os resultados apresentados na FIGURA 4.13, mostraram que o inchamento ocorre principalmente nas quatro primeiras horas de contato com a água. A partir daí e até

10 horas, o processo assume na curva um comportamento quase horizontal. Entretanto, após 24 horas de ensaio é que obtêm-se o inchamento máximo.

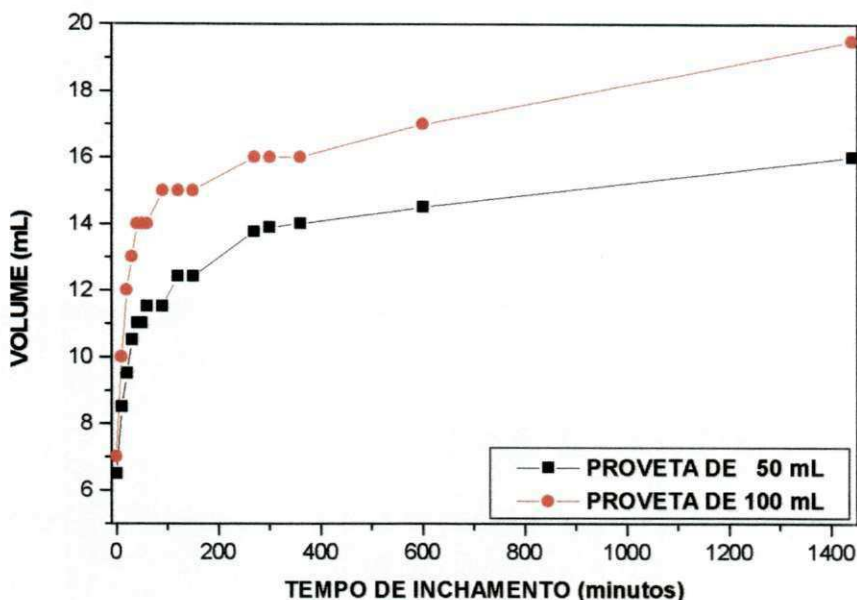


FIGURA 4.13 – Variação do volume em água bi-destilada, em função do tempo. O material utilizado no ensaio corresponde a granulometria Fina intercalada com Al^{3+} a 0,2 M, colocado em provetas de 50 mL e de 100 mL.

Nas FIGURAS 4.14, 4.15 e 4.16 estão apresentados os resultados de inchamento em água para as vermiculitas Superfina, Fina e Média, respectivamente. As vermiculitas foram intercaladas com AlCl_3 , MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl e NaNO_3 , em três diferentes concentrações, que foram: 0,04 M, 0,2 M e 1 M, respectivamente. Nessas figuras, o inchamento está expresso através da taxa de inchamento em função da concentração da solução, na qual a vermiculita foi tratada. Observou-se que, de um modo geral, a intercalação iônica com cloretos e com o NaNO_3 , promoveu o inchamento em água das vermiculitas tratadas, e que a magnitude da taxa de inchamento, variou em função da

concentração da solução de intercalação, com a granulometria da vermiculita, com o tipo de cátion intercalante e com o ânion a ele associado.

Na FIGURA 4.14, estão apresentados os resultados de inchamento em água, referentes à vermiculita Superfina. Observou-se que, na faixa de concentrações estudadas, a taxa de inchamento decresceu com o aumento da concentração. As maiores taxas de inchamento, para todos os sais empregados, foram obtidas na concentração de 0,04 M, onde a vermiculita tratada com o Mg^{2+} atingiu o valor máximo de $6,7 \text{ mL.g}^{-1}$. Este valor indicaria que cada grama de vermiculita, colocada em água durante 24 h, expandiria-se até um volume final $6,7 \text{ mL}$. A vermiculita intercalada com NaCl, apresentou a menor taxa de inchamento nesta concentração, em relação aos outros sais, e esta foi de $4,3 \text{ mL.g}^{-1}$. As taxas de inchamento da vermiculita tratada com Ca^{2+} e com Al^{3+} , na concentração de 0,04 M, foram de $6,1 \text{ mL.g}^{-1}$ e $5,0 \text{ mL.g}^{-1}$, respectivamente. Nessa concentração, a taxa de inchamento aumentou gradativamente, segundo a seguinte ordem do tipo de cátion: Na^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Esta seqüência é válida para os cloretos. Em relação ao efeito do tipo de ânion associado a um cátion comum, foi verificado que, nas três concentrações estudadas, o $NaNO_3$ sempre manteve um efeito mais pronunciado, em termos de inchamento, que o NaCl. Com o NaCl, a taxa de inchamento foi de $4,3 \text{ mL.g}^{-1}$, enquanto que com o $NaNO_3$ chegou a $5,5 \text{ mL.g}^{-1}$.

