

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado

**JOSÉ FERNANDES DE OLIVEIRA UGARTE
MARISA BEZERRA DE MELLO MONTE**

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Estudo da Vermiculita como
Adsorvente de Óleo e Metal Pesado**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

José Alencar Gomes da Silva

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sérgio Rezende

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luís Manuel Rebelo Fernandes

Secretário Executivo

Avílio Franco

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Adão Benvindo da Luz

Diretor do CETEM

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Fernando Antonio Freitas Lins

Coordenador de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

João Alves Sampaio

Coordenador de Processos Minerais

Antonio Rodrigues Campos

Coordenador de Apoio Tecnológico à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Cosme Antonio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

STA-34

Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado

JOSÉ FERNANDES DE OLIVEIRA UGARTE

Engenheiro Químico, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pela COPPE/UFRJ

MARISA BEZERRA DE MELLO MONTE

Engenheira Química, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pela COPPE/UFRJ

ISBN 85-7227-224-0

CETEM / MCT

2005

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

RICARDO MELAMED

Editor

LUIS GONZAGA SANTOS SOBRAL

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sanches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

JACKSON DE FIGUEIREDO NETO

Coordenação editorial

THATYANA PIMENTEL RODRIGO DE FREITAS

Revisão

ANA SOFIA MARIZ

Capa e editoração eletrônica

SUMÁRIO

RESUMO | ABSTRACT ▶ 6

1. INTRODUÇÃO ▶ 9

2. OBJETIVO ▶ 11

3. MATERIAIS E MÉTODOS ▶ 12

3.1 Mineral ▶ 12

3.2 Caracterização tecnológica ▶ 12

3.3 Expansão da vermiculita ▶ 13

3.4 Hidrofobização da vermiculita expandida ▶ 15

3.5 Ensaios de adsorção e de cinética ▶ 16

3.6 Ensaios de remoção de cobre em solução CuCl_2 ▶ 17

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES ▶ 19

4.1 Caracterização tecnológica ▶ 19

4.2 Expansão da vermiculita ▶ 26

4.3 Remoção de cobre ▶ 28

4.4 Adsorção e dessorção de óleo ▶ 29

5. CONCLUSÕES ▶ 35

6. AGRADECIMENTOS ▶ 36

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ▶ 37

RESUMO

Concentrados de vermiculita foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e acessório de reflectância difusa (IVTF-RD), análises termodiferencial e termogravimétrica (ATD/ATG) e microscopia óptica (MO). O resultado dessa caracterização mostrou diferenças na composição química, análise quantitativa de fases e semelhanças na morfologia das amostras, que influenciaram na expansão dos concentrados. A expansão foi avaliada pelas variáveis, temperatura de expansão, tempo de exposição ao calor e massa de amostra, com um planejamento fatorial 2^3 , sendo a temperatura a variável mais importante.

As amostras de vermiculita foram expandidas a 900°C por 5 minutos e submetidas ao processo de hidrofobização com oleofilizante para serem utilizadas nos ensaios de adsorção e dessorção em óleo combustível com diferentes concentrações e tempos de contato. As massas de óleo adsorvidas e dessorvidas pela vermiculita foram calculadas por diferença entre as concentrações iniciais e finais, e a eficiência dos ensaios foi avaliada pelo quociente das concentrações.

Os resultados da adsorção e dessorção mostraram que a vermiculita absorveu quantidade elevada de óleo, com eficiência de 98% e liberação de 90% do óleo incorporado, além de manter a hidrofobicidade do material para ser usado em ensaios posteriores. Baseada na capacidade de troca catiônica da vermiculita,

ABSTRACT

Concentrates of vermiculite have been characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (DRX), Fourier transform infrared with diffuse reflectance technique (FTIR-DR), thermo-analytical methods (DTA/GTA) and optical microscopy (MO). The result of such characterization showed differences in the chemical composition, quantitative phase analysis and similarities in the morphology of the samples, which had influence in the expansion of the concentrates. The expansion was evaluated with a 2^3 factorial design method, using the expansion temperature; time of heat exposure, and sample mass as variables, being the temperature the most important variable.

The vermiculite samples were expanded by heating them at 900°C for 5min. The hydrophobization process was accomplished by linseed oil so as to be later used in the adsorption and desorption assays using fuel oil with different concentrations and contact time. The mass of oil adsorbed and desorbed by vermiculite was calculated by the difference between the initial and final concentrations and the efficiencies of those tests were evaluated by the concentrations ratio.

The results of the adsorption and desorption show that the vermiculite absorbed high amounts of oil, with 98% efficiency and releasing 90% of the incorporated oil, apart from keeping the hydrophobic properties of the material to be used in further tests. Based on the cationic exchange capacity of vermiculi-

a remoção de cobre em solução de CuCl_2 (cloreto cúprico), em diferentes concentrações, foi eficiente nas amostras natural e expandida, ficando a quantidade máxima adsorvida, em meq $\text{Cu}^{+2}/100\text{g}$, em torno de 51,37 e 128, respectivamente.

Palavras-chave: vermiculita, caracterização tecnológica, adsorção e dessorção, óleo e metal pesado.

te, the copper removal from CuCl_2 solutions, at different concentrations, was efficient in the original and expanded samples, leaving a maximum quantity of absorbed material in meq $\text{Cu}^{+2}/100\text{g}$ of around 51,37 and 128 respectively.

Key words: vermiculite, technological characterization, adsorption and de-sorption, oil and heavy metal.

1. INTRODUÇÃO

A vermiculita, $(\text{Mg, Fe})_3 [(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é um aluminossilicato hidratado de ferro e de magnésio, pertencente à família dos filossilicatos, que possui estrutura cristalina micáceo-lamelar com cátions trocáveis em posições interlamelares. Os elementos de sua composição química estão associados a uma alteração da biotita, por ação hidrotermal associada a micas, como também são encontrados no contato entre rochas básicas, ácidas ou ultrabásicas intrusivas. Nestas condições está associada ao coríndon, a apatita, a serpentina, a clorita e ao talco. A vermiculita se diferencia da biotita pelos menores índices de refração e da clorita pela maior birrefringência (Van Der Marel e Beutelspacher, 1976).

Quando aquecida na faixa de 800 a 1000°C, expande-se abruptamente na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes, devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas. Esse fenômeno é chamado de esfoliação e faz com que a vermiculita expandida tenha baixa densidade (entre 0,15 e 0,25 g/cm³), área de superfície específica entre 6,0 e 8,0 m²/g (granulação superfina) e capacidade de troca catiônica elevadas (100 a 130 meq/100g), tendo o potássio e o magnésio como principais cátions trocadores. Além das propriedades descritas acima, a vermiculita expandida é isolante térmica e acústica e porosa.

A vermiculita é comercializada na forma expandida em diversas granulações e utilizada em diversos setores industriais: na agricultura e horticultura (retenção e carreamento de água e condicionamento de solos); na construção civil (fabricação de blocos e placas de isolamento térmico e acústico e revestimento de paredes); e na fabricação de embalagens de produtos industrializados. No meio ambiente, vem sendo pesquisada na remediação de solos contaminados de derivados de petróleo, na adsorção de metais pesados e remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais

dissolvidos (França e Luz, 2002; Oliveira e Ugarte, 2004; Santos *et al.*, 2002; Martins, 1998). A vermiculita expandida, quando recoberta por compostos de magnésio, pode tratar com eficiência efluentes gasosos de usinas geradoras de eletricidade. Assim são removidas quantidades significativas de enxofre e nitrogênio de tais efluentes.

