

ANAIS DO II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE

Campina Grande - Paraíba - Brasil

17 a 20 de novembro de 2010

Organizadores:

Adão Benvindo da Luz

Carlos Adolpho M. Baltar

Luiz Carlos Bertolino

CETEM - RIO DE JANEIRO

2010

ANAIS DO II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE

Organizadores

Adão Benvindo da Luz
Carlos Adolpho M. Baltar
Luiz Carlos Bertolino

CAPA

Vera Lúcia Espírito Santo

COMISSÃO TÉCNICA

Adão Benvindo da Luz
Carlos Adolpho M. Baltar
Luiz Carlos Bertolino
João Alves Sampaio
Paulo F. A. Braga
Sílvia Cristina Alves França

**O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade
exclusiva do(s) autor(es).**

Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste (2.:2010: Campina Grande, PB)

Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste/Orgs. Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho M. Baltar, Luiz Carlos Bertolino. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010.

248 p.: il.

1. Rochas e minerais industriais. 2. Minerais Industriais. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Luz, Adão Benvindo (Org.). III. Baltar, Carlos Adolpho M. (Org.). IV. Bertolino, Luiz Carlos (Org.)

ISBN 978-85-61121-66-2

CDD - 553.6

APRESENTAÇÃO

A realização do *II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste*, no período de 17 a 20 de novembro de 2010, na sede da Federação das Indústrias da Paraíba-FIEP, na cidade de Campina Grande-PB, foi uma iniciativa dos pesquisadores do CETEM/UFPE – Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Luiz Carlos Bertolino. Esse Evento teve como objetivo apresentar e discutir com os empresários e instituições regionais, os avanços obtidos em pesquisas realizadas pelo CETEM, UFPE, UFRJ, IPT, UFCG, IFRN, na área dos minerais industriais do nordeste.

Na realização deste evento, contamos com a colaboração de uma Comissão Regional constituída por FIEP, SENAI/PB, CDRM/PB, DNPM, SEBRAE, SINDIMINERAIS, SETDE – Secretaria de Estado de Turismo e Desenvolvimento Econômico-PB, SECTI – Secretaria de Ciência, Tecnologia e Inovação do Município de Campina Grande, SUDEMA – Superintendência de Administração de Meio Ambiente.

O Evento contou com 23 trabalhos técnicos sobre bentonita, caulim, agrominerais, feldspato, lítio, palygorskita (atapulgita), moscovita, vermiculita, gesso, quartzito e 6 palestras: insumos minerais para perfuração de poços (CENPES/Petrobras), Minerais Industriais/CETEM, potencial da indústria cerâmica do nordeste/IPT, pólo gesseiro do Pernambuco/SINDUGESSO, potencial mineral da Paraíba/CDRM/PB, Processo Administrativo Minerário/DNPM/PB.

Os organizadores deste Evento agradecem a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a organização desse evento e sentem-se honrados, por estar contribuindo para o desenvolvimento do setor mineral do País, em particular dos minerais industriais do nordeste

Rio de Janeiro, outubro de 2010

Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho M. Baltar e Luiz Carlos Bertolino
Organizadores

Sumário

PARTE I - BENTONITAS

ESTUDO PROSPECTIVO DA BENTONITA: TENDÊNCIAS DE MERCADO.....	9
<i>José Mário Coelho, Marsis Cabral Junior</i>	
CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E ESTUDOS DE BENEFICIAMENTO DA BENTONITA DE PEDRA LAVRADA - PB..	23
<i>Luiz Carlos Bertolino, Adão Benvindo da Luz, Dayse Mirella Oliveira Timóteo, Diego Araujo Tonnesen e Elaynne Rohem Peçanha</i>	
CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DAS BENTONITAS DOS NOVOS DEPÓSITOS DE CUBATI- PB.....	31
<i>Diego Araujo Tonnesen, Adão Benvindo da Luz, Luiz Carlos Bertolino e Dayse Mirella Oliveira Timóteo</i>	
ESTUDO DAS CONDIÇÕES PARA A MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE UMA BENTONITA.....	39
<i>Carlos A. M. Baltar, João A. Sampaio e Glenda A. R. Oliveira</i>	
USO DE BENTONITAS ORGANOFILICAS EM FLUÍDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO.....	47
<i>Heber S. Ferreira, Gelmires A. Neves e Heber C. Ferreira</i>	
ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS ARGILAS BENTONÍTICAS DE CUBATÍ, PARAÍBA, BRASIL.....	59
<i>Romualdo R. Menezes, Heber S. Ferreira, Gelmires A. Neves e Heber C. Ferreira</i>	
PARTE II - CAULIM	
CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DO CAULIM DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ.....	71
<i>Fernanda. A. N. G. Silva, Livia S. Mello, João A. Sampaio, Adão B Luz e Flávio S. Teixeira</i>	
COMPORTAMENTO DO REJEITO DE CAULIM EM CONCENTRADOR CENTRIFUGO.....	83
<i>José Yvan Pereira Leite e Lana Lopes de Souza</i>	
ESTUDO DE BENEFICIAMENTO DO REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO DO SERIDÓ.....	91
<i>Fernanda. A. N. G. Silva, Luiz Carlos Bertolino e Adão Benvindo da Luz</i>	
PARTE III - AGROMINERAIS	
O POTENCIAL DOS AGROMINERAIS NA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL.....	101
<i>Marcelo Soares Bezerra</i>	
FLOGOPITITO DA BAHIA COMO FONTE DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA BRASILEIRA.....	115
<i>Adriana de A. Soeiro da Silva, Sílvia C.A. França, Célia M. Ronconi, João A. Sampaio, Adão B. da Luz e Diego de S. da Silva</i>	
ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE VERMICULITA COMO FERTILIZANTE ALTERNATIVO DE POTÁSSIO.....	125
<i>Sílvia Cristina Alves França, Adão Benvindo da Luz, Jéssica Silva dos Santos e Rodrigo da Silva Borges</i>	
ESTUDO DO USO DE SERPENTINITO COMO CORRETIVO DE SOLOS AGRÍCOLAS.....	133
<i>Aline M. S. Teixeira, João A. Sampaio, Francisco M. S. Garrido, Marta E. Medeiros, Luiz C. Bertolino e Daniel V. Pérez</i>	
ESTUDO DO USO DE ROCHA POTÁSSICA COMO FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA.....	145
<i>Mônica Silva Araújo e João A. Sampaio</i>	

PARTE IV - PEGMATITOS

BENEFICIAMENTO DE FELDSPATO A PARTIR DO PEGMATITO DE CURRAIS NOVOS-RN.....	155
<i>Diego A. Tonnesen, Adão B. da Luz e Paulo F. A. Braga</i>	
BENEFICIAMENTO DE MICA DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ.....	163
<i>Shirleny Fontes Santos, Sílvia Cristina Alves França e Tsuneharu Ogasawara</i>	
PRODUÇÃO DA VITROCERÂMICA FELDSPÁTICA REFORÇADA COM LEUCITA UTILIZANDO OS FELDSPATOS CONTIDOS NO PEGMATITO DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ.....	173
<i>Carla N. Barbato, João A. Sampaio, Adão B. da Luz e Tsuneharu Ogasawara</i>	
UMA ALTERNATIVA EM ANÁLISE QUÍMICA – APL DE BASE MINERAL DE PEGMATITO DO RN.....	185
<i>Franciulli da Silva Dantas de Araújo, Lana Lopes de Souza, Antônio de Pádua Arlindo Dantas, Jadilson Pinheiro Borges Júnior, Eiji Harima e José Yvan Pereira Leite</i>	
ESTUDO DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS FINOS DE QUARTZITO DA REGIÃO DE SERIDÓ.....	195
<i>Michele Pereira Babisk, Francisco Wilson Holanda Vidal e Júlio C. Guedes Correia</i>	
AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE ESFOLIAÇÃO TÉRMICA DAS VERMICULITAS DO NORDESTE BRASILEIRO.....	201
<i>Elbert Valdíviezo Viera e Marcondes Mendes de Souza</i>	
PARTE V - OUTROS	
EFEITO RETARDANTE DO CMC NO GESSO ALFA.....	215
<i>Leila M. Baltar e Carlos A.M. Baltar</i>	
ESTUDO DA ATAPULGITA DO PIAUÍ PARA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS.....	227
<i>Salvador L. M. Almeida, Marcelo Corrêa de Andrade e Adão B. da Luz</i>	
PANORAMA DA INDÚSTRIA DE LÍTIO NO BRASIL.....	237
<i>Paulo F. A. Braga, Sílvia C. A. França, Ronaldo L. C. dos Santos</i>	

PARTE I - BENTONITAS

ESTUDO PROSPECTIVO DA BENTONITA: TENDÊNCIAS DE MERCADO

José Mário Coelho¹ & Marsis Cabral Junior²

RESUMO

A bentonita possui cerca de 140 usos industriais, tendendo aumentar o seu consumo nos países em desenvolvimento. O mercado para *pet litter* é o maior consumidor, atingindo 4,5 Mt, em 2007. O segmento de pelotização deverá ultrapassar o de *pet litter*, já em 2012, devido à elevação da demanda de bentonita na pelotização de minério de ferro. Este fato deve-se ao grande crescimento do consumo chinês. Já, em 2012, ocorrerá um adicional de 45,3 Mt por ano, resultante do aumento da capacidade de pelotização de minério de ferro já programada. Hoje, a capacidade brasileira de produção de pelotas é de cerca de 56,0 Mt/ano. Com os projetos previstos, esta capacidade atingirá 70 Mt/ano, em 2013. Esta elevação implicará na ampliação da demanda de bentonita que deverá ser atendida em grande parte pela importação, devido, principalmente, às características das reservas nacionais que, em geral, apresentam baixa qualidade para essa finalidade.

A procura de bentonita para lamas de perfuração tende a aumentar cerca de 2% por ano. O consumo está intimamente associado à atividade de perfuração, que, por sua vez, está ligada ao mercado do petróleo/gás, sendo que os preços dessas commodities vêm se elevando. Fora estas utilizações principais, elevadas taxas de crescimento são esperados em outros mercados especializados. O consumo na indústria de óleos comestíveis apresentou um aumento médio de 8,2% ao ano, de 1997 a 2006, atingindo 37,3 Mt em 2006. Grande quantidade de óleos comestíveis é vendida em bruto, especialmente na Ásia, havendo um potencial significativo para a expansão da utilização desse insumo no processo de clareamento. O Brasil precisa incrementar os investimentos em pesquisa mineral e tecnológica a fim de buscar a ampliação de reservas e a melhoria da qualidade dos produtos a base de bentonita, para evitar que o mercado seja dominado por importações oriundas da Argentina, dos Estados Unidos e Índia.

Palavras-chave: Bentonita, Mineral Industrial, Mercado, Paraíba, Brasil.

ABSTRACT

Bentonite has about 140 industrial uses, tending to increase their consumption in developing countries. The market for pet litter is the biggest consumer, reaching 4.5 Mt in 2007. The segment steel industry is expected to exceed the pellet pet litter as early as 2012 due to rising demand for bentonite in iron ore pelletization. This fact is due to the strong growth of Chinese consumption. Already in 2012, there will be an additional 45.3 Mt per year, due to increased capacity for iron ore pelletizing already scheduled. Today, the Brazilian capacity for producing pellets is about 56.0 Mt /

¹ UFRJ - Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia. Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP: 21941-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas - São Paulo

result in the increased demand of bentonite which should be met largely by imports, mainly due to the characteristics of the national reserves which, in general, have low quality for this purpose. The demand for bentonite drilling muds tends to increase around 2% per year. Consumption is closely linked to drilling activity, which in turn is linked to market the oil / gas, and the prices of these commodities have been increasing. Outside these main uses, high growth rates are expected in other specialized markets. The consumption of edible oils industry showed an average increase of 8.2% per annum from 1997 to 2006, reaching 37.3 Mt in 2006. Large quantities of edible oil are sold in the rough, especially in Asia, with significant potential for expanding the use of that ingredient in the bleaching process. Brazil needs to increase investment in mineral exploration and technology in order to pursue the expansion of reserves and improving the quality of products made from bentonite to prevent the market is dominated by imports from Argentina, the United States and India.

Key-words: Bentonite, Industrial Minerals, Market, Paraíba, Brasil.

1. INTRODUÇÃO

A bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, cuja estrutura cristalina permite a adsorção de cátions, atribuindo-lhes propriedades físico-química peculiares. Tais características conferem às argilas bentoníticas uma série de propriedades especiais, como tixotropia, plasticidade e elevada capacidade de troca catiônica, as quais possibilitam uma grande variedade de aplicações industriais, tendo um papel fundamental como aglomerante de minérios (pelotização de minério de ferro) e de areias de moldagem em fundição, agentes tixotrópicos em lamas de perfuração para sondagens (indústria do petróleo), descoramento de óleos, construção civil (paredes contínuas/impermeabilizante), e como carga mineral em tintas, esmaltes e vernizes. Porém a bentonita chega a apresentar 140 usos/funções na indústria. (SILVA, & FERREIRA, 2008).

A cristalização das esmectitas se processa a partir de soluções com alta concentração de cátions e baixa ação lixiviante. Essas condições genéticas estão presentes em sítios geológicos distintos, permitindo a sua ocorrência em perfis de solos, como produtos de diagênese e de alterações hidrotermais e em ambientes deposicionais confinados, de águas alcalinas, comumente próximas a emanções vulcânicas.

Dentro do grupo das argilas bentoníticas, destacam as de composição sódica, que formam géis tixotrópicos e têm maior aproveitamento industrial, e as cálcicas (terras fuller ou argilas descorantes). A cálcica com adição de 2,5 a 3% em peso de barrilha pode também adquirir propriedades similares à sódica.

No caso das principais jazidas brasileiras, situadas no estado da Paraíba, as bentonitas são de natureza cálcica, necessitando de ativação para melhorar o seu desempenho. Dependendo das aplicações futuras (fluido de perfuração, pelotização, areia de fundição entre outras), os mineradores de bentonita já têm bastante experiência sobre qual tipo de argila deve ser processada (chocolate, verde lodo, entre outras) para obter o melhor resultado final. O beneficiamento das bentonitas do nordeste, passa pelo estágio de desintegração, adição de 2,5 a

3% em peso de barrilha, homogeneização, laminação ou extrusão, cura (2 a 10 dias), secagem, moagem, classificação pneumática e ensacamento. (LUZ, & OLIVEIRA 2008).

Neste trabalho será feita uma análise do mercado de bentonita, apresentando-se o contexto atual e algumas das principais tendências de sua mineração, onde são abordados: a) panorama mundial da mineração de bentonita; b) características da mineração de bentonita no Brasil - estrutura empresarial, parque produtivo, comércio e preços praticados; e c) perspectivas do mercado no que tange ao consumo e necessidades adicionais de reservas de minério.

2. MINERAÇÃO DE BENTONITA NO BRASIL

2.1. Panorama mundial

As reservas mundiais de bentonita, calculadas pelo USGS em 2008, atingem o montante de 1.360 milhões de toneladas. Devido à abundância de reservas mundiais, a sua estimativa não vem sendo publicada. Os EUA possuem mais de 50% deste total e é o principal produtor mundial de bentonita sódica, alcançando cerca de 32%. Outros países que se destacam na produção de bentonita são: China, Grécia, Índia, Turquia e Rússia, conforme pode ser observado na Tabela 1. (BGS, 2010). O Brasil, com uma produção de 400.000 t em 2008, representou cerca de 2,6% do total mundial.