Na concentração de 0,2 M, a taxa de inchamento para a vermiculita intercalada com o Mg^{2+} , alcançou o maior valor e este foi ligeiramente superior ao do Ca^{2+} . O valor da taxa de inchamento para a vermiculita tratada com Al^{3+} foi menor em relação ao Mg^{2+} e ao Ca^{2+} . A taxa de inchamento da vermiculita intercalada com o Na^+ , atingiu o menor valor, em comparação aos outros cátions, e este foi de $2,9 \text{ mL.g}^{-1}$.

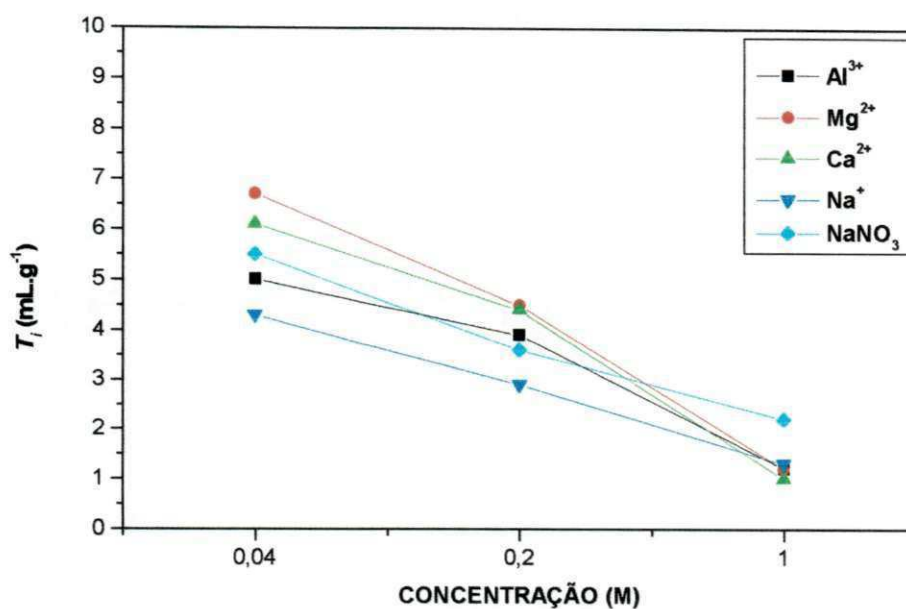


FIGURA 4.14 – Intercalação da vermiculita Superfina, com diferentes tipos de cátions metálicos, com variação da concentração, e seu efeito sobre a taxa de inchamento (T_i).

Na concentração de 1 M, a vermiculita tratada com os cloretos, alcançou valores de taxa de inchamento muito semelhantes, e em média, foram de $1,1 \text{ mL.g}^{-1}$. Em relação ao tipo de ânion associado ao um cátion comum, a vermiculita tratada com o NaNO_3 , sempre atingiu maior valor da taxa de inchamento em comparação à vermiculita intercalada por NaCl . Este comportamento também foi observado nas outras concentrações estudadas. Nesta concentração, foram verificadas as menores taxas de inchamento e não foi significativo o efeito do tipo de cátion com os cloretos utilizados.

Um detalhe importante que foi verificado nos estudos de inchamento foi que, as maiores taxas foram observadas quando a solução do cátion intercalante manteve-se na concentração de 0,04 M. Para o caso da esfoliação, esta concentração resultou ser pouco significativa, e conforme foi constatado, para se obter um aumento da esfoliação, a

concentração do cátion intercalante deveria ser de 0,2 M. A concentração de 1 M, resultou ser inadequada para ambos os processos. Dessas observações pode ser facilmente deduzido que a esfoliação e o inchamento dependem, entre outros fatores, da concentração do cátion intercalante, devendo esta ser rigorosamente controlada para otimização de cada um desses processos.

