

M. BROTAS DE CARVALHO  
M. REGINA SALES GRADE,  
ANA P. CARVALHO

Centro de Química-Física e Radioquímica, INIC  
Universidade de Lisboa, Portugal

M. J. BELZUNCE  
S. MENDIOROZ  
J. A. PAJARES

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica,  
C.S.I.C., Madrid, España



## DIATOMITOS DE RIO MAIOR E DE ÓBIDOS: COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS E TEXTURAIS

*Realizou-se um estudo sobre a composição química, características estruturais e propriedades adsorptivas de amostras de diatomitos de jazigos de Rio Maior e de Óbidos.*

*A sua composição química, características estruturais e propriedades de adsorção foram determinadas recorrendo à absorção atómica, análise termogravimétrica, difracção de Raios X, espectroscopia do infravermelho, adsorção de azoto a 77 K e adsorção de corantes em solução.*

*Os resultados mostram que os minerais apresentam uma grande analogia química, com uma percentagem de sílica de aproximadamente 80 % e de alumina de 6 %, nos diferentes minerais estudados constituídos principalmente por opalo A, com impurezas de quartzo  $\alpha$  (de origem possivelmente detrítica), argilas, elevada percentagem de matéria orgânica, e ainda feldspatos (apenas nos diatomitos de Óbidos).*

*A área específica dos diatomitos de Rio Maior é cerca do dobro da área dos de Óbidos.*

## INTRODUÇÃO

Os diatomitos, também designados por terras de infusórios, são rochas sedimentares, constituídas por restos de esqueletos fossilizados de organismos unicelulares aquáticos, cuja identificação, quer nos fósseis quer nos seres vivos, tem sido objecto de vários trabalhos a partir de 1880. No entanto, só em 1946, apareceu a primeira sistematização das diatomáceas fósseis existentes em Portugal (jazigos de Rio Maior, Óbidos e Alpiarça) numa publicação de Andrade da Silva [1].

Estas rochas, com aparência terrosa, de cor branca a amarelo rosado, friáveis e suaves ao tacto, são constituídas essencialmente por sílica amorfa, que pode atingir os 94 % para as de melhor qualidade, e por outros elementos, em baixa percentagem, como alumínio, ferro, cálcio, magnésio, potássio, titânio, etc. Os materiais que frequentemente acompanham os depósitos de diatomitos são as argilas, cristais insolúveis de quartzo, materiais inorgânicos como carbonatos, sulfatos e halogenetos e ainda matéria orgânica de origem animal ou vegetal.

A estrutura e a composição das diatomáceas fósseis conferem a estas rochas características como a baixa densidade, elevada porosidade e inércia química, tornando-as particularmente importantes em certas aplicações industriais.

Actualmente os diatomitos nacionais utilizam-se quase exclusivamente como aditivos no fabrico de cimento, papel e borracha. Comprovando-se a boa qualidade destes materiais poderão encarar-se outras aplicações, por exemplo, como adsorventes na indústria alimentar, para a purificação de açúcar, azeite, vinhos e vinagres, na indústria farmacêutica e de produtos químicos, na produção de produtos refractários e ainda como material de suporte de catalisadores metálicos.

De entre os jazigos portugueses, classificados por Leandro [2] em grupos de acordo com a sua posição geológica, salientam-se os diatomitos pliocénicos de Óbidos e de Rio Maior,

tendo estes uma reserva estimada em 20 milhões de toneladas.

Os diatomitos de Rio Maior estão depositados sobre jazigos de lenhite, cuja exploração parece estar prevista no Plano Energético Nacional, pelo que se pensa que a possibilidade de exploração conjunta dos dois minerais abrirá novas perspectivas aos diatomitos nacionais.

O estudo agora apresentado sobre a caracterização química, mineralógica e textural destes materiais, embora incompleto, destina-se a contribuir para o seu conhecimento e valorização.