Tabela 1 - Produção de Bentonita no Mundo - 2004-2008

País	2004	2005	2006	2007	2008
t					
Brasil	226.874	221.300	265.032	238.746	265.032
China	2.250.000	2.300.000	3.200.000	3.200.000	3.300.000
EUA	4.060.000	4.710.000	4.940.000	5.070.000	4.870.000
Grécia	1.030.556	1.124.795	1.100.000	1.100.000	1.525.000
Índia	410.000	590.000	610.000	630.000	710.000
Rússia	500.000	500.000	456.000	460.000	460.000
Turquia	643.153	582.735	400.000	400.000	683.253
Outros	6.224.067	4.132.791	3.674.786	4.510.353	3.651.747
Produção Mundial Total	13.300.000	14.400.000	14.800.000	15.700.000	15.600.000

Fonte: BGS, 2010, modificado

2.2 Características da mineração de bentonita no Brasil

Na Tabela 2 estão listadas as reservas brasileiras de bentonita e argilas descorantes, onde as reservas medidas e indicadas somam 55,3 e 34,2 milhões de toneladas, respectivamente. De acordo com o Sumário Mineral – 2008, as reservas oficiais medida e indicada brasileiras alcançaram, respectivamente, 41,4 e 27,5 milhões de toneladas em 2007, havendo uma redução de 25 % e 19% das reservas medidas e indicadas, respectivamente, em relação aos valores consolidados de 2005 pelo Anuário Mineral Brasileiro, 2006.

Tabela 2 - Reservas Brasileiras de Bentonita e Argilas Descorantes -2005

Unidades da Federação/Município	Reservas			
	Medida (t)	Indicada (t)	Inferida (t)	Lavrável (t)
Bentonita e Argilas Descorantes	55.331.753 t	34.227.654 t	18.698.348 t	44.752.334 t
Bahia	3.704.192 t	-	-	3.704.192 t
Paraíba	10.350.046 t	4.443.876 t	357.348 t	5.283.841 t
Piauí	11.636.190 t	3.670.036 t	1.800.000 t	15.306.226 t
Paraná	16.000.000 t	687.942 t	-	10.000.000 t
São Paulo	13.641.325 t	25.425.800 t	16.541.000 t	10.458.075 t

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro, 2006

As principais jazidas de bentonita em operação no Brasil estão localizadas no município de Boa Vista, estado da Paraíba. Existem outros depósitos importantes, destacando-se o município de Vitória da Conquista na Bahia, onde está instalada a Companhia Brasileira de Bentonita – CBB –, pertencente a Süd Chemie, multinacional alemã da indústria de aditivos químicos. A CBB possui uma capacidade instalada para produção de 100.000 t /ano.

Os estados produtores de bentonita são: Paraíba, São Paulo e Bahia. De acordo com o SUMÁRIO MINERAL (2009), a produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 340.141 toneladas, representando um aumento de 30,8% em relação à de 2007. O estado da Paraíba produziu 77,3% da bentonita bruta brasileira, São Paulo respondeu por 11,7%, Bahia com 11%. A maior produtora de bentonita bruta é a Bentonit União Nordeste com 48,1 % em 2008.

O destino da bentonita bruta se distribuiu entre os estados da Paraíba (96,5%), Rio de Janeiro (3,1%), Paraná (0,2%), São Paulo (0,1%). A bentonita bruta lavrada na Paraíba é comercializada em grandes quantidades no próprio Estado e destinada às empresas para a sua ativação e posterior venda aos demais mercados nacionais. O município de Boa Vista foi o responsável por 88% das vendas de bentonita bruta, em 2007. Para Campina Grande foram destinado 8,9% e para Pocinhos 3,1%.

A produção interna de bentonita beneficiada em 2008 (moída seca e ativada) alcançou 265.032 toneladas, representado um crescimento de 9,8% em relação a 2007, que foi de 238.746 toneladas. A distribuição geográfica da produção de bentonita moída seca deu-se da seguinte forma: São Paulo com 99,8% e Paraná com 0,2%. A produção de bentonita ativada distribuiu-se entre o estado da Paraíba com 86% e Bahia com 14%. O destino de bentonita beneficiada (moída seca) se distribuiu nos seguintes Estados: São Paulo (52,2%), Minas Gerais (28,6%), Paraná (8%), Santa Catarina (0,1%).

A Bentonit União Nordeste situada em Boa Vista/PB, produz exclusivamente bentonita do tipo ativada e contribuiu com 98,7% deste produto produzido no Brasil, seguida da empresa Bentonita do Paraná Mineração Ltda., localizada em Quatro Barras/PR, com 1,3%. (Sumário Mineral, 2008)

O destino da bentonita ativada foi apurado entre os seguintes Estados: Espírito Santo (38,4%), Minas Gerais (25,5%), São Paulo (14,8%), Rio Grande do Sul (12,1%), Santa Catarina (9,1%).

O parque produtivo nacional é composto por 14 empresas sendo que 83% se encontram no estado da Paraíba, vide Quadro 1.

Quadro 1- Principais produtores/fornecedores nacionais

Algra Indústria e Comércio de Argila Ltda
Argos Extração e Beneficiamento de Minerais Ltda
BENTONISA® Bentonita do Nordeste S.A.
Bentonit União Nordeste S.A.
Bentonita do Paraná Mineração Ltda
Colorminas-Colorífico e Mineração S.A.
Companhia Brasileira de Bentonita – CBB
DOLOMIL Dolomita Minerios LTDA.
DRESCON S.A.
EBM - Empresa Beneficiadora de Minérios Ltda
Laporte do Brasil
MIBRA Minérios Ltda.
MPL – Mineração Pedra Lavrada Ltda.
NERCON
Quartzolit Weber
Schumacher Insumos para a Indústria

Fonte: Silva, A., & Ferreira, H. 2008

Segundo o Sumário Mineral - 2009, os dados preliminares relativos ao consumo estimado de bentonita bruta indicaram a seguinte distribuição em 2008: extração de petróleo, gás e outros minerais (89,9%), construção civil (5,2%), refratários (3,2%), pelotização (1,5%).

As finalidades industriais para a bentonita moída seca se distribuíram entre: graxas e lubrificantes (88%), óleos comestíveis (10,2%), fundição (1,8%).

Os usos industriais da bentonita ativada se distribuíram entre: pelotização (47,4%), fundição (28,8%), ração animal (13%), extração de petróleo, gás e outros minerais (9%), outros produtos químicos (1,6%).

2.3 Comércio e Preços de Bentonita

O Brasil é auto-suficiente em termos de reservas de bentonita. Porém, ao se analisar os dados da balança comercial de bens primários de bentonita, apresentados na Tabela 3, constata-se que as trocas comerciais brasileiras apresentam um déficit constante.

Tabela 03 - Evolução do Saldo da Balança Comercial bens primários de bentonita – 2001 a 2008 (US \$ Milhões)

Substância	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Bentonita	-9,3	-9,5	-9,8	-11,2	-13,5	-13,6	-17,9	-17,4

Fonte: Sumário Mineral, 2000 a 2009, modificado.

A bentonita sódica é muito utilizada em função das suas excelentes propriedades coloidais, apresentando grandes aplicações na lama de perfurações da indústria de petróleo e gás, para investigações geotécnicas e ambientais. O Brasil não possui reservas de bentonita sódica, e a produção, por conseguinte, somente pode ser obtida pela ativação da bentonita cálcica. (BRAZ, 2002, apud BALTAR & LUZ, 2003).

Os preços da bentonita variam em função da qualidade do produto bruto, da pureza, da função ou aplicação, e do tipo do beneficiamento a que foi submetido o minério. Os preços de exportação e importação de bens primários de bentonita estão listados na Tabela 4.

Substância	Preços/anos	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Bentonita	Preço de exportação	241	361	252	388	369	442	479
	Preço de importação	96	82	91	88	75	86	80

Tabela 4 - Preços de exportação e bens primários de bentonita – 2001 – 2007 (US\$/t)

Fonte: Sumário Mineral, 2000 a 2009, modificado

Segundo os dados do Sumário Mineral - 2009, as importações de bens primários perfizeram um montante de 215.768 t, no valor de US\$ FOB 22.693 milhões, em 2008. As exportações totais de bentonita em 2008 foram de 9.740 t, atingindo o montante de US\$-FOB 5.221 milhões.

Com relação às quantidades importadas e exportadas de bens primários, fica evidente a diferença da quantidade importada em relação à exportada, conforme Figura 1. Observa-se uma curva positiva crescente desde 2002 até 2007. A diferença no ano de 2007, com relação à quantidade importada, chega a 23 vezes o valor da quantidade exportada.

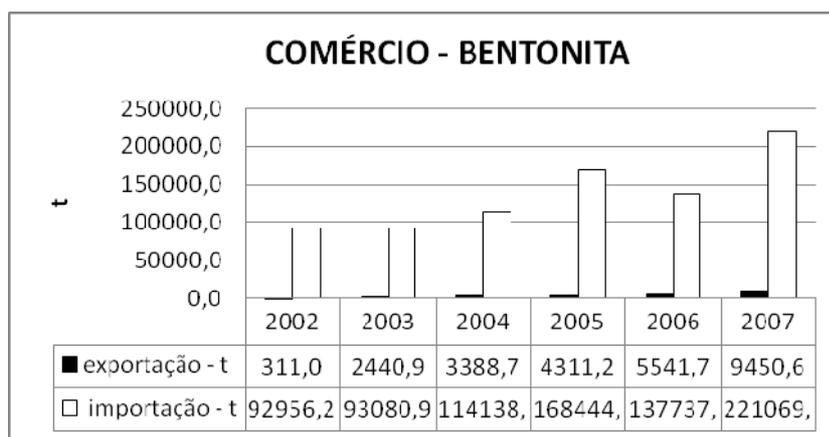


Figura 1: Comércio de bens primários de bentonita (t) - 2002-2007

Fonte: MDIC/ALICEWEB, 2008, modificado.

Os preços de exportação e importação se mantiveram praticamente estáveis nos últimos sete anos (Figura 2). O Brasil exporta bentonita com um alto valor, pois o seu custo de produção é elevado em relação aos principais produtores. E importa um minério de alta qualidade, com bom nível de beneficiamento a um preço baixo.

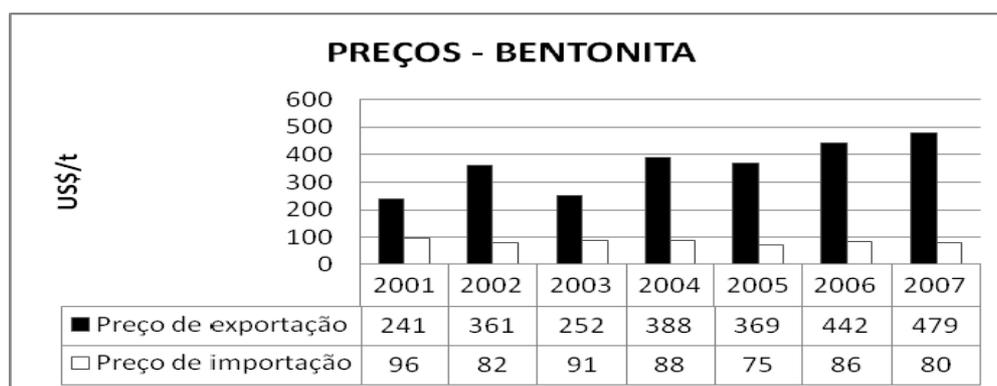


Figura 2: Preços de bentonita (t) - 2002-2007

Fonte: MDIC/ALICEWEB, 2008, modificado.

Os preços médios relativamente elevados das exportações brasileiras estão relacionados a produtos beneficiados (ativação química), evidenciando a qualificação competitiva de parte desse segmento industrial.

Os principais países exportadores para os bens primários de bentonita foram: Argentina (49%), Índia (26%) e Grécia (24%); os principais países importadores de bens primários foram: África do Sul (39,5%), Argentina (18,9%), Chile (6,4%), Venezuela (4,6%) (Sumário Mineral - 2009).

Na Tabela 5 estão listados os preços médios nacionais informados pelas empresas, constantes do Sumário Mineral, do período de 2004 a 2008.

Tabela 5 - Preços nacionais de bentonita

Discriminação		2004	2005	2006	2007	2008	
Preços Médios (1)	<i>In natura</i>	R\$/t	9,68	14,09	15,65	14,5	25,28
	Moída Seca	R\$/t	209,58	240,71	237,43	235,0	266,57
	Ativada	R\$/t	288,42	348,77	369,85	232,00	382,70

Obs.(1) Preço médio nominal informado pelas empresas

Fonte: Sumário Mineral, 2010

Na Tabela 6 estão listados os preços médios internacionais informados pela revista Industrial Minerals.

Tabela 6 - Preços Internacionais de bentonita

Local	Tipo de bentonita	Preço
Portos Europeus	Grau Cat litter 1-5mm	€50-70
Índia FOB Kandla	Grau Cat litter	\$36-38
Índia	OCMA/API grade	\$43-53
Wyoming/EUA	Grau API	\$70-100
Wyoming/EUA	Bruta	\$44-100
Wyoming/EUA	Fundição	\$70-90

Fonte: Industrial Minerals, 2010.

3. BENTONITA – PERSPECTIVAS

No mercado mundial atual, o segmento de *pet litter* corresponde ao maior consumidor final de argilas bentonitas, alcançando 4,5 Mt em 2007. No entanto, o ramo de fundição deverá ultrapassá-lo já em 2012, devido ao aumento da demanda de bentonita na pelotização de minério de ferro. Este fato deve-se, principalmente, à grande expansão do consumo chinês. A tendência é que em 2012 ocorra um adicional de 45,3 Mt no montante do consumo anual, resultante do aumento da capacidade de pelotização de minério de ferro já programada para o futuro recente.

A procura de bentonita para lamas de perfuração tende a ampliar cerca de 2% por ano até 2012. O consumo está intimamente associado à atividade de perfuração, que, por sua vez, está ligada ao mercado do petróleo/gás, sendo que os preços dessas commodities vêm se elevando paulatinamente.

Fora estas utilizações principais, elevadas taxas de crescimento são esperados em outros mercados especializados. A indústria de óleos comestíveis, e em particular as do óleo de palma,

apresentou um aumento médio de 8,2% ao ano no período 1997 a 2006, atingindo a produção recorde de 37,3 Mt em 2006. Grande quantidade de óleos comestíveis é vendida em bruto, especialmente na Ásia, havendo um potencial significativo para a expansão da utilização desse insumo no processo de clareamento na região. (ROSKILL, 2010)

Atualmente, a capacidade brasileira de produção de pelotas é de cerca de 56,0 Mt/ano. Com os projetos previstos esta capacidade atingirá 70 Mt/ano em 2013. Esta elevação implicará na ampliação da demanda de bentonita que deverá ser atendida em grande parte pela importação, devido, principalmente, às características das reservas nacionais que, em geral, apresentam baixa qualidade para essa finalidade.