Uma questão interessante que pode surgir a partir das observações colocadas no parágrafo anterior, seria com relação ao comportamento de que, as melhores taxas de inchamento ocorreriam em concentrações de cátions (neste estudo em 0,04 M) inferiores às requeridas para obtenção dos melhores graus de esfoliação. Esta questão, provavelmente, explica-se a partir das seguintes considerações. O sucesso do inchamento da vermiculita depende de que, necessariamente, os cátions metálicos sejam transportados por difusão no estado sólido, desde a camada interlamelar para as camadas tetraédricas (T-O-T). Com o aumento da concentração, a difusão de cátions deve diminuir sensivelmente, provavelmente, por causa do aumento da solvatação e a posterior deposição do sal na superfície do mineral. Enquanto que, o grau de esfoliação da vermiculita depende, principalmente, da capacidade de troca de cátions (*CTC*), do tipo e concentração de cátions trocáveis na camada interlamelar e também da concentração do cátion intercalante. É possível que somente em uma determinada concentração, neste estudo em 0,2 M, haveria uma adequada substituição dos cátions trocáveis naturalmente do mineral pelo cátion da solução de intercalação. Na concentração de 0,04 M, esta substituição seria, provavelmente, muito pequena, daí que os graus de esfoliação obtidos sejam semelhantes aos da vermiculita natural. Na concentração de 1 M, essa substituição também não seria completa, provavelmente, devido à hidratação do cátion intercalante e/ou sua deposição como sal na superfície do mineral.

Na FIGURA 4.15, encontram-se apresentados os resultados de inchamento para a vermiculita Fina. Os resultados mostrados nesta figura, seguem, em termos de aumento da concentração, mas, com algumas exceções, a mesma tendência discutida anteriormente para a vermiculita Superfina.

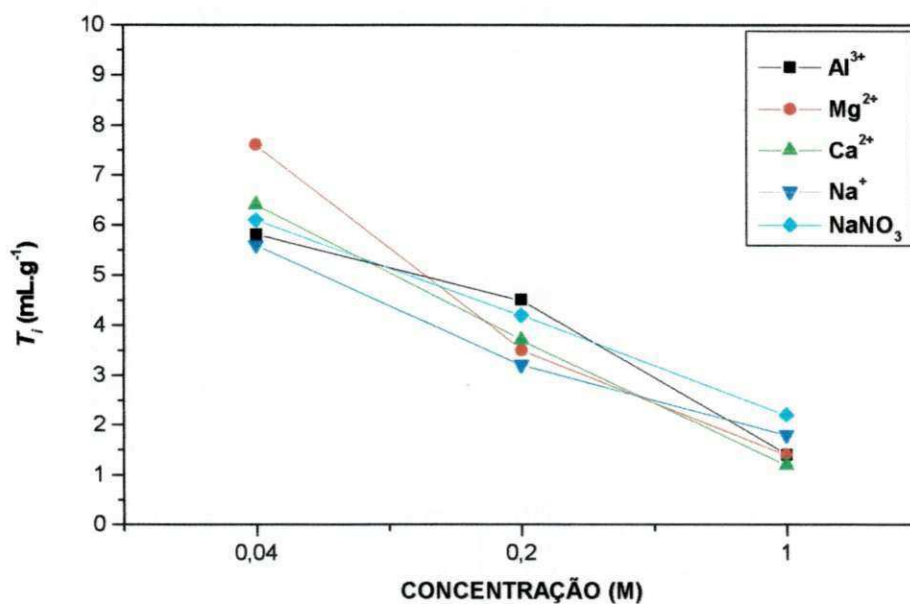


FIGURA 4.15 – Intercalação da vermiculita Fina, com diferentes tipos de cátions metálicos, com variação da concentração, e seu efeito sobre a taxa de inchamento (T_i).

Nesta figura, as maiores taxas de inchamento, foram obtidas para a vermiculita intercalada a 0,04 M, em relação às outras concentrações. De todos os cátions utilizados dentre os cloretos, o Mg^{2+} foi o que promoveu o maior inchamento da vermiculita, atingindo o valor de $7,6 \text{ mL.g}^{-1}$. Em segundo lugar foi o Ca^{2+} com $6,4 \text{ mL.g}^{-1}$, seguido pelo Al^{3+} com $5,8 \text{ mL.g}^{-1}$ e o último foi o Na^+ , alcançando $5,6 \text{ mL.g}^{-1}$. Em relação ao efeito do tipo de ânion, o $NaNO_3$ alcançou maior valor de inchamento ($6,1 \text{ mL.g}^{-1}$) em comparação ao $NaCl$ que foi de $5,6 \text{ mL.g}^{-1}$. A razão que explicaria a melhor performance

do NaNO_3 em relação ao NaCl , foi colocada no item referente à esfoliação, anteriormente citado.

