

CAPÍTULO 24

Grafita

João Alves Sampaio¹
Paulo Fernando Almeida Braga²
Achilles Junqueira Bourdot Dutra³

1. INTRODUÇÃO

O primeiro uso do mineral grafita está perdido na mística do tempo. O homem primitivo usava grafita para desenhar nas paredes das cavernas e os egípcios para decorar objetos cerâmicos. Já no ano 1400, encontram-se notícias da manufatura de cadinho de grafita no distrito de Haffnerzell, na Bavária. Na Idade Média, a grafita foi confundida com outros minerais, especialmente, galena e molibdenita. Somente em 1779, Scheele determinou a composição do mineral, demonstrando que o mesmo poderia se oxidar e produzir dióxido de carbono. Em 1789, T. Werner designou-o como grafita a esse mineral, derivado do grego graphain, que significa escrever. Durante o século XVIII, ainda se acreditava que a grafita fosse um composto constituído de ferro e carbono, quando, então, J. Berzelius demonstrou que o mineral usado para escrever era formado de carbono puro. O termo plumbago, do latim plumbum, que significa chumbo, de onde, supostamente, a grafita teria origem, foi mais uma identificação incorreta do mineral (Taylor Jr., 1994).

A grafita natural, oriunda de metamorfismo do carbono orgânico ou de rocha carbonatada, chega ao mercado em três variedades: flocos cristalinos, microcristalina ou amorfa e em veios cristalinos ou lump. Todos esses tipos de grafita são identificados por meio de características físicas e químicas, cujas propriedades básicas são: maleabilidade, absorvência, inércia química, elevadas condutividades térmica e elétrica, inclusive excelentes propriedades refratárias, dentre outras.

¹Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

²Eng^o Químico/UFRRJ, M.Sc. em Engenharia Mineral/EPUSP, Pesquisador do CETEM/MCT.

³Eng^o Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor da COPPE/UFRJ.

A grafita em flocos cristalinos ocorre, usualmente, em leitos ou pacotes nas rochas metamórficas. Em alguns depósitos surgem em veios ou lentes maciças. Trata-se da grafita mais lavrada no mundo e, geralmente, possui melhor condutividade e resistência à corrosão que a grafita amorfa.

A grafita amorfa resulta do metamorfismo termal do carvão. Seu baixo índice de cristalização, em partículas muito pequenas, é responsável pela sua aparência amorfa, todavia trata-se de uma substância altamente cristalina, visível apenas ao microscópio. Esta forma é menos pura que a grafita cristalina, sua correlata.

A grafita em veios cristalinos é a forma mais rara; no entanto, quantidades expressivas são encontradas no Sri Lanka. Trata-se de uma forma altamente cristalina e seu teor de carbono chega a 97%.

As reservas mundiais de grafita somam cerca de 398.860 Mt, das quais 55% estão localizadas na China. Há ocorrência de grafita em quase todos os estados brasileiros, todavia os estados de Minas Gerais, Ceará e Bahia totalizam 104,8 Mt. A produção mundial de grafita, em 2007, foi de cerca de 1,030 Mt. Destacam-se como maiores produtores China (70% da produção mundial), Índia, Brasil, Coreia do Norte e Canadá (Duarte, 2007 e Olson, 2006).

O crescimento do consumo mundial de grafita está vinculado aos avanços tecnológicos da indústria, referentes às novas aplicações. Por exemplo, a demanda de grafita, nos EUA, está distribuída da seguinte forma: refratários, 22%; lubrificantes, 5%; lona de freio, 21%; revestimento de moldes, 8%; outros, 44% (células a combustíveis etc.) (Kalyoncu, 2001).

Quanto às aplicações, a grafita é usada na manufatura de tijolos refratários para a indústria metalúrgica e, quando em flocos, é aplicada, de forma intensa, na fabricação de cadinhos. Uma mistura de óleo e grafita é usada como lubrificante e uma mistura de argila e grafita é empregada na fabricação do grafite do lápis. Também é utilizada na proteção de pinturas de estruturas metálicas. Outras aplicações destacam-se: fundição, baterias, eletrodos, revestimento de fricção e células a combustíveis.

O preço da grafita está ligado, entre outros fatores, às suas propriedades: condutividade, inércia química e baixa densidade. Além disso, a quantidade, tipo das impurezas e o teor de cinzas são fatores também determinantes nos preços dos produtos de grafita. O teor de grafita varia de depósito a depósito.

Como resultado, as proporções entre grafita microcristalina e carbono também variam. Há, também, uma tendência pela procura de produtos mais leves e resistentes, até com maior durabilidade, que tornou o mercado promissor. Estima-se que a demanda de grafita com elevado teor de carbono e baixo conteúdo de impurezas está avaliada em 100 mil t/ano, para aplicações apenas em baterias e células a combustíveis (Crossley, 2000).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Mineralogia

O carbono elementar existe em três formas alotrópicas na natureza – carbono amorfo, grafita e diamante, as quais são empregadas industrialmente. Em geral, o carbono é quimicamente inerte e infusível à pressão atmosférica. O diamante e a grafita resistem à oxidação, mesmo em temperaturas elevadas. Algumas aplicações industriais dependem da inércia química do carbono.

As três formas do carbono (vegetal, grafita e diamante) distinguem-se por meio de testes químicos e físicos. A densidade do carvão vegetal varia de 1,3 a 1,9. A densidade do cristal (sistema hexagonal) de grafita varia entre 2,1 e 2,3 e do diamante 3,5. A dureza Moh da grafita varia de 1 a 2,9, a do diamante é 10.

A grafita natural raramente é encontrada na forma pura; sempre há uma parcela de impurezas na sua composição. Em termos de cinzas, tais impurezas compreendem valores de 10 a 20% em massa. Em alguns casos, ocorrem também água, betumes e gases, em até 2%.

A diferença básica entre as estruturas cristalinas da grafita e do diamante é que, na grafita, há um arranjo atômico em camadas, segundo uma rede de planos hexagonais. A estrutura do cristal consiste no arranjo de ânions C^{4-} com a metade dos triângulos em cada camada ocupada por cátions C^{4+} . Cada íon na rede planar está cercado por três íons, numa distância da ordem de 1,42 Å. A distância entre os planos são maiores que o dobro, isto é, 3,35 Å, porque são mantidas por forças de van der Waals. A diferença entre as intensidades das ligações nas duas direções responde pelas propriedades anisotrópicas da grafita, incluindo também propriedades como condução térmica (Bonissel, 2001).

