

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE ESFOLIAÇÃO TÉRMICA DAS VERMICULITAS DO NORDESTE BRASILEIRO

Elbert Valdiviezo Viera¹, Marcondes Mendes de Souza²

RESUMO

Este trabalho objetivou a caracterização tecnológica de amostras de minérios de vermiculita do Nordeste brasileiro, em termos de composição química e mineralógica, com destaque para o processo de esfoliação térmica. As amostras selecionadas para o presente estudo procedem da jazida de vermiculita de Santa Luzia-PB e de Queimada Nova-PI. Na esfoliação, foi estudada a influência de algumas variáveis relevantes ao processo, tais como: granulometria do material, tempo de residência e temperatura. Os resultados de esfoliação mostraram, como era esperado, que para a otimização do processo é necessário o controle simultâneo da granulometria do material, temperatura do forno e do tempo de permanência das partículas no forno. Foi constatado que a vermiculita de Santa Luzia apresentou-se inferior em termos de capacidade de esfoliação, em comparação à vermiculita de Queimada Nova. Essas diferenças devem-se a variação na composição química e mineralógica assim como ao grau de interstratificação de vermiculita e biotita.

Palavras-chave: vermiculita, esfoliação térmica, mica, processamento mineral, piroexpansão, minerais industriais.

ABSTRACT

This paper aims at the technological characterization of samples of vermiculite ore from the Brazilian Northeast, in terms of chemical and mineralogical composition, especially the thermal process of exfoliation. The samples selected for study originate from the deposit of vermiculite from Santa Luzia-PB and Queimada Nova-PI. In exfoliation process, were studied the influence of variables relevant to the process, such as particle size, residence time and temperature. The results showed exfoliation, as expected, that for the process optimization is necessary for the simultaneous control of particle, the furnace temperature and residence time. It was found that the vermiculite from Santa Luzia presented below in terms of capacity of exfoliation in comparison to Queimada Nova. These differences are due to variation in chemical and mineralogical composition as well as the degree of interstratified vermiculite and biotite.

Key-words: vermiculite, thermal exfoliation, mica, mineral processing, industrial minerals.

¹ UFCG - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Departamento de Mineração e Geologia. Rua Aprígio Veloso, 882, Cidade Universitária, CEP: 58.109-970, Campina Grande, PB, Brasil. E-mail: elbertvaldiviezohotmail.com

² IFRN – Instituto Federal de Tecnologia do Rio Grande do Norte, Departamento de Recursos Naturais. Av. Senador Salgado Filho, 1599 - Tirol, CEP: 59015-000, Natal/RN – Brasil

1. INTRODUÇÃO

A vermiculita é um mineral semelhante às micas (filossilicatos), constituída de silício, alumínio, magnésio, ferro e água, em proporções variáveis (Valdiviezo et al, 2003). Este mineral apresenta clivagem basal paralela e ocorre em placas constituídas por finíssimas lamínulas superpostas com espessuras em torno de 9,3 Å (Amgstrons). Para ser atingida uma espessura de 1 mm são necessárias mais de 1 milhão dessas placas. O espessamento entre as lamínulas é variável e, na maioria das vezes, depende da natureza e tipo de moléculas localadas na região de separação entre elas (Leitão, 2003).

No estado natural, os espaços interlamelares ocupados por água são da ordem de 14,2 Å. Essa água interlamelar não está submetida a ligações fortes podendo ser quase ou totalmente removida através de aquecimento moderado. Quando há total remoção da água o espessamento se retrai para cerca de 9,3 Å, que corresponde a espessura de uma lamínula (Grim, 1962; Santos, 1989; Valdiviezo, 2003).

A principal característica que a diferencia de outras micas, como a moscovita, é que quando as placas de vermiculita são submetidas a temperaturas acima de 900 °C, a água de hidratação contida entre as suas milhares de lâminas se transforma em vapor, expulsando-a de modo irreversível, constituindo flocos. A esfoliação ou piroexpansão ocorre na direção perpendicular ao plano basal e provoca um aumento de até 30 vezes o volume inicial. Esses flocos, denominados de vermiculita esfoliada ou expandida, apresentam uma elevada área superficial específica e pequena massa, em comparação com a vermiculita natural (Castro, 1996).