As taxas de inchamento para a vermiculita Fina intercalada na concentração de 0,2 M, apresentaram os seguintes resultados: A vermiculita intercalada com o Al^{3+} , nesta concentração, alcançou o maior inchamento, em relação aos outros sais, e este foi de $4,5 \text{ mL.g}^{-1}$. Em seguida vieram o Mg^{2+} e o Ca^{2+} e a vermiculita tratada com Na^+ atingiu a menor taxa de inchamento. Nesta concentração houve uma visível mudança quanto ao tipo de cátion, cabendo ao Al^{3+} um efeito mais acentuado na taxa de inchamento, em relação aos outros cátions metálicos.

A vermiculita Fina intercalada a 1 M, manteve uma pequena variação nas taxas de inchamento em todos os cátions de cloretos empregados. Quanto ao efeito do tipo de ânion, a maior taxa de inchamento foi alcançada pela vermiculita tratada com o NaNO_3 , seguida pelo NaCl , não somente nesta concentração, como também nas outras concentrações estudadas.

As taxas de inchamento da vermiculita Média em função da concentração da solução de intercalação, estão colocadas na FIGURA 4.16. Pode observar-se que, o comportamento é mais ou menos semelhante ao discutido para a vermiculita Fina.

Na concentração de 0,04 M, o Mg^{2+} e o Ca^{2+} conduziram às mais elevadas taxas de inchamento para a vermiculita Média. A vermiculita Média tratada com o Al^{3+} , apresentou uma taxa de inchamento menor a destes cátions. Enquanto que, o tratamento

com o Na^+ promoveu a menor taxa de inchamento. O NaNO_3 manteve um efeito mais significativo sobre a taxa de inchamento, em comparação ao NaCl , e aos outros cloretos.

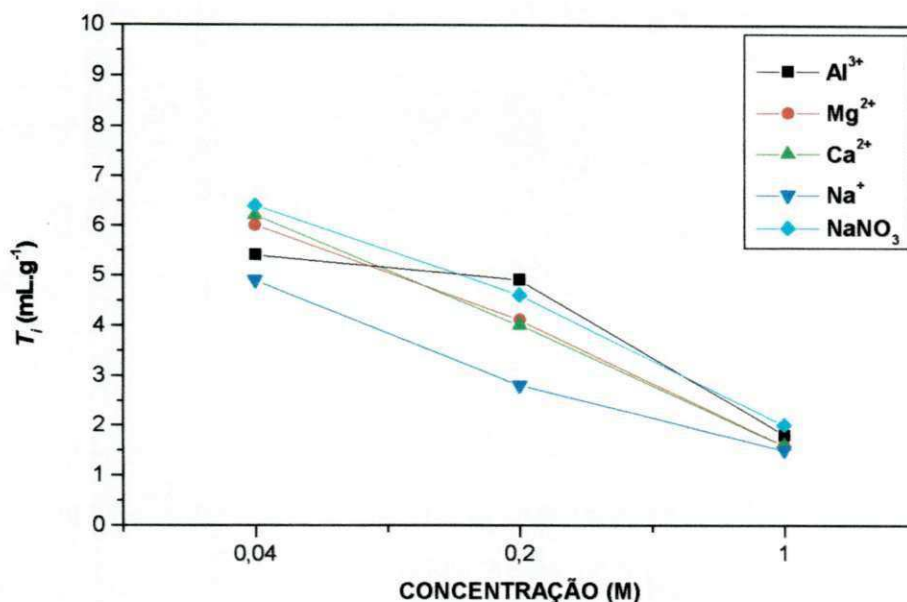


FIGURA 4.16 – Intercalação da vermiculita Média, com diferentes tipos de cátions metálicos, com variação da concentração, e seu efeito sobre a taxa de inchamento (T_i).

A intercalação da vermiculita Média a 0,2 M, seguiu a mesma tendência apresentada pela vermiculita Fina, nesta mesma concentração. O cátion Al^{3+} , foi o que promoveu o efeito mais acentuado sobre a taxa de inchamento seguido pelo Mg^{2+} e Ca^{2+} e por último o Na^+ , com o qual foi obtida a menor taxa de inchamento, de $2,9 \text{ mL.g}^{-1}$.

