CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE VERMICULITAS BRASILEIRAS

Martins, J[1]; Machado, L.C. R[1].; Marcos, C[2].; Zacarias, C.M[1].

[1]Dpto de Eng. de Minas, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. Campus Morro do Cruzeiro, 35400-000 Ouro Preto, Minas Gerais. E-mail: jmartins@degeo.ufop.br

[2]Dpto. Geología, Fac. Geología, Univ. Oviedo. C/. Jesús Arias de Velasco s/n, 33005, Oviedo, Espanha. E-mail: **cmarcos@asturias.geol.uniovi.es**

RESUMO

O filossilicato vermiculita possui a capacidade de se esfoliar quando exposto a altas temperaturas. Com isso, adquire uma elevada superfície específica e uma pequena massa específica. Por causa dessas propriedades, esse material é normalmente utilizado em aplicações como, por exemplo, isolamento térmico e acústico e proteção contra choques mecânicos.

Estudando algumas amostras brasileiras, onde a vermiculita faz parte da composição mineralógica, elaborou-se uma série de experimentos, utilizando várias técnicas, para caracterizar tecnologicamente o material *in natura* e esfoliado. Desta maneira, foram identificadas as principais alterações de uma etapa para outra e os parâmetros técnicos que mais influenciavam a esfoliação.

INTRODUÇÃO

A vermiculita é um mineral lamelar que se enquadra na classe dos silicatos e na família dos filossilicatos 2:1. Sua origem é assumida como resultado da ação do intemperismo sobre os minerais biotita e flogopita (Walker, 1975; Grim, 1968; Basset, 1963). Normalmente a vermiculita ocorre na forma de cristais lamelares macroscópicos de vários centímetros de diâmetro e também com as dimensões submicroscópicas, comum aos argilominerais. Sua fórmula estrutural pode ser escrita aproximadamente como:

$$(Al,Si)(Mg,Fe,Al)_3O_{10}(OH)_2Mg_x(H_2O)_n$$

segundo De la Calle & Suquet (1988) e Foster (1963).

Sua grande peculiaridade é a capacidade de se esfoliar quando exposta, repentinamente, a altas temperaturas. Isto é conseqüência da grande quantidade de moléculas de água, que se encontram presentes no espaço intercamada do mineral, e que saem "eruptivamente" pela ação da elevada temperatura. Suas camadas se afastam paralelamente à base e a vermiculita adquire a semelhança de um acordeão, tendo seu volume aumentado de 10 a 25 vezes. Desta maneira, quando se encontra esfoliada, o mineral detém uma pequena massa específica associada a uma grande superfície específica.

Selecionando duas amostras brasileiras contendo vermiculita, foram executadas diversas análises, empregando variadas técnicas para a caracterização tecnológica desses minerais e de suas espécies piroexpandidas. Levantou-se dados de composição mineralógica (e química), de presença de interestratificações, da microtopografia das amostras *"in natura"*(ou de partida) e esfoliadas, etc. Também avaliou-se as transformações do filossilicato, com o aquecimento térmico, para novas fases minerais como, por exemplo, a enstatita. Conjuntamente os perfis de esfoliação foram caracterizados e procurou-se determinar qual a melhor amostra em termos de índice de esfoliação e resistência mecânica.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Duas amostras contendo vermiculitas, provindas de locais diferentes (Catalão – GO e Paulistana – PI), com gêneses e composições variadas foram empregadas neste trabalho. As amostras, com granulometria a 35 mesh (0,417 mm), foram designadas segundo a sua procedência: *Catalão* e *Paulistana* (Parente, 1997; Carvalho & Bressan, 1981; Hennies & Stellin, 1978). Estas são submetidas a uma separação magnética e a uma catação, com auxílio de uma lupa, para a retirada de grãos de impurezas.