Tais fatos justificam também outras propriedades específicas da grafita, como:

- (i) densidade mais baixa, comparada à do diamante;
- (ii) maior facilidade em dividir-se em lâminas finas;
- (iii) pronunciada anisotropia óptica.

Em contraste com o diamante, o tipo de ligação na grafita assume o caráter metálico, conferindo ao mineral características como brilho submetálico, boa condutividade elétrica, dentre outras. Em termos de estabilidades química e térmica, a grafita e o diamante apresentam características muito similares.

A grafita natural encontra-se nas formas: laminada, agregada em flocos (flakes) e disseminada em rochas xistosas. O mineral também ocorre em veios e exibe uma estrutura folheada ou fibrosa. A grafita é um mineral preto lustroso que cristaliza no sistema hexagonal, com simetria romboédrica. Os cristais têm a forma tabular de seis faces, que são normalmente estriadas. As folhas têm clivagem basal perfeita e são opacas. Quando bem cristalizadas, possuem brilho metálico, enquanto o material amorfo é preto terroso.

A grafita é um excelente condutor de calor e eletricidade. Seu ponto de fusão é da ordem de 3.550°C na pressão de 88 kg/cm^2 . O mineral sublima entre 3.300 e 3.500°C , na pressão de 1.033 kg/cm^2 . Na temperatura de 3.726°C , ocorre o segundo ponto triplo sob pressão de, aproximadamente, 100.000 atm . A oxidação térmica na presença de oxigênio inicia-se à temperatura de 300°C (Taylor, 1994).

Geologia

A grafita natural corresponde à ocorrência do elemento químico carbono na sua forma nativa. O mineral pode ser classificado em três tipos comerciais: grafita em flocos, em veio cristalino e amorfa, subdivididos em vários “graus” baseando-se no teor de carbono, tamanho da partícula e tipos de impurezas. A grafita natural tem a sua equivalente comercial que é a grafita sintética. Neste contexto, tem-se a grafita primária ou eletrografita, a secundária e, por último, a fibrosa. Na Figura 1, são ilustradas amostras de grafita em flocos, grafita de veio cristalino e grafita amorfa.

Grafita em flocos - Como o próprio nome indica, tem a morfologia de flocos. Os ambientes geológicos típicos incluem o contato ou metamorfismo regional em depósitos de calcários ou argilas com material orgânico. Os flocos podem ocorrer segundo distribuição homogênea em todo o corpo do minério ou concentrados em lentes na forma de pacotes. A concentração de carbono no minério pode variar entre 5 e 40%. No entanto, esse teor pode ainda variar o suficiente para, meramente, colorir a rocha, como acontece com os veios existentes nos mármore. As impurezas são, usualmente, minerais comuns de rochas metassedimentares, tais como: quartzo, feldspato, mica, anfibólio e granada, calcita, mica e ferro. Todos possuem facilidade de remoção, desde que não seja necessária uma moagem muito fina do minério. Lentes de rochas contendo grafita podem atingir a espessura de 35 mm ou mais. Em termos de diâmetro, os flocos de grafita podem variar desde 1 mm a mais de 2,5 cm, com média de 0,25 cm. Os flocos de grafita diferem em dureza e densidade, entre os jazimentos e, até mesmo, dentro do próprio jazimento.

Grafita em veio cristalino - Esta é a única forma natural do carbono, também chamada de lump ou grafita altamente cristalina, encontrada em veios cristalinos bem definidos ou acumulada em pacotes ao longo dos contatos intrusivos entre pegmatitos e calcário. Essa forma de grafita exibe uma morfologia acicular com cristais orientados perpendicularmente à rocha encaixante. As impurezas incluem: quartzo, feldspato, pirita, piroxênio, apatita e calcita. Esses depósitos, relativamente raros, fornecem grafita maciça, cujos grãos podem ocorrer segundo vários tamanhos, desde aquele do minério lump até os microcristais, como a grafita em flocos e pulverizada, encontrada nas adjacências do veio cristalino.

Grafita amorfa - O termo amorfo é uma designação incorreta, vez que se trata de um material com uma estrutura verdadeiramente microcristalina. A grafita amorfa possui, caracteristicamente, uma aparência preta terrosa e macia ao tato. Certos depósitos desta forma do mineral foram formados por metamorfismo de contato, enquanto outros são, provavelmente, resultados da dinâmica (regional) do metamorfismo. A grafita amorfa pode ser encontrada com teor de carbono que varia entre 75 e 90%, e seu tamanho pode variar desde 75 mm até 5 μm . Os depósitos viáveis economicamente exigem um teor mínimo de carbono da ordem de 8%. A natureza e a quantidade das impurezas dependem da rocha que deu origem ao jazimento. O teor de carbono contido em tais depósitos amorfos tem relação com a quantidade de sedimentos destes depósitos.

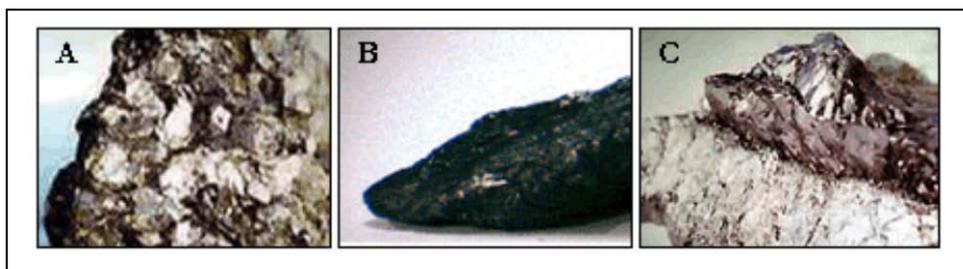


Figura 1 – Amostras de grafita em flocos (A), grafita de veio cristalino (B) e grafita amorfa (C).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Lavra

No Sirilanka, a grafita lump, que ocorre em veios estreitos e profundos, é lavrada por métodos subterrâneos. O minério é praticamente lavrado por overhand stoping and filling, usando, quando necessário, suportes especiais para as paredes. A perfuração manual é usada para realizar lavra seletiva e evitar produção de finos e produtos de contaminação. O minério lavrado é transportado por caminhões até a superfície, para catação manual e classificação.