## PARTE EXPERIMENTAL

### MATERIAIS ESTUDADOS

Os diatomitos foram colhidos directamente nos jazigos do couto mineiro n.º 3 de Rio Maior e do couto mineiro n.º 36 da Quinta do Jardim [2] de Óbidos, sob a forma de blocos de muito baixa densidade e volume entre 0,5 e 2 dm<sup>3</sup>, com aspecto homogéneo e cor branca acinzentada.

Estes materiais foram divididos pelo Centro de Química-Física e Radioquímica de Lisboa e pelo Instituto de Catalisis y Petroleoquímica de Madrid (cerca de 1 Kg de cada um por cada Centro). As amostras para os diferentes ensaios foram retirados daquelas fracções depois do minério ter sido triturado, homogeneizado e mantido em ambiente de humidade constante.

### ANÁLISE QUÍMICA

A sílica, componente mais abundante dos diatomitos, foi determinada em várias amostras, segundo um dos métodos clássicos de análise deste composto [3]. Numa primeira fase, procedeu-se à calcinação do material, para eliminação da matéria orgânica e transformação em óxidos dos possíveis carbonatos, determi-

nando-se a perda de peso sofrida nesta operação. O produto calcinado foi então atacado com ácido fluorídrico e algumas gotas de ácido sulfúrico, evaporado até à secura, e de novo calcinado. Os valores de sílica, calculados a partir da perda de peso dos produtos calcinados, foram referidos, em percentagem, aos pesos iniciais das amostras secas a 140°C. De entre os componentes menores determinaram-se, por absorção atómica, os teores em ferro, alumínio, magnésio e cálcio, após solubilização, por fusão com carbonato de sódio anidro, dos resíduos calcinados resultantes da eliminação da sílica pelo ácido fluorídrico, tendo sido utilizados dois espectrofotómetros de absorção atómica Perkin-Elmer 3030 (em Madrid) e 403 (em Lisboa).

### ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi realizada num aparelho Perkin-Elmer constituído por uma microbalança TGS-2, um controlador de temperatura e um registador XY directamente ligado ao sistema de armazenamento de dados, com uma sensibilidade de 2 µg, sendo a perda de peso dada directamente em percentagem do peso da amostra.

As análises foram efectuadas em atmosfera de ar até 900°C, com uma velocidade de aquecimento de 10°/min., com amostras de 20 a 50 mg previamente mantidas durante 24 horas em excicador com cloreto de cálcio anidro.

### ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA DO INFRAVERMELHO

A análise espectral foi realizada num espectrofotómetro de infravermelho Perkin-Elmer 682 de feixe duplo, com registador e microprocessador electrónico, e com a sensibilidade de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$  no intervalo 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  e de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  entre 2000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Na preparação das amostras foram utilizadas pastilhas de brometo de potássio, com uma percentagem de 2-3 % de amostra.

## ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difractogramas de Raios X, para o estudo da composição mineralógica, foram obtidas com duas instalações da marca Philips, modelos PW 1865 (em Lisboa) e PW 1710 (em Madrid), sempre com a radiação  $K\alpha$  do cobre,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , e uma velocidade de varrimento de  $2^\circ/\text{min}$ . Nas duas instalações e com amostras diferentes (de Óbidos e de Rio Maior), obtiveram-se espectros idênticos.

## ADSORÇÃO DE GASES

Recorreu-se à adsorção física de gases para determinar as propriedades texturais dos diatomitos.

Nestes estudos foi utilizada uma instalação para volumetria de adsorção do tipo convencional, medindo-se a adsorção de  $N_2$  a 77 K, nas amostras de diatomito previamente desadsorvidas a  $100^\circ\text{C}$ , durante 1 hora, em vazio melhor do que  $10^{-3} \text{ Pa}$ .

## ADSORÇÃO DE CORANTES

Na caracterização dos diatomitos por adsorção em fase líquida e após ensaios prévios realizados com uma vasta gama de corantes, foram utilizadas soluções aquosas de azul de metileno (AM) (Erba) e de violeta de cristal (VC) (Merck).