A esfoliação das amostras de partida foi realizada com o auxílio de uma mufla elétrica Lavoisier de 6000W, com termopar de NiCrNi e controlador digital de temperatura Digimec CHP-1. De acordo com o experimento, estabilizava-se a mufla a temperatura de 1000°C ou 800°C, e rapidamente colocava-se um

recipiente de platina, contendo a amostra, dentro do aparelho. Transcorrido o tempo, determinado para a duração da piroexpansão (2 ou 10 minutos), retira-se o material de dentro da mufla.

A difração de raios-X das amostras de partida e esfoliadas foram realizadas em um difratômetro de raios-X de alta resolução SEIFERT-XRD-3000, trabalhando com amostra fixa, com o tubo mais o detector se movendo (geometria Bragg-Bretano), com um monocromador primário de cristal cilíndrico de Cu. O passo empregado foi de 0,05° (valor de 2θ) por minuto. Também utilizou-se um difratômetro de raios-X RIGAKU, modelo GEIGERFLEX D/MAX-B com goniômetro horizontal, tubo de Cu e passo de 1,2° por minuto. As amostras foram preparadas na forma orientada normal, aquecida a 550°C e com adsorção de etilenoglicol, segundo os padrões estabelecidos para análises de raios-X de argilas (Moore & Reinolds, 1989).

As termoanálises foram executadas no equipamento 2960 STD V2.2B da TA Instruments, utilizando um porta - amostra de platina, padrão de alumina, taxa de aquecimento de 10°C/min., atmosfera de ar (100 cm^3/min.) e temperatura máxima atingindo 1000°C.

As análises químicas quantitativas, obtidas pela microssonda eletrônica, foram levadas a cabo no equipamento Camebax-MBX SX-50 com a seguinte configuração: quatro espectrômetros dispersores de comprimento de onda (WDS) equipados com os cristais analisadores: TAP, LIF e PET, para a análises de elementos maiores e traços; e ODPB, PC1 y PC2 para elementos leves (Z<10). A faixa de operação estava entre 15 e 35 kV. As amostras, polidas, estavam inseridas em resina. O estudo da composição química e das cargas iônicas está fundamentado na fórmula estrutural, montada com auxílio do programa MINPET com base em 24 ânions ($O_{20}(OH)_4$). A distribuição dos cátions foi feita adotando-se os parâmetros de Foster (1963).

Os dados da massa específica aparente foram determinados a partir da adaptação da norma NBR 10405 (ABNT 1988), em função do pequeno volume do material empregado para os testes. Consistia no emprego de pequenos tubos graduados (50 ml) e uma centrífuga. Após centrifugar a amostra por 5 minutos a 1500 rpm, anotava-se o volume ocupado e calculava-se a massa específica aparente (massa da amostra dividida pelo volume ocupado na proveta).

O fator de esfoliação foi obtido a partir da relação entre os dados da massa específica aparente das amostras esfoliadas e da massa específica real do material de partida segundo a fórmula (Santos & Navajas, 1981):

$$FE = \frac{m_{esf}}{MEA} \cdot \frac{MER}{m}$$

Onde:

m_{esf} = massa da amostra esfoliada,

m = massa da amostra de partida,

MEA = massa específica aparente da amostra esfoliada,

MER = massa específica real da amostra de partida.

O equipamento empregado para a obtenção dos dados de superfície específica externa das amostras, foi o Quantachrome Multipoint, que faz uso da equação BET de adsorção. Utilizou-se, como gás para sorção física a baixa temperatura (77 K°), o nitrogênio. As amostras foram secas por 24 horas em estufa a 80°C e a limpeza das mesmas foi realizada a 150°C, no porta - amostra do aparelho, por uma hora, em vácuo.

RESULTADOS

A figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de partida, enquanto que a figura 2 os difratogramas das amostras esfoliadas.

A figura 3 contém os resultados da termoanálise e a figura 4 da termogravimetria das amostras de partida. A figura 5 ilustra as curvas de termogravimetria da amostra *Catalão* esfoliada.