Os minérios de grafita em veio cristalino são lavrados a céu aberto e por método subterrâneo. Em alguns casos, a catação manual é usada para separar a grafita tipo lump, para obtenção de concentrados de vários teores de carbono com pureza entre 90 e 99%. A granulometria da grafita nos depósitos de veio cristalino varia desde 10 cm até 3 μm .

Leitos de grafita amorfa também são usualmente lavrados por método subterrâneo; contudo, os leitos são mais espessos que os de lumps amorfos e cristalinos. O minério, desmontado por explosivos, é transportado à superfície por métodos convencionais.

Depósitos de grafita em flocos são lavrados por métodos subterrâneos e a céu aberto. Usualmente, os depósitos subterrâneos são de rocha fresca e requerem desmonte por explosivos. Muitas das lavras a céu aberto estão limitadas à parte intemperizada do depósito e empregam o mínimo de explosivos e equipamentos convencionais de escavação, como escavadeiras, tratores entre outros.

Processamento

Os teores de carbono nos minérios de grafita variam desde 5% até valores superiores a 15%. As principais impurezas consistem em: silicatos, silimanita, óxidos de ferro, pirrotita, biotita, granada, caolinita, alumina e minerais sulfetados. A granulometria de liberação da grafita e as impurezas dos minérios imprimem não só a rota de processamento do minério bruto, como também influem significativamente nas etapas de purificação dos concentrados.

A concentração dos minérios de grafita em flocos é feita, em geral, por meio de flotação, que permite obter concentrados finais de grafita com teores de carbono variando entre 80 e 95%. Concentrados com teores de carbono acima de 98% são obtidos por meio de operações adicionais de purificação, em geral, processos químicos. A granulometria do produto final, que depende da sua aplicação, varia desde alguns milímetros até menos de 3 μm .

Neste contexto, o processamento de minério de grafita inicia-se com as operações de britagem e moagem, seguidas das etapas de concentração e purificação. Ainda se observa o emprego do método de catação manual para a concentração da grafita com granulometria de liberação muito grossa, todavia trata-se de situações raras, específicas do Sri Lanka e Coreia.

Constata-se que os métodos de concentração gravítica e separação magnética são usados no processamento de minério de grafita, como etapas auxiliares de beneficiamento. Mesmo assim, a flotação é o processo de concentração de grafita mais usado em todo o mundo. O mineral responde muito bem a esse processo, segundo uma variedade de coletores (óleos não polares), como querosene e óleo combustível. Geralmente, são usados como espumantes, óleo de pinho ou álcool. Em muitos aspectos físico-químicos de superfície, a grafita responde à flotação de modo similar ao carvão e à molibdenita, minerais que possuem flotabilidade natural. A adição de silicato de sódio auxilia na seletividade do processo, evitando a flotação da ganga silicatada. Mesmo assim, são obtidos concentrados com teores entre 85 e 90% de carbono, ainda que, usando estágios de remoagem e flotação em multiestágios (Wakamatsu e Numata, 1991). Os mesmos pesquisadores também concluíram que, na região de pH abaixo de 4, a grafita pode ser deprimida com maior facilidade, a despeito da sua flotabilidade natural. Todavia, para valores de pH acima de 9, o índice de flotabilidade da grafita é muito elevado.

O beneficiamento de minérios de grafita compreende flotação, separações magnética, eletrostática e gravítica, processos de concentração, não de purificação. Quando a flotação ocorre associada a outros processos, em geral químicos, estes atuam como processos de purificação. Mesmo assim, o sucesso fica condicionado ao índice de pureza exigido ao produto final e ao desempenho do processo adicional de purificação.

No caso da grafita, há sempre a necessidade de um produto final com teor da ordem de 99%, em termos de carbono. Por meio de flotação, não se conseguem obter concentrados com tal pureza exigida pelo mercado. Mesmo com os avanços na tecnologia de reagentes e otimização de processo, empregando várias etapas de limpeza e ainda considerando a flotabilidade natural da grafita, são raros os casos de sucesso com recuperações aceitáveis. Neste aspecto, outras operações associadas à flotação proporcionam melhor desempenho ao processo, como estas enumeradas a seguir:

- (i) O processo de atrição, seguido de flotação seletiva em concentrados finos de grafita, permite obter um produto final com teor de carbono acima de 94%, com base em minério com teor de 88% (Xianjun e Forsberg, 2001).
- (ii) Para minérios com teores entre 10 e 15% de carbono, cujas impurezas consistem em pirrotita, biotita, quartzo/feldspato, emprega-se uma combinação de separações gravítica e magnética, seguidas de flotação, para se obter um concentrado com 94% de carbono e recuperação de 90% (Pugh, 2000).
- (iii) A utilização de células convencionais de flotação comprovou ser possível obter pré-concentrados com teores de carbono de até 79% e recuperação de 80%, utilizando cinco etapas de limpeza, para eliminar as seguintes impurezas do minério: ortoclásio, quartzo, plagioclásios, biotita, granada, silimanita, caolinita, dentre outras. Para o mesmo minério, o processamento por meio de colunas de flotação viabilizou a obtenção dos mesmos resultados com apenas dois estágios de limpeza e maior flexibilidade operacional (Acharya et al., 1996).

É habitual utilizar processos químicos, como a lixiviação, para purificação dos concentrados. Em alguns casos, especificamente, para remoção de impurezas provenientes de minerais sulfetados, o sucesso da lixiviação está condicionado à ustulação com NaOH. A lixiviação pode ser feita utilizando o

ácido hidrófluorídrico para remover as impurezas silicatadas e ácido hidróclórico na remoção dos carbonatos. Todavia, cada minério consiste numa situação à parte e um cuidado especial deve ser dado às suas peculiaridades (Lu e Forssberg, 2002).