A vermiculita intercalada a 1 M, apresentou como nos casos anteriores, uma pequena variação nas taxas de inchamento, com os cloretos empregados.

A FIGURA 4.17 representa o efeito do tipo de cátion e da granulometria, mantendo-se constante a concentração. Este ensaio foi realizado na concentração de sal de 0,04 M, que como já foi mencionado e verificado nas figuras precedentes promoveu as maiores taxas de inchamento. Observou-se que a granulometria também influencia a taxa de inchamento. A vermiculita de granulometria Fina, em geral, foi a que apresentou as maiores taxas, em relação às outras granulometrias estudadas. Quanto ao tipo de cátion, verificou-se mais uma vez nesta figura, que o Mg^{2+} promoveu as maiores taxas de inchamento, seguido em ordem decrescente pelo Ca^{2+} , Al^{3+} e Na^+ .

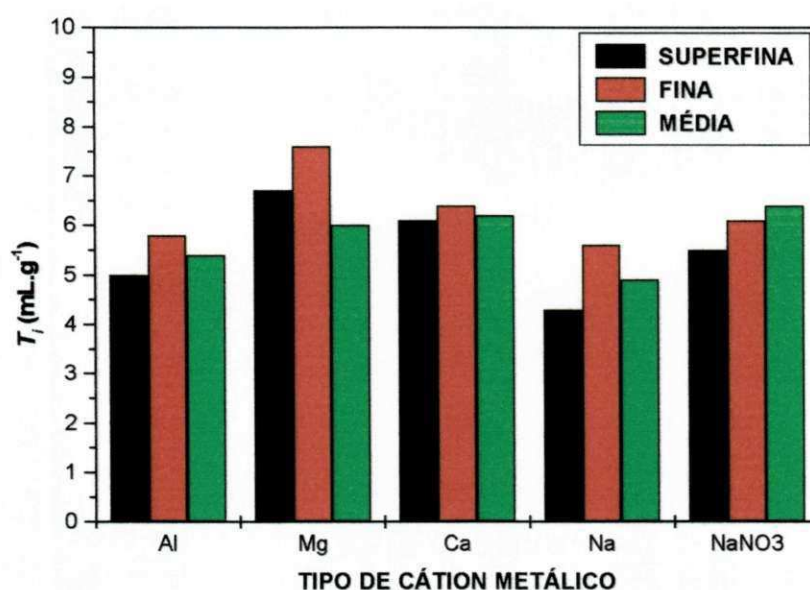


FIGURA 4.17 - Efeito do tipo de cátion metálico (Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+) e $NaNO_3$ sobre a taxa de inchamento (T_i) das vermiculitas Superfina, Fina e Média, mantendo-se constante a concentração em 0,04 M.

Por outro lado, os estudos realizados por Vieira Coelho (1986) *apud* Souza Santos (1992, v.3, p.1062-1064), para o inchamento em água de 21 amostras de vermiculita, de diversas procedências, intercaladas com $AlCl_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$ e outros cloretos, foram melhores na concentração de 0,2 M. Os ensaios efetuados por ele,

permitiram-lhe verificar que as vermiculitas intercaladas com os cloretos de Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ , apresentaram bons índices de inchamento, sendo que o Al^{3+} produziu os melhores resultados, seguido em ordem decrescente pelo Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ .

Ao contrário do encontrado por Vieira Coelho (1986) *apud* Souza Santos (1992, v.3, p.1062-1064), neste trabalho a melhor concentração para a intercalação foi de 0,04 M, valor cinco vezes inferior ao recomendado por esse autor. Em termos do tipo de cátion, os melhores resultados foram obtidos com o Mg^{2+} (FIGURA 4.17), ao invés do Al^{3+} , citado no trabalho do referido autor. As divergências apresentadas em relação a este trabalho, devem-se, conforme o próprio Vieira Coelho (1986) cita no seu estudo, às diferenças na composição química e mineralógica das vermiculitas. Essas diferenças influenciam significativamente no inchamento, já que o autor constatou que determinadas amostras de vermiculita apresentavam bom índice de inchamento, quando intercaladas com determinado cátion metálico. Enquanto que, amostras de outra procedência, não apresentavam o mesmo comportamento de inchamento, quando intercaladas com o mesmo cátion metálico.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram extrair as seguintes conclusões sobre as amostras de vermiculita estudadas:

São constituídas de placas que possuem elevado grau de alteração, principalmente na sua superfície, e variação na composição química e mineralógica.