Em decorrência do amplo campo de aplicação, a demanda de argilas bentoníticas tende a se ampliar nos países em desenvolvimento, principalmente nos BRIC's. O Brasil precisa incrementar os investimentos em pesquisa mineral e tecnológica a fim de buscar a ampliação de reservas e a melhoria da qualidade dos produtos a base de bentonita, para evitar que o seu mercado seja dominado por importações oriundas da Argentina, dos Estados Unidos e Índia.

Nos últimos cinco anos, vêm ocorrendo um aumento no consumo de bentonita no Brasil, relacionado ao crescimento do país (aumento do PIB e da produção de produtos para exportação). O consumo aparente de bentonita beneficiada mantém-se no intervalo entre 200 e 250 mil toneladas por ano.

A Tabela 6 indica a projeção do consumo de bentonita de 2010 a 2030, a partir de estudos que considerou três cenários para o crescimento da economia brasileira: Cenário 1- Frágil (2,3% a.a); Cenário 2- Vigoroso (4,6% a.a); e Cenário 3-Inovador (6,9% a.a.).

Tabela 6 - Projeção do consumo de bentonita (t).

Anos	Cenário 1- Frágil	Cenário 2- Vigoroso	Cenário 3-Inovador
2010	298.903	301.163	303.040
2015	323.137	332.404	340.245
2020	339.030	359.987	379.807
2030	365.347	429.086	499.334

Fonte: Autores.

Esta pressão de demanda certamente deverá fomentar a mineração nacional. No entanto, alguns dos fatores que poderão inibir o aumento da produção nacional estão relacionados à concorrência das importações de bentonitas da Argentina e Índia, que apresentam melhor qualidade e menores preços, respectivamente; a carência de investimentos em pesquisa mineral no país; e a utilização dos minerais ou materiais substitutos da bentonita.

A Figura 4 apresenta a projeção de consumo de bentonita de 2010 a 2030 nos três cenários: Frágil, Moderado e Inovador.

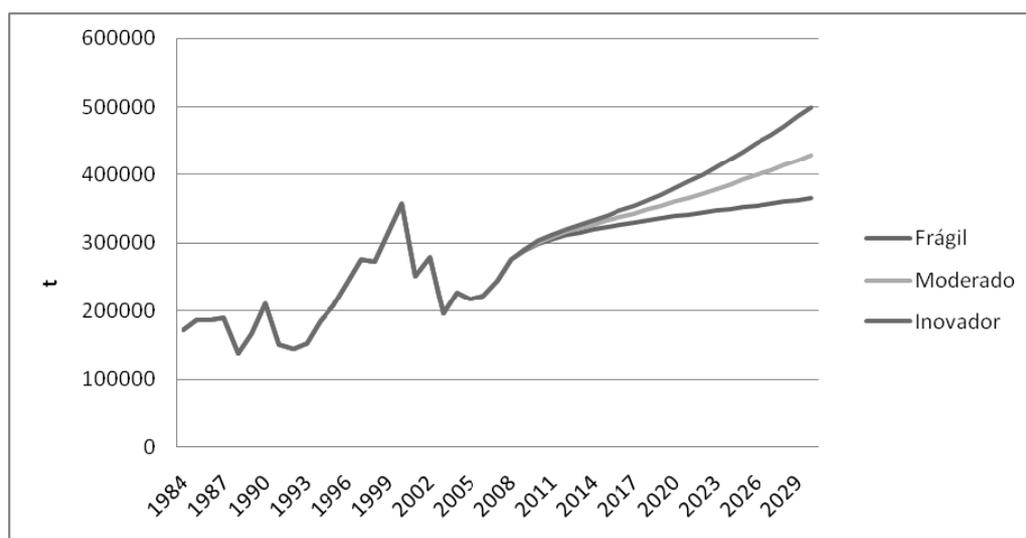


Figura 4: Projeções da demanda 2010/2030 nos três cenários: Frágil, Moderado e Inovador

Fonte: Autores

Observa-se que a tendência de elevação do consumo se mantém de maneira constante, praticamente, independente do PIB. Isto reflete a expectativa de expansão dos dois grandes setores consumidores, indústria petrolífera e siderúrgica, que apresentam perspectivas de crescimento, para os próximos 20 anos, de maneira contínua e consistente face, principalmente, ao pré-sal e a expansão da indústria siderúrgica no país. A Tabela 7 apresenta uma projeção da produção brasileira - 2010 a 2030.

Tabela 7 - Projeção da produção brasileira - 2010 a 2030

Ano	Toneladas
2010	246.952
2015	272.655
2020	301.033
2025	332.364
2030	366.957

Fonte: Autores

4. CONCLUSÃO

Em 2008, a produção mundial de bentonita foi da ordem de 15.600.000 t, sendo os Estados Unidos o maior produtor com 4.870.000 t, representando cerca de 31% do total da produção mundial, seguido por China (21%) e Grécia, 10%. A produção chinesa cresceu mais de 47% no período de 2004 a 2008.

As empresas norte americanas são as maiores produtoras, representando cerca de um terço do total da produção mundial, em 2007. Na Europa e Estados Unidos a produção de bentonita é dominada por um pequeno número de grupos empresariais, muitos dos quais estão integrados em atividades a jusante. A AMCOL International Corporation, dos Estados Unidos, é o maior produtor mundial de bentonita, com uma capacidade de mais de 2 Mt por ano. Na Europa, a S & B Industrial Minerals da Grécia e Sud-Chemie da Alemanha são os principais produtores, cada um com uma capacidade de mais de 1 Mt por ano. A AMCOL e Sud-Chemie estão alargando a sua base global. A Sud-Chemie possui base de produção no Brasil e no restante dos BRICs.

Os principais mercados consumidores para bentonita são: América do Norte (7,5 Mt), Ásia (5,6 Mt) e Europa (5 Mt), embora haja variações significativas no padrão de consumo dentro de cada uma destas regiões. Atualmente, as maiores taxas de crescimento no consumo são encontradas na Ásia, principalmente na China e na América do Sul, onde a demanda é marcada pela expansão da produção na indústria siderúrgica, provando, conseqüentemente, o crescimento da pelotização de minério de ferro e dos mercados de fundição. Estas variações dependem, em parte, dos tipos de minério de ferro processado (variedades que se utilizam de maior ou menor pelotização) e também do grau de industrialização. Nas economias emergentes as aplicações nas indústrias siderúrgica e metalúrgica são um dos principais motores da demanda, enquanto que nas economias maduras as aplicações residenciais, tais como *pet litter*, predominam.

No mundo, atualmente, o segmento de *pet litter* é o maior consumidor final de argilas bentonitas, que aliado ao consumo de sepiolita, atingiu 4,5 Mt, em 2007. O mercado está fortemente concentrado na Europa (1,7 Mt) e América do Norte (2,5 Mt). Sendo este um mercado maduro, é pouco provável que cresça em mais de 1% por ano até 2012, quando a previsão é chegar 4,7 Mt. O mercado siderúrgico deverá ultrapassar o de *pet litter* já em 2012, devido ao aumento da demanda de bentonita na pelotização de minério de ferro, impulsionado, principalmente, pelo acentuado crescimento do consumo chinês. A tendência é que ocorra um adicional de 45,3 Mt no consumo anual em 2012. Além da China, deverão responder pela maior parte da elevação do consumo a Austrália, Brasil, China, Índia, Rússia e Suécia.

Atualmente, a capacidade brasileira de produção de pelotas é de cerca de 56,0 Mt/ano. Com os projetos previstos esta capacidade atingirá 70 Mt/ano em 2013, implicando no aumento da demanda de bentonita que deverá ser atendida em grande parte pela importação devido, principalmente, a baixa qualidade da bentonita nacional.

A procura de bentonita para lamas de perfuração tende a aumentar cerca de 2% por ano até 2012, alcançando 2 Mt. Seu consumo está intimamente associado ao dinamismo da indústria do petróleo/gás, sendo que a tendência do aumento dos custos em exploração irá incentivar uma

maior utilização de bentonita e outros minerais em fluídos de perfuração. Todavia, devido à concorrência de fluidos de perfuração alternativos, há uma expectativa de redução na demanda de bentonita para lamas de perfuração no longo prazo, o que deve implicar em um crescimento modesto, não superior a 2% ao ano. O consumo e a produção de bentonita para lama de perfuração estão centralizados nos Estados Unidos, onde atingiu cerca de 1 Mt em 2007.

Fora estas utilizações principais, elevadas taxas de crescimento são esperados em outros mercados especializados. A indústria de óleos comestíveis, e em particular as do óleo de palma, apresentou um aumento médio de 8,2% ao ano, no período 1997 a 2006, atingindo a produção recorde de 37,3 Mt em 2006. Uma grande quantidade de óleos comestíveis é vendida em bruto, especialmente na Ásia, e existe um potencial significativo para o aumento da utilização no branqueamento nesta região.

O setor de mineração de minerais industriais enfrenta diversos desafios para manutenção e aprimoramento competitivo de seu parque industrial. A elevada carga tributária é um dos mais importantes fatores do "custo Brasil" que afeta a competitividade dos minerais industriais, como é o caso da bentonita brasileira. Há um consenso sobre a necessidade na redução do valor dos impostos e diminuição do número deles através da reforma tributária. Não há concordância, porém, sobre quais impostos deverão ser eliminados/reduzidos e quem vai pagar menos ou mais impostos.

Com relação à reforma tributária deve-se tomar o cuidado de não reduzir a receita, pois, no Brasil, a forma de distribuição de renda é por meio de gastos públicos e transferências. A redução do Imposto de Renda das empresas acima veio acompanhada de mudanças visando não reduzir a receita.

Uma proposta tributária adequada à atividade de mineração deve considerar o porte dos investimentos com retorno de longo prazo e as dificuldades com as quais tal atividade convive, sob todos os aspectos (rigidez locacional, riscos das pesquisas geológicas e longo prazo de maturação dos investimentos), de modo que a tributação não seja fator impeditivo para competitividade internacional, seja pelo excesso de carga tributária, sejam pelo excesso de subsídios, e leve também em conta os benefícios gerados pela atividade mineral no contexto global da economia.

Com relação ao marco legal da mineração, atualmente em processo de revisão, deve-se considerar que a mineração de bentonita não deve sofrer aumento da alíquota, em face de sua competitividade frente aos produtores internacionais.

Levando em consideração a geodiversidade e potencial geológico do território brasileiro, uma ação fundamental é o incentivo a campanhas prospectivas visando à identificação de novos depósitos com condicionantes geológicos que permitam lavra a custos inferiores aos atuais, bem como de novas reservas de melhor qualidade.

A elevação do consumo de bentonita e as poucas reservas conhecidas mais qualificadas não conseguem alimentar o mercado doméstico, forçando assim a um aumento de produtos importados, principalmente da Argentina. Além disto, o avanço da exaustão das principais minas na Paraíba evidencia a necessidade de investimentos em pesquisa mineral para descoberta de

novas jazidas, no sentido de, se não totalmente conseguir suprir o mercado interno, amenizar a tendência de escalada das importações.

Considerando a expectativa de continuidade da importação de bentonita, uma ação sugestiva é a realização de estudos para avaliar a ampliação do intercâmbio comercial com países da América Latina, caso, por exemplo, da Argentina, aproveitando-se os diferenciais competitivos relativos à dotação mineral e a complementaridade das cadeias produtivas relacionadas a bentonita.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Braz, E. Análise da adequação do mercado produtor de barita e de bentonita para perfuração de poços de petróleo. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 2. Baltar, C.A.M.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores). Recife, p. 10-17, 2002.

British Geological Survey. World Mineral Production 2004-2008. Disponível em: http://www.bgs.ac.uk/downloads/search.cfm?SECTION_ID=0&MIME_TYPE=0&SEARCH_TXT=mineral+production&dIBtn=go. Acessado em 01/09/2010.

Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM). Anuário Mineral Brasileiro 2006 – In: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2006/substancia%20f-m.pdf>. Acessado em 14/09/2010.

———. Sumário Mineral Brasileiro 2010. In: www.dnpm.gov.br, acessado em 21/09/2010.

Industrial Minerals 2010. . In : www.industrialminerals.com. Acessado em 08/09/2010.

LUZ, A.B. & OLIVEIRA, C.H. 2008. Bentonita. In: LUZ, A.B.; LINS, F.F. 2008. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 2008, p.239-254.

MDIC/ALICEWEB, 2001 a 2008. Disponível em http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/consultanova/consulta.asp?tip=ExpNCM&titulo_p=Exporta%E7%E3o%20Brasileira&títulos=1996%20a%202009.

Roskill, 2010. Disponível em: <http://www.roskill.com/reports/bentonite>. Acessado em 20/09/2010

Silva, A. & Ferreira, H. 2008 Sep. 6. 3. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos [Online] 3:2. Disponível em: <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/view/77/91>. Acessado em 19/04/2009.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E ESTUDOS DE BENEFICIAMENTO DA BENTONITA DE PEDRA LAVRADA - PB

Luiz Carlos Bertolino¹; Adão Benvindo da Luz¹; Dayse Mirella Oliveira Timóteo^{1,2}; Diego Araujo Tonnesen^{1,3}
& Elayne Rohem Peçanha¹

RESUMO

No estado da Paraíba ocorre um dos maiores depósitos de bentonita do Brasil, especialmente na região de Boa Vista. Recentemente foram descobertos novos depósitos na região de Cubatí e Pedra Lavrada-PB, criando uma grande expectativa de ampliação da produção mineral na região. A bentonita é uma argila plástica originada frequentemente da alteração química de cinzas vulcânicas depositadas sobre lagos ou rios de baixa turbulência. Dentre os principais usos industriais da bentonita podemos citar: como viscosificante mineral nos fluidos de perfuração de poços de petróleo, aglomerantes de areia de moldagem usadas em fundição, pelletização de minério de ferro, absorvente sanitário para animais de estimação, decoloramento de óleos, entre outros. O objetivo deste trabalho é a caracterização do depósito de argila bentonítica do município de Pedra Lavrada - PB e o beneficiamento visando o seu uso como componente mineral nos fluidos de perfuração. Foram realizadas análises mineralógicas utilizando as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, lupa binocular e classificação granulométrica. A etapa de beneficiamento consistiu na ativação da argila com barrilha (Na_2CO_3) e na análise da influência do tempo de cura e do percentual de carbonato adicionado, sobre a viscosidade das suspensões. Os resultados obtidos até o momento atendem apenas parcialmente aos requisitos de viscosidade da norma N-2605 Petrobras.

Palavras-chave: Bentonita, caracterização mineralógica, caracterização tecnológica, beneficiamento.