Processamento de Minério de Grafita no Brasil

A concentração do minério de grafita no Brasil não difere muito da prática convencional utilizada em todo o mundo. O processo consiste de sucessivos estágios de moagem e flotação. A moagem é feita em moinhos de barras e bolas, que possibilitam atingir a granulometria de liberação da grafita. Em seguida, o minério é submetido a um processo de flotação em células convencionais. Desse modo, pode-se obter concentrados com teores de 98% de carbono.

Ainda assim, várias aplicações industriais exigem teores de carbono superiores a 98%. Para tanto, o concentrado obtido por flotação, com teor mínimo da ordem de 95% de carbono, é submetido a um processo químico de purificação, por meio do qual obtém-se um produto final com teor de carbono em torno de 99,95%. Na fase seguinte, o concentrado de grafita passa pelas etapas de lavagem, filtragem e secagem. Finalmente, esse produto é submetido aos estágios de peneiramento e moagem, em moinhos de martelo ou a jato, para adequação da granulometria às exigências do mercado (www.grafite.com).

A Nacional de Grafite Ltda (NGL) lava e beneficia a grafita em suas três unidades produtoras, Itapeçerica, Pedra Azul e Salto da Divisa. O processo inicia na etapa de lavra em suas minas a céu aberto com uma relação estéril/minério de 3:1. O minério de grafite é lavrado com auxílio de máquinas escavadeiras e tratores de esteira. Caminhões basculantes o transportam até o pátio de alimentação, para homogeneização de forma sistemática em pilhas de alimentação. O objetivo desta operação é reduzir a variabilidade natural do minério (Nacional de Grafite, 2008).

Na usina de beneficiamento, o minério é submetido a sucessivas etapas moagem (barras/bolas) e flotação (rougher, scavenger e sete etapas de cleaners) até atingir concentrados com um teor de 98% de C. No processo de flotação, utilizam-se, além do regulador de pH, o querosene como coletor, o óleo de pinho como espumante e o metassilicato de sódio como depressor de sílica. A recuperação global do processo de beneficiamento é de 80%.

Um tratamento químico adicional, como a lixiviação ácida, é realizado para remoção das impurezas remanescentes no concentrado de grafita obtido por flotação. Após o tratamento químico, a grafita é lavada com água desmineralizada até pH neutro. A operação final de beneficiamento consiste na remoção final da umidade, com auxílio de filtros tipo prensa e secadores rotativos.

Alguns produtos da NGL são obtidos depois de algumas operações adicionais de beneficiamento físico e/ou químico, como descritos a seguir (Nacional de Grafite, 2008).

Moagem e Classificação – O concentrado de grafita é moído em moinhos de jato e/ou martelos, com o devido controle da distribuição granulométrica do produto moído. Os diferentes métodos de moagem, seguidos de peneiramento ou classificação em aeroclassificado, imputam ao produto final características distintas de densidade e de superfície específica.

Briquetagem – O objetivo da operação de briquetagem é produzir, com base no concentrado flotado, aglomerados ou briquetes de grafite para o uso como carburante ou aditivos de carbono.

Intercalação – Devido à sua grande anisotropia, os cristais de grafita permitem a intercalação de sais em sua estrutura, e quando aquecidos, estes sais evaporam provocando o rompimento de ligações interplanares, "expandindo" a grafita.

4. USOS E FUNÇÕES

A grafita tornou-se um produto essencial no desempenho dos equipamentos esportivos, na nova geração de bens elétricos e eletrônicos. Assim, a sua demanda acentuada pelos mercados mais tradicionais, entre outros, refratários, materiais de engenharia, lubrificantes e lápis, incentivaram os investimentos em alta tecnologia. Como resultado, no caso dos refratários, laminados e peças automotivas, o mercado cresceu significativamente. Esses fatos justificam os investimentos na busca de novas aplicações para os produtos de grafita, cada vez mais com melhor qualidade. No Quadro 1, estão ilustradas as diversas formas e principais aplicações da grafita (Crossley, 2000).

Quadro 1 – Diversas formas e principais aplicações da grafita.

Grafita Natural/Formas
<p>Flocos cristalinos Refratários; baterias; escovas de carbono; catalisadores; coberturas; cadinhos; laminados; materiais de fricção; células a combustíveis; lubrificantes; lápis; plásticos e resinas.</p> <p>Microcristalina ou amorfa Aditivos de carbono; coberturas; materiais de fricção; lubrificantes; lápis; refratários.</p> <p>Veio cristalino ou lump - Baterias; lubrificantes.</p>
Grafita Tratada/Formas
<p>Esfolheada/Expandida Baterias; coberturas; laminados; gaxetas; isolantes; lubrificantes; pinturas; vedações.</p> <p>Coloidal Baterias; filmes resistentes de carbono; catalisadores; suspensões condutivas; lubrificantes; ligas metálicas; agentes liberadores de molde.</p>
Grafita Sintética
<p>Baterias; aditivos de carbono; eletrodos; células a combustíveis; sistemas de aquecimento.</p>

Os maiores consumidores de grafita em todo mundo estão inseridos nas indústrias de aço, refratários e fundição, os chamados mercados tradicionais. A grafita em flocos é usada, em maiores proporções, na manufatura de cadinhos para a indústria de fundição, facilitando o manuseio de aço fundido e outros metais. Na confecção de cadinhos, os flocos maiores ligam-se mais facilmente à argila, fazendo o mesmo suportar muito bem a pressão térmica. O cadinho tradicional de argila/grafita enfrenta o desafio do seu correlato, o cadinho de carbetto de silício/grafita, que contém apenas 30% de grafita. Esse produto permite a utilização de uma mistura de grafita de várias origens. Quando misturada com agentes ligantes, como argila refratária, talco, areia ou mica, a grafita provê um polimento final à superfície do molde fundido.

Também a grafita em flocos é utilizada, na manufatura de tijolos refratários em combinação com magnesita, magnesita-carbono (mag-carbon). Esse tipo de tijolo tornou-se um refratário com vida longa, particularmente nos ambientes severos do forno elétrico a arco refrigerado a água e do BOF (basic oxygen furnace). O carbono contido no tijolo resulta, em geral, de uma mistura ponderada de grafitas com um mínimo de 85% de carbono e uma pequena quantidade de grafita em flocos. Impurezas, como sílica, alumina e ferro, são

evitadas por favorecerem reações com o óxido de magnésio, formando compostos de baixo ponto de fusão.