A vermiculita possui uma cela unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica entre elas. As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros do silício (SiO_4), onde ocasionalmente o silício pode ser substituído isomorficamente pelo alumínio. As folhas octaédricas são formadas de átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, compondo $\text{Al}(\text{OH})_6$, onde o alumínio pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou por outros elementos. As camadas T-O-T (tetraedro-octaedro-tetraedro) são separadas por duas ou mais camadas de moléculas de água arranjadas em formato ou estrutura hexagonal, onde os cátions trocáveis, principalmente Mg^{2+} , e também Ca^{2+} e Na^+ , encontram-se localizados entre as folhas de moléculas de água (Valdiviezo et al., 2002; Santos, 1989).

A origem da vermiculita é assumida como sendo proveniente da ação do intemperismo sobre os minerais biotita e flogopita. Os piroxênios, anfibólios e olivinas, minerais componentes de rochas ultramáficas (ígneas) e metamórficas, bem como sienitos, carbonatitos, foram primeiro alterados para formar biotita, flogopita, serpentina e clorita. A alteração supergênica deu-se pela circulação de água, que removeu álcalis, redistribuiu o magnésio e acrescentou água, a qual foi intercalada nas camadas intercristalinas, para formar vermiculita (Castro, 1996).

Em relação à geologia de depósitos brasileiros, a jazida de Queimada Nova - PI, esta é constituída por rochas básicas e ultrabásicas, compondo um corpo de forma aproximadamente elíptica. A vermiculita ocorre na rocha básica, provavelmente um lamprófiro com granulação fina e disseminada na mesma, constituída de biotita (vermiculita 50 %), clinopiroxênio (25 %), álcali-

feldspato (12 %), anfíbólio (8 %) e apatita (5 %), além de alguns minerais acessórios em quantidade pequena como titanita e calcita (Hennies e Stellin, 1976).

A especial propriedade de esfoliação térmica concede ao mineral uma grande importância industrial em decorrência da diversidade de aplicações, seja como isolante térmico e acústico, na purificação de águas ricas em sais dissolvidos e na remoção de camadas poluentes de petróleo na superfície de águas oceânicas, entre muitas outras (Leitão, 2003).

Este trabalho objetivou: (a) caracterização tecnológica das vermiculitas do Nordeste visando aplicações convencionais e, eventualmente, aplicações não convencionais; (b) obter subsídios que propiciem um melhor conhecimento dos minérios e a maximização do seu aproveitamento, com destaque para o processo de esfoliação térmica; (c) estudar a influência de algumas variáveis (granulometria, tempo de residência e temperatura) relacionadas ao processo de esfoliação, visando fornecer informações para melhorar a compreensão dos fatores determinantes do processo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostras

Nesta etapa foram coletadas amostras dos minérios. Os depósitos selecionados para o presente estudo pertencem às empresas: União Brasileira de Mineração – UBM, localizada no município de Santa Luzia - PB e à Eucatex S.A, localizada no município de Queimada Nova – PI. As amostras retiradas para os ensaios tecnológicos consistiram de amostras de minérios extraídas diretamente na mina “r.o.m.”. Este era o minério que alimentava a usina de beneficiamento. Amostras do rejeito da usina foram também retiradas bem como dos produtos concentrados.

2.2. Ensaios de Caracterização

Algumas das frações granulométricas foram selecionadas para os ensaios de caracterização que consistiram de: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica diferencial (ATD) e termo gravimétrica (TG), fluorescência de raios-X (FRX). Ainda foram efetuados ensaios de afunda/flutua para se determinar a porcentagem de material expansível ou teor de vermiculita, no minério e nos concentrados.

2.3. Ensaios de Esfoliação Térmica

Os ensaios de esfoliação foram realizados com amostras de concentrados de vermiculita de Santa Luzia em diferentes frações granulométricas e com amostras do minério de Santa Luzia e de Queimada Nova, separados por faixas granulométricas. Os testes foram efetuados empregando-se um forno mufla marca Quimis, modelo Q – 318D24 de 4000 W, com termopar de NiCrNi e controlador digital de temperatura.

