

# Caracterização de material compósito diatomáceo natural (*Characterization of natural diatomaceous composite material*)

G. P. Souza<sup>1</sup>, M. Filgueira<sup>2</sup>, R. Rosenthal<sup>2</sup>, J. N. F. Holanda<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Sheffield, Department of Engineering Materials, Sheffield, United Kingdom.

<sup>2</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/LAMAV,

Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, 28013-600

holanda@uenf.br

## Resumo

O presente trabalho mostra os resultados de um estudo sobre as características físico-químicas e morfológicas de uma amostra de material compósito diatomáceo obtida de uma lagoa de água doce (Campos dos Goytacazes-RJ). Este material foi selecionado de modo que suas características com respeito a morfologia, composição química, difração de raios X, análise térmica, análise de tamanho de partícula e superfície específica pudessem ser estudadas. Os resultados revelaram uma morfologia tubular para o material diatomáceo. Este material é constituído basicamente por sílica e caulinita, bem como apresenta um tamanho de frústula acima de 15 µm. Os resultados obtidos indicam que o material diatomáceo tem potencial para aproveitamento para beneficiamento.

**Palavras-chave:** caracterização, material diatomáceo, DRX, MEV/EDS.

## Abstract

*The present work focuses on the morphological and physical-chemical characteristics of a diatomaceous composite material sample obtained of a fresh-water pond. This material was selected so that its characteristics regarding morphology, chemical composition, X-ray diffraction, thermal analysis, particle size analysis and specific surface could be studied. It was found tubular morphology for the diatomaceous composite material. In addition, it is constituted basically by silica and kaolinite, as well as presents a diatomaceous earth size above 15 µm. The obtained results suggest also that the diatomaceous material has potentiality to be employed for processing.*

**Keywords:** characterization, diatomaceous material, XRD, SEM/EDS.

## INTRODUÇÃO

Terra diatomácea é um sedimento amorfo, originado a partir de frústulas ou carapaças de organismos unicelulares vegetais tais como algas microscópicas aquáticas, marinhas e lacustres, normalmente denominada diatomita. Por apresentarem natureza silicosa, as frústulas desenvolvem-se indefinidamente nas camadas geológicas da crosta terrestre [1, 2].

A terra diatomácea é um material leve e de baixa massa específica aparente, cuja coloração varia do branco ao cinza escuro [3]. Além disso, este material é constituído principalmente por sílica opalina (58 até 91%) e impurezas tais como argilominerais, matéria orgânica, hidróxidos, areia quartzosa e carbonatos de cálcio e de magnésio. A maioria das diatomáceas apresenta tamanho entre 4 e 500 µm, bem como existem em mais de 12.000 espécies diferentes.

No Sudeste do Brasil (Campos dos Goytacazes-RJ) existe um importante depósito de material diatomáceo. Entretanto, este depósito tem sido pouco caracterizado a despeito da importância industrial deste material. As propriedades deste material permitem sua aplicação em distintas áreas como auxiliar de filtração, isolante térmico e acústico, como carga ou enchimento, absorvente, entre outras [1, 2, 4]. Recentemente,

material diatomáceo tem sido também estudado como uma cerâmica dielétrica visando a fabricação de capacitor cerâmico [5-8].

Um método de análise geralmente não é suficiente para caracterizar um material diatomáceo, tal que se faz necessário o emprego de vários métodos. Neste contexto, o presente trabalho objetiva a caracterização físico-química e térmica de uma amostra de material diatomáceo natural representativa da região de Campos dos Goytacazes-RJ, utilizando os seguintes métodos de análises: fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, sedimentação, superfície específica (método BET) e análises térmicas: ATD/ATG/DTG.

## MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

O material diatomáceo utilizado neste trabalho é proveniente de uma lagoa de água doce localizada no município de Campos dos Goytacazes-RJ. Amostra do material natural (bruto), classificado por peneiramento para < 60 mesh, apresenta cor cinza claro.

A composição química do pó diatomáceo foi determinada por fluorescência de raios X. A perda ao fogo da amostra

calcinação num forno mufla a 1000 °C foi determinada de acordo com: % PF = (A - B)/A x 100, onde A é o peso da amostra seca em 110 °C e B é o peso da amostra calcinada a 1000 °C durante 1h.

