

LIBERAÇÃO DE MAGNÉSIO ESTRUTURAL DA VERMICULITA
POR DISSOLUÇÃO ÁCIDA

T. Kinjo*
R.I. Silveira*
A. Marconi*
I.O. Abrahão*

RESUMO: Estudou-se a liberação de magnésio estrutural da vermiculita procedente de Paulistânia, Estado de Piauí. O material foi triturado e peneirado para obter duas frações de 0,50 a 1,15mm e de < 0,10mm. Cada fração de vermiculita foi dividida em três partes. As duas partes foram aquecidas num forno mufla às temperaturas de 550 e 950°C, respectivamente, durante uma hora. As vermiculitas, assim preparadas, foram tratadas com ácido sulfúrico conc. e ácido fosfórico conc. para avaliar a eficiência dos ácidos na liberação de magnésio. Em seguida, estudou-se a liberação de magnésio em função da quantidade de ácido sulfúrico e a necessidade de carbonato de cálcio para neutralizar a acidez residual do produto. Não houve diferença entre o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico quanto a extração de magnésio da vermiculita. A granulometria e o aquecimento não influenciaram na liberação de magnésio pelos ácidos. A adição de ácido sulfúrico à vermiculita em quantidades iguais liberou mais que 80% de magnésio. A quantidade de carbonato de cálcio necessária para neutralizar a acidez residual do produto foi aproximadamente

* Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da E. S.A. "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo - 13.400 - Piracicaba, SP.

a metade do peso da vermiculita.

Termos para indexação: vermiculita, magnésio, dissolução ácida.

RELEASE OF MAGNESIUM FROM VERMICULITE BY ACID DISSOLUTION

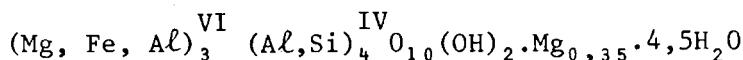
ABSTRACT: The vermiculite from Paulistânia, State of Piauí, was used to study a release of magnesium by acid dissolution. The material was ground and sieved to separate two fractions: 0.50 to 0.15mm and < 0.10mm. Each fraction was divided into three parts, two of which were heated respectively to 550°C and 950°C in a muffle furnace for one hour. These vermiculites were treated with concentrated sulfuric acid and concentrated phosphoric acid in order to evaluate their efficiency in acid dissolution of vermiculite. A release of magnesium in relation to a quantity of sulfuric acid added and a amount of calcium carbonate necessary to neutralize a residual acidity of the product were also investigated. The sulfuric acid was just as effective as phosphoric acid in the dissolution of vermiculites and the release of magnesium. The particle-size and heat treatment of vermiculite had no influence on the amount of magnesium released by acid dissolution. The addition of sulfuric acid to vermiculite in equal amount released more than 80% of magnesium. A quantity of calcium carbonate necessary to neutralize the residual acidity of the product was about one half the weight of the vermiculite.

Index terms: vermiculite, magnesium, acid dissolution.

INTRODUÇÃO

O magnésio é um elemento essencial para o crescimento das plantas e é fornecido ao solo através da aplicação de calcário dolomítico, que contém o magnésio, utilizado na correção da acidez do solo. Quando um calcário calcítico é usado no lugar de calcário dolomítico ou quando um solo necessita apenas uma correção de magnésio, recomenda-se uma aplicação de sais contendo este elemento. A vermiculita é rica em magnésio e pode ser uma alternativa como fonte deste elemento.

A vermiculita macroscópica é, invariavelmente, trioctaédrica e o magnésio é o cátion dominante na folha octaédrica, ocupando, em muitas, mais do que 2/3 dos sitios octaédricos (BROWN *et alii*, 1978). A fórmula da cela unitária de uma macrovermiculita trioctaédrica, segundo WALKER (1975), é aproximadamente:



o cátion trocável interlamelar pode ser totalmente de Mg^{2+} , mas Ca^{2+} , Na^+ e H^+ são encontrados em algumas espécies. Sua composição química varia em função do teor de água molecular da seguinte maneira (BETEKHTIN, s/data): MgO : 14 a 23%; Fe_2O_3 : 5 a 17%; FeO : 1 a 3%; SiO_2 : 37 a 42%; Al_2O_3 : 10 a 13%; H_2O : 8 a 18%.

O número de moléculas de água por cela unitária é variável, porém, em atmosfera saturada de umidade, existem 4,5 moléculas de água por $O_{10} (OH)_2$. Esta água é expelida por aquecimento a $300^\circ C$, causando a esfoliação característica da vermiculita (BROWN *et alii*, 1978). A água das hidroxilas da rede cristalina é removida a $870^\circ C$. Quando eliminada, há uma variação apreciável nas características físico-mecânicas da vermiculita (SANTOS, 1975). Segundo WALKER (1975), sabe-se que ocorre uma recristalização na faixa de $900^\circ C$, mostrando uma difração semelhante daquela da enstatita e olivina. Conhece-se pouco sobre reações químicas que ocorrem em altas

temperaturas.