ABSTRACT

In the state of Paraíba there are the main deposits of bentonite of Brazil, especially in Boa Vista. Recently, new occurrences were discovered in the region of Cubatí and Pedra Lavrada, creating great expectations for the expansion of mineral production in the region. Bentonite is a plastic clay often originated from the chemical alteration of volcanic ash deposited on lakes or rivers with low turbulence. Among the main industrial uses of bentonite it can be cited as oil wells drilling fluids, binders for molding sand used in casting, pelletizing iron ore, pet litter, oil bleaching, among others. The aim of this study is to characterize the deposit of bentonite clay from Pedra Lavrada – Paraíba state and processing it, aiming its use as a mineral component in drilling fluids. Mineralogical

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil.
E-mail: lcbertolino@cetem.gov.br

² UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia. Av. Athos da Silveira Ramos, 274. CEP: 21.949-900, Rio de Janeiro, RJ – Brasil

³ UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Athos da Silveira Ramos, 149. CEP: 21941-972, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

analyses were performed using the techniques of X-ray diffraction, scanning electron microscope, binocular microscope and particle size analysis. The processing step consisted in the activation of the clay with sodium carbonate (Na_2CO_3) and analysis of the influence of curing time and the percentage of sodium carbonate addition, on the viscosity of clay suspension. The results obtained so far meet just partially the requirements of the standard viscosity Petrobras

Key-words: Bentonite, clay, mineralogical characterization, clay beneficiation, clay activation

1. INTRODUÇÃO

Argilominerais são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos, podendo conter ferro e magnésio. A bentonita é o nome genérico dado ao material composto principalmente pelo argilomineral montmorillonita $((\text{Na,Ca})_{0.5}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, contendo ainda illita $(\text{K, H}_2\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]$, caulinita e quartzo. A bentonita geralmente possui a estrutura interestratificada entre membros do grupo das esmectitas e outros filossilicatos. A estrutura dos filossilicatos é composta por unidades estruturais: uma folha de tetraedro de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais (PORTO e ARANHA, 2010).

As reservas brasileiras de bentonita correspondem aproximadamente a 83 milhões de toneladas, onde os principais depósitos ocorrem nos estados da Paraíba, São Paulo, Bahia e Piauí. O Estado da Paraíba é um dos maiores produtores, onde atuam nessa área cerca de nove empresas, que estão concentradas no município de Boa Vista. Entretanto, recentemente foram descobertos novos depósitos na região de Cubatí e Pedra Lavrada (Figura 1), criando uma grande expectativa de ampliação da produção mineral na região.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas duas amostras de bentonita (Clara e Cinza) em uma cava aberta para desenvolvimento da pesquisa geológica no município de Pedra Lavrada (Figura 2). No CETEM, as amostras de bentonita foram secas ao ar por um período de aproximadamente 8 horas e cominuídas. Após a cominuição, o material seguiu para a etapa de homogeneização e quarteamento. A homogeneização foi realizada através da confecção de pilha cônica e pilha prismática. Dessa foram retiradas alíquotas para as diferentes etapas de caracterização mineralógica e beneficiamento.

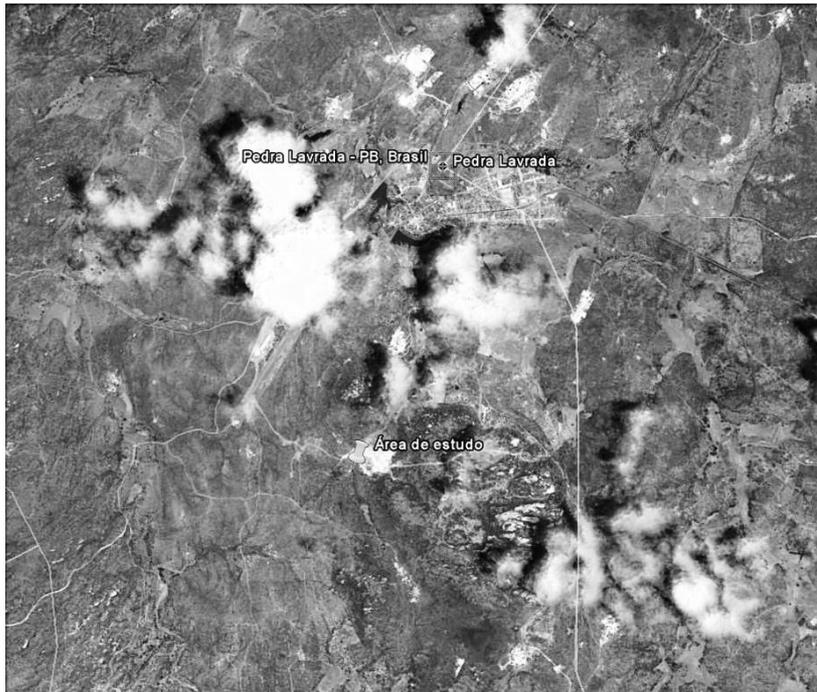


Figura 1. Localização da área de estudo. Fonte: Google Earth, coordenadas: 24 M, UTM: 779878.52 L/9251206.61S, altitude do ponto de visão: 6,03 km.



Figura 2. Afloramento de bentonita onde foram coletadas as amostras, município de Pedra Lavrada, PB.

2.1. Caracterização Mineralógica

A identificação dos constituintes minerais das amostras foi realizada por difratometria de raios X (DRX), lupa binocular e microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Os difratogramas de raios x foram obtidos em um equipamento BRUKER-D4 ENDEAVOR, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha$ (40 kv/40 ma); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de $4 \text{ A } 80^\circ 2\theta$, com detector sensível à posição lynxeye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software bruker diffracplus. esse foi o principal método utilizado na caracterização mineralógica das amostras de bentonita.

As análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento modelo Quanta 400 da Bruker. As amostras foram metalizadas com prata e analisadas nos módulos elétrons secundários, elétrons retroespalhados e EDS.

2.2. Ativação da Bentonita com Na_2CO_3

As amostras foram ativadas com carbonato de sódio (Na_2CO_3) com 1, 2, 3, 4 e 5% da massa total da alíquota. Essas amostras foram disponibilizadas em bandeja, vedadas para evitar a perda de umidade, posteriormente foram realizadas três coletas com intervalos de 24 horas (48, 72 e 96). Em seguida, as amostras foram desagregadas no moinho analítico, por 40 segundos, até obter a massa de 24,3 g, de acordo com as normas da Petrobras, granulometria inferior a 0,074 mm.

2.3. Preparação da Suspensão

Após o procedimento da ativação das amostras, o material foi transferido para o agitador Hamilton Beach, para a preparação da suspensão, juntamente com 500 ml de água destilada, e com velocidade máxima de 17000 rpm e duração de 20 minutos, depois desse procedimento o material foi transferido para um becker fechado, ficando em repouso por 24 horas. No dia seguinte, foi levado ao agitador Hamilton Beach, por 5 minutos, em velocidade de 17000 rpm, logo em seguida foi aferido o pH, com pHmetro Digimed DM-20, o método seguiu as normas da Petrobras.

2.4. Ensaio de Viscosidade

Os ensaios de viscosidade foram realizados utilizando-se o viscosímetro FANN modelo 35A, de acordo com os seguintes procedimentos: a suspensão é preparada 24 horas antes, após esse procedimento, as amostras foram novamente agitadas durante 5 minutos, com uma velocidade de 17000 rpm e posteriormente transferidas para o copo do viscosímetro, onde foi realizada a leitura em 600 rpm durante 2 minutos e em seguida 300 rpm durante 15 segundos; o método seguiu a norma Petrobras N-2605 (1998).

2.5. Fluorescência de Raios X

Os teores de Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , MnO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2 das amostras foram determinados pela análise de fluorescência de raios X. Essas determinações foram obtidas por uma varredura semiquantitativa utilizando um espectrômetro modelo S4-Explorer da BRUKER-AXS, equipado com um tubo de ródio.

3 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

3.1. Caracterização Mineralógica

Inicialmente, as amostras foram analisadas em lupa binocular com objetivo de avaliar os constituintes mineralógicos e a liberação do mineral de interesse. Seguem abaixo as fotografias (Figura 3) da amostra Clara.

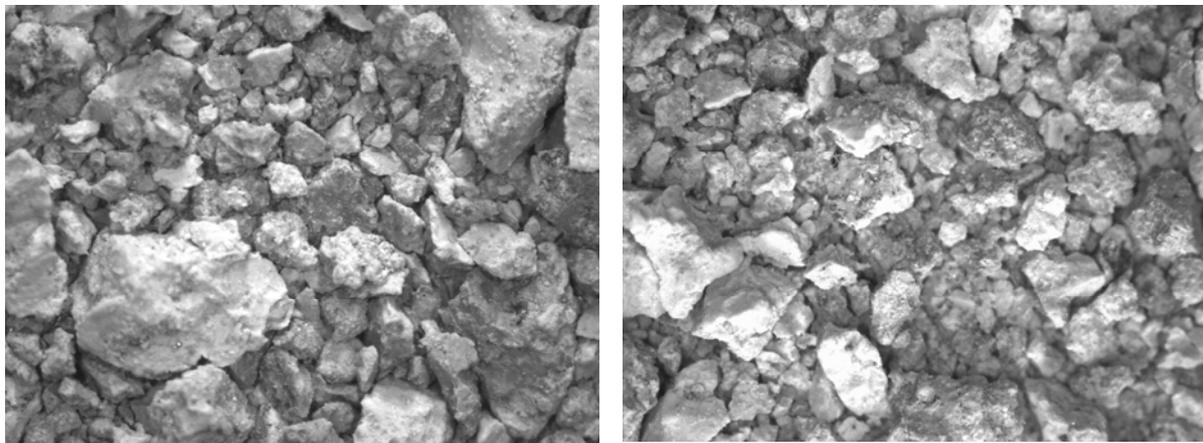


Figura 3. Fotografias da amostra de bentonita Clara. Lupa binocular.

Os difratogramas de raios X indicam que as amostras brutas são constituídas essencialmente por montmorillonita, caulinita e quartzo, secundariamente ocorrem picos característicos de illita e muscovita (Figura 4). As duas amostras (Cinza e Clara) apresentam composição mineralógica semelhante, embora a bentonita Clara apresente picos de montmorillonita mais intensos.

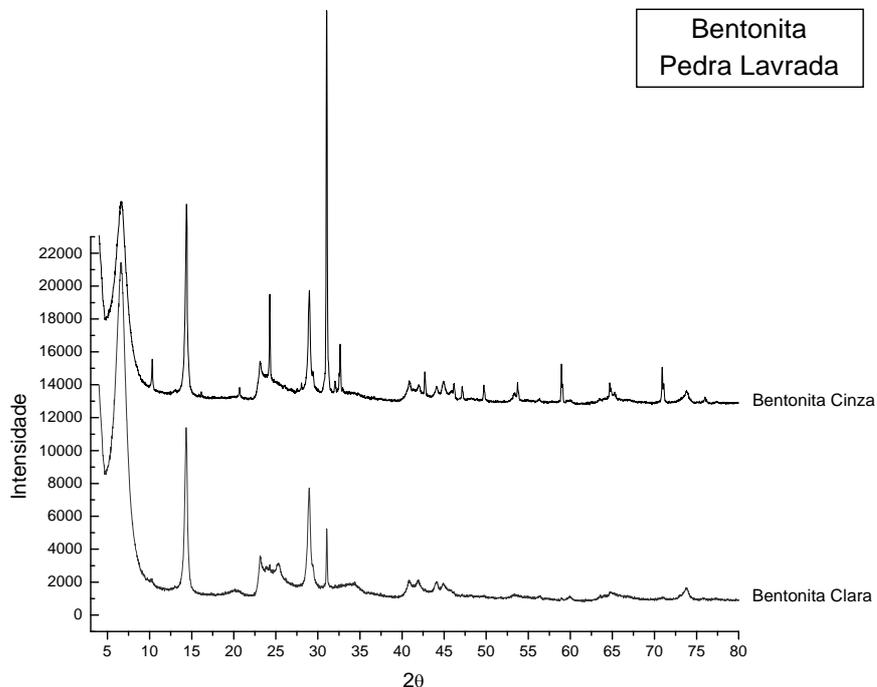


Figura 4. Difratogramas de raios X das amostras. Radiação Co K α (40 kV/40 mA).

As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV), conforme observa-se na Figura 5, as amostras são constituídas por aglomerados de argilominerais e quartzo. O quartzo está distribuído na forma de pequenos grãos e dispersos na amostra. Na Figura 6 é apresentada a imagem de um grão de quartzo e o EDS do mineral.

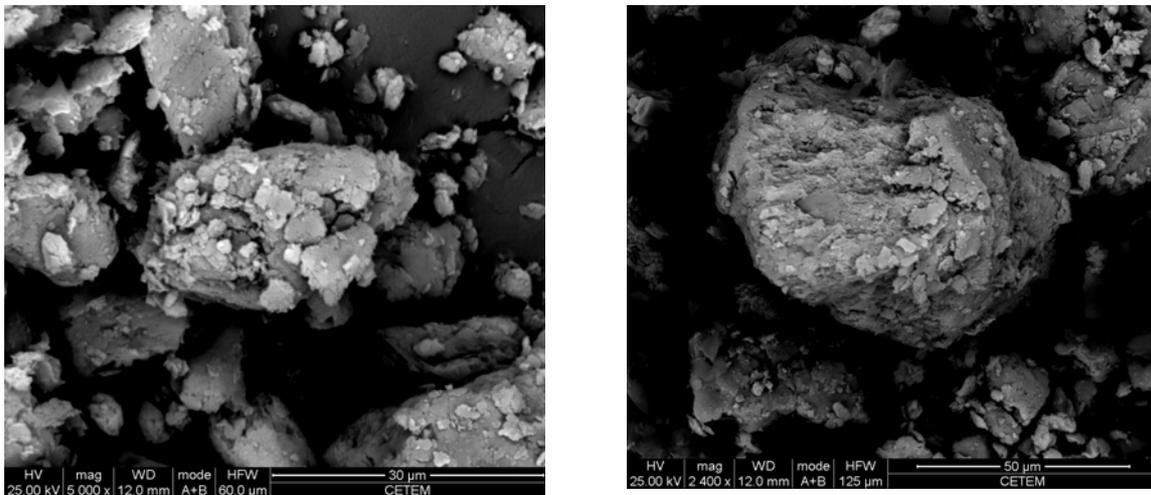


Figura 5. Imagens de aglomerados de argilominerais, elétrons retroespalhados.

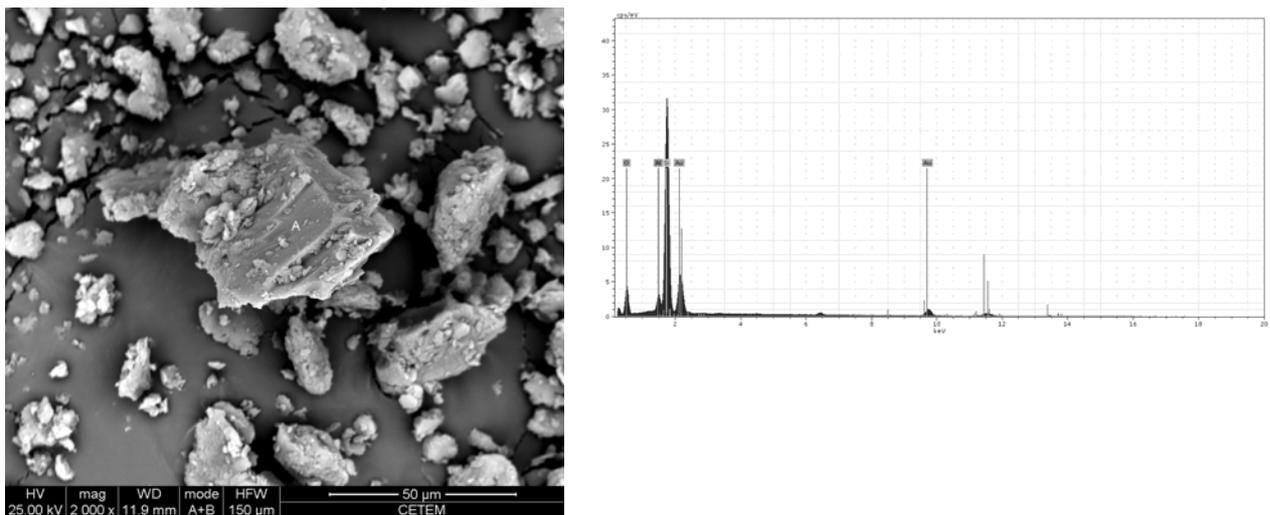


Figura 6. Imagem de grão de quartzo, elétrons retroespalhados. EDS do grão de quartzo.