No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba (Santa Luzia), Goiás (Sancrelândia, Ouvidor e Montes Belos), Piauí (Queimada Nova) e Bahia (Brumado). Os minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer melhor aproveitamento econômico do bem mineral. Cerca de 42% das reservas mundiais conhecidas de vermiculita estão no depósito carbonatito de Palabora, na África do Sul, com 100 milhões de toneladas, seguido dos Estados Unidos, que está em segundo lugar com 33% das reservas, ou seja, 80 milhões de toneladas, provenientes de depósitos metamórficos máfico/ultramáfico. O Brasil está em terceiro lugar com cerca de 25 milhões de toneladas, sendo 40% oriundos de depósito carbonatito de Catalão I, em Goiás. Estima-se que a Rússia e China também tenham recursos expressivos, entretanto, esses dados não estão disponíveis (Reis, 2002).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar as características da vermiculita, na forma expandida e hidrofobizada, como adsorvente e dessorvente de óleo derivado do petróleo e, nas formas natural e expandida, na remoção de metais pesados (cobre) em solução de CuCl_2 .

Primeiramente foi realizada a caracterização tecnológica dos concentrados de vermiculita pelo uso da difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e acessório de reflectância difusa, análises termodiferencial e termogravimétrica e microscopia óptica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Mineral

As vermiculitas, com granulação na faixa de 0,5 a 1,0mm, utilizadas nesse estudo, foram cedidas pela União Brasileira de Mineração (UBM) e Brasil Minérios (BM). As amostras em sacos de 5kg foram quarteadas e separadas em quantidades de 0,5 e 1,0kg para realização dos estudos.

3.2 Caracterização tecnológica

3.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A composição química das amostras foi obtida por fluorescência de raios X em um equipamento modelo TPW – 2400 da marca Philips, que identificou os principais compostos químicos: Fe_2O_3 , P_2O_5 , CaO, MgO, SiO_2 e Al_2O_3 .

3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Utilizou-se um difratômetro de raios X Bruker – AXS, com radiação $CuK\alpha$ e operando com 40KV e 35mA. O ângulo de detecção variou entre 5 e 70° com passo de 0,02°, com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo. A interpretação dos difratogramas, para identificação das fases mineralógicas, foi realizada por comparação com os padrões contidos no banco de dados PDF-02 (ICDD, 1996) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

3.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)

Para identificar as vibrações atômicas e moleculares dos grupos funcionais, as substituições ou alterações nas amostras de vermiculita, foi utilizada a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, com acessório de reflectância difusa. O método de reflectância difusa (RD) foi utilizado objetivando maximizar a sensibilidade da análise da superfície e permitir a determinação relativa de alguns grupos funcionais, como Si-O, Si-O-Si, O-H, Si-O-Al e Si-O-Fe, característicos da vermiculita.

O equipamento utilizado nessa análise foi um espectrofotômetro de marca BOMEM, modelo MB102, com detetor DTGS (alanina dopada com sulfato de triglicina deuterada) e janelas de iodeto de césio (CsI). Para a obtenção dos espectros, 20mg do material foram misturados com 220mg de KBr.

Foram realizadas 100 varreduras para cada amostra a uma velocidade de 20 varreduras/min e resolução de 4cm⁻¹. O espectro foi analisado na região de 4000 a 400cm⁻¹.

3.2.4 ANÁLISES TERMODIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA (ATD/ATG)

As análises termogravimétrica e termodiferencial (ATG/ATD) foram realizadas em um equipamento TA Instruments - SDT 2960, nas seguintes condições de operação: taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C usando porta-amostras de platina, massa de amostra igual a 12mg, alumina calcinada como referência e atmosfera de nitrogênio com vazão de 100mL/min. O preparo da amostra consistiu na moagem em grau e secagem a 60°C, por duas horas, em estufa a vácuo. A análise termogravimétrica investiga a variação de peso da amostra em função da temperatura, podendo estar associada à eliminação de substâncias voláteis e também aos fenômenos de desidroxilação, descarboxilação, decomposição e oxidação das amostras. A análise térmica diferencial registra a diferença de temperatura entre a amostra e um material termicamente inerte, quando ambos são aquecidos a uma taxa constante. Os picos presentes em um termograma de ATD podem estar associados aos fenômenos descritos anteriormente, ou ainda à mudança de estrutura cristalina, na qual não haja variação no peso da amostra.

3.2.5 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A morfologia dos concentrados de vermiculita na forma natural e expandida foi observada em um microscópio eletrônico de varredura marca Carl Zeiss, modelo DSM 940A, operando 20kV, em Lupa Esteroscópica, marca Olympus e modelo SZ-CTV.

3.3 Expansão da vermiculita

O fator de expansão das vermiculitas foi determinado por meio de um planejamento fatorial 2³, que avaliou a temperatura de expansão, o tempo de exposição e a massa de amostra no fator de expansão (FE), totalizando assim 8 condições. O modelo do planejamento proposto é dado pela equação (1) (Aguiar e Massart, 1998).

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (1)$$

onde: Y (resposta desejada), b_0 (valor médio de resposta), b_1 , b_2 e b_3 (representam coeficientes dos efeitos das variáveis x_1 , x_2 e x_3), b_{12} , b_{13} e b_{23} (os efeitos das interações ente x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3) e b_{123} (representa o efeito da interação entre as três variáveis).

Os efeitos são calculados pela equação:

$$\text{Efeito} = \frac{\sum \text{respostas para o nível (+)} - \sum \text{respostas para o nível (-)}}{r^{k-1}}$$

onde: r (representa o número de níveis) e k (o número de variáveis).

Para o cálculo do efeito b_0 , utiliza-se r^k no denominador da equação. A matriz para o cálculo dos efeitos é ilustrada na **Tabela 3.1**

Tabela 3.1: Matriz para o cálculo dos efeitos

Exp	i	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
01	+	-	-	-	+	+	+	-	y_1
02	+	+	-	-	-	-	+	+	y_2
03	+	-	+	-	-	+	-	+	y_3
04	+	+	+	-	+	-	-	-	y_4
05	+	-	-	+	+	-	-	+	y_5
06	+	+	-	+	-	+	-	-	y_6
07	+	-	+	+	-	-	+	-	y_7
08	+	+	+	+	+	+	+	+	y_8
Ef	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}	

A matriz de experimentos com dois níveis (+) e (-) e três variáveis (x_1 , x_2 e x_3) dada por oito experimentos é mostrada na **Tabela 3.2**, onde: x_1 , x_2 e x_3 são, respectivamente, temperatura de expansão, tempo de exposição e massa da amostra. As combinações de (+) e (-) identificam um experimento.

Tabela 3.2: Matriz de experimentos do planejamento fatorial 2^3

Exp	x_1	x_2	x_3	t (°C)	t (min)	m (%)	y
01	-	-	-	700	5	40	y_1
02	+	-	-	900	5	40	y_2
03	-	+	-	700	10	40	y_3
04	+	+	-	900	10	40	y_4
05	-	-	+	700	5	60	y_5
06	+	-	+	900	5	60	y_6
07	-	+	+	700	10	60	y_7
08	+	+	+	900	10	60	y_8

O fator de expansão (FE) que corresponde à relação entre o volume de vermiculita expandida e natural é dado pela expressão: $FE = V_1 / V_2$, onde V_1 e V_2 correspondem, respectivamente, aos volumes de vermiculita expandida e natural, medidos em uma proveta graduada. Os experimentos de expansão foram realizados em forno mufla.