As análises de ATD e ATG, mostraram dois picos endotérmicos característicos, um a 200 °C e o outro a 300 °C. Observou-se também, acima de 300 °C, a oxidação do íon ferroso em íon férrico e a formação de uma nova fase mineral, a enstatita, acima de 840 °C. A perda de massa total da amostra foi de aproximadamente 24 %, correspondente à umidade, a água de hidratação, aos processos de desidroxilação e oxidação e a formação da enstatita.

A análise química por FRX, indicou que os teores dos elementos principais: SiO₂, Al₂O₃, MgO e H₂O, estão dentro da faixa de valores atribuídos às vermiculitas comerciais, os percentuais de TiO₂, CaO e K₂O, apresentaram valores ligeiramente

inferiores aos mencionados para vermiculitas típicas. Esse comportamento, é explicado pelo fato das vermiculitas, em geral, apresentarem uma grande variação na composição química, mesmo dentro de uma mesma jazida ou ocorrência.

A capacidade de troca catiônica (*CTC*) está dentro da faixa de valores atribuídos para vermiculitas comerciais. O valor obtido é inferior ao valor máximo encontrado na literatura, isso é devido a amostra não ser uma vermiculita pura.

A intercalação, com os cátions Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ , na concentração de 0,2 M, da vermiculita Superfina e Fina, influenciou negativamente sobre a capacidade de esfoliação do mineral, em relação a vermiculita natural (sem tratamento). Enquanto que, o tratamento com NaNO_3 influenciou positivamente, promovendo um aumento de aproximadamente 15 %, da capacidade de esfoliação. Observou-se que o ânion associado ao cátion intercalante influencia, no sentido de aumentar ou reduzir, a capacidade de esfoliação do mineral.

A intercalação de NaNO_3 nas concentrações de 0,04 M e de 1 M, promoveu decréscimo da capacidade de esfoliação em relação à vermiculita natural, por outro lado, o tratamento a 0,2 M, promoveu aumento da capacidade de esfoliação. A granulometria também influenciou a capacidade de esfoliação, com as granulometrias Fina e Média, apresentando as melhores esfoliações após o tratamento com NaNO_3 .

O inchamento em água das vermiculitas Superfina, Fina e Média, mostrou que os parâmetros: granulometria; concentração da solução de intercalação; tipo de cátion;

e o tipo de ânion; são relevantes para o controle do processo de inchamento, pois influenciam diretamente a taxa de inchamento.

A granulometria Fina apresentou as maiores taxas de inchamento, independentemente dos cátions utilizados, e a concentração de 0,04 M promoveu as maiores taxas de inchamento.

De todos os cátions avaliados, o Mg^{2+} foi o que provocou a maior taxa de inchamento, seguido pelo Ca^{2+} , Al^{3+} e Na^+ , com algumas variações nesta ordem, em relação à granulometria e à concentração. Em todos os casos, o $NaNO_3$ apresentou maior performance no inchamento do que o $NaCl$.

A taxa de inchamento decresceu com o aumento da concentração da solução de intercalação. Ou seja, as mais elevadas taxas de inchamento, ocorreram para soluções de intercalação a 0,04 M.

A concentração da solução de intercalação a 0,2 M promoveu os melhores resultados para esfoliação térmica, entretanto, para o inchamento em água, a concentração de 0,04 M, foi a melhor.

Apesar do presente estudo ter atingido seus intuitos, tendo: elevado o valor agregado da vermiculita sem esfoliá-la, aumentado a capacidade de esfoliação do mineral, discutido o mecanismo de intercalação iônica e explicado os efeitos negativos e positivos desse tratamento químico, sobre as propriedades de esfoliação térmica e inchamento em água da vermiculita. Ressalta-se que essa temática ainda pode ser investigada e discutida

de forma mais aprofundada, visto que, devido às limitações de instrumentação analítica, não houve aprofundamento na discussão sobre o mecanismo de intercalação iônica. É fundamental o conhecimento desse mecanismo e o controle de suas variáveis, para um melhor entendimento e aplicação prática dos resultados, tanto para o escopo da esfoliação térmica como para o inchamento em água.