3.2. Caracterização Tecnológica

Fluorescência de raios X

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das análises por fluorescência de raios X da fração granulométrica < 20 µm (635#) e da fração argila. As duas amostras apresentam composição química semelhante, a concentração de Al₂O₃ varia de 27,1 a 25,5%, de SiO₂ varia 52,0 a 54,4%, nas amostras Cinza e Clara respectivamente.

Tabela 1. Composição química das amostras por fluorescência de raios X (% em peso).

Amostras	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	P.F.
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Bentonita Cinza <20µm	27,1	0,29	4,9	0,566	1,55	0,029	0,235	0,045	52	1,58	10,7
Bentonita Cinza Argila	27,6	0,27	4,97	0,454	1,6	0,017	0,226	0,029	50,1	1,37	11,25
Bentonita Clara <20µm	25,5	0,65	3,72	0,442	1,77	0,012	0,158	0,037	54,4	1,06	11,25
Bentonita Clara Argila	23,6	0,7	3,38	0,539	1,81	0,01	2,58	3,85	51,7	0,96	10,5

Capacidade de troca catiônica (CTC)

Os resultados da análise de capacidade de troca catiônica são apresentados na Tabela 2.

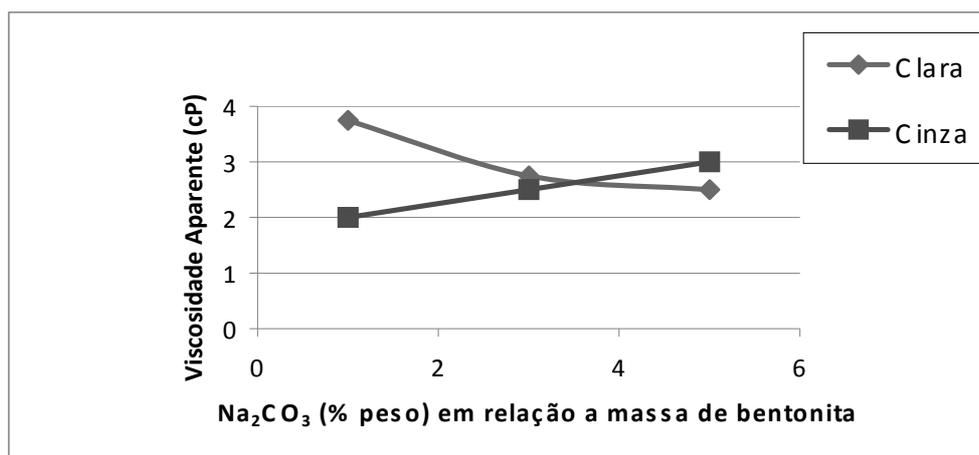
Tabela 2. Resultados da análise de troca catiônica (CTC) das bentonitas estudadas.

Amostra	CTC (meq/100g)
Cinza	43
Clara	65

CTC das Bentonitas: 60 – 170 meq/100g (Baltar *et al.*, 2003)

Ensaio de viscosidade

Na Figura 7 são apresentados os resultados dos testes de viscosidade aparente em função do % peso de Na₂CO₃ adicionadas em relação ao das amostras, na etapa de ativação.

Figura 7. Viscosidade aparente em função da % em peso de Na₂CO₃.

4. CONCLUSÃO

As duas amostras de bentonita estudadas neste trabalho, Clara e Cinza, apresentam composição mineralógica semelhantes, com predominância de montmorillonita, caulinita e quartzo, secundariamente ocorrem muscovita e illita.

Os resultados dos testes de viscosidade aparente variaram entre 2 e 4 cP. Esses valores estão abaixo do requisito de viscosidade aparente exigida pela norma N-2605 da Petrobras (15 cP).

Essa baixa viscosidade pode ser atribuída ao elevado teor de quartzo ou caulinita nas amostras estudadas. Os resultados encontrados não são conclusivos, uma vez que as amostras não são representativas do depósito. Recomenda-se estudar um processo de beneficiamento a seco, visando à remoção do quartzo. Outra sugestão é aprofundar a cava ou realizar uma campanha de sondagem para o melhor entendimento da disponibilidade das camadas estratigráficas ao longo do depósito.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I. B. *Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras*. In: Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo. Baltar, C.A.M.; Luz, A.B. (Editores), UFPE/CETEM-MCT, 2003. p. 21-46.
- GOOGLE EARTH. Disponível em: <<http://earth.google.com/>>. Acesso em: 8 de setembro de 2010.
- ICDD, International Centre for Diffraction Data. PDF-2 dataset, 2006.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press. Oxford, 1989. 332 p.
- OLIVEIRA, C. H. de; ARANHA, I. B. *Avaliação Preliminar de Técnicas para Caracterização de Bentonitas*. Disponível em: <www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic/Joao.pdf>. Rio de Janeiro: CETEM, 2001.
- PETROBRAS. *Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo*. Método, N-2605, Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. *Caracterização Cristalquímica Preliminar de Bentonitas Brasileiras*. Anais da JIC, 2010. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/html/serie_anais_X_jic_2002.html>. Anais da JIC, 2010.
- SANTOS, C. P. F. dos; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. *Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução*. Número 48. Cerâmica, 2002.

CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DAS BENTONITAS DOS NOVOS DEPÓSITOS DE CUBATI-PB

Diego A. Tonnesen^{1,2}, Adão Benvindo da Luz¹, Luiz Carlos Bertolino¹ & Dayse Mirella Oliveira Timóteo^{1,3}.

RESUMO

A bentonita é uma argila plástica originada frequentemente da alteração química de cinzas vulcânicas depositadas sobre lagos ou rios de baixa turbulência. Pode existir na forma de bentonita sódica ou cálcica, sendo esta última a única encontrada no Brasil. Dentre os principais usos industriais da bentonita podemos citar: viscosificante mineral nos fluidos de perfuração de poços de petróleo, aglomerantes de areias de moldagem usadas em fundição, pelotização de minério de ferro, absorvente sanitário para animais de estimação, descoramento de óleos, entre outros. O objetivo deste trabalho é a caracterização de novos depósitos de argilas bentoníticas recentemente descobertos no município de Cubati-PB e o seu beneficiamento visando ao seu uso como componente mineral dos fluidos de perfuração de petróleo. Foram realizadas análises mineralógicas utilizando a técnica de difração de raios X e análise granulométrica por espalhamento de luz. A etapa de beneficiamento consistiu na ativação da argila com barrilha (Na_2CO_3) e na análise da influência do tempo de cura e do percentual adicionado do agente ativador. Os resultados obtidos, até o momento, atendem aos requisitos de viscosidade da norma Petrobras e mostram-se promissores para o uso como viscosificante mineral nas lamas de perfuração de poços de petróleo.

Palavras-chave: bentonita, esmectita, montmorilonita, fluido de perfuração.

ABSTRACT

Bentonite is a plastic clay often originated from chemical alteration of volcanic ashes deposits that settle on lakes or rivers with low turbulence. Bentonite can exist in the form of sodium or calcium bentonite, the latter being the only occurrence form in Brazil. Among the main industrial uses of bentonite can be cited: viscosity mineral of oil well drilling fluid, binders for molding sand used in casting, iron ore pelletizing, pet litter, oil bleaching, among others. The aim of this study was the technological characterization of the new bentonite clays deposits recently discovered in Cubati-PB and the laboratory test work aiming its use as a mineral component of oil well drilling fluids. Mineralogical analyses were carried out using x-ray diffraction techniques and particle size distribution was also carried out using light scattering techniques. The processing stage consisted in activating the clay with Na_2CO_3 and analysis of the influence of curing time and the percentage of sodium carbonate added as chemical activator agent. The results obtained so far is in according with the specifications required by Petrobras viscosity standard and shown to be promising for using as viscosity mineral in oil wells drilling fluids.

Key-words: Bentonite, smectite, montmorilonite, oil wells drilling fluid.

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
E-mail: dttonnesen@cetem.gov.br

² UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Escola Politécnica,
Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais. Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP: 21941-972, Rio de Janeiro/RJ – Brasil.

³ UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia. Av. Athos da Silveira Ramos, 274. CEP: 21.949-900, Rio de Janeiro, RJ – Brasil

1. INTRODUÇÃO

Segundo Grim (1968), bentonita é uma argila constituída essencialmente de minerais do grupo das esmectitas (Tabela 1), independentemente de sua origem ou ocorrência.

Tabela 1. Argilominerais do grupo das esmectitas e suas fórmulas químicas teóricas.

Cátion octaédrico predominante	Carga lamelar octaédrica	Carga lamelar tetraédrica
Fe ⁺³	-	Nontronita $R_{0,33}^{+}Fe_{0,33}^{-}(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Al ⁺³	Montmorilonita $R_{0,33}^{+}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_2O_{10}(OH)_2$	Beidelita $R_{0,33}^{+}Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Mg ⁺²	Hectorita $R_{0,33}^{+}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_2O_{10}(OH)_2$	Saponita $R_{0,33}^{+}Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$

Fonte: Baltar *et al*, 2003

As esmectitas constituem uma classe de argilominerais com unidade estrutural em lamelas tipo 2:1 (Figura 1) que possuem carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária e apresentam inchamento (afastamento das lamelas) quando em presença de água. Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de lamelas diferentes encontram-se adjacentes, ficando os átomos de oxigênio em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das lamelas resultante do desbalanceamento elétrico gerado por substituições isomórficas.

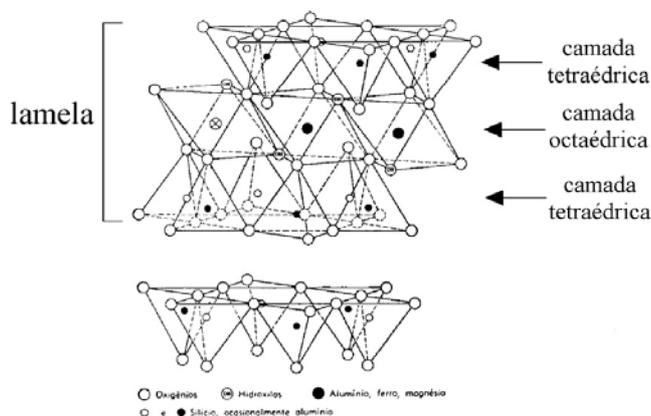


Figura 1. Representação esquemática da estrutura das esmectitas (Dana, 1983).

Nas lamelas podem ocorrer substituições de íons por outros de diferente número de oxidação. Nos tetraedros, o íon Al⁺ pode aparecer substituindo o Si, enquanto que nos octaedros os íons Mg, Fe⁺ e/ou Fe⁺ podem substituir o Al (Gungor, 2000; Murray, 2000). Esse tipo de substituição provoca um desbalanceamento elétrico que é compensado por cátions, como Na e Ca, que se posicionam entre as lamelas e são intercambiáveis, dando origem às denominações sódica e cálcica das bentonitas. Estes dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita, então, possui uma rede capaz de sofrer

expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions, sendo esta a sua principal característica (Moore e Reynolds, 1989).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostragem

A amostragem dos dois tipos de bentonitas foi realizada na Jazida Campos Novos, localizada no município de Cubati-PB.

Para a amostragem da bentonita do tipo cinza foi utilizada a técnica de amostragem aleatória, onde os incrementos foram escolhidos de maneira fortuita, fazendo com que todas as partes do material possuíssem a mesma probabilidade de serem selecionados. A bentonita do tipo clara já havia iniciada a sua lavrada, dessa maneira a amostragem foi feita na própria pilha pulmão da mina. A amostragem foi feita de forma que se obtivesse um perfil dessa pilha.

No total foram coletados aproximadamente 30 kg de bentonita do tipo verde e 30 kg de bentonita do tipo cinza. Essas amostras foram ensacadas e lacradas para que não houvesse perda de umidade e envidadas para o CETEM, no Rio de Janeiro.

2.2. Preparação das amostras

As amostras dos dois tipos de bentonita foram secas ao sol por um período de 8 horas e britadas no britador de rolos localizado na usina piloto do CETEM.

Após a britagem das amostras, o material seguiu para a etapa de homogeneização e quarteamento. A homogeneização das amostras foi realizada através da preparação inicial de uma pilha cônica seguida de pilha prismática, conforme representado na Figura 2. Da pilha prismática foram retiradas alíquotas para as diferentes etapas de caracterização e beneficiamento, sendo estas: 300 g para as análises de caracterização mineralógica e 6 alíquotas de 300 g para o processo de ativação com Na_2CO_3 . Esse mesmo processo foi realizado para os dois tipos de bentonita.



Figura 2. Homogeneização das amostras de bentonita.

2.3. Caracterização das amostras

As análises utilizadas para caracterizar a bentonita dos novos depósitos de Cubati-PB foram: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise granulométrica à laser.

2.3.1. Caracterização Mineralógica

Os difratogramas de raios X das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co α (40 kv/40 ma); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ$ 2θ por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de 4 a 80° 2θ , com detector sensível à posição lynxeye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados do CETEM.

As análises no microscópio eletrônico de varredura foram realizadas em um equipamento modelo Quanta 400 da Bruker. As amostras foram metalizadas com prata e analisadas nos módulos elétrons secundários, elétrons retroespalhados e EDS.

2.3.2. Análise granulométrica à laser

As análises foram realizadas em equipamento Mastersizer 2000, acessório MU da Malvern Instruments. Inicialmente a amostra foi dispersa em 700 ml de água deionizada e foi levada a ultrassom em amplitude 30 por 4 minutos. Preencheu-se o compartimento de amostra com água deionizada e o material foi adicionado gradualmente até atingir a obscuração necessária para realização da medida; a dispersão foi mantida sob agitação de 1700 rpm por 30 minutos. Os parâmetros utilizados nos cálculos foram: sensibilidade normal e partícula esférica. Para o cálculo das curvas de distribuição granulométrica foi utilizada a Teoria de Fraunhofer, pois se trata de uma mistura de índice de refração desconhecido.

2.4. Ensaio de beneficiamento

Os ensaios de beneficiamento das bentonitas de Cubati foram realizados no laboratório de minerais industriais do CETEM e consistiram nos seguintes processos: ativação da bentonita, preparação da suspensão mineral para análise de viscosidade, testes de viscosidade para determinação da viscosidade plástica e aparente e testes de filtrado API.

2.4.1. Ativação da bentonita

O processo de ativação da bentonita foi realizado da seguinte maneira: 5 amostras de 300 g foram espalhadas em bandejas e a seguir uma solução 5% de Na_2CO_3 foi dispersa sobre cada amostra na forma de spray, variando-se apenas o volume de solução que foi adicionado em cada bandeja, para que adição de Na_2CO_3 correspondesse a 1, 2, 3, 4 e 5% em peso da argila usada no ensaio. As bandejas foram então ensacadas e lacradas para evitar que ocorresse perda de umidade. A partir daí, foram coletadas amostras de cada uma das bandejas, após 48, 72 e 96 horas, para se avaliar o efeito do tempo de contato da solução de carbonato de sódio com a argila.