3.4 Hidrofobização da vermiculita expandida

Consistiu na adsorção de oleofilizante na superfície do material para dar ao mesmo comportamento hidrofóbico, nas condições, relação 1:10 e aquecimento a 110°C por 24h. Após a hidrofobização, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas a vácuo para impedir o efeito da umidade na superfície do material. O desempenho do processo de

hidrofobização foi analisado por medidas de ângulos de contato dinâmico com o uso da técnica ascensão capilar.

3.5 Ensaios de adsorção e de cinética

Foram realizados ensaios de adsorção em triplicata com diferentes concentrações de óleo combustível SAE 40 (20 a 70g) e massa de 10g de vermiculita expandida e hidrofobizada no tempo de 20 minutos, com o objetivo de se obter a quantidade máxima adsorvida de óleo por grama do mineral. Para os ensaios de cinética em triplicata, foram usados 35g de vermiculita e 70g de óleo para um intervalo de tempo de 10 a 50 minutos. Os ensaios de adsorção e de cinética foram realizados em uma cuba plástica com capacidade para 20 litros de água como, mostra a **Figura 3.1**. O objetivo destes ensaios foi verificar a quantidade de massa de óleo adsorvida com o tempo, a eficiência da adsorção e a concentração residual de óleo não adsorvida, ou seja, remanescente.

Para a etapa de dessorção, as amostras de vermiculitas impregnadas com óleo foram retiradas do leito e colocadas em tubos plásticos de 50mL. Dois métodos foram empregados para retirar a quantidade de óleo que foi adsorvida. O primeiro consistiu no aquecimento dos tubos em banho-maria na temperatura de 60°C para diminuir a viscosidade do óleo, seguida de filtração a vácuo. O segundo foi a extração por solvente com hexano. Assim como na adsorção, foram também calculadas as quantidades de massas dessorvidas, a eficiência de dessorção e a concentração residual de óleo não dessorvida.

As condições usadas no processo de dessorção não modificaram as propriedades de hidrofobização do mineral, nem as suas propriedades estruturais, de modo que pudessem ser reutilizadas em ensaios posteriores. Para efeito de comprovação e comparação, foram realizados outros ensaios de adsorção e dessorção.



Figura 3.1: Vista de topo dos ensaios de adsorção de óleo pela vermiculita.

3.6 Ensaios de remoção de cobre em solução CuCl_2

A capacidade da vermiculita em adsorver cobre de efluentes sintéticos, mais precisamente de solução de CuCl_2 em diferentes concentrações (mg/L), foi testada nas formas natural e expandida, como mostrado no fluxograma da Figura 3.2.

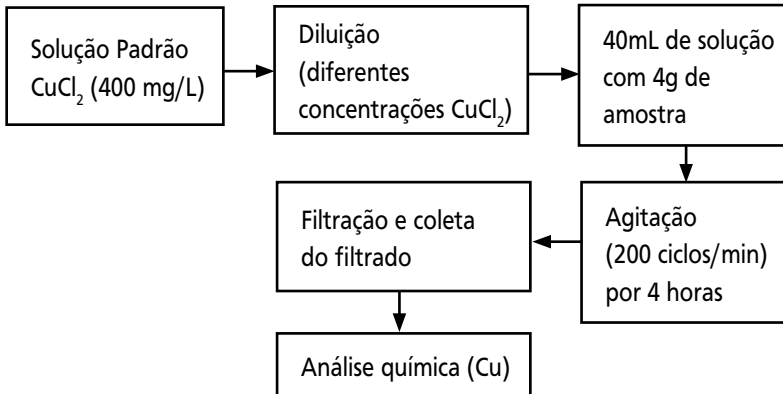


Figura 3.2: Fluxograma do experimento de adsorção de cobre, em solução de CuCl_2 , pela vermiculita.

As demais soluções de CuCl_2 utilizadas variaram de concentrações de 5 a 400mg/L. A quantidade de metal adsorvido pela amostra foi determinada por espectrometria de absorção atômica, medida antes e após o contato da amostra com a solução de CuCl_2 , e o cálculo da quantidade adsorvida (QA) em (mg/L) foi feito segundo a equação (2).

$$QA = (C_i - C_f) \cdot V/m \quad (2)$$

onde:

C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais das soluções de CuCl_2 (mg/L); V (volume da solução em L) e m (massa da amostra em g). Gráficos de QA em função da concentração final da solução de CuCl_2 foram plotados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização tecnológica

A composição química das vermiculitas, nas formas natural e expandida, é mostrada na **Tabela 4.1**. Verifica-se que não ocorreu variação significativa nos valores dos compostos identificados nas amostras na forma natural e expandida. Basicamente as vermiculitas são compostas pelos óxidos: SiO_2 , MgO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , e a maior perda ao fogo foi observada na vermiculita da UBM na forma natural. Com base no resultado da Tabela 4.1, foram estimadas as relações Mg/Fe e Si/Al e as fórmulas químicas das amostras como mostra a **Tabela 4.2**.

Tabela 4.1: Composição química das vermiculitas por FRX (% em peso)

Compostos	UBM *	UBM **	BM *	BM **
MgO	22,2	25,1	20,3	22,3
Al_2O_3	11,3	12,5	13,4	14,8
SiO_2	41,5	48,5	41,7	42,7
K_2O	0,15	0,21	4,10	4,10
CaO	0,56	0,91	1,40	1,20
TiO_2	0,86	0,86	1,20	1,20
Cr_2O_3	0,45	0,48	0,31	0,33
MnO_2	0,11	0,13	0,12	0,13
Fe_2O_3	8,60	8,50	9,50	9,00
NiO	0,29	0,25	0,21	0,15
H_2O	8,90	0,34	7,70	1,00
PF	12,5	3,00	7,90	3,80

* forma natural ** forma expandida

Tabela 4.2: Fórmula química e relações Mg/Fe e Si/Al das vermiculitas nas formas natural e expandida

Amostras	Forma	Fórmula química	
UBM	natural	$(\text{Mg})_{3,31} (\text{Fe})_{0,37} [(\text{Si})_{3,20} (\text{Al})_{0,58} \text{O}_{6,52}] (\text{OH})_2 7 \text{H}_2\text{O}$	
	expandida	$(\text{Mg})_{3,60} (\text{Fe})_{0,35} [(\text{Si})_{3,60} (\text{Al})_{0,61} \text{O}_{7,10}] (\text{OH})_2 1,58 \text{H}_2\text{O}$	
BM	natural	$(\text{K})_{0,33} (\text{Mg})_{2,82} (\text{Fe})_{0,38} [(\text{Si})_{3,00} (\text{Al})_{0,64} \text{O}_{7,04}] (\text{OH})_2 4 \text{H}_2\text{O}$	
	expandida	$(\text{K})_{0,34} (\text{Mg})_{3,18} (\text{Fe})_{0,37} [(\text{Si})_{3,17} (\text{Al})_{0,73} \text{O}_{6,63}] (\text{OH})_2 2 \text{H}_2\text{O}$	
Relações			
		Mg/Fe	Si/Al
UBM	natural	2,58	3,67
	expandida	2,96	3,88
BM	natural	2,14	3,20
	expandida	2,58	2,88

As **Figuras 4.1** e **4.2** mostram os difratogramas das vermiculitas nas formas natural e expandida. Identificou-se que as amostras são formadas pela mistura de fases mineralógicas interestratificadas de vermiculita com outros minerais (biotita, hidrobiotita, flogopita, talco e magnésio-hornblenda). Após a expansão a 900°C por 5 minutos (Figuras 4.1b e 4.2b), observou-se a decomposição principalmente das fases vermiculita e biotita e maior definição dos picos das fases talco e magnésio-hornblenda na amostra da UBM e flogopita na amostra da BM (Ugarte *et al.*, 2004). Segundo os autores Tsirambides e Michailidis (1999), esse resultado é consequência da transformação da mistura de vermiculita com hidrobiotita decorrente do processo de expansão, que provocou desequilíbrio na seqüência de empilhamento desses minerais modificando sua rede cristalina. Muñoz e Castelló (2003) também encontraram resultados semelhantes.