As experiências foram realizadas em pequenos frascos tapados, mantidos num banho termostaticado a  $25^\circ\text{C}$ , com agitação, sendo os tempos de contacto de cerca de 2 horas. A variação de concentração da fase líquida foi determinada por espectrofotometria do visível, utilizando um espectrofotómetro Pye-Unicam SP 1800, nos comprimentos de onda 610 nm, para o azul de metileno, e 590 nm, para o violeta de cristal.

Optimizaram-se as condições experimentais para obter um número suficiente de resultados de equilíbrio de adsorção, de modo a poder traçar as respectivas isotérmicas até um patamar bem definido.

## RESULTADOS

### ANÁLISE QUÍMICA

Os teores encontrados para os componentes mais comuns dos diatomitos, referidos a amostras secas a  $140^\circ\text{C}$ , estão indicados na Tabela I. Os valores inscritos nas colunas I, II e III, correspondem em cada caso a análises realizadas em Lisboa com amostras diferentes retiradas de 1 Kg de material homogeneizado proveniente de Rio Maior ou de Óbidos. Na coluna IV, indicam-se os resultados de análises idênticas realizadas em Madrid a partir de uma outra fracção de 1 Kg do material homogeneizado.

O exame da Tabela I mostra que o desvio relativo para os teores em sílica é sem-

Tabela I

Resultados da análise química, para alguns componentes dos diatomitos de Rio Maior e de Óbidos.

	Rio Maior					Óbidos			
	I	II	III	IV	Média	I	II	III	Média
$\text{SiO}_2$	77.5	77.7	81.0	78.02	78.6	76.0	81.0	81.0	79.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.7	5.7	5.7	6.11	5.8	7.0	5.1	5.6	5.9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.6	1.7	1.4	1.12	1.5	1.1	1.0	1.6	1.2
CaO	0.2	0.2	0.3	0.74	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2
MgO	0.5	0.5	0.3	0.12	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
Perda por calcinação	11.2	11.9	9.2	12.16	11.1	11.3	10.3	10.4	10.7

pre  $\leq 2\%$ . Os valores registados para os componentes menores foram obtidos por absorção atômica, a partir de rectas padrão, traçadas pelo método dos mínimos quadrados com coeficientes de correlação superiores a 0,998.

números de onda de  $1250\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , sendo a mais intensa a que se situa a  $1098\text{ cm}^{-1}$ . No intervalo referido o quartzo, a cristobalite, a tridimite e a sílica natural hidratada apresentam espectros similares, sendo difícil a distinção entre estas fases [5]. Distinguem-se,

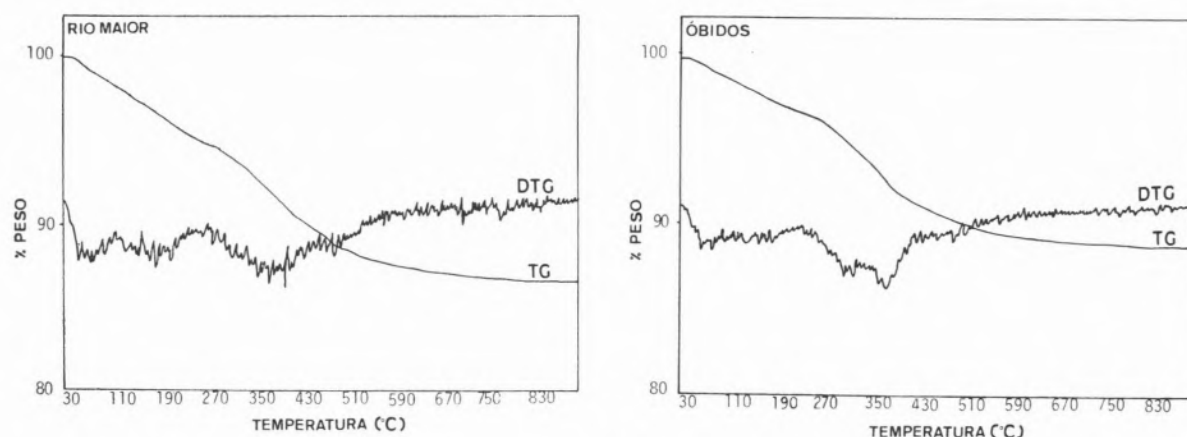


Fig. 1

Termogramas (TG) curvas diferenciais (DTG).

### ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Fig. 1 estão representados os termogramas (TG) e as curvas diferenciais (DTG) correspondentes.

Os resultados obtidos com os dois diatomitos são similares, e mostram, praticamente, a inexistência de carbonatos, os quais, se existissem em quantidade apreciável, deviam originar um pico na zona dos  $600^{\circ}\text{C}$ , que não se detecta. A diminuição de peso, até  $600^{\circ}\text{C}$ , traduzida pelas curvas TG, embora acentuada, não apresenta patamares bem definidos, pelo que apenas se pode afirmar que deve ser atribuída à água e matéria orgânica incorporadas no material [4].

### ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA DO INFRAVERMELHO

Os espectros traçados em percentagem de transmitância versus número de onda, apresentam-se na Fig. 2.

As bandas mais características são as correspondentes à sílica e localizam-se entre os

no entanto, nos espectros obtidos com as duas amostras de diatomitos (Fig. 2) e mais nitidamente no caso da amostra de Rio Maior, um doblete a  $790\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ , e uma banda mais fraca a  $600\text{ cm}^{-1}$ , características do quartzo  $\alpha$ .

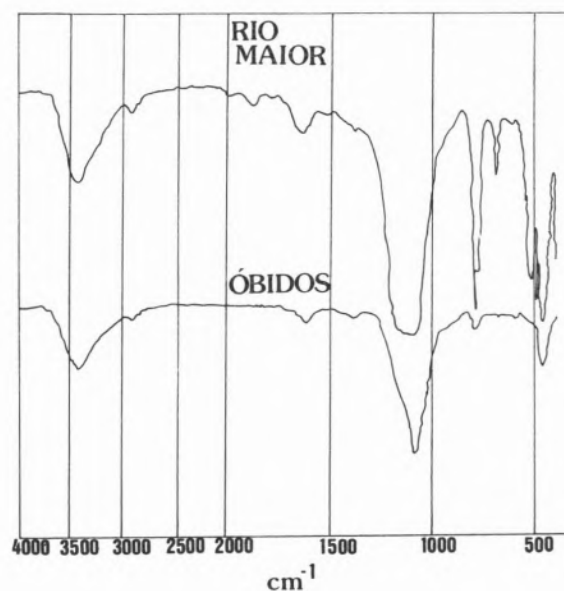


Fig. 2

Espectros de Infravermelho.

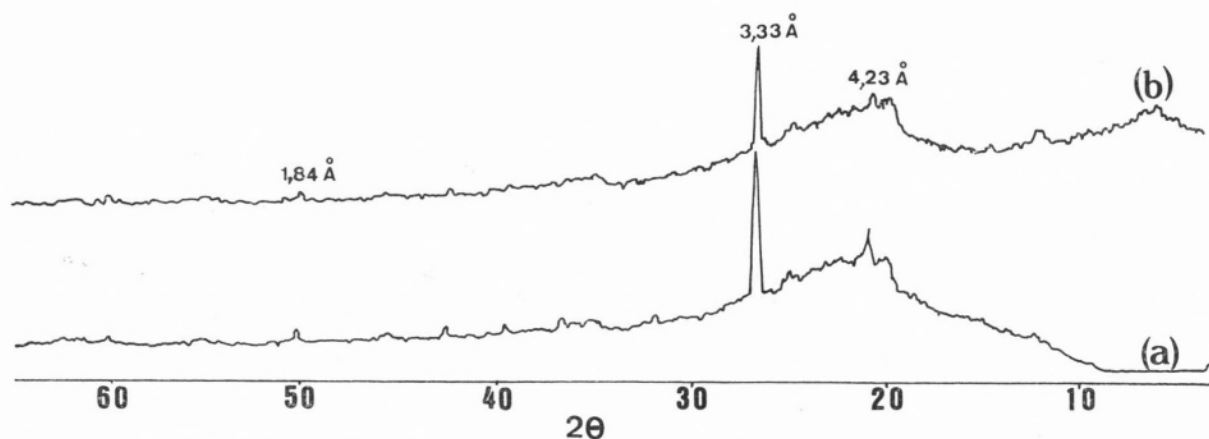


Fig. 3

Difractogramas da amostra de Rio Maior: (a) sem tratamento; (b) após tratamento com água oxigenada.