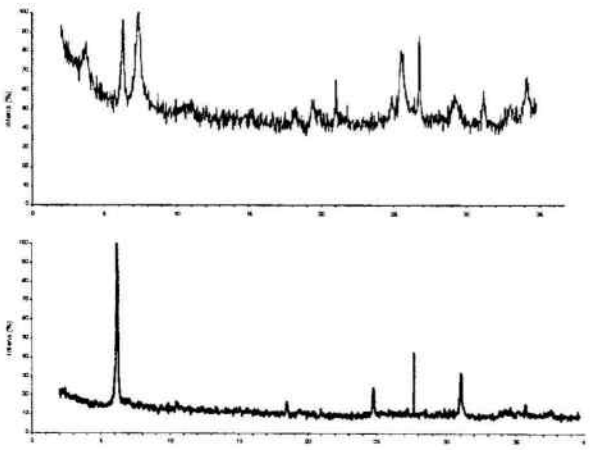

Figura 1– Difratograma de raios-X das amostras de partida. a – *Catalão*, b - *Paulistana* . Eixo X igual a 2θ

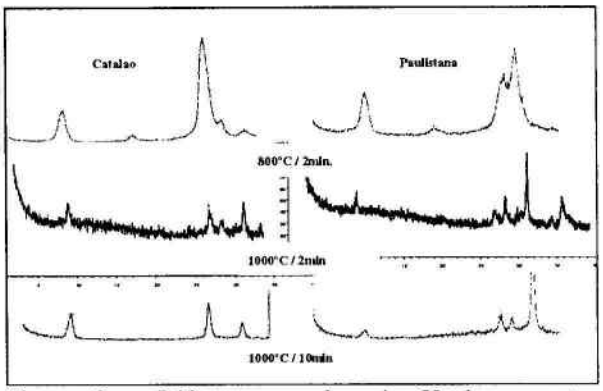

Figura 2 – Difratograma de raios-X das amostras esfoliadas

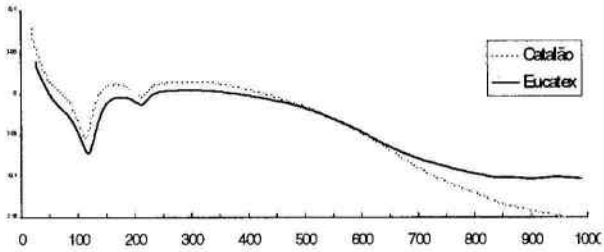

Figura 3 - Termoanálise (ATD) das amostras de partida.

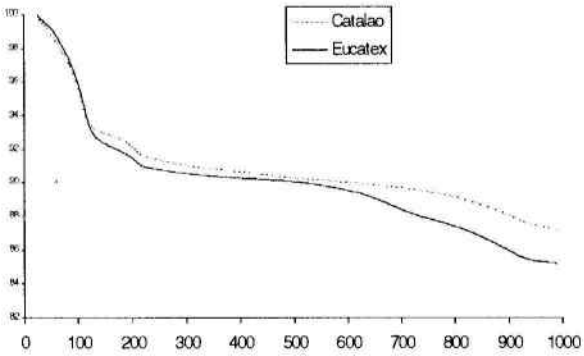

Figura 4 – Termogravimetria (TG) das amostras de partida.

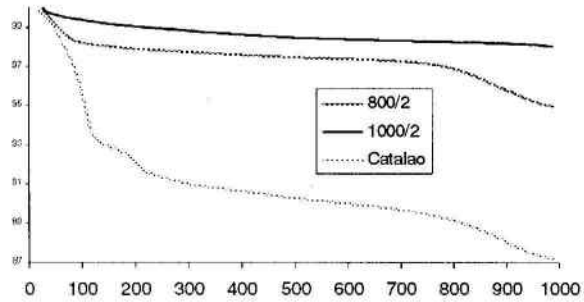

Figura 5 – Termogravimetria (TG) da amostra *Catalão* esfoliada.