Cabe ressaltar que os difratogramas de raios X das vermiculitas apresentaram orientação preferencial de algumas fases presentes (filossilicatos). No entanto, a identificação de filossilicatos por DRX torna-se complexa por causa das distorções ocasionadas pela orientação preferencial, bem como pela grande variedade de membros deste grupo de minerais e suas complexas relações.

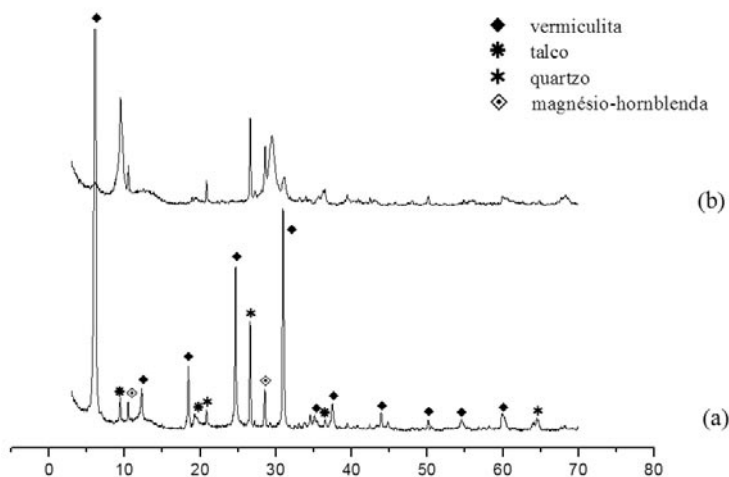


Figura 4.1: Difratogramas da amostra vermiculita UBM: (a) natural e (b) expandida a 900°C por 5 minutos

4.

R
E
S
U
L
T
A
D
O
S

E

D
I
S
C
U
S
S
Õ
E
S

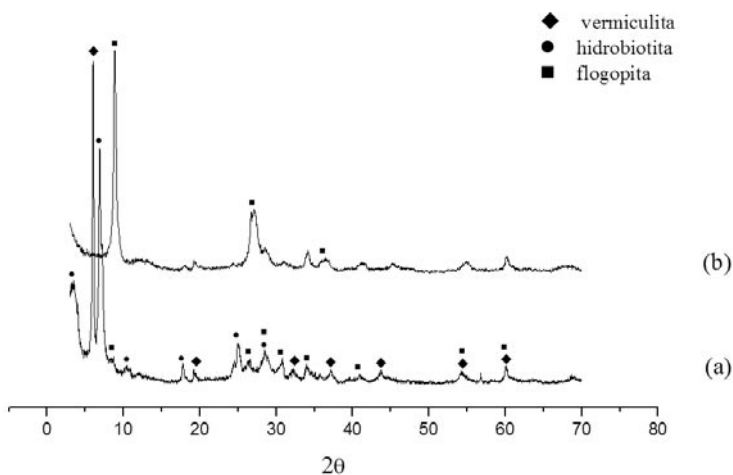


Figura 4.2: Difratogramas da amostra vermiculita BM: (a) natural e (b) expandida a 900°C por 5 minutos.

Os resultados da análise de IVTF-RD são apresentados nas **Figuras 4.3 e 4.4**. Nas amostras não expandidas (Figuras 4.3a e 4.4a) das fases mineralógicas identificadas por DRX, foram verificados: picos na faixa de $1636\text{-}1666\text{cm}^{-1}$ e $3447\text{-}3551\text{cm}^{-1}$ do estiramento $\nu\text{O-H}$ do grupo OH, indicando a presença da ligação O-H⁺ da água; picos de estiramento assimétrico Si-O e Si-O-Si na faixa de $1000\text{-}1085\text{cm}^{-1}$; vibrações de deformações de Si-O-Al em 616 e 617cm^{-1} e vibrações de Si-O-Fe na faixa de $667\text{-}677\text{cm}^{-1}$ e $438\text{-}448\text{cm}^{-1}$. Com o aquecimento a 900°C (Figuras 4.3b e 4.4b), observa-se uma redução nas bandas de água dos espectros (Van Der Marel e Beutelspacher, 1976; Santos *et al.*, 2002).

As mudanças observadas nos espectros de infravermelho (IV) das vermiculitas após a expansão podem ser atribuídas, em parte, às transformações identificadas na análise por DRX na temperatura estudada. Dessa forma, fica clara a importância da espectroscopia de IV como complemento às informações obtidas por DRX.

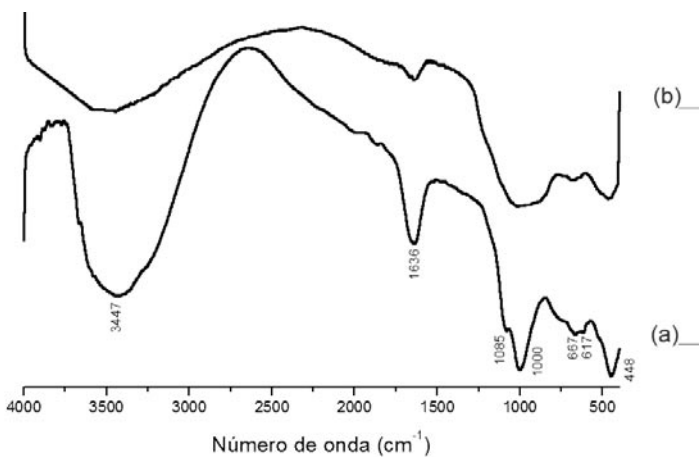


Figura 4.3: Espectros de IV da amostra vermiculita UBM: (a) natural e (b) expandida a 900°C por 5 minutos.

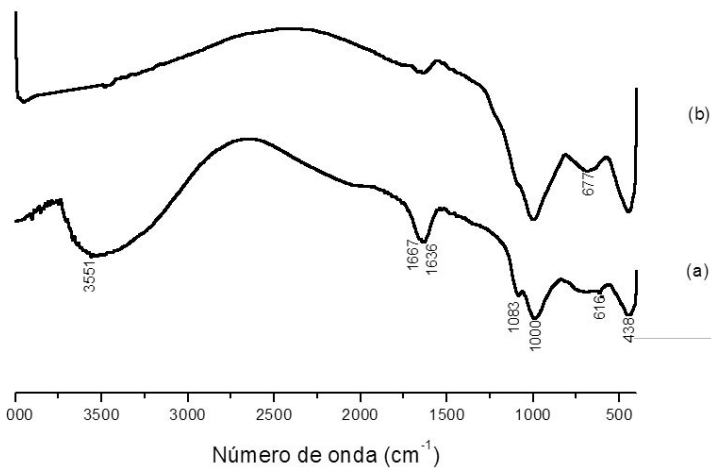


Figura 4.4: Espectros de IV da amostra vermiculita BM: (a) natural e (b) expandida a 900°C por 5 minutos.