Sugestões para Futuros Trabalhos

- Estudar o mecanismo de intercalação de cátions metálicos que conduzem ao inchamento em água e ao aumento da capacidade de esfoliação da vermiculita intercalada em relação à natural.
- Verificar a influência dos cátions metálicos: Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e outros, sob a forma de nitratos, sulfatos e hidróxidos, sobre as propriedades de inchamento em água e esfoliação térmica das vermiculitas.
- Investigar outras temperaturas, tempos e concentrações da solução de intercalação, para detectar suas influências sobre as propriedades de inchamento em água e esfoliação térmica das vermiculitas.
- Avaliar a aplicação dessas propriedades da vermiculita, especialmente a do inchamento, para uso na agricultura (retentores de água, micronutrientes e defensivos agrícolas), indústria, química e meio ambiente.

REFERÊNCIAS

▪ BIBLIOGRÁFICAS

ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO A.; LUZ, A. B. Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras. Anais do **XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, v.1, Recife, Brasil, p.554-561, 2002.

ASSUNÇÃO, L. M. C. **Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas nordestinas**. 1985. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1985.

BALTAR, C. A. M.; CUNHA, A. S. F.; MAIA, A. B. L. M. Caracterização de bentonitas brasileiras com vistas à possibilidade de modificação superficial. Anais do **XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, v.1, Recife, Brasil, p.584-590, 2002.

BARAÚNA, O. S.; CABRAL, A. L.; SANTOS, E. C.; SANTOS, P. S. Estudo das propriedades tixotrópicas em argilas esmectíticas da mina Alto Bonito-Trindade-Pe. Anais do **XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, v.1, Recife, Brasil, p.574-578, 2002.

CASTELLI, A. V. **Well drilling materials - Industrial mineral and rocks**. Society for Mining, Metallurgy and Exploitation Inc. Publisher. 6th ed., Donald A. Carr Ed., Littleton, Colorado, EUA, p.1113-1118, 1994.

CASTRO, O. G. **A Vermiculita e suas aplicações**. Relatório Técnico. Aporte Consultores, São Paulo, Brasil, 54p., 1996.

CAVALCANTI, E. E. N. DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral - **Sumário Mineral da Vermiculita 2002**, p.120-121, Brasil, 2002.

DE LEON, A. T.; NUNES, D. G.; RUBIO, J. Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas. Anais do **VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology e XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, v.3, Rio de Janeiro, Brasil, p.464-470, 2001.

DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 948p., 1977.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. 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**, v.1, Recife, Brasil, p.547-553, 2002.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill Book Company Inc, New York, USA, 384p., 1953.

_____ **Applied Clay Mineralogy**. McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, USA, 422p., 1962.

_____ **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill Book Company, Second Edition, New York, USA, 596p., 1968.

GUARINO, A. W. S. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de argilas brasileiras ácidas e intercaladas com cátions metálicos**. 1999. 201p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

HENNIES, W. T.; STELLIN Jr., A. Testes de piroexpansibilidade em vermiculitas brasileiras. **Geologia e Metalurgia**, Nº 40, São Paulo, Brasil, p.433-445, 1976.

HENNIES, W. T.; STELLIN Jr., A. **A jazida de vermiculita de paulistana, estado do Piauí**. Relatório Técnico. Eucatex Mineração S/A. São Paulo, Brasil, 10p., 1978.

HINDMAN, J. R. **Vermiculite - Industrial mineral and rocks**. Society for Mining, Metallurgy and Explotation Inc. Publisher. 6th ed., Donald A. Carr Ed., Littleton, Colorado, EUA, p.1103 – 1111, 1994.

MACHADO, A. O. D. V.; ARAÚJO, J. M. M. Influência do carbonato de sódio em dispersões de bentonita. Anais do **XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, v.1, Recife, Brasil, p. 570-573, 2002.

MACHADO, L. C. R. **Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas**. 2000. 150p. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) Departamento de Geologia – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2000.

MACKENZIE, R. C. **The differential thermal investigation of clays**. Mineralogical Society, London, England, p.191-204, 1957.

MAIA, D. F. **Vermicuita modificada pela troca por cátions cromo (III): Síntese e atividade catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio**. 1995. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1995.

MARTINS, J.; MACHADO, L. C. R.; MARCOS, C.; ZACARIAS, C. M. Caracterização tecnológica de vermiculitas brasileiras. Anais do **VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology e XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, v.3, Rio de Janeiro, Brasil, p.8-12, 2001.

MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A.; PINTO, C. H. C. Carnauba wax used as an hydrophobic agent for expanded vermiculite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.15, N° 1, São Paulo, Brasil, 1998.