A fórmula mínima, gerada pela análise da microssonda, para a amostra *Catalão* é:

$(Al_{0.30},Ti_{0.04},Fe_{0.63},Mg_{2.00})(Si_{3.21}Al_{0.79})O_{10}(OH)_2Mg_{0.13}Na_{0.02}K_{0.10}(H_2O)_n$

E para amostra *Paulistana*:

$(Al_{0.18},Ti_{0.05},Fe_{0.51},Mg_{2.24})(Si_{3.10}Al_{0.90})O_{10}(OH)_2Mg_{0.13}Ca_{0.04}Na_{0.08}K_{0.21}(H_2O)_n$

As figuras 6 e 7 contém os dados, plotados em curvas, dos valores da massa específica aparente e do fator de esfoliação das amostras.

A tabela I contém os dados de superfície específica da amostra *Catalão* de partida e esfoliada.

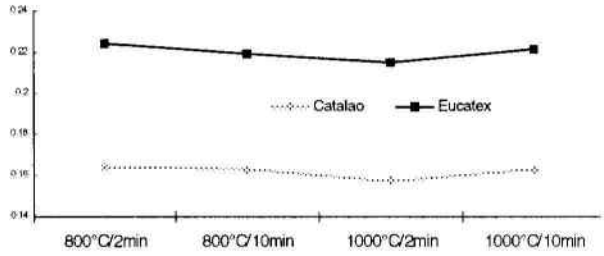

Figura 6 – Gráfico de massa específica aparente das amostras esfoliadas

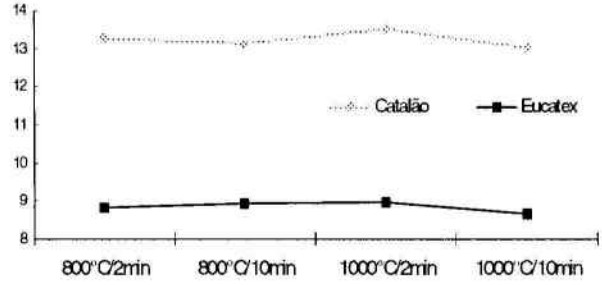

Figura 7- Gráfico do fator de esfoliação das amostras.

Tabela I – Valores de superfície específica externa da amostra *Catalão*.

Amostra	Superfície específica (m^2/g)
Partida	2.28
Esfoliada 800°C/2min	8.88
Esfoliada 1000°C/2min	15.65

DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X das amostras de partida revelaram que a amostra *Catalão* (Fig 1) é constituída predominantemente por uma interestratificação ordenada de vermiculita + biotita (23,72Å – d(001); 11,91Å – d(002); 8,04Å – d(003); 4,85Å – d(005); 3,49Å – d(007); 3,09Å – d(008); 2,71Å – d(009)), uma hidrobiotita de acordo com Brindley *et al* (1983), e por vermiculita na sua forma isolada (14,03Å – d(002); 4,85Å – d(006); 4,55Å – d(021); 3,58Å – d(008); 2,87Å – d(00,10); 2,62Å – d(132)) e o quartzo (4,22Å – d(100);. 3,33Å – d(101)). Segundo a posição dos picos e das intensidades é possível determinar que cerca de 90% da amostra é composta pela hidrobiotita (Pozzuoli *et al*, 1992; Vali & Hesse, 1992). Contaminações de magnetita também foram observadas na lupa.

Para a amostra *Paulistana* de partida (Fig. 1) os dados dos difratogramas também indicam a presença de uma interestratificação de mica + vermiculita (12,99Å – d(002); 8,46Å – d(003)), compondo 40% da amostra; de um ortopiroxênio (3,23Å – d(221)); e vermiculita na sua forma isolada (14,26Å – d(002); 4,80Å – d(006); 3,60Å – d(008); 2,88Å – d(00,10); 2,39Å – d(00,12)).