2.4.2. Preparação da suspensão

O material coletado, após os devidos tempos de cura, foi seco em estufa a 60°C, e posteriormente desagregado utilizando-se um moinho analítico de laboratório Tekmar modelo A-10, até que se obtivesse um produto de 24,3 g com granulometria abaixo de 74 µm. Essa quantidade de argila ativada foi então adicionada em 500 ml de água destilada e a suspensão foi agitada durante 20 minutos a uma velocidade de 17.000 rpm, em um agitador *Hamilton Beach* (Norma Petrobrás N-2605). Após os 20 minutos de agitação, a suspensão permaneceu em repouso em um recipiente fechado, durante 24 horas.

2.4.3. Ensaios de viscosidade

Os ensaios de viscosidade foram executados utilizando-se um viscosímetro FANN modelo 35A e foi realizado seguindo os procedimentos: a suspensão preparada 24 horas antes, foi novamente agitada durante 5 minutos, em uma velocidade de 17000 rpm e posteriormente transferida para o copo do viscosímetro, onde foi realizada a leitura em 600 rpm, durante 2 minutos e 300 rpm, durante 15 segundos.

2.4.4. Ensaios de filtrado API

Após o ensaio de viscosidade, a suspensão foi retornada ao copo do agitador Hamilton Beach e agitada novamente durante 1 minuto na velocidade de 17000 rpm, a seguir foi transferida para o filtro API FANN modelo 12B e filtrada, utilizando-se papel filtro tipo whatman nº 50 de 90 mm de diâmetro e uma pressão de 100 psi durante 30 minutos, com o filtrado sendo coletado em uma proveta com precisão de 0,2 ml. (Norma Petrobras N-2605).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Mineralógica

Nos difratogramas de raios X das amostras foram encontrados picos que correspondem a montmorillonita, caulinita e quartzo, apresentadas nas figuras 3 e 4.

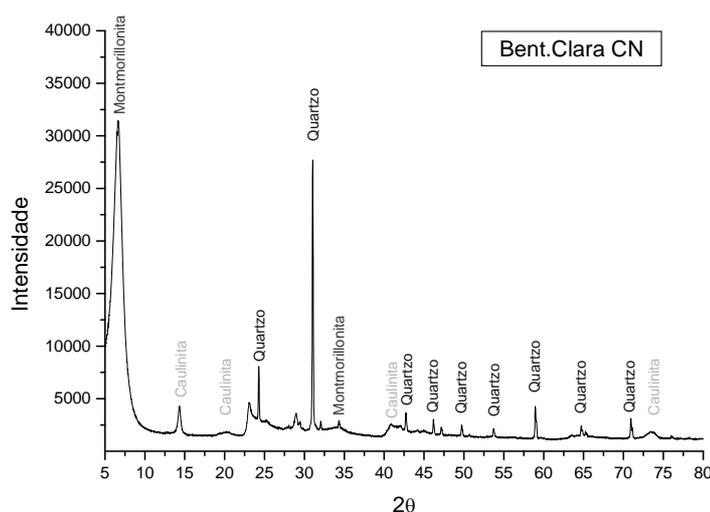
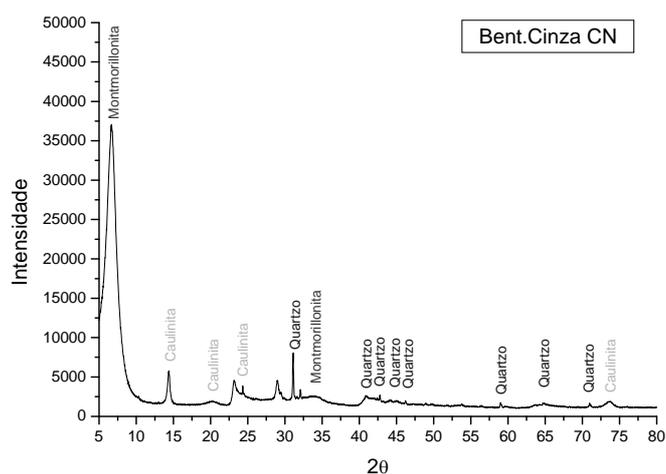


Figura 3. Difratoograma de raios X da amostra bentonita cinza. Radiação Co K α (40 kV/40 mA).

Figura 4. Difratoograma de raios X da amostra bentonita clara. Radiação Co K α (40 kV/40 mA).

Nas Figuras 5 e 6 são apresentadas as imagens das amostras bentonita clara e bentonita cinza.

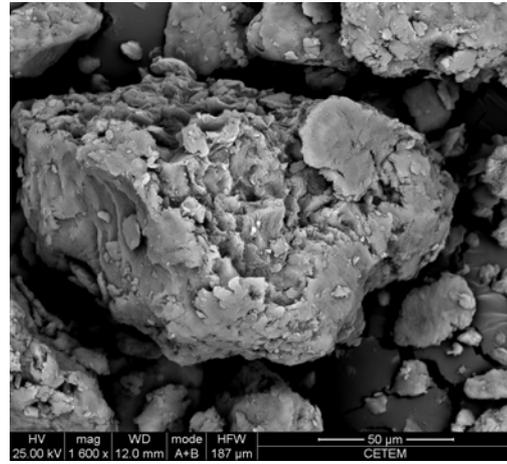
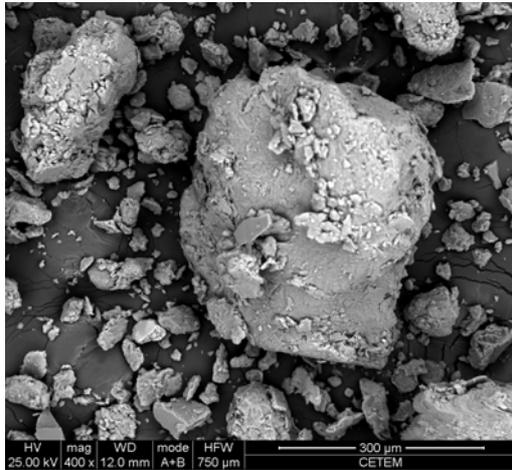


Figura 5. Imagem da amostra bentonita clara (MEV). Elétrons retroespalhados.

Figura 6. Imagem da amostra bentonita clara (MEV). Elétrons retroespalhados.

Os resultados obtidos na análise granulométrica a laser das amostras de bentonita cinza e clara são apresentados nas figuras 7 e 8.

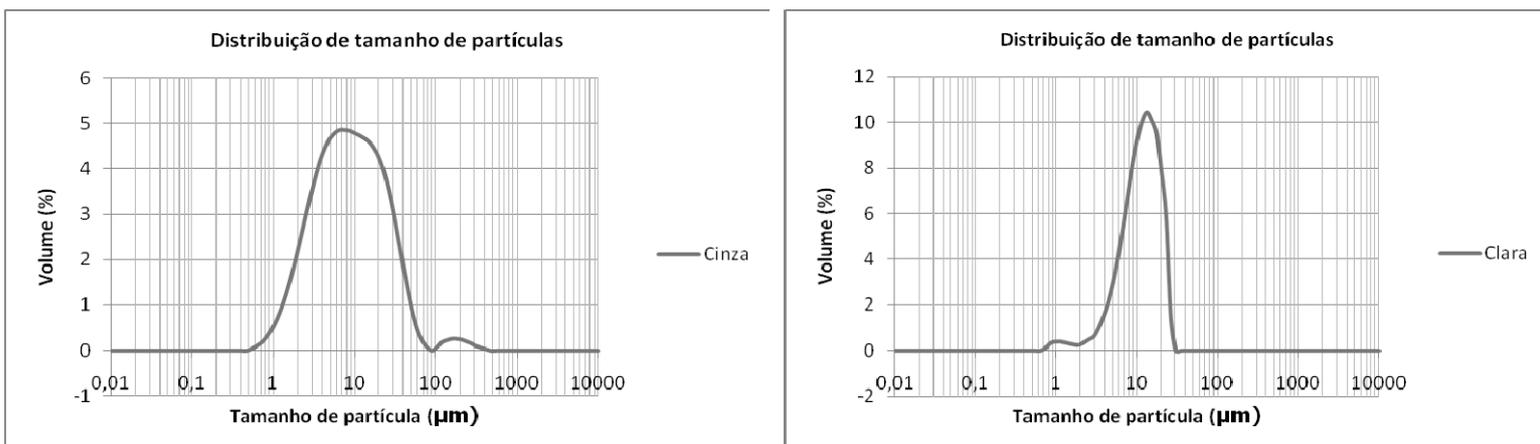


Figura 5. Distribuição do tamanho de partículas da bentonita cinza.

Figura 6. Distribuição de tamanho das partículas da bentonita clara.

3.2. Ensaio de beneficiamento

As Figuras 7 e 8 apresentam os resultados dos testes de viscosidade em função da percentagem em peso de Na₂CO₃ adicionado às amostras na etapa de ativação. Nota-se que para a bentonita do tipo cinza, a viscosidade aparente mínima requisitada pela norma Petrobras (15 cP) é atingida quando a argila é ativada utilizando-se em torno de 3% de barrilha. Enquanto isso, para a

bentonita do tipo clara, mesmo utilizando-se 5% de barrilha na etapa de ativação, o requisito mínimo não foi atingido.

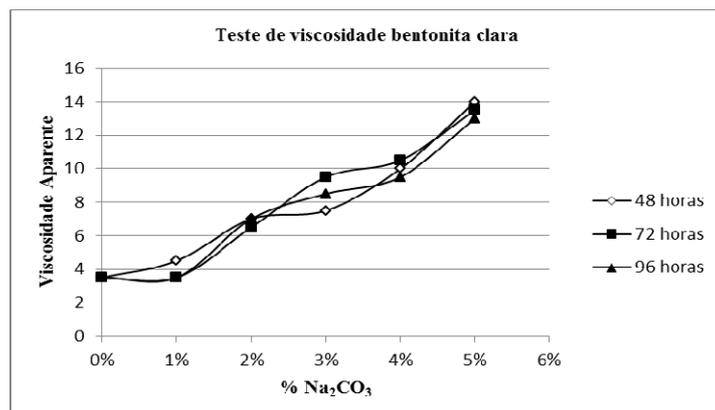
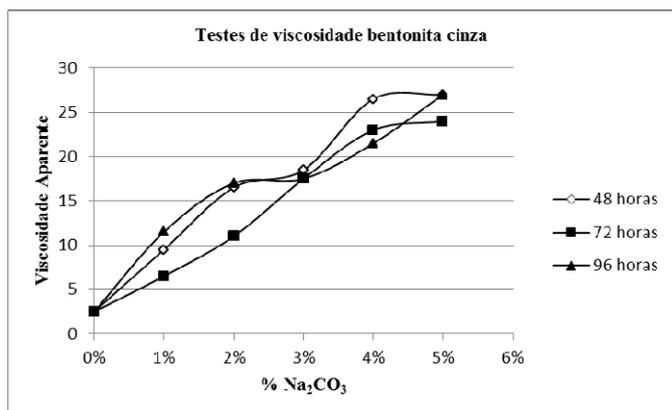


Figura 7. Variação da viscosidade da amostra bentonita cinza em função do percentual de Na₂CO₃.

Figura 8. Variação da viscosidade da amostra bentonita clara em função do percentual de Na₂CO₃.

Os resultados obtidos nos ensaios de filtrado API estão apresentados na tabela 2, assim como o valores de pH obtidos para as diversas suspensões em função do percentual de Na₂CO₃.

Tabela 2. Resultados obtidos nos ensaios de filtrado API.

Amostras	pH	Filtrado API (ml)	Amostras	pH	Filtrado API (ml)
Cinza	7,65	23,5	Clara	9,77	40,4
Cinza 1%	11,46	21,5	Clara 1%	11,76	33,0
Cinza 2%	11,78	19,0	Clara 2%	11,99	28,2
Cinza 3%	12,33	18,8	Clara 3%	12,33	26,8
Cinza 4%	12,35	18,6	Clara 4%	12,39	26,4
Cinza 5%	12,67	18	Clara 5%	12,48	26,0

4. CONCLUSÃO

Os dois tipos de amostras de bentonita estudadas – cinza e clara – apresentaram picos característicos de montmorillonita, caulinita e quartzo sendo que a intensidade do pico deste último mineral na amostra de bentonita clara indica um teor mais elevado. Os testes de viscosidade realizados com a bentonita cinza foram satisfatórios e atingiram o requisito mínimo exigido pela norma Petrobras, enquanto que a viscosidade da bentonita clara não atingiu o valor especificado até o teor máximo de 5% Na₂CO₃ utilizado nos testes; esse fato pode ser explicado pelo maior teor de quartzo presente nesta amostra. Nenhuma das amostras atingiu as especificações de filtrado API e pH da norma Petrobras 2604, entretanto a amostra denominada bentonita cinza apresentou resultados bastante próximos. Como perspectivas de trabalhos futuros podem ser citadas: análise da capacidade de troca catiônica (CTC) e análise de determinação de superfície específica (BET),

assim como o estudo de um processo que possa reduzir o teor de quartzo nas amostras, de forma que se possa chegar a um produto dentro das especificações.

5. REFERÊNCIAS

- ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO, A.; LUZ, A. B.(2002) Caracterização Mineralógica de Bentonitas Brasileiras. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 1, Recife, 2002.
- BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I.B. Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras. In.: Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo. Baltar, C.A.M.; Luz, A.B. (Editores), UFPE/CETEM-MCT, 21-46, 2003.
- DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, 643 p, 1988.
- GRIM, R.E. Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, 1962.
- GRIM, R. E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill. 596 p, 1968.
- GÜNGÖR, N. Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Na-bentonite slurries. Journal of Applied Polymer Science, 75, 107-110, 2000.
- LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. Argilas – Bentonita. In.: Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações. Adão B. Luz.; Lins e Fernando F. Lins. (Editores), CETEM-MCT, p.239-253, 2008.
- LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ARAÚJO NETO, M. A. UBM – União Brasileira de Mineração. In.: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. João A. Sampaio, Adão B. Luz, e Fernando F. Lins (Editores), CETEM-MCT, p. 371-376, 2001.
- MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., SANTANA, L.N. L., NEVES, G. A., KIMINAMI, R. H. G. A., FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. In.: Cerâmica, vol. 55, n. 334, p.163-169, 2009.
- MOORE D. M., REYNOLDS, Jr. R. C., X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, 1989. 332 p.
- MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. Applied Clay Science, 17, 207-221, 2000.

ESTUDO DAS CONDIÇÕES PARA A MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE UMA BENTONITA

Carlos A.M.Baltar¹, João A.Sampaio² & Glenda A.R.Oliveira¹

RESUMO

Estudou-se a influência de alguns fatores para a modificação superficial de uma bentonita com a finalidade de usá-la em lamas de perfuração de poços para petróleo. A modificação superficial confere à bentonita propriedades organofílicas que agregam valor ao produto e ampliam as suas possibilidades de aplicação industrial. O estudo foi desenvolvido com a bentonita denominada *Verde Lodo*, procedente do município de Boa Vista, Paraíba. Como agente modificador usou-se um sal quaternário (brometo dodeciltrimetil de amônia - BDTA). Verificou-se a influência do pH da suspensão durante o contato da bentonita com o sal quaternário e da temperatura durante a secagem da amostra. Os resultados foram avaliados em termos de flotabilidade, da viscosidade da suspensão em meio orgânico e da modificação da carga elétrica superficial da bentonita. A análise dos resultados revelou que é possível se obter a oleofilização da bentonita com o BDTA. A temperatura de secagem a partir de 40°C não influencia a oleofilização.