O material, 50 g por teste, era subdividido em 5 frações de 10 g e colocado em um cadinho de aço inoxidável durante um determinado tempo e temperatura. As dimensões dos cadinhos foram de 15x10x2,5 cm e eram providos de uma haste de 50 cm de comprimento, cuja função era

de agitação do material dentro da câmara e com isso garantir que todas as partículas sejam aquecidas e sujeitas a um regime de turbulência.

O material esfoliado era coletado em recipientes de alumínio e o mesmo era analisado quanto ao teor de vermiculita, massa específica aparente (MEA), e rendimento volumétrico de esfoliação (η). A determinação desses índices foi efetuada com base nas metodologias recomendadas pela "The Vermiculite Association", instituição americana que padronizou as normas técnicas referentes a vermiculita e seus produtos (www.vermiculate.org.2002). Os estudos de esfoliação foram realizados com variação da temperatura cujos valores foram: 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950 e 1000 °C. A variação do tempo foi de 2, 5, 30, 60 e 120 segundos.

A metodologia adotada para a determinação da MEA foi a seguinte. Uma quantidade de vermiculita (natural ou esfoliada) era pesada em uma balança com 0,01 g de precisão. Colocava-se o material em um funil, fechado com uma rolha na saída inferior.

As dimensões do funil utilizado foram de 200 mm de diâmetro superior, 50 mm de diâmetro inferior e 250 mm de altura. Abria-se o orifício do funil, tirando a rolha, e descarregando o material numa proveta graduada de 2000 mL. Media-se o volume do material, em mL. A distância entre a saída do funil e a proveta deve ser de 5 cm. Na Figura 1, se apresentam detalhes na realização de um ensaio de determinação da MEA.

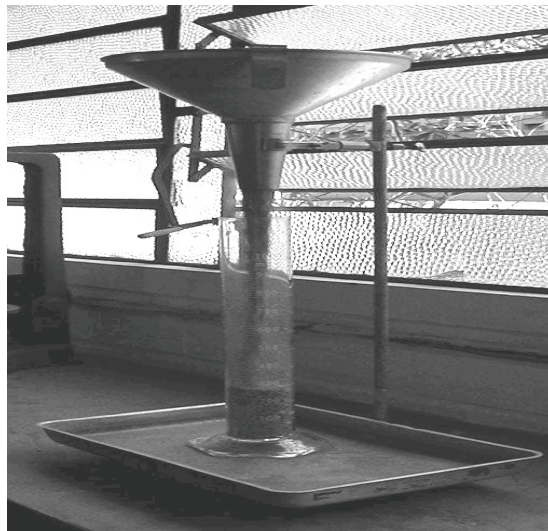


Figura 1 – Fotografia mostrando detalhes para determinação da MEA.

A MEA foi calculada através da seguinte relação:

$$\text{M.E.A} = \frac{\text{Massa da amostra, g}}{\text{Volume da amostra, mL}} \times 1000 \quad (1)$$

Para determinar a MEA da vermiculita esfoliada, utiliza-se essa mesma relação, substituindo a massa e o volume pelos seus valores obtidos após a esfoliação.

O rendimento volumétrico da esfoliação (η) foi determinado, usando-se a seguinte metodologia. A mufla era aquecida a 950 °C. Pesava-se 50 g de amostra, colocava-se em embalagens de 10 g.

Colocava-se no cadinho 10 g do material e agitava-se dentro do forno em intervalos constantes de tempo. Após esfoliação, retirava-se o material do cadinho e colocava-se no funil. Repeti-se este procedimento até esfoliar as 50 g de amostra. Este índice foi calculado através da seguinte expressão:

$$\eta = \frac{\text{Volume do material após a esfoliação, mL}}{\text{Massa do material antes da esfoliação, g}} \quad (2)$$

A porcentagem de material expansível (%) no minério ou no concentrado foi determinada através da seguinte metodologia. Com o material retirado da mufla, foi realizado um ensaio de afunda e flutua. Para isso, o material esfoliado foi colocado no funil, onde previamente foram colocados 2 L de água, 2 mL de detergente, para reduzir a tensão superficial da água, e agitando durante 15 segundos. O tempo de contato do material com a solução foi de 30 segundos. A seguir, procedeu-se à remoção do material afundado, o qual foi coletado em recipientes. O material afundado foi secado na estufa a uma temperatura de 60 °C e em seguida foi pesado. Na FIGURA 3.3, observa-se uma vista de cima do funil durante a realização de um ensaio de afunda e flutua.