4.

R
E
S
U
L
T
A
D
O
S

E

D
I
S
C
U
S
S
Õ
E
S

A morfologia identificada nas amostras é lamelar, como mostram as **Figuras 4.5 e 4.6**, obtidas em lupa estereoscópica. Observa-se nas imagens 4.5a e 4.6a (amostra natural), entre as camadas da vermiculita, uma estrutura lamelar com os cátions hidratados e moléculas de água ligadas ou não à sua estrutura. As moléculas de água que se encontram ligadas tendem a um equilíbrio com o ambiente, podendo ser incorporadas ao mineral sem destruir ou alterar sua estrutura. Com o aquecimento a 900°C, as moléculas de água foram removidas irreversivelmente em forma de vapor, cuja pressão provocou o afastamento das lamelas, como pode ser visto nas imagens 4.5b e 4.6b, que mostram o fenômeno de expansão ou esfoliação na estrutura do mineral (Martins *et al.*, 1998).



(a)



(b)

Figura 4.5: Imagens da amostra vermiculita UBM: (a) natural e (b) expandida a 900°C por 5 minutos.



(a)



(b)

Figura 4.6: Imagens da amostra vermiculita BM: (a) natural e (b) expandida a 900°C por 5 minutos.

As **Figuras 4.7 e 4.8** mostram as curvas de análises termodiferencial e termogravimétrica, respectivamente, para a vermiculita UBM e BM. As curvas termodiferenciais (linha tracejada), indicam comportamento endotérmico (absorção de calor) em todas as análises com diferença de temperatura sempre negativa. Os picos marcados em 100,94 e 206,01°C (amostra UBM) e 71,88 e 94,23°C (amostra BM) correspondem, respectivamente, à retirada da umidade e à desidratação das vermiculitas (retirada de cátions interplanares do mineral). Outros picos endotérmicos são observados em 823,37°C (amostra UBM) e 845,41°C (amostra BM), correspondentes à desidroxilação da vermiculita. As curvas termogravimétricas (linha cheia), por outro lado, indicam perda de massa do mineral em 8,13 e 8,33%, na faixa de 20-120°C, referentes à umidade das amostras. Nas faixas de temperaturas 120-230°C e 230-1000°C ocorrem pequenas perdas referentes à eliminação de água estrutural e ao fenômeno de desidroxilação das vermiculitas.

4.
R
E
S
U
L
T
A
D
O
S

E
D
I
S
C
U
S
S
Õ
E
S

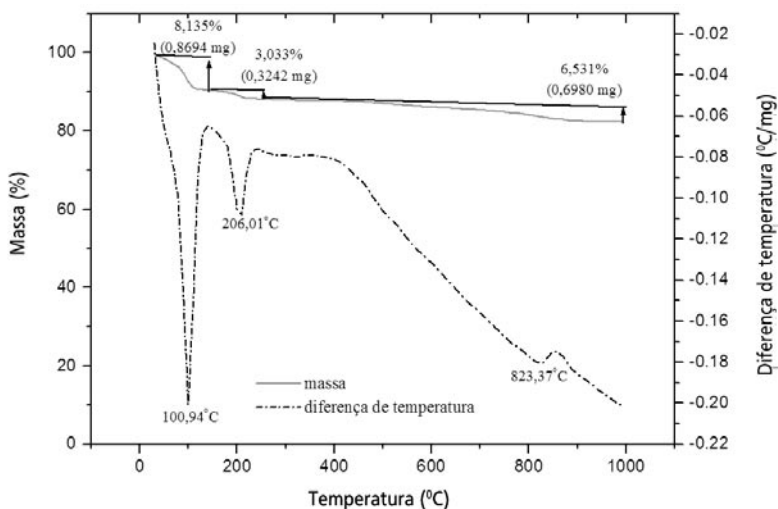


Figura 4.7: Análise térmica (termodiferencial, em linha tracejada, e termogravimétrica, em linha cheia) da amostra UBM, com indicação dos picos endotérmicos e perdas de massa.

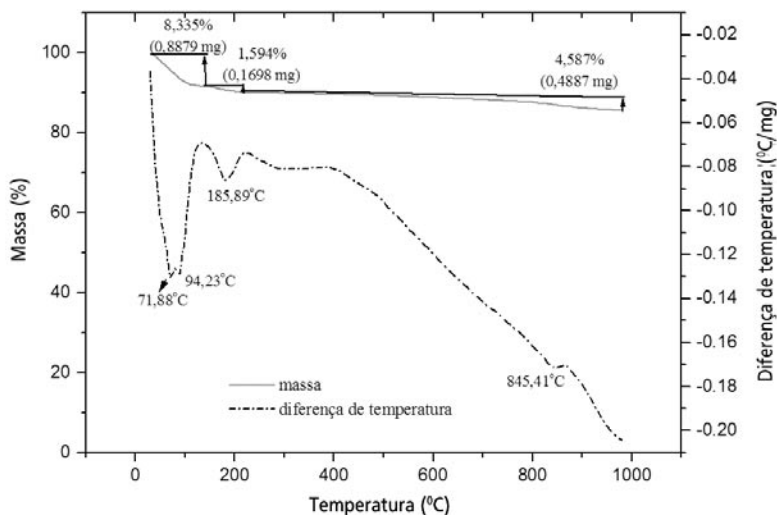


Figura 4.8: Análise térmica (termodiferencial, em linha tracejada, e termogravimétrica, em linha cheia) da amostra BM, com indicação dos picos endotérmicos e perdas de massa.

4.2 Expansão da vermiculita

O resultado do planejamento fatorial 2^3 , em que se estudou o fator de expansão (FE) das amostras de vermiculita da UBM e BM, está representado na **Figura 4.9 a e b**, respectivamente.

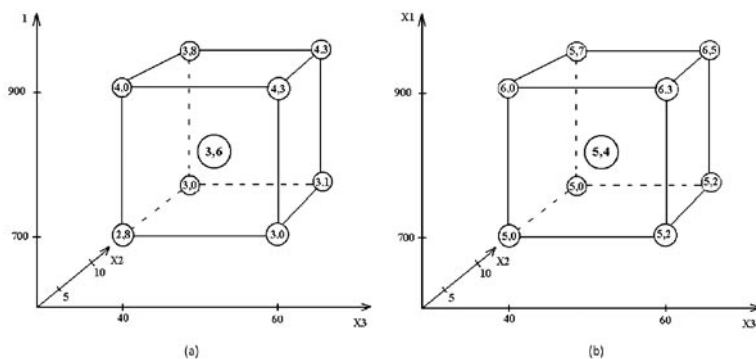


Figura 4.9: Representação gráfica dos experimentos para o fator de ex-

pansão (FE) da vermiculita UBM (a) e BM (b), executados de acordo com o planejamento fatorial, onde: x_1 , x_2 e x_3 são respectivamente: temperatura de expansão, tempo de exposição e massa de amostra.