Palavras-chave: bentonita, lama de perfuração, superfícies organofílicas, argilas especiais, tecnologia das argilas, minerais industriais.

ABSTRACT

Was studied the influence of the some factors for the superficial betonite modification, aiming their use in oil drilling muds. The superficial modification gives organophilics properties for bentonites which adds value to the product and enlarges its possibilities of industrial applications. The study was developed with a bentonite locally named as *Verde Lodo*, which comes from Boa Vista, Paraíba. As modifier agent it was used a quaternary ammonium salt (BDTA). It was studied the influence of the pH during the bentonite-quaternary salt contact, and the effect of the temperature during the drying of the sample. The influences were value in terms of floatability, viscosity in organic medium, and the changes in the electric charge of the bentonite surface. It was found that is possible to get the surface bentonite modification with BDTA. The variation of the drying temperatures up to 40°C no influences the properties of the organo-modified bentonite.

Key-words: bentonite, drilling mud, organophilic surface, specials clays, clay technology, industrial minerals.

¹ UFPE - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia de Minas. Rua Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, CEP: 50.740-530, Recife, PE, Brasil. E-mail: camb@ufpe.br

² CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil

1. INTRODUÇÃO

Bentonita é a denominação que recebem as argilas constituídas principalmente de montmorilonita, um argilomineral do grupo das esmectitas, filossilicatos que se caracterizam por uma estrutura do tipo 2:1, ou seja, duas camadas de tetraedros de sílica envolvendo uma camada de octaedros de alumínio. Nessa unidade estrutural (lamela) podem ocorrer substituições de íons de maior valência por outros de menor valência, por exemplo, nos tetraedros, o íon Al^{3+} pode substituir o Si^{4+} , enquanto que nos octaedros os íons Mg^{2+} e Fe^{2+} podem substituir o Al^{3+} (Gungor, 2000; Murray, 2000). As substituições provocam um desbalanceamento de carga que é compensado por cátions como Na^{+} e Ca^{2+} que se posicionam entre as lamelas, dando origem aos tipos de bentonitas sódicas e cálcicas, respectivamente. Em espécies menos comuns, outros íons (H^{+} , K^{+} e Mg^{2+}) podem aparecer como cátions de troca.

Algumas características peculiares, tais como alto grau de inchamento quando em contato com água, elevada carga superficial, elevada superfície específica, excelente capacidade de troca catiônica e propriedades tixotrópicas justificam as diversas aplicações industriais dessas argilas. As bentonitas são utilizadas (a) como aglomerante de areias de fundição; (b) na pelotização do minério de ferro; (c) no descoramento de óleos; (d) na clarificação de bebidas; (e) no tratamento de água; (f) como impermeabilizante de solos; (g) na estabilização de emulsões; (h) como carga mineral, em produtos farmacêuticos, rações animais, cosméticos e outros; (i) em produtos cerâmicos para aumentar a plasticidade e (j) como importante insumo na formulação de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo (Elzea e Murray, 1994).

As características físico-químicas desse tipo de argila conferem às suspensões formadas por bentonitas excelentes propriedades reológicas (viscosidade e tixotropia). Essas propriedades são responsáveis pelo uso da bentonita nos fluidos de perfuração de poços como agente controlador de viscosidade (para uma maior eficiência no transporte dos detritos para a superfície) e agente tixotrópico, (a suspensão assume uma estrutura gelatinosa quando em repouso, impedindo o retomo dos fragmentos de rochas ao fundo do poço em casos de paralisação do bombeamento). Além dessas funções, a bentonita também participa com uma ação lubrificante, sobre as tubulações e a broca, e como agente redutor de permeabilidade nas paredes do poço (Baltar et al., 2003).

Considerando-se que, em meio orgânico, as bentonitas naturais se agregam e perdem as suas propriedades tixotrópicas, para o uso de bentonita em fluidos de perfuração à base de óleo, torna-se necessário a modificação superficial para uma melhor interação com a fase líquida. A modificação é conseguida com o uso de sais orgânicos de aminas quaternárias cujo cátion orgânico substitui o inorgânico, existente entre as lamelas, dando origem à bentonita organofílica (Penner e Lagaly, 2000; Baltar et al., 2004).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostra

Foi utilizada uma amostra de bentonita representativa da variedade conhecida na região como *Verde-Iodo*, procedente do município de Boa Vista, Estado da Paraíba.

2.2. Reagentes

Usou-se um sal quaternário - o brometo dodeciltrimetil de amônia (BDTA), fornecidos pela SIGMA-ALDRICH, como agente modificador da superfície da bentonita. O óleo de pinho foi usado como espumante nos testes de flotação.

O controle de pH da suspensão foi obtido com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) tipo MERCK.

2.3. Equipamentos

O condicionamento da suspensão com o BDTA foi feito em um agitador mecânico IKA, modelo Eurostar, com sistema computadorizado para controle de velocidade de agitação e capacidade para 2000 rpm.

Os ensaios de viscosidade foram feitos em um reômetro, modelo DV-III, da BROOCKFIELD.

Os testes de microflotação foram realizados em um tubo de Hallimond modificado.

A distribuição de tamanhos da amostra foi obtida em um granulômetro a laser MALVERN, modelo Mastersizer 2000, controlado por computador.

Para determinação do potencial zeta foi utilizada a técnica eletroacústica com o Sistema ESA 9800, da MATEC INSTRUMENTS, inteiramente controlado por computador.

A desagregação do material seco foi feita em um pulverizador, modelo Pulverisette 14, da Fritsch.

2.4. Metodologia

Na primeira etapa as amostras de bentonita foram submetidas a uma atrição. Formou-se uma suspensão, com relação sólido/líquido de 1/4, que foi agitada durante 1 h em agitador mecânico. Em seguida, o material foi peneirado a 200 malhas (0,074 mm). A fração fina foi secada em estufa a aproximadamente 90°C e, posteriormente, desagregada em um pulverizador.

Em seguida, preparou-se uma suspensão com 10% de sólido, a qual foi deixada em repouso, por 24 horas, com a finalidade de promover a completa hidratação da argila. Após o período de hidratação, foi feita a regulagem do pH (com HCl ou NaOH, da MERCK) e, em seguida, o condicionamento com a base orgânica. O contato da argila com o sal quaternário foi feito em béquer apropriado, com uma agitação de 800 rpm, durante 1 h. Em seguida, foi feita a filtração e secagem em estufa com a temperatura variando entre 40°C e 100°C. Após a secagem, a amostra foi desagregada e peneirada em 100 malhas para, em seguida, ser utilizada nos testes de flotação e nos ensaios para determinação da viscosidade.

As variáveis estudadas foram a temperatura de secagem e o pH da suspensão (entre 5 e 10) durante a modificação superficial. Os resultados foram avaliados em termos de flotabilidade, da viscosidade da suspensão em meio orgânico e da modificação produzida na carga elétrica superficial da bentonita.

Para a leitura de viscosidade, preparou-se uma suspensão com 10g de bentonita em 50ml de querosene em um béquer. Após agitação de 5 min, a 1200 rpm, foi retirada uma amostra de 8ml para a leitura da viscosidade.

A flotabilidade foi definida como sendo o percentual, em peso, da fração removida na espuma nos testes de flotação e foi relacionada ao grau de hidrofobicidade obtido com a modificação superficial da bentonita. Nos testes de flotação, adicionou-se apenas o óleo de pinho (50g/t) com a função de espumante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, resumem-se as principais características granulométricas da amostra estudada de acordo com a distribuição de tamanhos obtida no granulômetro a laser (Figura 1). Em termos de composição mineralógica, essa bentonita já havia sido caracterizada anteriormente (Aranha *et al.*, 2002; Baltar *et al.*, 2002).

Na Figura 2 ilustra-se a variação da viscosidade da suspensão (em querosene) com a temperatura de secagem da amostra. Os valores de viscosidade referem-se à rotação de 250 rpm. Observa-se uma maior viscosidade da suspensão formada com a bentonita tratada com o BDTA quando comparada com a suspensão obtida com a amostra *in natura*. Considerando-se que a viscosidade aumenta com a dispersão das partículas e que as leituras foram realizadas em meio orgânico, os resultados sugerem que houve uma maior dispersão das partículas tratadas com o sal quaternário e, conseqüentemente, que o BDTA promoveu a oleofilização superficial da bentonita. Por sua vez, a avaliação dos resultados indica que uma temperatura de aquecimento acima de 80° C contribui para um aumento discreto da viscosidade independentemente da oleofilização da bentonita.

Tabela 1 – Características granulométricas da amostra *verde-lodo*.

Amostra	Passante (200 Malhas)	D _(0,9) , μ M	Superfície Específica, m ² /g
Verde Lodo	97,8	3,3	0,89

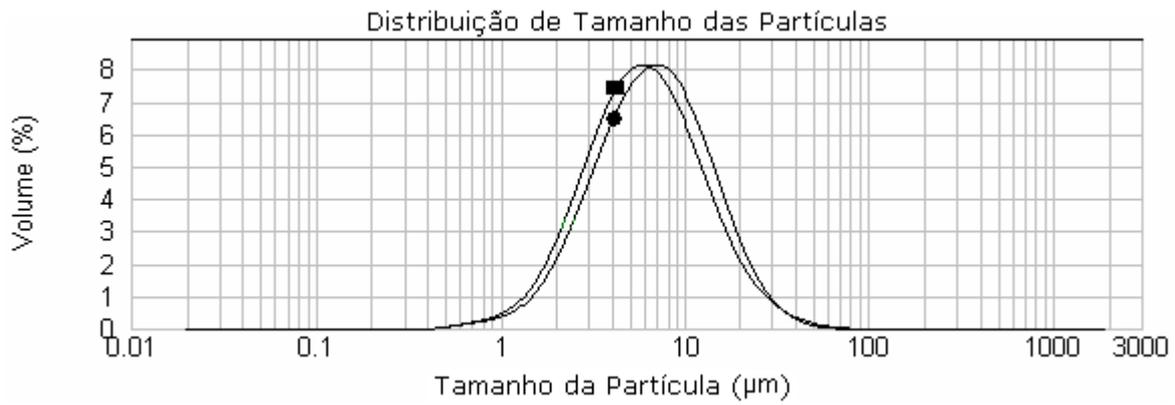


Figura 1 - Distribuição granulométrica de duas amostras representativas da bentonita *Verde Lodo*.

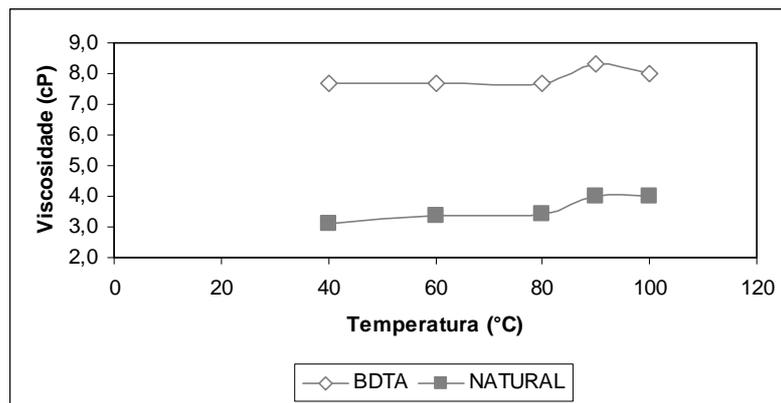


Figura 2. Influência da variação da temperatura de aquecimento da amostra na viscosidade da suspensão em querosene para a bentonita nas formas natural e modificada.

Na Figura 3 ilustra-se a influência do pH da suspensão aquosa durante o condicionamento com o BDTA, e da temperatura de secagem da amostra na viscosidade da suspensão em querosene. Os resultados sugerem uma maior adsorção do sal quaternário em pH 9, quando comparado com o pH 5, o que era esperado devido à maior disponibilidade de sítios negativos em meio alcalino.

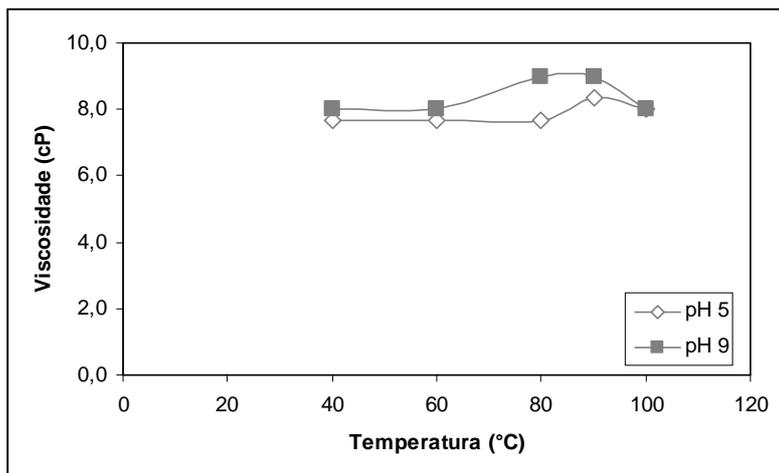


Figura 3. Influência da variação da temperatura de aquecimento, durante a preparação da amostra, na viscosidade da suspensão em querosene, em função do pH durante o condicionamento com o BDTA.

A variação do potencial zeta em função do pH da suspensão para a bentonita natural e modificada está ilustrada na Figura 4. Observa-se que, a partir de pH 6, a amostra tratada com o sal quaternário tem menos carga negativa, quando comparada com a amostra natural, sugerindo uma adsorção do surfatante catiônico. A densidade de adsorção aumenta com a alcalinidade o que se explica pela maior disponibilidade de sítios negativos na bentonita. Em pH 5 as superfícies têm praticamente o mesmo valor de potencial zeta, indicando a existência não significativa significativa de moléculas do BDTA na bentonita.

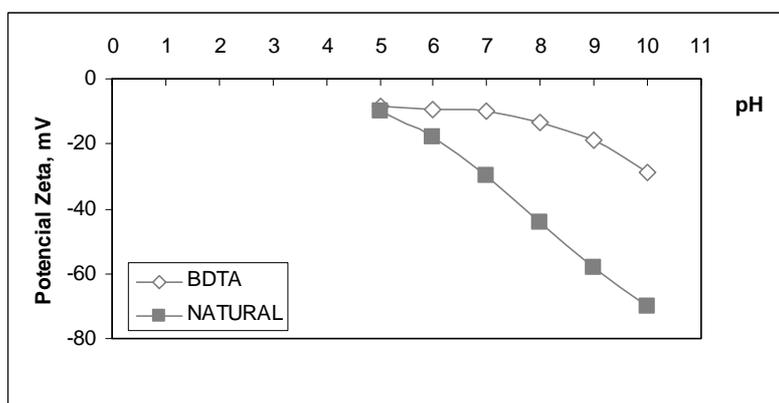


Figura 4. Influência da modificação superficial da bentonita no potencial zeta em função do pH.