A porcentagem de material expansível corresponde ao teor de vermiculita e foi determinado através da seguinte relação.

$$\% \text{ Vermiculita} = \frac{\text{Massa da amostra (g)} - \text{Massa do material afundado (g)}}{\text{Massa total da amostra (g)}} \times 100 \quad (3)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

No minério de vermiculita de Santa Luzia foram identificados através de DRX os filossilicatos: vermiculita como mineral principal, hidrobiotita, biotita, talco e serpentina. O piroxênio detectado foi o diopsídio. Entre os anfibólios, a honblenda. Nessa amostra também foram identificados o feldspato microclínio e os carbonatos: calcita e dolomita. Existem também pequenas proporções de óxidos de ferro: goethita. A vermiculita de Queimada Nova é composta de biotita (vermiculita 50%), clinopiroxênio (25%), álcali-feldspato (12%), anfibólio (8%) e apatita (5%), além de alguns minerais acessórios em quantidade pequena como: titanita e calcita.

Os resultados de MEV mostraram que, as placas de vermiculita de Santa Luzia apresentam superfícies em elevado grau de alteração e pouca uniformidade mineralógica. Verificou-se frequentemente as placas compondo estruturas semelhantes a agregados. Essa denominação de mica em agregados foi dada devido à textura das placas, que apresentam marcados estados de alteração mineralógica.

Segundo De la Calle e Suquet, citados por Machado (2000), o processo de alteração ocorre na seqüência de transformação seguinte: mica (biotita ou flogopita) → vermiculita → esmectita. No caso de jazida de Santa Luzia, a vermiculita co-existiria simultaneamente com as outras fases existentes, ou seja, haveria vermiculita pura, vermiculita associada com biotita, biotita pura, vermiculita transformando-se para esmectita, e esmectita pura. Outra característica do mineral é

que apresenta grande quantidade de finos, provavelmente, por ser muito friável e possuir uma textura pouco uniforme.

Os resultados de ATD e TG mostraram um comportamento muito semelhante entre a vermiculita de Santa Luzia e a vermiculita de Queimada Nova (Valdiviezo et al., 2002).

Os resultados de FRX obtidos para as amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e minério de Queimada Nova encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados de análise química por FRX de amostras de vermiculita de Santa Luzia e Queimada Nova.

AMOSTRA	TEOR (%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	H ₂ O	TOTAL
Santa Luzia	39,43	10,95	25,73	0,51	0,39	9,89	0,77	0,09	0,03	n.d.	12,09	99,88
Queimada Nova	45,10	10,20	23,60	3,80	0,50	5,80	0,70	n.d.	n.d.	n.d.	10,20	99,98

n.d. = não detectado; P.F. = Perda ao fogo a 950 °C; Limite de detecção = 0,01%.

Conforme observa-se na Tabela 1, os teores dos elementos principais da composição química da amostra de Santa Luzia que são: SiO₂, Al₂O₃, MgO, H₂O e outros voláteis, encontram-se dentro dos valores atribuídos às vermiculitas comerciais. Os outros teores, como K₂O, TiO₂ e CaO, apresentam valores ligeiramente inferiores aos valores comerciais; porém, devido às baixas concentrações em que eles se apresentam, não afetam a qualidade do produto esfoliado de vermiculita.

3.2. Esfoliação Térmica

3.2.1. Efeito da Granulometria

Os resultados dos ensaios de esfoliação térmica encontram-se apresentados na Figuras 2 e 3. Os resultados de MEA representados na Figura 2 mostraram que, após a esfoliação, a amostra de vermiculita Santa Luzia apresentou maiores valores de MEA, em todas as frações granulométricas, em relação à amostra de Queimada Nova. Este comportamento deve-se, possivelmente, às diferenças na composição mineralógica nessas amostras.