Alumina combinada com grafita tem aplicação nos refratários para controlar e proteger o fluxo do metal nas operações contínuas de fundição. A grafita, um bom condutor de calor, proporciona resistência à corrosão e ao choque térmico, além disso, não é molhável pelo metal fundido. Também é utilizada como moderador nos reatores atômicos e como uma substância adequada para a produção de componentes de foguetes. Uma mistura de grafitas natural e sintética é usada no revestimento de freios. A grafita em flocos é aplicada como lubrificante, devido à sua maciez, baixa fricção, inércia e resistência ao calor. Grafita amorfa com baixo teor de carbono, 50 a 55%, é usada em certas tintas para proteger as superfícies metálicas ou como agente antiestático na tinta para piso.

Grafita Expandida

Esta forma da grafita é produzida pela oxidação dos flocos cristalinos do mineral, com auxílio do ácido crômico, seguido da adição de ácido sulfúrico. Isso permite o enfraquecimento das ligações gama entre as placas de grafita e concede, após aquecimento, uma expansão de até 700%. O produto final assemelha-se à vermiculita expandida. Esse produto de grafita é empregado como agente isolante na fundição de aço, para isolar lingotes aquecidos e diminuir a perda de calor. Também é aproveitada, com elevado desempenho, como material de vedação nos equipamentos que trabalham com alta pressão e com fluidos radioativos ou corrosivos.

Grafita Sintética

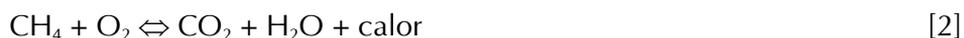
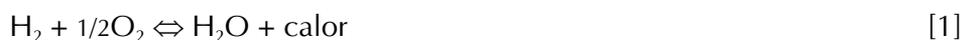
A grafita sintética primária é essencialmente carbono puro. Sua manufatura consiste na grafitização do coque de petróleo, um resíduo da destilação de petróleo contendo cerca de 95% de carbono. O coque mais o carvão betuminoso e uma pequena quantidade de óleo de petróleo são aquecidos e submetidos à extrusão, formando uma barra verde, forma usual do produto final. Em seguida, o produto é aquecido numa faixa de temperatura de 800 a 1.000°C para converter o piche em coque e permitir a sua contração. O produto resultante, sob a forma de bolo, é impregnado com carvão betuminoso ou piche de petróleo para reduzir a porosidade. A grafitização é realizada em um forno tipo Acheson, numa temperatura que vai de 2.600 a 3.000°C. Esta operação tem por finalidade ordenar os átomos de carbono na rede cristalina da grafita.

A grafita sintética secundária é produzida pelo tratamento a quente, temperatura de 2.800°C do coque de petróleo calcinado sem aditivos. O produto é similar à grafita natural em termos de pureza, entretanto com menor densidade, maior resistência elétrica e porosidade mais elevada. A grafita fibrosa é obtida por meio de pirólise de piche e fibra ou outra matéria-prima com carbono fibroso, numa faixa de temperatura entre 700 e 1.400°C, seguida de aquecimento até 2.800°C, em forno elétrico. A denominação grafita fibrosa deve-se ao fato de serem obtidos filamentos extremamente fortes e elásticos.

A grafita sintética tem propriedades comparadas àquelas da grafita natural, ambas com seus próprios mercados. Em geral, a grafita sintética é caracterizada pela pureza mais elevada e mais baixa cristalinidade em comparação a sua correlata natural, propriedades estas necessárias às várias aplicações, como na fabricação dos eletrodos de fornos elétricos a arco, de baterias alcalinas, entre outras. Na fabricação de eletrodos, são consumidos, aproximadamente, três quartos da grafita sintética produzida em todo o mundo e são exigidas fácil maquinabilidade e elevadas: condutividade elétrica, resistência térmica e ao choque térmico, além do baixo coeficiente de expansão. Outras características incluem: resistência à corrosão para uso em processos químicos, moderadores e refletores em reatores térmicos de usinas nucleares. A fibra de grafita é usada na manufatura de um grupo de produtos para aviões e até raquetes de tênis. A produção mundial de grafita sintética, cerca de 1,5 milhão de toneladas, está restrita aos países desenvolvidos, os quais não dispõem de reservas de grafita natural.

Células a Combustível

As reações químicas dos sistemas convencionais de combustão, o mais familiar o do automóvel, produzem calor que pode ser usado para geração de energia elétrica. Dentre outras reações podem ser mencionadas:



Esses processos convencionais de queima de combustível possuem um rendimento máximo da ordem de 40%. Observa-se a geração direta da energia elétrica por meio da combustão, sem a etapa de geração de calor. Assim, explorou-se a natureza oxirredução das reações de combustão, por meio das

células a combustível, nas quais a energia liberada pela combustão é aproveitada diretamente na forma de energia elétrica, com um rendimento da ordem de 75%. As reações relacionadas ao processo de combustão ocorrido nessas células a combustível são:



Nas células a combustível, é usado o KOH como eletrólito impregnado de amianto, o que permite a operação numa temperatura de 200°C. As células a combustível possuem, entre outras, a vantagem de pesar cerca de 10 vezes menos que a correspondente bateria de chumbo, com a mesma capacidade de fornecimento da energia elétrica. Suas desvantagens estão ligadas ao custo e à vida útil dos eletrodos.

Na verdade, uma célula a combustível é um gerador de energia que produz eletricidade por meio de uma reação eletroquímica entre hidrogênio e oxigênio, sem combustão, liberando energia elétrica e água como subproduto. Ela é semelhante a uma bateria que pode ser recarregada, enquanto sua energia é utilizada de alguma forma. A célula a combustível usa hidrogênio e oxigênio em vez de recarga com eletricidade, como acontece nas baterias alcalinas dos veículos automotores.