O tratamento da vermiculita macroscópica com um ácido forte destrói a rede cristalina do mineral e resulta numa remoção completa dos íons do octaedro e da maior parte do tetraedro. O remanescente do tratamento é um esqueleto de silicato branqueado (WALKER, 1975). Entre os tratamentos térmico e químico, o último parece ser mais promissório para a liberação de magnésio estrutural.

O objetivo deste trabalho é o de estudar a liberação de magnésio, da rede cristalina da vermiculita, através dos tratamentos com ácidos fortes.

MATERIAL E MÉTODOS

A vermiculita utilizada neste trabalho foi um produto comercial procedente de Paulistânia, Estado de Pauí. O material foi triturado e passado num jogo de peneiras para obter vermiculita de seguinte granulometria: 0,50 a 0,15mm e < 0,10mm. O tratamento térmico foi feito, aquecendo-se duas porções de cada tamanho de vermiculita num forno mufla às temperaturas de 550 e 950°C, respectivamente, durante uma hora.

A determinação de capacidade de troca de cátions (CTC) das vermiculitas de diferentes tratamentos térmicos e granulométricos foi feita com solução de NH_4OAc 1N e pH 7. Para isso, transferiu-se um grama de vermiculita para tubo de percolação e passou-se 10ml de NH_4OAc , repetindo-se esta operação 5 vezes. Em seguida, passou-se 10ml de NH_4Cl 0,25 N e pH 7 e lavou-se com uma solução alcoólica de 95%, até ausência de Cl^- , testada com solução de AgNO_3 . Transferiu-se a vermiculita saturada com NH_4^+ para balão de Kjeldahl e destilou-se a NH_3 , recebendo-a numa solução de H_3BO_3 a 2%. A solução foi titulada com H_2SO_4 0,1 N. A quantidade de NH_4^+ retida foi considerada como a CTC da vermiculita.

Para determinar a liberação de magnésio, a

vermiculita foi tratada com ácidos a fim de destruir a estrutura do mineral e liberar o magnésio do octaedro. Os ácidos utilizados foram H_2SO_4 concentrado, p.e.=1,84, e H_3PO_4 concentrado, p.e.=1,7. O procedimento foi o seguinte. Transferiu-se um grama da vermiculita para capsula de porcelana e juntou-se quatro gramas de ácido concentrado. Aqueceu-se num banho de areia até secura aparente. O magnésio liberado foi extraído com água destilada e determinado pela quelatometria utilizando-se uma solução de EDTA 0,01M.

A liberação de magnésio da vermiculita em função da quantidade de ácido foi determinada da seguinte maneira: Tratou-se um grama de vermiculita, numa capsula de porcelana, com respectivas quantidades de H_2SO_4 e água destilada, como se observa na Tabela 1, totalizando 2,2 ml de solução, um volume suficiente para molhar a vermiculita. Aqueceu-se num banho de areia até despreendimento de fumaça branca e secura aparente. O magnésio foi extraído com água e determinado pela quelatometria, utilizando-se uma solução de EDTA 0,01.

A quantidade de carbonato de cálcio necessária para neutralizar o ácido residual na vermiculita tratada com H_2SO_4 concentrado foi determinada da seguinte maneira: Utilizou-se a vermiculita tratada com H_2SO_4 na proporção de 1:1. A escolha desta foi justificada pela liberação de magnésio correspondente a 80% ou mais do total. Primeiramente, foram tratados 50g de vermiculita com 50g de H_2SO_4 concentrado para liberação de magnésio, como foi feita anteriormente. Estabeleceu-se uma relação de massa entre a vermiculita tratada e a não tratada com H_2SO_4 , a qual foi 2,135 para a vermiculita de 0,50 a 0,15mm e 2,065 para a de < 0,10mm. Em seguida, pesou-se uma quantidade de vermiculita tratada equivalente a 2g de vermiculita não tratada, transferindo o material a um copo de 50ml. Juntou-se carbonato de cálcio, em quantidades estabelecidas na Tabela 3, e 20ml de água destilada. Agitou-se a suspensão e deixou-se em repouso por 3 dias. Mediu-se o pH da suspensão para avaliar a neutralização do ácido residual.