A análise mineralógica qualitativa foi feita por difração de raios X (difratômetro modelo URD 65, Seifert) usando radiação monocromática Cu-K $\alpha$  em 35 kV e 40 mA, sob ângulo 2 $\theta$  de 10° até 50°. As fases foram identificadas com o auxílio de dados padrão do handbook JCPDS [9].

Os experimentos de análise térmica ATD/ATG/DTG (Analisador Simultâneo TGA-DTA, modelo SDT-2960, TA Instruments) foram realizados sob atmosfera de ar da temperatura ambiente ( $\cong$  25 °C) até 1150 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A caracterização morfológica do material diatomáceo foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV, modelo DSM 962, Zeiss). Além disso, foi feito mapeamento de elementos por EDS.

A granulometria da amostra foi determinada por combinação de peneiramento e sedimentação de acordo com a norma NBR 7181-84. O teor de umidade a 110 °C, massa específica aparente, superfície específica (método BET), tamanho de poro, teor de matéria orgânica e teor de sais solúveis foram também determinados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da composição química da amostra de material diatomáceo são apresentados na Tabela I. Verifica-se que do ponto de vista químico o material é constituído basicamente pelos óxidos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que correspondem a cerca de 85%. A perda ao fogo de 11,75% é relativamente alta e pode estar relacionada principalmente com a presença de impurezas na amostra, tais como argilominerais, hidróxidos e matéria orgânica. Os teores dos óxidos alcalinos (K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O) e alcalinos terrosos (MgO e CaO) são baixos.

Tabela I - Composição química do material diatomáceo.  
[Table I - Chemical composition of the diatomaceous material.]

Composição	(% em peso)
SiO <sub>2</sub>	65,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,19
CaO	0,12
MgO	0,60
Na <sub>2</sub> O	0,30
K <sub>2</sub> O	0,88
TiO <sub>2</sub>	0,96
PF	11,75

PF = perda ao fogo

O difratograma de raios X para o material diatomáceo é mostrado na Fig. 1 (Intensidade relativa versus 2 $\theta$ ). Os picos principais do quartzo (SiO<sub>2</sub>) e da caulinita (2SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O) aparecem bem definidos, evidenciando a contaminação da amostra. Pode-se observar, também, que a amostra contém outras impurezas tais como gibsita (Al(OH)<sub>3</sub>) e mica muscovita (KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), porém em menores quantidades. Ressalta-se que é muito comum a presença de uma pequena quantidade de gibsita em sedimentos argilosos da região de Campos dos Goytacazes-RJ [10, 11]. Nota-se também no difratograma da Fig. 1 uma banda larga entre 2 $\theta$ =20° e 2 $\theta$ =30°. Isto pode ser atribuído à presença de material amorfo, provavelmente sílica opalina [1].

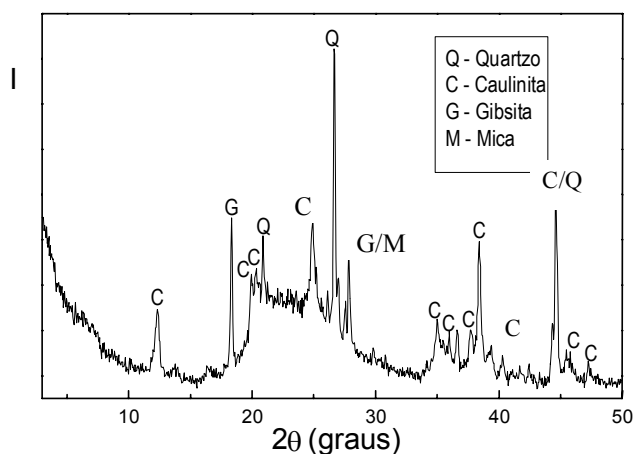


Figura 1: Difratograma de raios X do material diatomáceo.  
[Figure 1: X-ray diffraction patterns for the diatomaceous material.]