MINEBRA – **Vermiculita - Minérios Brasileiros Mineração e Industrialização Ltda.**, São Paulo, Brasil, 2002.

PARENTE, R. C.; OLIVEIRA, U. L. **Perfil analítico da vermiculita**. Ministério das Minas e Energia – DNPM, boletim N° 60, Brasília, Brasil, 38p., 1986.

PARENTE, R. C. Geologia da vermiculita. **Principais depósitos minerais do Brasil**. Cap. 56. Ministério das Minas e Energia – DNPM e CPRM, v. IV, Fortaleza, Brasil, p.621-627, 1989.

PARENTE, R. C.; ROBERTO, F. A. C. Depósito de vermiculita de Paulistana, Piauí. **Principais depósitos minerais do Brasil**. Cap.57. Ministério das Minas e Energia – DNPM e CPRM, v.IV, Fortaleza, Brasil, p.629-634, 1989.

ROSENBERG, J. P. Vermiculitas brasileiras e usos industriais. **Cerâmica**, 15 (59), p.195-208, 1969.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Vermiculita - Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil**. UBM União Brasileira de Mineração CETEM/MCT, Rio de Janeiro, Brasil, p.377-382, 2001.

SÁNCHEZ, R. M.; CELEDA A. M.; BASALDELLA, E. I. Capacidad de intercambio cationico de silicoaluminatos influencia del pH y de las cargas electricas superficiales. **VI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales**. Argentina, p.225-230, 2000.

SÁNCHEZ, R. M.; CELEDA, A. M.; LOMBARDI, B. Influencia del cation de la intercapa y del pH de la suspension en la superficie de bentonitas, determinada por adsorcion de vapor de agua. **VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology e XVIII Encontro Nacional de Tratamiento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Rio de Janeiro, Brasil, p.221-225, 2001.

SHINZATO, M. C.; HYPOLITO, R.; VALARELLI, J. V. Utilização de vermiculita na retenção de ions metálicos. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 71 (3-1), São Paulo, Brasil, p.399-407, 1999.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda. v.1, São Paulo, Brasil, 340p., 1975.

_____ **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda. v.2, São Paulo, Brasil, 802p., 1975.

_____ **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda. v.2, São Paulo, Brasil, 861p., 1992.

_____ **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda. v.3, São Paulo, Brasil, 1089p., 1992.

SOUZA SANTOS, P.; NAVAJAS, R. Estudos sobre a piroexpansão de vermiculitas brasileiras. *Cerâmica*, 27 (143), p.423-449, 1981.

VALDIVIEZO, E. V.; SOUZA, M. M.; LEITÃO, T. J. V.; GUERRA, E. A. Caracterização e esfoliação térmica de vermiculitas dos estados da Paraíba e do Piauí. *Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, v.1, Recife, Brasil, p.562-569, 2002.

VALDIVIEZO, E. V. **Caracterização tecnológica de insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo – Sub-projeto: Estudo de caracterização e processamento de vermiculitas para aplicações em fluidos de perfuração de poços de petróleo.** Relatório Final, FINEP-CTPETRO/FADE, Campina Grande, Brasil, 22p. 2003.

VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P. Ensaio para delaminação de uma vermiculita brasileira tratada com cloreto de lítio. *Cerâmica*, 30 (179), p.307-318, 1984.

WILLIAMS, G. D.; SKIPPER, N. T.; SMALLEY, M. V. Isotope substitution of interfacial fluids in vermiculite clays. *Elsevier Science, Physica B* (234-236), p.375-376, 1997.

▪ **ELETRÔNICAS**

POTTER, M. J. **Vermiculite**. U. S. Bureau of Mines, 1995. Disponível em: <<http://www.usgs.gov>>. Acesso em: 10 de setembro de 2002.

POTTER, M. J. **Vermiculite**. U. S. Geological Survey Minerals Yearbook, 2000. Disponível em: <<http://www.usgs.gov>>. Acesso em: 10 de setembro de 2002.

THE VERMICULITE ASSOCIATION. **Vermiculite - Health, safety and environmental aspects**. Lincoln, United Kingdom, 10p., 2000. Disponível em: <<http://www.vermiculite.org>>. Acesso em: 10 de setembro de 2002.

THE VERMICULITE ASSOCIATION. **Vermiculite**, 2002. Disponível em: <<http://www.vermiculite.org>>. Acesso em: 10 de setembro de 2002.