A ruptura das moléculas de hidrogênio resulta na liberação de prótons e elétrons no anodo de grafita da célula. Os prótons são conduzidos pelo eletrodo, enquanto os elétrons viajam por meio de um circuito externo e geram energia na forma de eletricidade. No eletrodo de grafita, os elétrons e prótons combinam-se com o oxigênio do ar e produzem água. Semelhante a uma máquina, a célula permanece provendo energia, desde que seja mantido o suprimento de hidrogênio. Ao contrário de uma máquina normal, há geração apenas de água, aquecimento e eletricidade, no processo não há poluição. Alguns países investem, de forma intensa, no aperfeiçoamento dessas células, buscando a viabilidade econômica para popularizar o seu uso comercial. Mesmo assim, o custo das células continua elevado. Espera-se, a curto prazo, que os automóveis sejam movidos com essa forma de energia, evitando a poluição do meio ambiente, basicamente na forma sonora e por agentes químicos.

As células a combustível foram usadas pela primeira vez na década de 1960, em programas espaciais. Naquela época, não se cogitava a possibilidade de usar esse produto nos veículos automotores, pois os custos relativos à produção dessa forma de energia eram proibitivos. Nos dias atuais, a busca por uma forma de energia limpa e renovável tornou essa alternativa uma opção com viabilidade mais concreta. A grafita forma a parte crucial da tecnologia dessas células, e alguns prognósticos mostram que o consumo desse material para confecção dos eletrodos das células pode atingir uma demanda de 80 mil t/ano, com início previsto ainda nesta década (Crossley, 2000).

Não só a grafita como também vários materiais podem ser empregados na manufatura de células a combustível. Dentre eles, destacam-se os minerais industriais. Assim, são utilizados na fabricação dessas células: boratos, zirconita, lítio, grafita, zeólita, dentre outros. Tais materiais possuem propriedades como: alta condutividade, resistência à corrosão, estabilidade térmica, baixa deformação, retardante de chama, entre outras.

Os produtos de grafita obtidos com base em grafitas natural e sintética, usados nas células a combustível, reduzem o peso, o custo e o tamanho das mesmas com significativo aumento no desempenho.

Baterias

Na manufatura de baterias modernas, as especificações são rigorosas. No caso das baterias alcalinas de longa duração, dois itens são muito exigidos:

- (i) o teor de carbono na grafita deve ser, no mínimo, de 98% e os mesmos devem estar livres, praticamente, de impurezas;
- (ii) a condutividade elétrica.

Ao primeiro caso, acrescenta-se a granulometria abaixo de 5 μm . Dessa forma, se consegue o elevado índice de condutividade exigido para o produto. Tais exigências favoreceram a utilização mais intensa da grafita sintética, comparada à grafita natural.

No segundo caso, o item mais exigido nas especificações é a condutividade elétrica. Não obstante, constata-se, neste setor, uma predominância do uso de grafita sintética. Os avanços nas tecnologias de purificação da grafita natural conferiram maior condutividade elétrica ao produto, tornando-o competitivo nesta área de aplicação. Hoje, a decisão pelo

uso da grafita sintética ou natural, na fabricação de baterias, tornou-se um estudo comparativo de avaliação entre preço e desempenho. Pode-se afirmar que é possível obter grafita natural com igual pureza e teor de carbono da grafita sintética; entretanto, o custo é sempre uma variável a ser considerada. Sabe-se que, para pequenas perdas na qualidade e desempenho, é vantajosa a utilização da grafita natural. A grafita natural expandida pode atingir a performance da grafita sintética, todavia seu custo de obtenção é o dobro se comparado ao da grafita sintética (Kalyoncu, 2001).

A utilização de outros componentes, que não a grafita, aumentou de forma significativa para produção de baterias alcalinas, considerando-se sempre os itens qualidade e desempenho. Neste contexto, o crescimento do mercado de baterias de lítio pode transformar-se numa ameaça para o emprego da grafita, na fabricação de baterias alcalinas. Tais evidências são claras na produção de “energia móvel”, sistemas usados nos bens de uso portátil, como telefones, computadores, câmaras, dentre outros.

5. ESPECIFICAÇÕES

A grafita exhibe propriedades metálicas e não-metálicas que proporcionam ao mineral especificação peculiares e, como resultado, uma gama de aplicações industriais. As propriedades metálicas incluem, entre outras, as condutividades térmica e elétrica elevadas. Dentre as não-metálicas destacam-se: inércia química e resistência térmica elevada, lubrificante. A combinação entre essas e outras propriedades conferem à grafita variação muito intensa nas suas aplicações.

Assim, a combinação entre condutividade e elevada estabilidade térmica torna a grafita um produto com multiaplicação, como em: refratários, baterias, células combustíveis, entre outros. Pode-se afirmar ainda que a combinação lubrificante e condutividade térmica proporciona à grafita especificações peculiares, tornando-a um excelente agente lubrificante. Como resultado, tem-se um material que atende, com elevado desempenho, à lubrificação das interfaces de atrição. Igualmente, o mineral é usado na manufatura de escovas de motores. Neste caso, a grafita permite a transferência da corrente elétrica e promove a lubrificação natural das interfaces de atrito.

As Tabelas 1 e 2 ilustram as especificações da grafita e o uso dos seus principais produtos.

Tabela 1 – Especificações da grafita, considerando suas aplicações e comércio dos seus diversos produtos, HABEN, 1996.