Tabela 1. Volume de ácido e de água destilada adicionado a um grama de vermiculita para cinco níveis crescentes de H_2SO_4 concentrado (p.e.=1,84)

Tratamento nº	H_2SO_4 (p.e.=1,84)		Volume de água	Volume total
	Massa (g)	Volume		
			----- ml -----	
1	0,5	0,27	1,93	2,20
2	1,0	0,54	1,66	2,20
3	2,0	1,09	1,11	2,20
4	3,0	1,63	0,57	2,20
5	4,0	2,17	0	2,17

Tabela 2. Efeito do tratamento térmico e granulométrico na capacidade de troca de cátions (CTC) da vermiculita e na liberação de magnésio do mineral tratado com H_2SO_4 e H_3PO_4 . A relação de vermiculita e ácido foi de 1:4

Aquecimento	Vermiculita		CTC	MgO liberado	
	°C	Tamanho		H_2SO_4	H_3PO_4
			meq/100g	----- % -----	
Sem		0,50-0,15	87,8	21,04	21,24
Sem		<0,10	103,4	18,96	19,28
550		0,50-0,15	97,4	20,08	20,96
550		<0,10	92,6	19,76	18,96
950		0,50-0,15	3,7	26,88	26,08
950		<0,10	2,6	24,00	24,96

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados da liberação de magnésio dos vários tipos de vermiculita, tratados com ácido sulfúrico e ácido fosfórico, estão apresentados na Tabela 2. Praticamente não houve diferença entre os dois ácidos quanto a liberação de magnésio das vermiculitas. Os teores de magnésio expressos em MgO% variaram de 18,96 a 26,88% dependendo do tratamento térmico e granulométrico das vermiculitas.

A quantidade de magnésio liberada da vermiculita de tamanho < 0,10mm foi menor que a da vermiculita de 0,50 a 0,15mm. Provavelmente houve uma ligeira segregação de minerais não-vermiculitas que se concentrou na fração < 0,10mm durante a moagem e a tamisação.

Quanto ao efeito do tratamento térmico, não houve diferença notável na liberação de magnésio entre a vermiculita não aquecida e a aquecida a 550°C. Porém, houve um aumento porcentual na liberação de magnésio a 950°C em relação a 550°C. Segundo BETEKHTIN (s/data), a composição química da vermiculita varia em função do teor de água molecular e no caso do magnésio, o teor de MgO pode variar de 14 a 23%. A perda de água de constituição do mineral devido ao aquecimento a 950°C deve ter concentrado mais o magnésio e, conseqüentemente, resultou num aumento no teor porcentual deste elemento.

Os valores de capacidade de troca de cátions das vermiculitas, apresentados na Tabela 2, variaram de 87,8 a 103,4 meq/100g nos minerais sem aquecimento e 92,6 a 97,4 meq/100g para os aquecidos a 550°C. Estes valores diminuíram drasticamente para aproximadamente 3,0 meq/100g quando aquecidos a 950°C. Essa diminuição de CTC pode ser atribuída à destruição da estrutura do mineral devida à remoção das hidroxilas, ou seja a água de constituição, a 870°C (SANTOS, 1975) e à recristalização a 900°C, dando uma difração semelhante aquela da enstatita (WALKER, 1975).

A liberação de magnésio das vermiculitas em função das quantidades crescentes de H_2SO_4 concentrado está apresentada na Figura 1. A quantidade de magnésio liberada aumentou linearmente com o acréscimo do ácido até a proporção de 1:1 em peso e, neste ponto, foram liberados de 83 a 90% de magnésio. O máximo de liberação deste elemento foi atingido quando um grama de vermiculita foi tratado com dois gramas de ácido, ou seja numa relação de 1:2. Segundo WALKER (1975), um ácido forte, como o sulfúrico, destrói a rede cristalina da vermiculita, liberando o magnésio situado no octaedro.

A acidez residual da vermiculita tratada com ácido sulfúrico é muito elevada e, portanto, deve ser neutralizada para o uso agronômico. A determinação da quantidade de carbonato de cálcio necessária para neutralizar a acidez residual foi feita num produto obtido no tratamento, no qual a relação de vermiculita e ácido foi de 1:1. As quantidades de carbonato de cálcio utilizadas e os resultados de pH estão apresentados na Tabela 3.

Uma grama de carbonato de cálcio adicionado a dois gramas de vermiculita tratada com ácido sulfúrico foi suficiente para atingir o pH acima de 6,5, isto é neutralizar a acidez residual do produto. Em termos de equivalência de ácido e base, a cerca de 19 meq do ácido reagiu com 2g de vermiculita na liberação de magnésio e praticamente a mesma quantidade de ácido, ou seja 20 meq, permaneceu no produto. Em outras palavras, uma quantidade de vermiculita necessita a mesma quantidade de ácido sulfúrico para liberação de mais de 80% do total de magnésio e uma quantidade de carbonato de cálcio correspondente à metade da vermiculita para neutralização da acidez residual do produto.