A banda de absorção a  $3422\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de alongamento de moléculas de água unidas por pontes de hidrogénio e a banda a  $1622\text{ cm}^{-1}$  à vibração de flexão dos grupos SiOH.

A pequena banda a  $1440\text{ cm}^{-1}$  pode atribuir-se a presença de vestígios de carbonatos, principalmente na amostra de Óbidos. A ocorrência de bandas nos intervalos de  $1970\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  revelam a existência duma

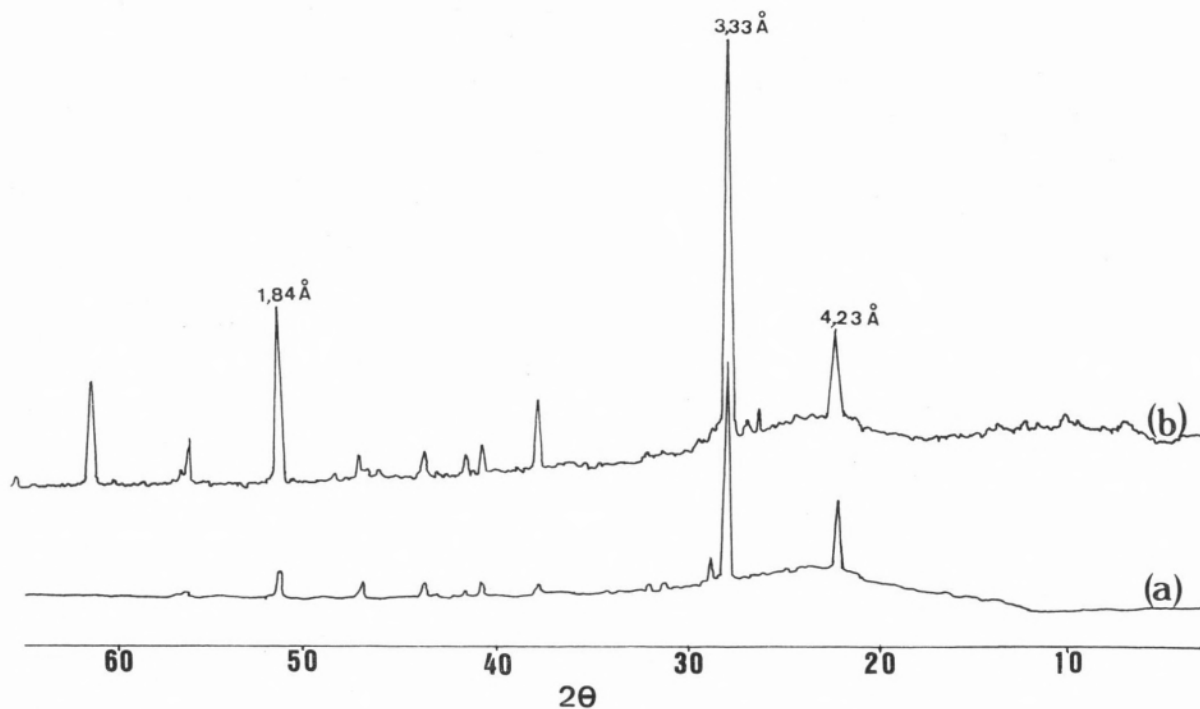


Fig. 4

Difractogramas da amostra de Óbidos: (a) sem tratamento; (b) após tratamento com água oxigenada.



maior percentagem de matéria orgânica nos diatomitos de Rio Maior.