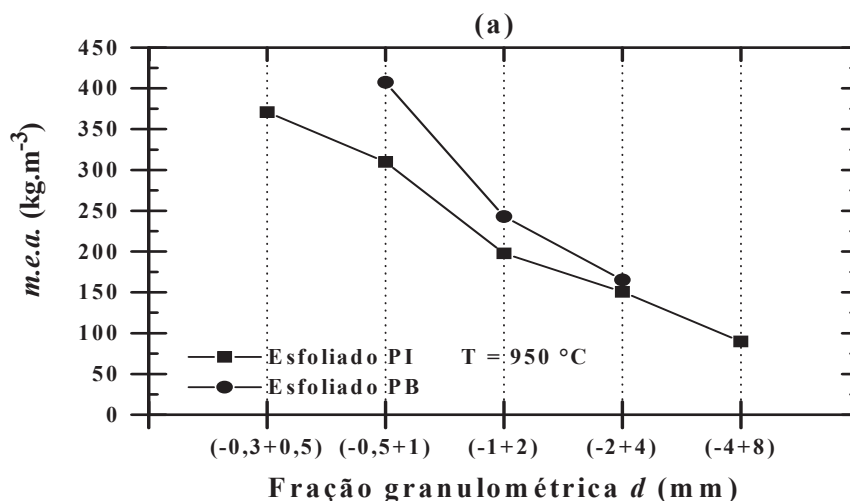


Figura 2 - Efeito da granulometria sobre a MEA de amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e de Queimada Nova.

As diferenças na mineralogia referem-se ao grau de interestratificação de vermiculita+biotita que deve ser mais acentuada na amostra de Queimada Nova. Quanto maior essa interestratificação, maior será a dificuldade de difusão das moléculas de água. As moléculas de água, em estado de vapor, exercem uma maior pressão sobre as camadas T-O-T e saem de uma forma mais explosiva, conduzindo ao aumento da esfoliação (Machado, 2000).

Os ensaios foram efetuados à temperatura de 950 °C e os tempos de residências foram diferenciados para cada fração granulométrica, e foram de: 6 s (-8+4)mm, 5 s (-4+2) mm e (-2+1) mm e 4 s (-1+0,5) mm e (-0,5+0,3) mm. Os tempos de residências foram selecionados com base na metodologia utilizada pela Eucatex.

Por outro lado, a MEA decresce com o aumento da granulometria. A fração (-8+4) mm da amostra de vermiculita de Queimada Nova possui o menor valor de MEA, em comparação às outras granulometrias. Esse comportamento deve-se a que nas placas de maiores tamanhos, as moléculas de água têm de se deslocar a maiores distâncias; isto é, as barreiras estruturais são maiores para saírem de dentro do espaço intercamada (Santos e Navajas, 1981). Com isso, aumentando-se a granulometria das placas, aumenta-se a velocidade de rompimento da camada de água, gerando-se flocos mais esfoliados.

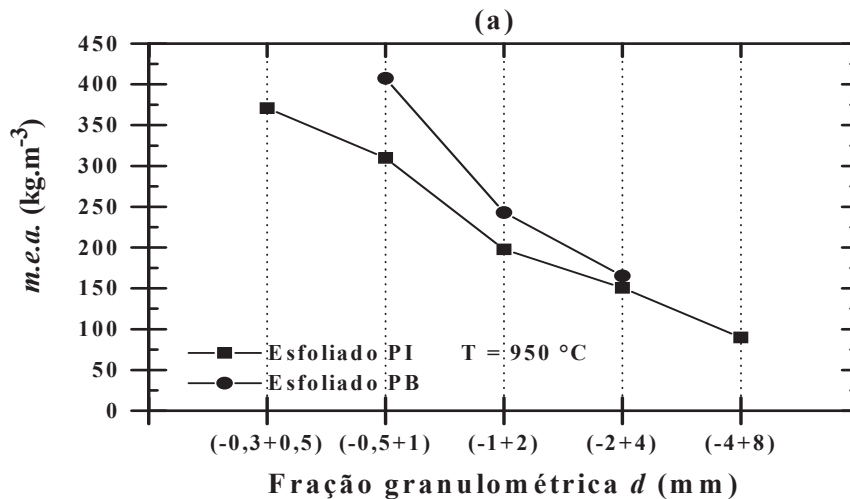


Figura 3. Efeito de granulometria sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η) de amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e Queimada Nova.