Analisando a Figura 4.9, observa-se que os maiores valores de FE estão nos experimentos realizados nas condições no nível (+), ou seja, temperatura de 900°C, tempo de exposição ao aquecimento de 10 minutos e porcentagem de amostra 60% em peso. Os valores encontrados foram: 4,0; 3,8; 4,3 e 4,3, para UBM e 6,0; 5,7; 6,3 e 6,5, para BM. Pela análise dos efeitos verificou-se que o FE é mais dependente da variável x_1 (temperatura de expansão) por apresentar um maior efeito ($b_1 = 1,11$ vermiculita UBM e $b_1 = 1,02$ vermiculita BM). Os valores de FE obtidos a 700°C e 900°C para as amostras foram respectivamente: 5,95; 8,20 e 10,20; 12,25. Pode-se atribuir essa diferença à composição de misturas de fases mineralógicas entre as amostras, que influenciaram no processo de expansão, como mostrado anteriormente na caracterização tecnológica; e às características físico-químicas, principalmente a relação entre a quantidade de moléculas de água livres ligadas à estrutura cristalina do mineral (Ugarte *et al.*, 2004). Para corroborar a linearidade do modelo (b_0), foi calculado experimentalmente FE no ponto médio para cada amostra. Os valores encontrados foram 3,6 e 5,4 e estão representados no centro de cada cubo, como mostrado na Figura 4.9 (a e b). Comparando esses valores com os teóricos (3,5 e 5,6), observa-se que não há variação significativa entre os modelos teóricos e experimentais, indicando que o modelo linear proposto descreve adequadamente o comportamento do FE no intervalo de variáveis estudado. As expressões analíticas que correlacionam quantitativamente as variáveis (temperatura, tempo e massa) com a resposta (fator de expansão) e os coeficientes dos efeitos com os resultados mostrados na Figura 4.9, são descritas a seguir.

4.
R
E
S
U
L
T
A
D
O
S

E
D
I
S
C
U
S
S
Õ
E
S

Vermiculita UBM:

$$FE = 3,5 + 1,1x_1 + 0,03x_2 + 0,27x_3 - 0,13x_1x_2 + 0,11x_1x_3 + 0,03x_2x_3 + 0,06x_1x_2x_3$$

Vermiculita BM:

$$FE = 5,6 + 1,0x_1 - 0,02x_2 + 0,37x_3 - 0,03x_1x_2 + 0,17x_1x_3 + 0,12x_2x_3 + 0,13x_1x_2x_3$$

Com base nos resultados e discussões da caracterização tecnológica, foram realizados ensaios de remoção de cobre e adsorção e dessorção de óleo com a vermiculita da Brasil Minérios (BM).

4.3 Remoção de cobre

A **Figura 4.10** mostra os resultados da adsorção de cobre, em solução de CuCl_2 com diferentes concentrações, pela vermiculita da BM nas formas natural e expandida. Observa-se que não houve variação entre as quantidades adsorvidas de Cu^{+2} pelo mineral natural e expandido. A quantidade máxima de Cu^{+2} adsorvida ficou em torno de 81,55mg/g (128 meq de $\text{Cu}^{+2}/100\text{g}$), na amostra expandida, e 32,62mg/g (31,37 meq de $\text{Cu}^{+2}/100\text{g}$), na amostra natural. Estudos têm mostrado que esse comportamento é esperado, visto que a vermiculita possui área de superfície específica, cujos valores calculados para o mineral foram $1,24 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ (forma natural) e $6,74 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$ (forma expandida), e capacidade de troca iônica (CTC) elevadas, propriedades que favorecem a adsorção do mineral quando imerso em solução de CuCl_2 . Santos *et al.*, 2002, encontrou resultados similares, quando estudou a caracterização e aplicação de bentonita e vermiculita como adsorventes de Cu (II), removendo-o de soluções ou de efluentes industriais. Ainda de acordo com esses autores, a remoção de cobre é considerada um processo de troca iônica dependente da faixa de pH do meio e, quando o material é um bom adsorvente, a adsor-

ção de cobre ocorre em poucas horas. Alguns trabalhos mostraram que, em pH 4,0, somente 24% do total de cobre (II) é adsorvido e, em pH 5,0, cerca de 75% de cobre é adsorvido na vermiculita (Embrapa, 1979; Bandyopadhyay, 1992).

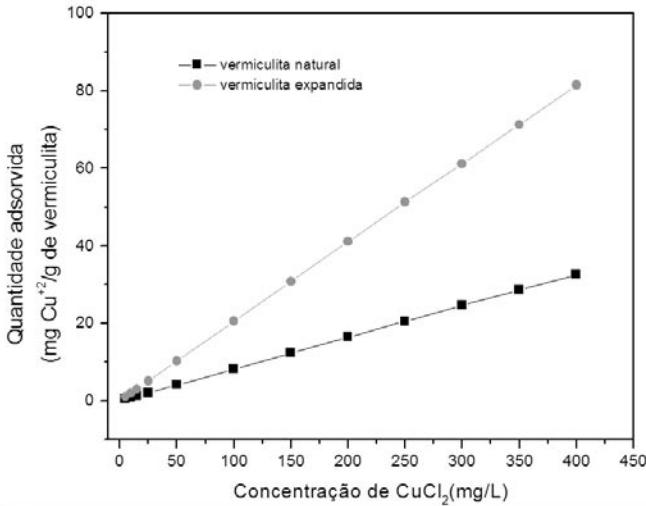


Figura 4.10: Quantidade adsorvida de cobre em solução CuCl₂ com diferentes concentrações, em amostras de vermiculita da BM nas formas natural e expandida.

4.4 Adsorção e dessorção de óleo

A adsorção de óleo na vermiculita em diversas concentrações, mostrou que a relação 1:2 (10g de vermiculita e 20g de óleo) apresentou maior eficiência, 99%, indicando que toda massa de óleo foi adsorvida no tempo de 20 minutos e os resultados foram reprodutíveis em triplicata, como mostra a **Figura 4.11**. A adsorção de óleo na vermiculita é atribuída à sua área de superfície específica elevada, após ter sido expandida ($6,74 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$), e pela sua molhabilidade com óleo, após a modificação da superfície da vermiculita com oleofilizante, que contém parte orgânica da molécula hidrofóbica, verificada pelas medidas de ângulos de contato dinâmico $86,48^\circ \pm 0,90$, com

4.
R
E
S
U
L
T
A
D
O
S

E

D
I
S
C
U
S
S
O
E
S

afinidade por compostos hidrofóbicos ou misturas, como o óleo (Silva Jr. *et al.*, 2003). Os dois métodos de extração de óleo, aquecimento e filtração a vácuo e extração por solvente, mostraram eficiências de 50 e 80% com concentrações residuais de óleo de 10 e 4g conforme indicam as **Figuras 4.12 e 4.13**. Comparando os métodos, verifica-se que a extração por solvente aumentou a eficiência em 30%, liberando maior quantidade de óleo incorporada pelo mineral para ser reutilizado em ensaios posteriores, uma vez que o comportamento hidrofóbico da superfície do mesmo não foi modificado pelo solvente utilizado na extração.