#### ANÁLISE POR DIFRACÇÃO DE RAIOS X

Nas Figs. 3 e 4 estão representados os difractogramas das amostras de Rio Maior e de Óbidos antes e depois de tratamento com água oxigenada a 50 volumes. A identificação dos minerais foi feita recorrendo às tabelas Hanawatt e ASTM [6].

As riscas a 3,33; 4,23 e 1,84 Å evidenciam claramente a presença de quartzo  $\alpha$  nas amostras das duas origens.

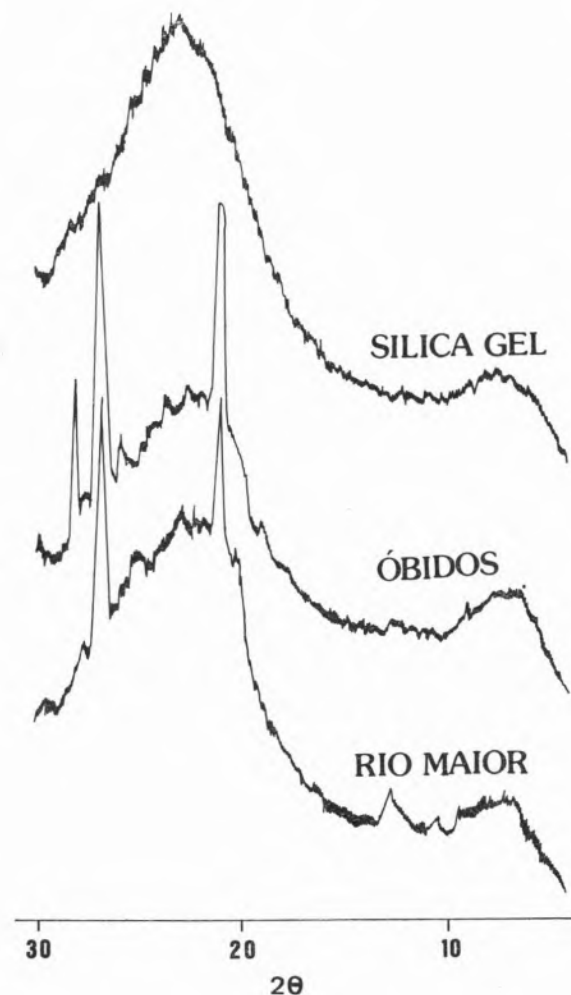


Fig. 5

Diffractogramas de amostras de diatomitos e de um gel de sílica após tratamento com ácido clorídrico.

Com o propósito de identificar melhor outras formas de sílica ou aluminosilicatos presentes nos diatomitos, realizaram-se difractogramas de amostras previamente tratadas com ácido clorídrico, para eliminar os possíveis vestígios de carbonatos e alguma matéria orgânica, e compararam-se com o difractograma de um gel de sílica tratado nas mesmas condições (Fig. 5). A natureza difusa da banda centrada aproximadamente a 4,1 Å ( $2\theta = 24$ ) traduz o estado desordenado e próximo do amorfo do opalo A, que é o principal constituinte dos diatomitos.

Tanto nos diatomitos de Rio Maior, como nos de Óbidos, a presença de bandas, na zona compreendida entre 6° e 20°, deve atribuir-se à presença de uma fracção argilosa, cujos componentes não foram identificados.

Na amostra de Óbidos, pode considerar-se a presença de feldspatos, caracterizados pelas riscas a 3,31; 3,77; 4,22 e 3,24 Å, embora algumas se confundam nos difractogramas com as riscas de quartzo  $\alpha$ .

#### PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

##### ADSORÇÃO DE GASES

A análise das isotérmicas de  $N_2$  a 77 K, determinadas até um valor da pressão relativa de 0,98, permitiu avaliar, pelo método BET, a área específica, e, pela regra de Gurvitch [7], o volume total de mesoporos, tal como se apresenta na Tabela II. Nesta tabela figura também o valor da área BET, determinado numa amostra de Rio Maior, previamente tratada com ácido nítrico concentrado.