Os difratogramas das amostras esfoliadas demonstram grandes alterações, tanto na rede cristalina como na composição mineralógica. Na amostra *Catalão* acompanha-se a transformação térmica com o aumento da temperatura e o tempo de residência. A presença da biotita interfere na neoformação de fases minerais resultando em enstatita (3,38Å – d(121); 3,20Å – d(420); 2,91Å – d(610)); hematita (2,65Å – d(104)); olivina (3,50Å – d(120); 2,74Å – d(130) e mica (10,32Å – d(001); 5,09Å – d(002)).

Na amostra *Paulistana* o resultado são minerais como o talco (9,57Å – d(001); 3,13Å – d(003)); a enstatita (3,29Å – d(121); 3,13Å – d(221); 2,85Å – d(610)) e a olivina (2,75Å – d(130)). Em ambas, o espaço intercamada contraiu-se para um valor em torno de 9 a 10 Å.

A decomposição térmica pelo qual passam as amostras resulta principalmente em uma enstatita (Brett *el al*, 1970). Está nova fase também é confirmada pelos picos exotérmicos nas curvas de ATD, acima de 800°C. Os picos endotérmicos iniciais correspondem a saída das moléculas de água do espaço intercamada e a quantidade de água presente está na faixa de 13 a 15%, sendo a amostra *Paulistana* a mais hidratada (Figs. 3 e 4). Para a amostra esfoliada, a termogravimetria (Fig. 5) comprova a existência de um pequeno volume de água ainda contido no interior da amostra (2 a 5%).

A análise por microssonda eletrônica mostra que a amostra *Paulistana* encontra-se mais intemperizada do que a amostra *Catalão* em função da menor relação silício/ alumínio tetraédrico (3,45 contra 4,30 da amostra *Catalão*), da carga intercamada maior (0,42 contra 0,27) e pela maior relação qualitativa entre Fe^{+3} e Fe^{+2}(1,82 contra 0,32 de *Catalão*), colocando essa amostra numa posição mais flogopitizada. A análise da amostra esfoliada revelou a presença do mineral augita, com uma composição $Wo_{28,4}En_{65,6}Fs_{4,4}$ onde a enstatita predomina.

Os valores de massa específica e fator de esfoliação demostram que a amostra *Catalão* possui um melhor comportamento na piroexpansão. O aumento do volume da amostra *Catalão* esfoliada chega a ser 55% superior ao da amostra *Paulistana*. As camadas de biotita, presentes em razão da interestratificação, dificultam a saída das moléculas de água, forçando-as a sair de maneira mais explosiva e, assim, esfoliando mais o material. Na amostra *Paulistana*, onde a interestratificação compondo o corpo do material é menor, este efeito é reduzido (Figs. 6 e 7).

Os dados de superfície específica externa, para a amostra *Catalão* ilustram a influência da temperatura sobre os valores da área. A esfoliação a 1000°C, por 2 minutos, mostrou-se como a melhor forma de piroexpansão por apresentar a maior área e ainda deter certa masa de água (Fig. 5), o que melhora suas características físico – mecânicas (Santos & Navajas, 1981). Acima deste tempo o fator de esfoliação começa a cair e a amostra torna-se mais frágil e quebradiça.

CONCLUSÕES

À esfoliação está associada o colapso da estrutura do filossilicato e o aparecimento de novas fases minerais, principalmente piroxênios. Entretanto, essa brusca alteração no arcabouço estrutural não é homogênea em toda a extensão da amostra, e é comum a coexistência de fases diferenciadas. A presença de moléculas de água aprisionadas dentro do espaço intercamada, após a esfoliação, também é freqüente.

O aparecimento da enstatita é recorrente em todas as amostras esfoliadas, todavia, em função da composição inicial, maior ou menor quantidade deste piroxênio pode surgir conjuntamente com outras fases minerais como a olivina, forsterita, etc. A neoformação de um mineral, a altas temperaturas, ocorre sem perdas de massa e o volume gerado está relacionado a temperatura empregada.