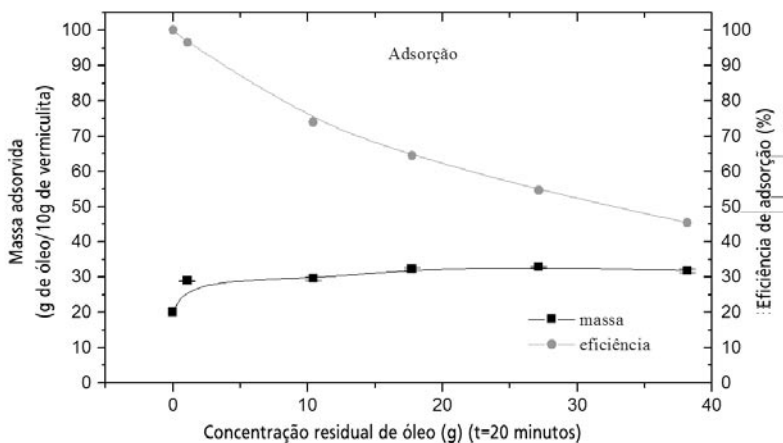


Figura 4.11: Massa adsorvida de óleo na vermiculita BM em função da concentração residual no tempo de 20 minutos.

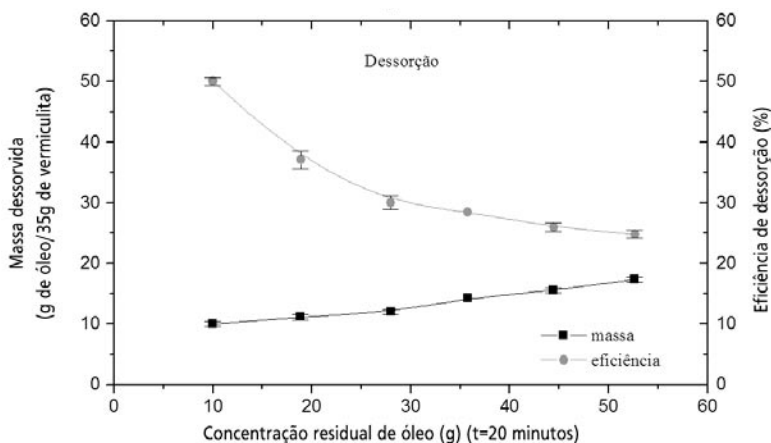


Figura 4.12: Massa desorvida de óleo da vermiculita BM em função da concentração residual, no tempo de 20 minutos, com o método de extração, aquecimento e filtração a vácuo.

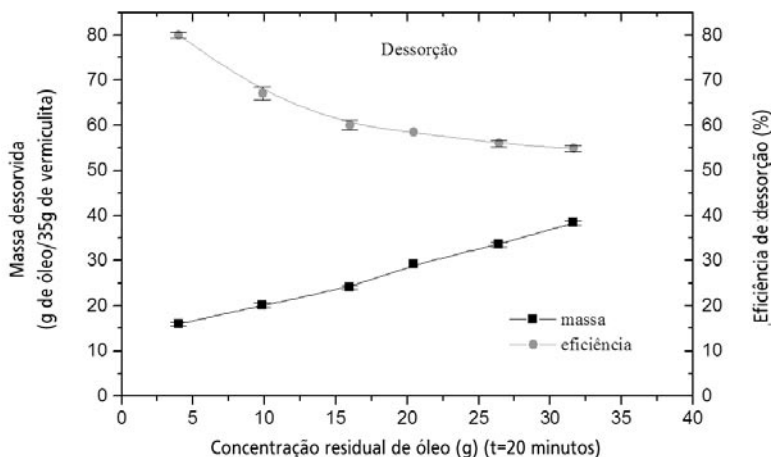


Figura 4.13: Massa desorvida de óleo da vermiculita BM em função da concentração residual, no tempo de 20 minutos, com o método de extração por solvente.

No estudo da cinética de adsorção e dessorção com 35g de vermiculita e 70g de óleo, **Figura 4.14**, foi observado que a massa adsorvida não variou com o tempo de contato, e a massa de óleo foi absorvida pelo mineral em 10 minutos. Na dessorção a massa média de óleo extraída ficou em torno de 64g correspondendo à eficiência de 90%. A **Figura 4.15** mostra a concentração residual remanescente dos ensaios.

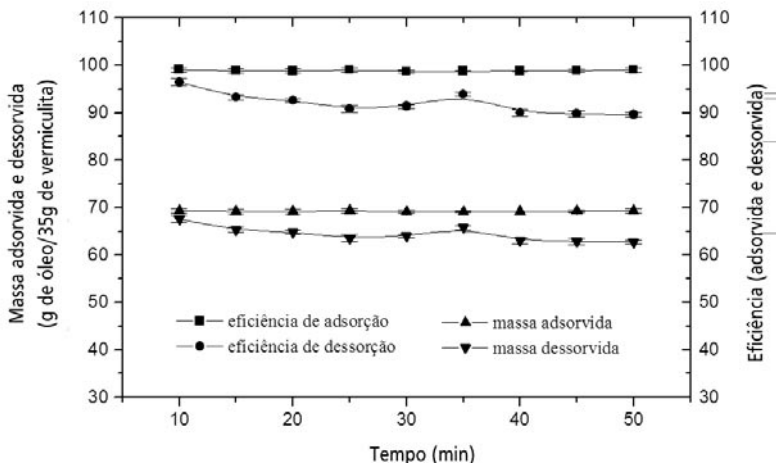


Figura 4.14: Massas adsorvidas e dessorvidas de óleo na vermiculita da BM e eficiência em função do tempo.

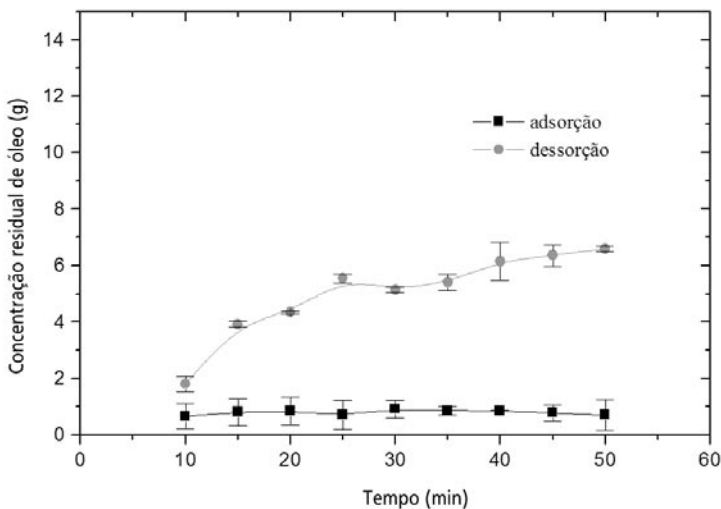


Figura 4.15: Concentrações residuais de óleo após os ensaios de adsorção e dessorção com a vermiculita da BM.

Outros ensaios foram realizados com o objetivo de verificar se a vermiculita ainda adsorvia óleo após os ensaios de primeira adsorção e dessorção e para averiguar se sua superfície ainda apresentava hidrofobicidade. Os resultados desses ensaios são mostrados nas **Figuras 4.16 e 4.17**, em que se observa, em relação à primeira adsorção e dessorção, redução de 20% na eficiência de absorção e de 25% na capacidade de dessorção de óleo.

4.