##### ADSORÇÃO DE CORANTES

As isotérmicas de adsorção do azul de metileno e do violeta de cristal nos diatomitos, como a título de exemplo se mostra na Fig. 6, têm a forma de isotérmicas do tipo Langmuir, permitindo assim a avaliação quantitativa das capacidades das respectivas monocamadas. A partir destes resultados e dos valores das áreas ocupadas pelos iões dos dois corantes

nas monocamadas da generalidade dos óxidos [8], estimaram-se as áreas específicas dos sólidos.

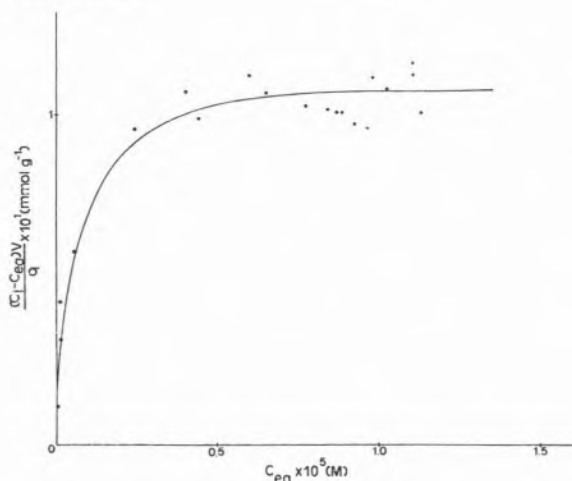


Fig. 6

Isotérmica de adsorção de violeta de cristal, a 25°C, em diatomito de Rio Maior.

Os resultados obtidos para o diatomito de Rio Maior, sem e com um tratamento prévio de ácido azótico concentrado, figuram na Tabela II. A análise desta Tabela permite concluir que, desde que a matéria orgânica seja removida, neste caso pelo tratamento ácido, os valores da área específica determinada com corantes ou com azoto passam a concordar razoavelmente.

## CONCLUSÕES

As amostras de diatomitos de Rio Maior e de Óbidos estudadas apresentam uma grande analogia, tanto do ponto de vista químico como mineralógico.

Os resultados da análise química obtidos em Lisboa e em Madrid, com amostras diferentes do produto seco a 140°C, são muito semelhantes (Tabela I) e são concordantes com os valores obtidos por Leandro [2] com material calcinado.

Em qualquer dos casos os minerais contêm sempre aproximadamente 80 % de sílica, 6 % de alumina e uma percentagem em óxidos de ferro superior a 1 %.

A sílica apresenta-se fundamentalmente no estado amorfo e a alumina, pelo menos parcialmente, é um dos constituintes de uma fracção argilosa cujos componentes não foram ainda identificados. Nas amostras de Óbidos detectou-se a presença de feldspatos.

Estes materiais estão praticamente isentos de carbonatos, mas contêm uma elevada quantidade de matéria orgânica incorporada, que no caso de Rio Maior se justifica plenamente pela presença de jazigos de lenhites subjacentes aos de diatomitos.

Em relação à percentagem de sílica (com cerca de 80 %) os diatomitos de Rio Maior e de Óbidos são comparáveis aos de melhor qualidade de Espanha (Elche de la Sierra, Hellin CS e Cenejo CAR e Lebiga [9]). No entanto, enquanto que estes apresentam uma percentagem significativa de carbonatos, as impurezas dos diatomitos por nós estudados são fundamentalmente constituídos por minerais argilosos e materiais orgânicos.

Do ponto de vista da textura, é curioso notar que sendo química e mineralogicamente tão semelhantes, os diatomitos de Rio Maior apresentam uma área específica ( $A_{(BET)N} = 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) dupla da de Óbidos. Este valor, para o caso de diatomitos espanhóis citados

Tabela II  
Características texturais dos diatomitos

Diatomitos	Volume de poros ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	Área <sub>BET</sub> (N <sub>2</sub> ) ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Área (A.M.) ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Área (V.C.) ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
Rio Maior	0,048	18	23	30
Rio Maior tratada c/ HNO <sub>3</sub> (conc.)	—	19	20	21
Óbidos	0,023	9	—	—

só é excedido pelos diatomitos de Elche de la Sierra, que apresentam áreas específicas de cerca de 25 m<sup>2</sup>/g [9].