O comportamento térmico (ATD/ATG/DTG) do material diatomáceo natural é mostrado na Fig. 2. Como pode ser observado, existem três picos endotérmicos em 74,7 °C, 264,1 °C e 470,5 °C, acompanhados por uma significativa perda de massa (medida de TG) na amostra estudada. O primeiro pico corresponde à remoção de água fisicamente adsorvida. O segundo pico está provavelmente associado à desidratação da gibsita e a perda de água de coordenação dos cátions, enquanto que o terceiro pico endotérmico é atribuído principalmente à desidroxilação da caulinita, levando a formação da metacaulinita. Verifica-se que a perda de massa total obtida na curva de TG está de acordo com os resultados de composição química (Tabela I). Um pequeno pico exotérmico foi observado em torno de 950 °C, o qual não está associado a qualquer perda de massa, e pode ser atribuído à formação de novas fases cristalinas tais como mulita e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir da metacaulinita [12].

A curva granulométrica do material diatomáceo é mostrada na Fig. 3. A amostra apresenta uma larga distribuição de tamanhos de partículas compreendida na faixa de 1 até 200  $\mu$ m. Isto deve-se ao fato de que a amostra é composta de frústulas intactas, fragmentos de frústulas, assim como de partículas de caulinita, gibsita e quartzo.

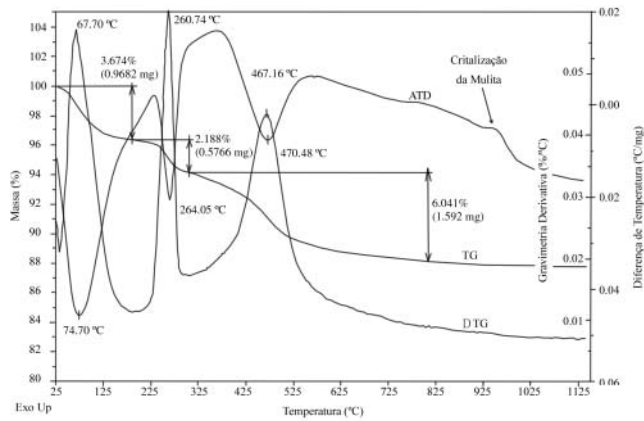


Figura 2: Curvas de ATD/ATG/DTG do material diatomáceo.  
[Figure 2: DTA/TGA/TGD curves for the diatomaceous material.]

A Fig. 4 mostra aspectos morfológicos do material diatomáceo. As frústulas diatomáceas intactas possuem um formato tubular e apresentam tamanho longitudinal acima de 15  $\mu\text{m}$ . Além disso, esta amostra contém outras impurezas tais como caulinita e gibsita. Pode ser observada uma grande quantidade de fragmentos de material diatomáceo. Isto comprova a larga distribuição de tamanhos verificada na Fig. 3. Detalhes do material diatomáceo é mostrado na Fig. 5. Nota-se que a superfície da partícula diatomácea (frústula) é escamosa com orifícios retangulares visíveis formando uma espécie de arranjo tipo colméia, os quais designam a elevada propriedade filtrante deste material. Os cristais de caulinita estão normalmente alojados nos orifícios da frústula. Assim, o material diatomáceo estudado, por sua própria natureza, pode ser considerado como sendo um material composto natural.

Figura 3: Curva de distribuição de tamanho de partículas do material diatomáceo.  
[Figure 3: Particle size distribution of the diatomaceous material.]

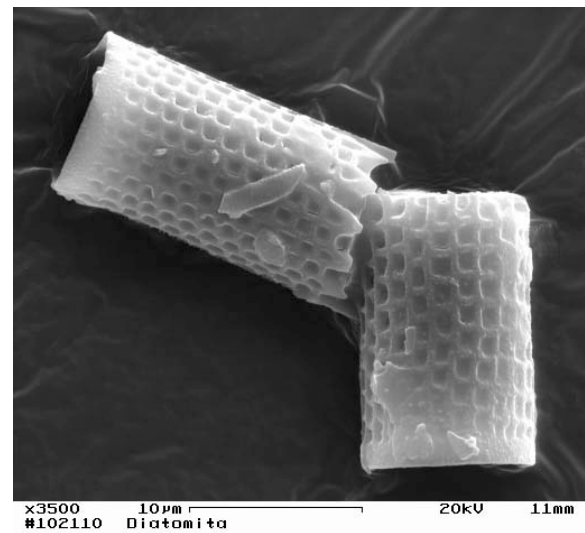


Figura 5: Detalhes morfológicos do material diatomáceo.  
[Figure 5: Morphological details of diatomaceous particles.]