O rendimento volumétrico da esfoliação quantifica o volume de material esfoliado em mL por cada grama de concentrado ou de minério. A Figura 3 representa a variação de η em função da granulometria do material. Essa figura mostra que a vermiculita de Santa Luzia apresentou menores valores de η em relação à vermiculita de Queimada Nova. Para ambas as amostras, observa-se um aumento do valor de η com o aumento da granulometria. A menor esfoliação da vermiculita de Santa Luzia deve-se, provavelmente, às variações na composição mineralógica, ou seja, a interestratificação de vermiculita+biotita é menor nessa amostra. Esses resultados, tanto de MEA quanto de η , permitiram constatar que melhores resultados de esfoliação foram obtidos com a vermiculita de Queimada Nova.

3.2.2. Efeito da Temperatura

Na Figura 4 está representado o efeito da temperatura sobre o rendimento volumétrico da esfoliação. A Figura 4 mostra que, para ambas as amostras, com o aumento da temperatura há um aumento do valor de η . O maior valor de η , que foi de 5,9 e de 6,4 para a amostra de Santa Luzia e de Queimada Nova, respectivamente, foi alcançado com 950 °C. Os ensaios foram realizados com concentrados de granulometria (-4+2) mm e tempo de residência de 5s. O aumento da temperatura influenciou diretamente na MEA e rendimento volumétrico da esfoliação. Nesta temperatura, foram obtidos os menores valores de MEA e maiores valores de η de vermiculita.

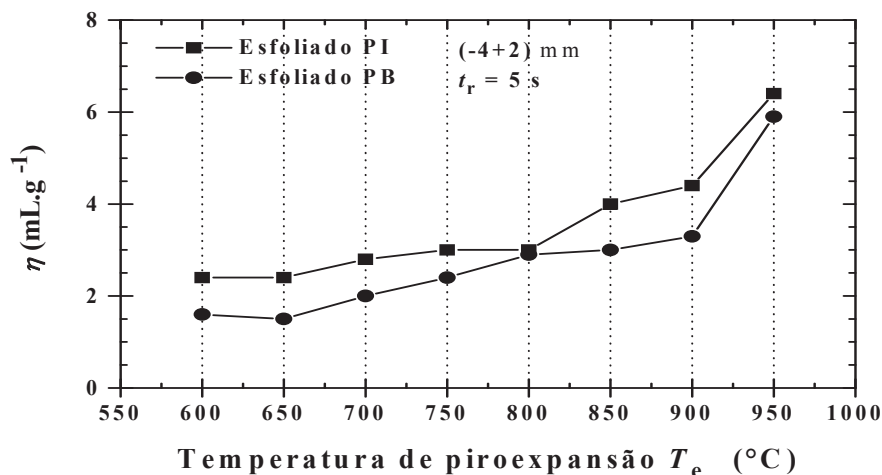


Figura 4. Efeito da temperatura T_e sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η) de amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e Queimada Nova.

É bastante provável que aumentado-se a temperatura para valores acima de 1000 °C e tempos de residência maiores de 60 s, os valores de η diminuam e os da MEA aumentem, devido às reações internas e à formação de novas fases minerais que conduziriam à obtenção de um material muito mais denso e muito mais friável (Machado, 2000).

3.2.3. Efeito de Tempo de Residência

Na figura 5 está representado o efeito do tempo de residência sobre o rendimento volumétrico da esfoliação. Em relação ao efeito do tempo de residência, foi observado um aumento muito mais acentuado de η entre 2 e 10 s. Entre 10 e 60 s o valor de η manteve-se em um patamar. O aumento do tempo de residência também influenciou na MEA e no teor de vermiculita. Uma diminuição da MEA e um aumento do teor de vermiculita foi constatado ser mais pronunciado entre 2 e 10 s, alcançando uma estabilização acima de 10 e até 60 s. Os ensaios foram realizados com concentrados de granulometria (-4+2) mm e temperatura de 950°C.