O índice de esfoliação está diretamente relacionado com a composição da amostra e da forma que estão organizados os minerais na estrutura. Uma amostra interestratificada com biotita (*Catalão*) esfolia mais do que uma amostra contendo, por exemplo, clorita.

A esfoliação também está correlacionada com o volume de água presente no interior da estrutura, além da temperatura e tempo de esfoliação. Melhores esfoliações acontecem, em termos de superfície específica e resistência mecânica da amostra, a altas temperaturas, durante curtos intervalos de tempo.

A amostra *Catalão* é formada, preponderantemente, por uma interestratificação vermiculita + biotita. Isso a dota, na esfoliação, de melhores valores de massa específica aparente e fator de esfoliação.

A amostra *Paulistana* é constituída por vermiculita, uma pequena quantidade de interestratificado vermiculita + mica, e provavelmente, clorita. Não detém um fator de esfoliação tão elevado quanto *Catalão*, mas é o material que mais se aproxima do que se definiria como o mineral vermiculita.

REFERÊNCIAS

Basset, W. A 1963. The Geology of Vermiculite Occurrences. *Clays and Clay Minerals*, **10**, 61-96.

Brett, N.H., Mackenzie, K. J. D., Sharp, J.H. 1970. The thermal decomposition of hydrous layer silicates and their related hydroxides. *Quart. Rev.*, **24**, 185-207.

Brindley, G.W.; Zalba, D.E.; Bethke, C.M. 1983. Hydrobiotite, a regular 1:1 intererstratification of biotite and vermiculite layers. *Am. Mineralogist*, **68**, 420-425.

Carvalho, W.T. & Bressan, S.R 1981. Depósitos minerais associados ao complexo ultramáfico-alcalino. Catalão I – Goiás. In *Os Principais depósitos Minerais da Região Centro-Oeste*. DNPM, Goiânia, 138-174.

De la Calle, C. & Suquet, H. 1988. Vermiculites. In *Reviews in Mineralogy: Hidrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*, vol 19, cap 12, S. W. Bailey (ed). Mineralogical Society of America, Washington, , 725p.

Foster, M. D. 1963. Interpretation of Composition of Vermiculites and Hydrobiotites. *Tenth National Conf. On Clays and Clay Minerals*, Texas, USA, 70-89.

Grim, R. E. 1968. *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 596p.

Hennies, W. T.; Stellin, A. 1978. A jazida de vermiculita de Paulistana, estado do Piauí. Anais do XXX Congresso Brasileiro de Geologia, V. 4, 1796-1804, Recife, Brasil

Moore, D. M. & Reinolds, R. C. Jr. 1989. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, Oxford, 331p.

NBR 10405 - *Vermiculita expandida. – Determinação de massa específica aparente por compactação*. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), agosto 1988, Brasília.

Parente, C.R. 1997. Geologia das Vermiculitas. In *Principais Depósitos Minerais do Brasil. Rochas e Minerais Industriais*. Vol. 4, Parte C, Cap. 56. Schobbenhaus, C.; Queiroz, E.T.; Coelho, C.E.S. (edts.), DNPM/CPRM, Brasília.

Pozzuoli, A.; Vila, E.; Franco, E.; Ruiz-Amil, A.; De la Calle, E. 1992. Weathering of biotite vermiculite in quaternary lahars from Monti Ernici, Central Italy. *Clay Minerals*, 27, 175-184

Santos, P.S. & Navajas, R. 1981. Estudo sobre a piroexpansão de vermiculita brasileiras – Uma revisão. *Cerâmica*, **27** (143).

Vali, H. & Hesse, R. 1992. Identification of vermiculite by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. *Clay Minerals*, **27**, 185-192.

Walker, G.F. 1975. Vermiculites In *Soil components – Inorganic components*, vol 2, cap 6, Gieseking, J.E. (ed). Springer-Verlag, New York, 670p.