A matéria orgânica que contamina os diatomitos, adsorvendo preferencialmente os iões dos corantes orgânicos, faz aumentar os valores medidos para as «áreas em azul de metileno» e «área em violeta de cristal». Pelo contrário, a presença daquela impureza, provoca uma ligeira diminuição da  $area_{(BET)N}$  provavelmente por colmatar os poros do adsorvente.

Dos estudos de adsorção pode ainda concluir-se que a acessibilidade das moléculas de azoto e dos iões de azul de metileno ou de violeta de cristal à superfície dos diatomitos é semelhante, o que demonstra a ausência de microporosidade nestes materiais.

Com estas características de composição e textura os diatomitos portugueses estudados apresentam um potencial interesse como adsorventes, necessitando no entanto de serem beneficiados, com eliminação da matéria orgânica e remoção de impurezas (particularmente ferro), que lhes conferem uma cor cinzenta amarelada.

Realizaram-se experiências prévias de tratamentos com calor, água oxigenada e ácido azótico concentrado que resultaram infrutíferas quanto ao branqueamento, o qual, provavelmente, só será possível com a remoção das argilas onde estão inseridos irreversivelmente os iões ferro e alumínio.

Na continuação deste trabalho tentar-se-á separar a fracção argilosa dos diatomitos, e caracterizar os produtos resultantes.

Recebido em 18 de Novembro de 1985  
em forma revista, 6 de Junho de 1986

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a colaboração do Dr. C.A. Costa Almeida na selecção e recolha do material estudado.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] ANDRADE DA SILVA, A. Publicações do Instituto de Botânica Dr. Gonçalo Sampaio da F.C.U.P. — Porto 1946.
- [2] ZBYSEWSKY, G., LEANDRO, G.C., I Cong. Hispano-Luso-Americano, p. 707 (1971).
- [3] VOGEL, ARTUR I., «A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis», 3<sup>th</sup> Ed., Longmans, London (1961) p. 580.
- [4] KNAUTH, L.P., Epstein, S. Amn Miner, 67 510 (1982).
- [5] FARMER et al., «The Infrared Spectra of Minerals», Ed. V.C. Farmer (1974).
- [6] Amer. Soc. for Testing Materials, «Data Cards Identification on Crystalline Materials», Philadelphia, Pa.
- [7] GREGG, S.J., SING, K.S.W., «Adsorption, Surface Area and Porosity», Academic Press, London, New York (1967).
- [8] GILES, G.H., D'SILVA, A.P., TRIVEDI, A.S., Bristol Symp., Butterworths, London (1969) p. 317.
- [9] BELZUNCE, M.J., MENDIOROZ, S., PAJARES, J. A. y PELÁEZ, J.R., Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Tomo LXXIX, 3.º, Madrid 1985.

## RESUMO

**Diatomites from Rio Maior and Óbidos. Chemical composition, mineralogic and textural characteristic.**

*A study have been made on Diatomites Kieselghurs samples, from deposits at Rio Maior and Óbidos.*

*Their chemical composition, structure characteristics and adsorption properties were determined using atomic absorption, termogravimetry analysis, X Rays diffraction, I.R. spectroscopy, and adsorption of nitrogen at 77 K and of dyes in solution.*

*The results show that both minerals have a chemical analogy, in fact, they have about 80 % of silica, and 6 % of alumina, and they are essentially formed by opal A, quartz  $\alpha$  as impurities, which are probably detritus, clays, great deal of organic material, and only in Óbidos Kieselghurs, a little of feldspars.*

*The specific area of Kieselghur from Rio Maior is almost twice the Óbidos one.*