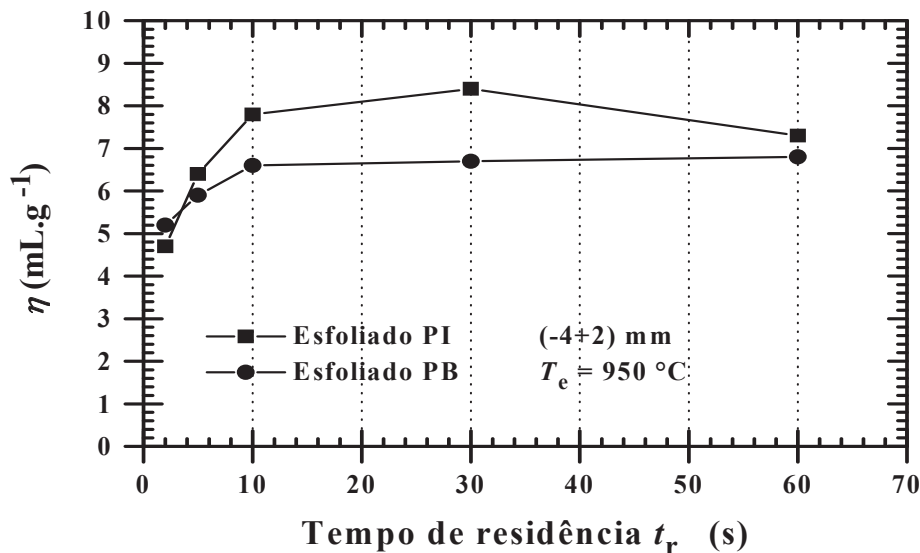


Figura 5. Influência do tempo de residência t_r sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η) de amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e de Queimada Nova.

4. CONCLUSÃO

Ambas as amostras dos minérios estudados apresentam diferenças na composição mineralógica e química. No minério de Santa Luzia, a vermiculita foi identificada em placas ou partículas bem como compondo placas com interestratificações de vermiculita + biotita.

A vermiculita de Santa Luzia não apresenta uniformidade mineralógica na superfície exposta dos planos. Na amostra de Santa Luzia, as placas apresentam um maior estado de alteração mineralógica, em relação à amostra de Queimada Nova.

Foi verificado que com o aumento da granulometria, ocorre um aumento da esfoliação, provavelmente em função do aumento da velocidade de rompimento da camada de água no espaço interlamelar.

Para ambas as amostras, de Santa Luzia e Queimada Nova na granulometria -4+2 mm, a melhor esfoliação foi observada a 950°C de temperatura e a um tempo de residência de, no mínimo, 10 segundos.

Os resultados de esfoliação indicaram que a vermiculita de Santa Luzia apresentou algumas diferenças em relação à amostra de Queimada Nova. A vermiculita de Santa Luzia apresentou maiores valores do MEA e menor valor do rendimento volumétrico de esfoliação (η), quando determinados em função da variação granulométrica, da temperatura e do tempo de residência. As diferenças nas propriedades de esfoliação entre as amostras deveu-se às variações de composição mineralógica e/ou ao grau de interestratificação, de vermiculita + biotita.

5. AGRADECIMENTO

Ao CNPq pelo apoio financeiro. Aos colegas e professores da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia da UFCG.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- LEITÃO, T.J.V. A Intercalação de cátions metálicos e seu efeito sobre as propriedades de esfoliação e inchamento da vermiculita de Santa Luzia-PB. Dissertação de Mestrado. Departamento de Mineração e Geologia -UFPB, Campina Grande-PB, Brasil, 95p, 2003.
- GRIM, R. E. Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, USA, 422p., 1962.
- SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. E. Blucher, 2ª edição, v.3. São Paulo, Brasil, 1989.
- CASTRO, O.G. A vermiculita e suas aplicações. Relatório Técnico: Aporte Consultores e Associados Ltda., São Paulo, Brasil, 54p, 1996.
- 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.
- HENNIES, W. T.; STELLIN Jr., A. Testes de piroexpansibilidade em vermiculitas brasileiras. Geologia e Metalurgia, N° 40, São Paulo, Brasil, p.433-445, 1976.
- VERMICULITE ASSOCIATION. Vermiculite, 2002. Disponível em: <<http://www.vermiculite.org>>. Acesso em: 10 de setembro de 2002.
- MACHADO, L.C.R. Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas. Dissertação de Mestrado. Departamento de Geologia - UFOP, Ouro Preto - MG, Brasil, 150p, 2000.