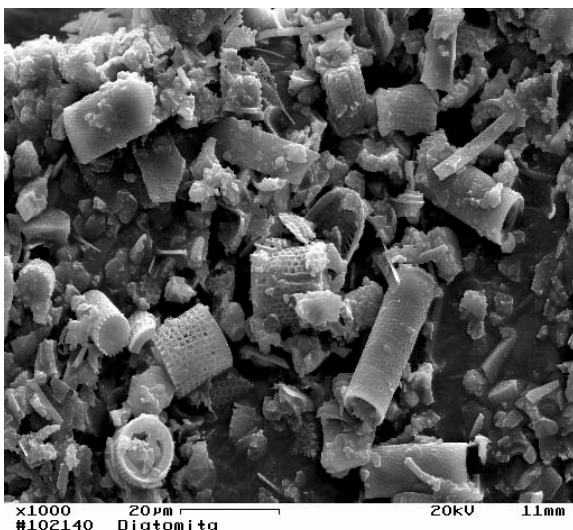


Figura 4: Aspectos morfológicos do material diatomáceo.  
[Figure 4: Overview of the diatomaceous material.]

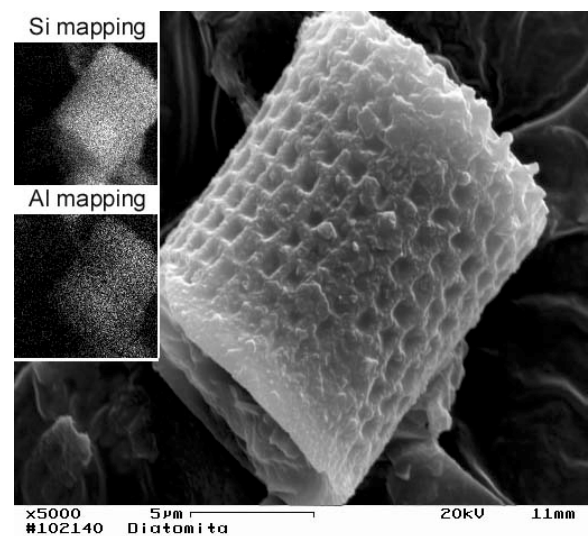


Figura 6: Mapeamento de Al e Si de uma frústula íntegra por EDS.  
[Figure 6: Al and Si mapping of a diatomaceous particle by EDS.]

A Fig. 6 mostra o mapeamento por elementos através de EDS, no qual silício e alumínio foram detectados. O silício está principalmente relacionado ao material diatomáceo, enquanto que o alumínio está provavelmente relacionado à presença dos cristais de caulinita.

Características importantes da amostra estudada são apresentadas na Tabela II. Os resultados mostram que o material apresenta baixos teores de sais solúveis (em água), matéria orgânica e enxofre. Os valores de umidade (110 °C), resíduo (peneiramento: < 150 mesh e < 350 mesh) e massa específica aparente estão dentro do esperado para uma amostra de material diatomáceo bruto, que contém impurezas como caulinita e gibsita. A amostra calcinada a 1000 °C apresentou cor rosa de baixa intensidade. Isto deve-se a presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como Fe<sup>3+</sup> [13], conforme mostrado na Tabela I. Para aplicações como auxiliar de filtração (bebidas, insulina, outros), ferro é removido através de processo de lixiviação química para teores inferiores a 0,5 %. O ferro modifica a cor e o sabor do filtrado e pode contaminar alimentos, bebidas e medicamentos. O material apresenta uma superfície específica relativamente alta. Isto deve-se à larga distribuição de tamanho de partículas e, principalmente, ao pequeno diâmetro de poro do material, conforme mostrado na Tabela II.