Tabela 3. Neutralização do ácido residual na vermiculita, não aquecida e tratada com H_2SO_4 , em função das quantidades de $CaCO_3$, avaliada pelo pH atingido

Tamanho	Vermiculita		H_2SO_4 (p.e.=1,84) adicionado		$CaCO_3$ adicionado		pH
	mm	Quantidade g	g	meq	g	meq	
0,50-0,15		2,0	2,0	38,8	0	0	1,3
"		"	"	"	0,25	5,0	2,2
"		"	"	"	0,50	10,0	3,5
"		"	"	"	0,75	15,0	4,0
"		"	"	"	1,00	20,0	6,5
<0,10		2,0	2,0	38,8	0	0	1,4
"		"	"	"	0,25	5,0	2,4
"		"	"	"	0,50	10,0	3,7
"		"	"	"	0,75	15,0	5,7
"		"	"	"	1,00	20,0	6,8

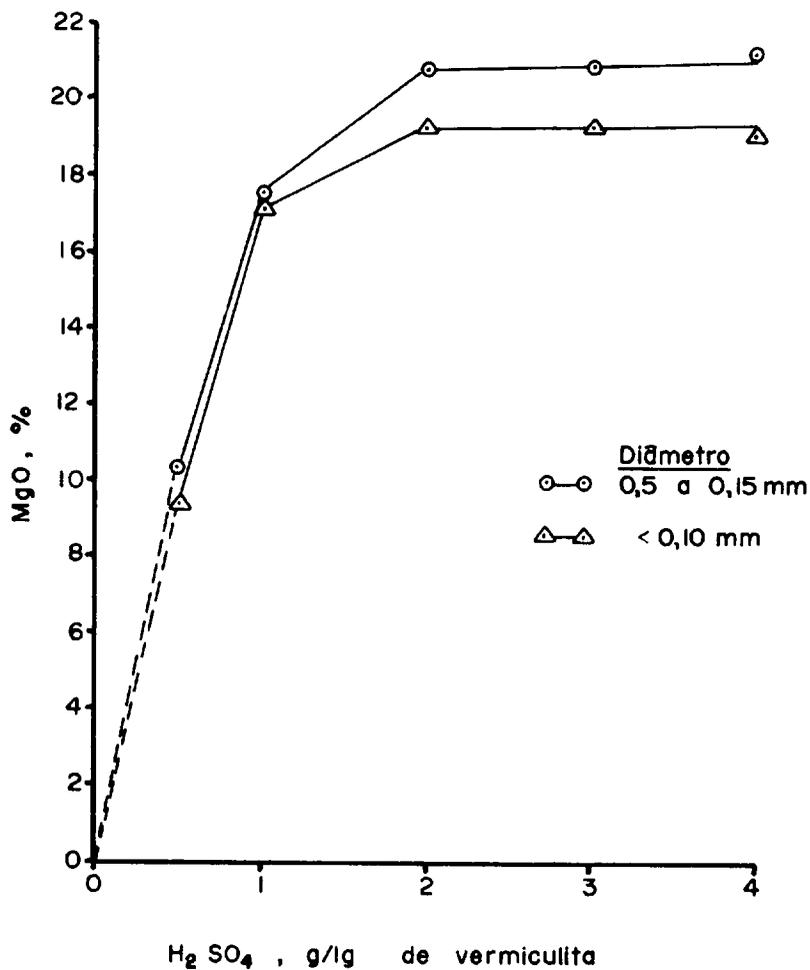


Fig. 1. Liberação de magnésio das vermiculitas, com diâmetro de 0,5 a 0,15mm e de < 0,10mm, pelo tratamento com ácido sulfúrico concentrado

CONCLUSÕES

1. Não houve diferença entre o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico quanto a extração de magnésio e vermiculita.

2. A granulometria e o aquecimento não influenciaram na liberação de magnésio pelos ácidos.

3. A adição de ácido sulfúrico à vermiculita em quantidades iguais liberou mais que 80% de magnésio.

4. A quantidade de carbonato de cálcio necessária para neutralizar a acidez residual do produto foi aproximadamente a metade do peso da vermiculita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BETEKHTIN, A. A course of mineralogy. Moscow, Peace, s.d. 643p.
- BROWN, G.; NEWMAN, A.C.D.; RAYNER, J.H.; WEIR, A.H. The structures and chemistry of soil clay minerals. In: GREENLAND, D.J. & HARYES, M.H.B., ed. *The chemistry of soil constituents*. New York, John Wiley, 1978. p.29-178.
- SANTOS, P.S. *Tecnologia de argilas*. São Paulo, Edgard Blücher; EDUSP, 1975. 2v.
- WALKER, G.E. Vermiculite. In: GIENSKING, J.E., ed. *Soil components*. Inorganic components. Berlin, Springer-Verlag, 1975. v2, p.155-89.

Entregue para publicação em: 24/11/87

Aprovado para publicação em: 12/05/88