R
E
S
U
L
T
A
D
O
S

E

D
I
S
C
U
S
S
Õ
E
S

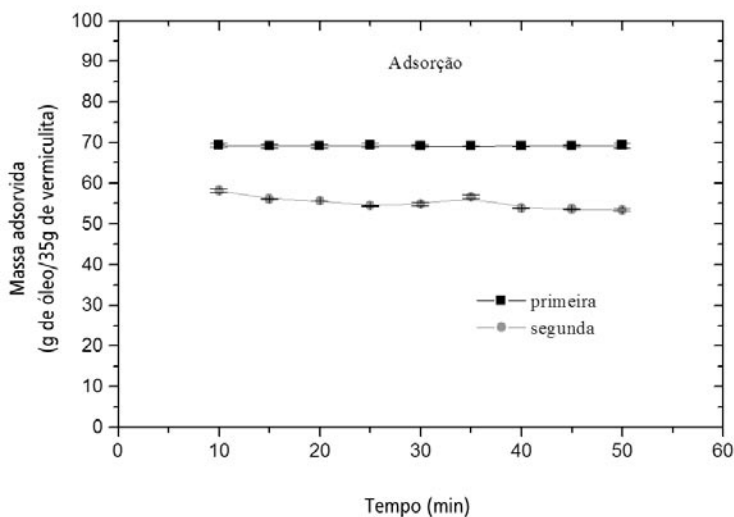


Figura 4.16: Comparação entre as massas adsorvidas de óleo na vermiculita da BM (primeira e segunda adsorção).

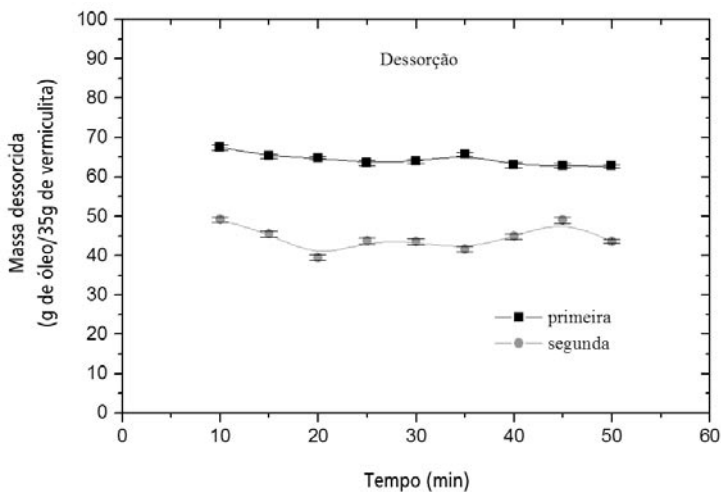


Figura 4.17: Comparação entre as massas desorvidas de óleo na vermiculita da BM (primeira e segunda desorção).

5. CONCLUSÕES

Os concentrados de vermiculita são formados por camadas mistas interestratificadas com outras fases mineralógicas (biotita, hidrobiotita e flogopita) que, dependendo do teor, interferem na expansão do mineral.

Com a utilização do planejamento fatorial 2^3 com três variáveis (temperatura de expansão, tempo de exposição e massa de amostra) para estudar o fator de expansão, verificou-se que a variável temperatura é a mais importante.

O modelo obtido para o fator de expansão tem bom poder de previsão, quando comparamos valores teóricos e experimentais no ponto médio. Verificou-se que a vermiculita da Brasil Minérios tem maior fator de expansão, com melhor resultado nas seguintes condições: temperatura de 900°C , tempo de 10 minutos e massa de amostra 60% em peso.

Baseada na capacidade de troca catiônica da vermiculita e na sua área de superfície específica, a remoção de cobre de solução de CuCl_2 , em diferentes concentrações, foi eficiente nas amostras natural e expandida, ficando a quantidade máxima adsorvida, na amostra expandida, em torno de $81,55 \text{ mg/g}$ ($128 \text{ meq Cu}^{+2}/100\text{g}$).

O estudo de adsorção em diversas concentrações de óleo mostrou que a relação 1:2 (10g de vermiculita e 20g de óleo) apresentou eficiência de 99%, no tempo de 20 minutos. No estudo de cinética, a massa adsorvida de óleo não varia com o tempo de contato, sendo a mesma adsorvida pelo mineral em 10 minutos. A dessorção mostrou liberação de 90% do óleo incorporado, além de manter a hidrofobicidade do mineral.

O método de extração por solvente aumentou a eficiência de dessorção em 30% em relação ao método aquecimento e filtração a vácuo.

6. AGRADECIMENTOS

Às Empresas União Brasileira de Mineração (UBM) e Brasil Minérios (BM) pela doação das amostras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar, P.F.; Massart, D.L. – Experimental Design. In: The Encyclopedic of Computacional Chemistry, Ed. John Wiley & Sons, cap. III, 1998.
- Bandyopadhyay, M.; DAS, N. C. – Removal of copper (II) using vermiculite, *Water Environment Research*, 64, No. 7, p. 852, 1992.
- Embrapa - Manual de Métodos de Análise de Solo, 1997.
- França, S.C.A.; Luz, A.B. – Utilização da Vermiculita como Adsorvente de Compostos Orgânicos Poluentes da Indústria do Petróleo. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios E Metalurgia Extrativa, Recife, Pernambuco. Anais do Congresso, Vol. 2, pp. 547-553, 2002.
- Martins, J.; Queiroz, L. A.; Terra, K.L.M.; Filho, S.A.V. Novos Aspectos na Produção e Utilização da Vermiculita Expandida e Hidrofobizada, *REM*, Vol. 51, No.1, pp. 52-56, 1998.
- Martins, J.; Machado, L.C.R.; Marcos, C.; Zacarias, C.M. Caracterização Tecnológica de Vermiculitas Brasileiras, VI Souther Hemisphere Meeting on Mineral Technology e XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro. Anais do Congresso, Vol.1, pp. 8-12, 2001.
- Muñoz, L.S.; Castelló, J.B.C. *Materias Primas y Aditivos Cerâmicos*, 1a Ed. Editora Faenza Iberica S.I., 2003.
- Santos, C.P.F.; Melo, D.M.A.; Melo, M.A.F.; Sobrinho, E.V. Caracterização e Usos de Argilas Bentonitas e Vermiculitas para Adsorção de Cobre(II) em Solução, *Cerâmica*, Vol. 48, No. 308, pp. 178-182, 2002.
- Silva Jr., U.G.; Mello, M.A.F.; Silva, A.F. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite, *Journal of Colloid and Interface Science*, No. 260, pp. 302-304, 2003.
- Oliveira, L. S. M. e Ugarte, J. F. O., Utilização da Vermiculita Como Adsorvente de Óleo da Indústria Petrolífera. XII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Julho de 2004.
- Reis, E., Vermiculita no Brasil – Situação Atual. Ministério de

Ciência e Tecnologia (MCT) / Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), 2002.

Tsirambides, A.; Michailidis, K. – An X – ray, EPMA, and oxygen isotope study of vermiculitized micas in the ultramafic rocks at Askos, Macedonia, Greece, *Applied Clay Science*, No.14, pp. 121-140, 1999.

Ugarte, J. F. O., monte, M. B. M., França, S. C. A., Graciano, F. P. R., Comparação Estatística do Fator de Expansão de Concentrados de Vermiculita. In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Vol. 1, pp. 201-208, Florianópolis, 2004.

Van Der Marel, H.W.; Beutelspacher, H. – Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.