Especificações da grafita baseadas em suas aplicações		
Aplicações	Teor de C (%)	Tam. médio dos flocos
Fundição		
Metalurgia de moldagem (F)	80-90	75 µm
Negro de moldagem (A)	40-70	55 a 74 µm
Sinterização	98-99	APS 5 µm
Refratários		
Cadinho, moldes, painéis de fundição	85-95	+100 µm
Tijolos refratários (A)	70-80	-20 mm +20 µm
Tijolos refratários (F)		-150 +180 µm
Tijolos magnésita-carbono (F)		-710 +150 µm
Refratários Al Grafita (F)		-600 +150 µm
Outras		
Revestimento de freios	98 (mínimo)	-75 µm
Baterias, pilhas secas	88 (mínimo)	85% -75 µm
Baterias alcalinas	98 (mínimo)	-75 +5 µm
Escova de carvão	95-99	-50 µm
Revestimento condutor (A)	50-55	-
Explosivos	-	-150 µm
Grafita expandida	90 (mínimo)	- 2 mm +250 µm
Grafita laminada	90 (mínimo)	-
Lubrificantes	98-99	-106 +55 µm
Moderador de nêutron	99	-
Lápis	80-82	Extrafino
A – Grafita amorfa F – Grafita em flocos.		
Especificações comerciais da grafita		
Origem	Tamanho do cristal	(%) C
Madagascar		
Flocos grossos	75% +350 µm	85-89
	97% +245 µm	92-94
Flocos médios	25% +350 µm	80-84.9
	97% +175 µm	90-92.5
Flocos finos	25% +350 µm	75-80
	75% +245 µm (máx)	89-90
	95% +175 µm (min)	-
Flocos extrafinos	-	70-75 e 85-90
China		
Flocos grossos	80% 295 µm	85-90
Flocos médios	80% 175 µm	85-90
Flocos pequenos	50% 175 µm	80
Noruega		
Flocos grossos	+150 µm	85-95
Flocos médios	+100 µm	85-95
Flocos pequenos	74 µm	80-95
Srilanka		
Lumps grossos	10 mm	92-99
Poeira de rebarba	-5 mm	80-99
Pó	+74 µm	70-99

Tabela 2 – Teores de cinza e outras impurezas contidas na grafita de diversas origens, valores em percentagens, inclusive algumas especificações química e física da grafita de Liumão, China (Crossley, 2000).

Compostos	Madagascar	México	Índia	China	Noruega	Canadá
Cinza	12	3,8	11,8	16,9	8,8	23,5
SiO ₂	44,6	51	56	49,7	56,7	64,8
Al ₂ O ₃	32,8	14,5	20,3	19,7	15,6	13,9
Fe ₂ O ₃	18,8	29,5	14,9	19,2	10,5	12,3
TiO ₂	0,5	0,7	1,1	1,6	1,1	0,4
CaO	0,2	1,5	1,5	1,9	3,5	3,7
MgO	2,3	1,5	3	4,2	6,1	1,4
Na ₂ O	0,1	0,6	0,5	0,7	3,5	0,6
K ₂ O	0,7	0,7	2	2,6	2,4	2
Especificações da grafita de Liumão (China)						
Especificações químicas						
Compostos	(%)	(%) Típico	Compostos	(%) Típico		
Carbono fixo	95,0 (mín.)	95,66	MgO	0,09		
Cinza	5,0 (máx.)	4,79	Fe ₂ O ₃	0,96		
Voláteis	-	0,55	Al ₂ O ₃	0,76		
CaO	6,0 (máx.)	0,54	SiO ₂	2,41		
Especificações físicas: granulometria abaixo de 150 µm e umidade de 0,3%.						

6. PRINCIPAIS PRODUTORES

Produtores Internacionais

A produção mundial de grafita é 720 Mtpa, sendo que, 70% corresponde à produção chinesa, colocando a China na vanguarda da produção mundial. Os três principais produtores chineses têm escala de produção compatível com empresas americanas e alemãs. Além desses, existe um grande número de pequenos produtores (Olson, 2006).

Os Estados Unidos e a Alemanha se destacam pelo valor agregado de seus produtos e, normalmente, adquirem o concentrado de grafita no mercado spot, em seguida, transformam-no em um produto com elevado valor agregado.

Recentemente os Estados Unidos e a Alemanha associaram-se a empresas chinesas para fornecimento de matéria-prima necessária à obtenção de produtos de grafita com elevado valor agregado (Taylor Jr., 2006).

A Índia, segunda maior produtora de grafita, tem quase toda sua produção destinada ao mercado interno. As empresas de pequeno porte são responsáveis por toda essa produção (Roskill, 2002).

No Quadro 2, estão indicadas as principais empresas produtoras de grafita, sua localização e capacidade instalada (Roskill, 2002).

Quadro 2 – Principais empresas produtoras de grafita.

Produtor	Localização	Capacidade Instalada
Jixi Liумao Graphite Mine	China	60.000
Hunan Lutang Graphite Mine	China	70.000
Jilin Graphite Industry Company	China	50.000
Asbury Graphite	EUA	216.000 (7 unidades)
Superior Graphite	EUA	60.000 (3 unidades)
GraphTech International	EUA	210.000
Graphit Kropfmuhl AG (GKAG)	Alemanha	20.000
SGL Carbon AG	Alemanha	-
Stratmin Graphite (Timcal Group)	Canadá	25.000
Nacional de Grafite	Brasil	30.000

Fonte: Crossley, 2000 e Roskill, 2002.

Produtores Nacionais

O Brasil é o terceiro maior produtor de grafita do mundo, atrás apenas de China e Índia. A produção brasileira, em 2005, foi de 75.500 t (Sumário Mineral DNPM). A maioria da produção está concentrada em um único produtor, a Nacional de Grafite Ltda, com operações em Minas Gerais (Pedra Azul, Salto da Divisa e Itapeçerica). Outras empresas operam em pequena escala, algumas das quais ainda usam técnicas simples de processamento mineral (Duarte, 2006).

A Grafita MG Ltda produz, aproximadamente, 15.000 tpa de grafita natural em Minas Gerais, nos municípios de Serra Azul e Mateus Leme. Em 2005, a companhia produziu 14.210 t de grafita, com 14% de carbono. A moagem constitui a única etapa de beneficiamento mineral, cujo produto moído é vendido para produtores de ferro-gusa.

A Extrativa Metalquímica S.A., empresa fundada no ano 2000, após absorção da Mamoré Mineração e Metalurgia Ltda, opera no estado da Bahia, em Maiquinique, em uma mina a céu aberto. A capacidade instalada da usina é de 7.200 tpa e, em 2005, a companhia produziu 4.457 t de grafita com teores de 75 a 95% em C e granulometria na faixa de 75 mm a 43 mm. A grafita produzida é destinada às indústrias siderúrgica, de refratários, de baterias, de tintas e vernizes, de borrachas, de fundição e de produtos químicos.