A classificação de um material diatomáceo quanto ao seu aproveitamento industrial, leva em consideração alguns critérios tais como a presença de sílica amorfa, argilominerais e matéria orgânica, além da sua estrutura microscópica e alta superfície específica [2, 7]. Os resultados da caracterização do material diatomáceo investigado indicam que o mesmo tem potencial para possível aproveitamento para beneficiamento. Provavelmente, o

Tabela II - Características do material diatomáceo.

[Table II - Characteristics of the diatomaceous material.]

Umidade, %	5,96
Resíduo (< 150 mesh), %	0,93
Resíduo (< 325 mesh), %	1,48
Massa específica aparente, g/cm <sup>3</sup>	0,33
Massa específica real, g/cm <sup>3</sup>	2,36
Superfície específica BET, m <sup>2</sup> /g	18,35
Diâmetro de poro, Å	16,92 - 158,26
Cor em 1000 °C	Rosa
Teor de sais solúveis, ppm	
K	4
Ca	100
Mg	60
Al	0
Na	46
Teor de matéria orgânica, %	1,34
Teor de S-SO <sub>4</sub> , ppm	19

material diatomáceo da região de Campos dos Goytacazes-RJ seja um material classe B (aproveitável para beneficiamento).

## CONCLUSÕES

O material diatomáceo natural (bruto) da região de Campos dos Goytacazes-RJ é quimicamente constituído basicamente por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Do ponto de vista mineralógico, este material é constituído principalmente de uma fase amorfa, provavelmente sílica opalina, e pelas fases caulinita, quartzo (areia quartzosa) e gibsita como impurezas principais. A morfologia das frústulas apresenta formato tubular, bem como orifícios retangulares em arranjo tipo colméia e tamanho acima de 15 µm. A frústula diatomácea, por natureza, é um material compósito natural. Em geral as propriedades obtidas para o material diatomáceo bruto indicam que o mesmo tem potencial para possível aproveitamento para beneficiamento (Classe B). Para torná-lo atrativo para aplicações industriais, é necessária a sua purificação, principalmente relacionada à remoção do ferro.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Sra. Cândida Carneiro pelo fornecimento do material diatomáceo.

## REFERÊNCIAS

- [1] P. S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, Vol. 2, 2ª Edição, Editora Edgard Blücher Ltda., S. Paulo, Brasil (1992) p. 666-672.
- [2] M. S. Andrade, N. M. M. Oliveira, M. A. C. Góes, S. C. A. França, Anais do 56º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, M.G. (2001) 1019-1028.
- [3] A. C. Meisiner, Diatomite, Mineral Commodity Summaries, USA, (1981) p. 46-47.
- [4] P. V. Vasconcelos, J. A. Labrincha, J. M. F. Ferreira, Ceram. Int. **24**, 6 (1998) 447-454.
- [5] T. Kokubu, M. Yamane, J. Mater. Sci. **20**, (1985) 4309-4316.
- [6] H. Hosono, Y. Sokay, M. Fasano, Y. Abe, J. Am. Ceram. Soc. **75**, 5 (1992) 1276-1277.
- [7] E. A. Pereira, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, CCT-DEM, Natal, RN (1997) 200p.
- [8] U. U. Gomes, W. Acchar, E. C. S. Tavares, N. F. Silva, Mater. Sci. Forum **299**, 3 (1999) 115-120.
- [9] JCPDS - ICCD (1995).
- [10] J. N. F. Holanda, G. P. Souza, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, S.C. (1999) 8201-8210.
- [11] G. P. Souza, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT-LAMAV, Campos dos Goytacazes, RJ (2001) 57-58.
- [12] G. P. Souza, R. Sanchez, J. N. F. Holanda, Cerâmica **48**, 306 (2002) 102-107.
- [13] R. Toledo, L. T. Auler, J. Alexandre, M. S. Stel, M. S. O. Massunaga, D. R. Santos, H. Vargas, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, S.C. (2001). (Rec. 15/08/02, Ac. 18/10/02)