A Nacional Grafite Ltda, empresa brasileira fundada em 1939, tem suas atividades concentrada, na mineração e no beneficiamento da grafita natural cristalina. É o maior produtor nacional, respondendo por mais de 75% da produção no País. Em 2005, produziu 56.848 t nas suas três unidades produtoras, Itapecerica, Pedra Azul e Salto da Divisa, todas em Minas Gerais. O seu processo de produção, desde a prospecção do minério até o produto final, é certificado com ISO 9001:2000.

Sua maior operação está localizada no município de Pedra Azul, com uma capacidade instalada de 36.000 tpa de produto beneficiado. Dentre os produtos da unidade industrial, destacam-se: grafita em flocos, aditivos de carbono, carburantes, lubrificantes agrícolas e grafitas micronizadas. A produção de Pedra Azul, no ano de 2005, foi de 35.684 t.

A unidade de Itapecerica tem uma capacidade instalada de 9.000 tpa para processamento e reprocessamento (produto da unidade de Salto da Divisa) da grafita para uso em baterias, refratários, escovas e pó para metalurgia. O produto final resultante do beneficiamento tem elevadas pureza (99,95% de C) e aceitação no mercado. Os principais produtos da unidade de Itapecerica são: grafitas de alta pureza, grafitas expansíveis, dispersões e lubrificantes, grafitas micronizadas, aditivos de carbono e carburantes.

Salto da Divisa é a mais recente unidade da Nacional de Grafite e iniciou sua operação em 1996. O depósito contém grafita com 6% de C e está situado 200 km a leste de Pedra Azul e 750 km a nordeste de Itapecerica. A usina, com capacidade produtiva de 12.000 tpa, fornece os seguintes produtos de grafita em flocos grandes e para aditivos de carbono e carburantes. No ano de 2005, produziu 9.711 t de produtos semi-acabados para posterior reprocessamento em Itapecerica (Nacional de Grafite, 2008).

7. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Os materiais alternativos para grafita dependem da sua aplicação. Assim, para o caso das baterias alcalinas, o produto encontra no lítio um forte concorrente.

Quanto à reciclagem de grafita, as oportunidades são limitadas, visto que o produto se degrada durante o seu uso, como acontece com os refratários, revestimento de freios, entre outros. Entretanto, existe possibilidade de reciclagem para a grafita utilizada em eletrodos. Neste caso, o produto é britado e reutilizado na reforma de eletrodos ou como um substituto da grafita sintética.

Novas Aplicações e Perspectivas

Uma das perspectivas para a utilização da grafita está na construção de asfalto eletricamente condutor, com a finalidade de aquecer pistas de alguns aeroportos e pontes em regiões frias.

O advento do automóvel híbrido utilizando célula a combustível de grafita constitui a maior demanda futura da grafita, estimada em 100.000 t/ano.

Os avanços na tecnologia de purificação da grafita natural concederam ao produto especificações peculiares, tornando-o competitivo nas aplicações de alta tecnologia. Como resultado, hoje, a grafita natural é utilizada na manufatura de baterias alcalinas. Outrora, esse mercado era exclusividade da grafita sintética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHARYA, B. C.; RAO; D. S.; PRAKASH; P. S.; REDDY, R. e BISWAL, S. K. (1996). Technical note processing of low grade graphite ores of Orissa, India. *Minerals Engineering*, vol. 9, nº 11, November, p. 1165-1169.
- BONNISSEL, M. L. Luo e TONDEUR, D. (2001). Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. *Carbon*, vol. 39, nº 14, November, p. 2151-2161
- CROSSLEY, P. (2000). Grafite – High-tech supply sharpens up. *Industrial Minerals*. November.
- DENDYNK, T. V. e TATIARINOVA, A. (1994). T. Technology for the beneficiation of graphite-bearing dusts from integrated iron-and-steel works. *Powder Technology*, vol. 81, July, p. 17-23.
- DUARTE, M. A. (2006). DNPM/MG – Sumário Mineral.
- DUARTE, M. A. (2007). DNPM/MG – Sumário Mineral.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1996). *Industrial Minerals – A Global Geology*. 462p., p. 193-203.
- HARBEN, P. W. (1996). *The Industrial Minerals Handy Book. A guide to markets, specifications and prices. Second Edition*, 252p., p. 74-77.
- KALYONCU, R. S. (2001). Graphite. *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*. In: <http://minerals.usgs.gov/minerals>.
- LU, X. J. e FORSSBERG, E. (2002). Preparation of high-purity and low- sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. *Minerals Engineering*, vol. 15, August, p. 755-757.
- NACIONAL DE GRAFITE, (2008). Produção: geologia e mineração; plantas e processo. Disponível em: http://200.212.139.132/grafite/inicio_pt.asp> Acessado em 11/06/2008.
- OLSON, D. W. (2006). Graphite. *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*. In: <http://minerals.usgs.gov/minerals>.

- PATIL, D. P.; BHASKAR, K. U.; JAKHU, M. R. e RAO, T. C. (1997). Removal of graphite from lead rougher concentrate using water-only cyclones. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 49, n° 1-2, February, p. 87-96.
- PUGH, R. J. (2000). Non-ionic polyethylene oxide frothers in graphite flotation. *Minerals Engineering*, vol. 13, n° 2, February, p. 151-162.
- ROSKILL (2002). *The Economics of Natural Graphite*. 6ª ed. London: Roskill information Services Ltd, 133p.
- RUSTU, K. S. (2001). Graphite, U.S. Geological Survey, Minerals Yearbook - 2001, In: <http://minerals.usgs.gov/minerals>
- TAYLOR JR., H. A. (1994). Graphite. In: *Industrial minerals and rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 561-570.
- TAYLOR JR, H. A. (2006). Graphite. In: *Industrial Mineral and Rocks*, 7th Edition, Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M. and Krukowsk, S. T. (Seniors Editors), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 507-518.
- WAKAMATSU, T. e Y. NUMATA. (1991). Flotation of graphite. *Minerals Engineering*, vol. 4, n° 7-11, p. 975-982.
- XIANJUN, L E FORSSBERG, E. (2001). Flotation selectivity and upgrading of Woxna fine graphite concentrate. *Minerals Engineering*, vol. 14, n° 11, November, p. 1541-1543.