A avaliação dos resultados da Figura 5 indica a influência do pH (no momento da flotação) na flotabilidade da bentonita modificada em pH 9. O fato de que a bentonita flotou apenas com o uso de espumante comprova que a superfície foi previamente hidrofobizada (oleofilizada) na etapa de tratamento com o BDTA. Um nível elevado de flotabilidade foi verificado em toda a faixa de pH

estudada, indicando que a modificação superficial produzida não foi afetada pela variação de pH da suspensão formada posteriormente, ou seja, não ocorreu dessorção das moléculas do BDTA nem mesmo em meio ácido. Os resultados mostraram que a flotabilidade independe do pH (usado na flotação), o que pode ser explicado pelo fato de que a amostra já se encontrava previamente hidrofobizada.

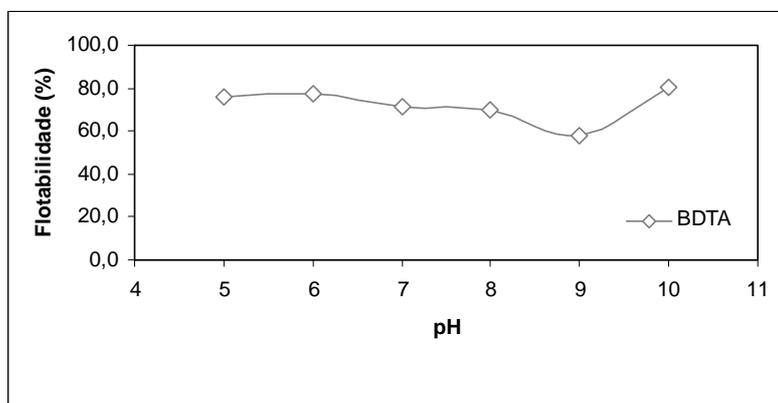


Figura 5. Flotabilidade da bentonita modificada com BDTA em pH 9 em função do pH do sistema durante a flotação.

4. CONCLUSÃO

Estudou-se a possibilidade de modificação superficial de uma amostra de bentonita, com diâmetro médio de 3 μm , usando-se um sal quaternário brometo dodeciltrimetil de amônia.

Foi comprovada a oleofilização da bentonita, pelo BDTA, pela determinação da viscosidade da suspensão em meio orgânico, da alteração da carga superficial e da flotabilidade adquirida pela amostra. A hidrofobização da bentonita não é afetada pela variação de pH da suspensão em sua forma hidrofóbica (oleofílica) independentemente do pH da suspensão. A temperatura de secagem da amostra não tem influência na intensidade da modificação superficial obtida. A alcalinidade da suspensão durante o tratamento da amostra favorece a adsorção do BDTA e, conseqüentemente, a oleofilização da bentonita.

5. AGRADECIMENTO

Ao CNPq pela concessão da bolsa do Programa de Iniciação Científica (PIBIC) de Glenda Oliveira e ao técnico Marcelo Francisco Gomes, do GTM/UFPE, pelo apoio nas atividades de laboratório.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARANHA, I. B., OLIVEIRA, C. H., NEUMANN, R., ALCOVER NETO, A., LUZ, A. B., "Caracterização Mineralógica de Bentonitas Brasileiras". In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais, 1. Baltar, C.A.M.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores), Recife, p. 554-561 (2002).
- BALTAR, C.A.M.; CUNHA, A.S.F. da; MAIA, A.B.LM. - Caracterização de Bentonitas Brasileiras com vistas à possibilidade de modificação superficial. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais, 1. Baltar, C.A.M.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores), Recife, p. 584-590 (2002).
- BALTAR, C.A.M.; LUZ, A.B.; OLIVEIRA, C.H.; ARANHA, I.B. - Caracterização, Ativação e Modificação Superficial de Bentonitas Brasileiras. In.: Insumos Minerais para a Perfuração de Poços de Petróleo, Capítulo 2. Baltar, C.A.M.; Luz, A.B. (Editores). UFPE/CETEM, Rio de Janeiro, p. 21-46 (2003).
- BALTAR, C. A. M., CUNHA, A. S. F., QUENET, A., "Modificação superficial de bentonitas para uso em fluidos de perfuração de poços à base de óleo". In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais, 1. Florianópolis, p. 777-784 (2004).
- ELZEA, J.; MURRAY, H.H. Bentonite. In.: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Editor), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 125-134 (1994).
- GÜNGÖR, N. Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Na-bentonite slurries. *Journal of Applied Polymer Science*, 75, p. 107-110 (2000).
- MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, p. 207-221 (2000).
- PENNER, D.; LAGALY, G. Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. *Clays and Clay Minerals*, 48 (2), p. 246-255 (2000).

USO DE BENTONITAS ORGANOFÍLICAS EM FLUÍDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO

Heber S. Ferreira¹, Gelmires A. Neves² & Heber C. Ferreira²

RESUMO

Os fluidos base água são amplamente utilizados em operações de perfuração de poços, entretanto, em perfurações sensíveis ao contato com a água, (folhelhos arenosos), e ultra profundas podem-se utilizar fluidos de perfuração base óleo. Nestes casos, a argila bentonítica, usada como agente viscosificante, não pode ser usada sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas e possam ser dispersas em meios orgânicos. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são geralmente obtidas através da adição, em meio aquoso, de um sal quaternário de amônio cujo cátion substitui na estrutura do argilomineral, o cátion presente disponível que geralmente é o sódio. O processo de organofilização é composto de várias etapas, que estão detalhadas no decorrer deste trabalho. Os organofilizados obtidos são utilizados para confecção de dispersões base óleo, sendo dispersos em óleo diesel, ésteres e parafinas, sendo as dispersões controladas através da normalização prevista pela Petrobrás. Este trabalho tem como objetivo estudar as variáveis de processo na organofilização de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, para uso como agente viscosificante na obtenção de fluidos de perfuração base óleo. Os resultados evidenciaram a importância das variáveis de processo no processo de organofilização e na reologia das dispersões para uso em fluido de perfuração.

Palavras-chave: Argilas bentoníticas, organofilização, fluidos não aquosos, perfuração

ABSTRACT

The water base fluids are widely used in the drilling of wells, however, some drilling operations are sensitive to contact of water like shales and ultra deep and no aqueous fluids are used for drilling. In these cases, the bentonite clay, used as a viscosifier agent can not be used without treatment for their organic surfaces become hydrophobic and it can be dispersed in organic ways. These clays after treatment are called organophilic clays, and are usually obtained by adding, in water, a quaternary ammonium salt where its cation replaces on the clay mineral structure the present cation that is generally sodium. The process of organofilization is composed of several steps, may not produce organophilic clay of high quality, and the importance of process variables and the choice of raw materials to be used is very important. This work have objective to study of the

¹ UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, Bairro de Bodocongó
CEP-58428-900, Campina Grande, PB-Brasil

Email: heber@dema.ufcg.edu.br

² UFPB - Universidade da Paraíba, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais. Campus Universitário, CEP 58051-900 - João Pessoa, PB – Brasil.

variables involved in the process in organophilization of bentonite clays from Boa Vista, PB, to use oil base drilling fluids. This work shows that the variables involved in the process of organofilization have influence in rheological properties been influent too the type of clay and surfactant, of oil base drilling fluids.

Key-words: Organophilic clays, non-aqueous fluids, drilling.

1. INTRODUÇÃO

As argilas bentoníticas são resultantes da decomposição de cinzas vulcânicas em ambientes alcalinos de circulação restrita e são constituídas principalmente pelo argilomineral montmorilonita que pertence ao grupo das esmectitas (SOUZA SANTOS, 1992; PEREIRA, 2003). Posteriormente, a bentonita foi definida como “uma argila esmectítica que tenha ou que nela possam ser desenvolvidas propriedades, que as permita ter usos tecnológicos análogos às bentonitas tradicionais estrangeiras ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas” (SOUZA SANTOS, 1992). Portanto, pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (VALENZUELA DÍAZ, SOUZA SANTOS & SOUZA SANTOS, 1992).

Estes argilominerais são caracterizados por uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas podendo haver, nas posições tetraédricas, substituição isomórfica de Si por Al e, nas posições octaédricas, o cátion de Al por Mg ou Fe (vide Fig. 1). Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga negativa por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions, geralmente Na⁺ e Ca²⁺, fixados reversivelmente às camadas, podendo assim, serem trocados por outros cátions (SOUZA SANTOS, 1992).

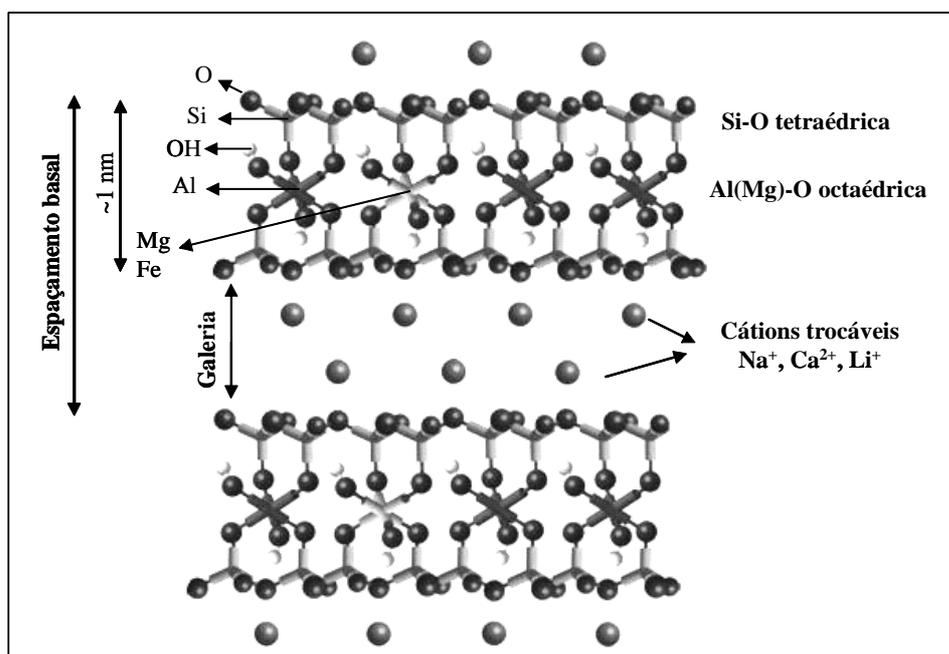


Figura 1 - Estrutura da montmorilonita. Fonte: PAIVA & MORALES, 2007

Nos fluidos base água, as argilas bentoníticas são usadas como agente disperso na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo e água desempenhando diversas funções durante todo o processo (CAENN & CHILLINGAR, 1996). Suas propriedades físico-químicas e reológicas devem ser cuidadosamente controladas como forma de garantir o seu bom desempenho durante todas as operações de perfuração.

Em situações especiais, como abertura de poços em altas pressões e temperaturas ou em perfurações de folhelhos arenosos que são sensíveis ao contato com a água, torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo (MAHTO & SHARMA, 2004). Nestes casos, as argilas bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas, pois naturalmente seu estado é hidrofílico (SOUZA SANTOS, 1992). Uma vez tratadas, somente podem ser dispersas em meios orgânicos, não interagindo com água. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são obtidas tradicionalmente através de dois métodos, a adição, em meio aquoso, de um tensoativo, geralmente iônico, que substitui o íon Na⁺ na estrutura do argilomineral (VAN OLPHEN, 1991) ou por adsorção, também em meio aquoso, de um tensoativo, geralmente não iônico, na superfície do argilomineral (SHEN, 2001).

As argilas organofílicas, além de sua aplicação em fluidos de perfuração, tem sido objeto de estudo por grupos que visam sua incorporação em matrizes poliméricas na produção de compósitos nanoativados, produtos de limpeza, cosméticos, etc., assuntos estes que não farão parte deste trabalho.

Apenas o tratamento de organofilização não produz argilas organofilizadas de qualidade em virtude de diversos fatores, devendo-se a destacar: a escolha correta do tensoativo compatível com a superfície dos argilominerais e o fato das argilas naturais possuírem uma grande

quantidade de elementos contaminantes, geralmente na forma de minerais acessórios (SINGH, PANDEY & CHARMA, 1992), minerais estes, dificultam a interação entre a superfície dos argilominerais e os tensoativos (VALENZUELA DIAZ, 1999 e 2001), como também influenciam maleficamente os fluidos de perfuração, reduzindo suas propriedades a níveis abaixo dos normatizados (AMORIM, 2003).

A importância desse trabalho está baseada no desenvolvimento de uma tecnologia nacional que viabilizará, através do estudo das variáveis envolvidas em todo o processo de organofilização, a produção de argilas organofílicas e conseqüente substituição dessas argilas importadas por um produto nacional de custo menor e de qualidade similar. Os resultados obtidos também servirão de subsídio para modificação pela Petrobrás da atual normatização existente que se refere somente ao óleo diesel marítimo, que está em desuso em razão dos sérios danos causados ao meio ambiente (NORMAN et al,2002; BERNIER et al,2003; MAHTO & SHARMA, 2004; BYBEE, 2004; NWEKE & OKPOKWASILI, 2003).

Este trabalho tem como objetivo principal estudar variáveis de processo no desenvolvimento de argilas organofílicas obtidas através da adição de tensoativos não iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

As amostras de argilas bentoníticas utilizadas neste trabalho foram: Cloisite Na⁺, Chocolate e Brasgel PA (proveniente da Empresa Bentonit União Nordeste – BUN, localizada no município de Campina Grande, PB); argilas organofílicas Cloisite 20 Na⁺ (argila bentonítica industrializada importada, naturalmente sódica, proveniente da empresa “Southern Clay” localizada em Gonzáles-TX nos Estados Unidos) fornecida pela Empresa Oxiteno S.A, Indústria e Comércio. O sal orgânico utilizado foi o Praepagem WB (provenientes da empresa fabricante CLARIANT, localizada em São Paulo, SP). Os meios líquidos orgânicos dispersantes foram óleo diesel marítimo, éster e parafina (cedidos pela Empresa Oxiteno S.A, Indústria e Comércio).

2.2. Métodos

Todas as amostras de argilas foram submetidas a ensaios de caracterização, destacando-se, capacidade de troca de cátions (azul de metileno), análise química por fluorescência de raios X (equipamento Shimadzu, EDX 720), análises térmicas (equipamento BP 3000) e difração de raios X (equipamento Shimadzu XRD 6000). As amostras representativas foram secas ao ar até a umidade adequada ao processo de desagregação primária em peneira ABNT n^o 200 (0,074 mm). A seguir as argilas, Cloisite Na⁺ e Brasgel PA juntamente com a chocolate tanto na forma policatiônica como na forma sódica, foram organofilizadas com tensoativo iônico praepagem WB (FERREIRA, 2005; FERREIRA et al, 2006; FERREIRA et al., 2008a, 2008b, 2008c). As variáveis de processo estudadas estão resumidas na Tabela 1. Após a preparação das argilas organofilizadas foi estudado sua compatibilidade com os meios líquidos dispersantes. Um vez produzidas, as

argilas organofílicas foram ensaiadas para verificar adequação dessas argilas em fluídos base óleo de acordo com as normas da Petrobrás N-2258 (1997) e N-2259 (1997) Deve ser mencionado que essas normas prevêem como agente dispersante, o óleo diesel marítimo que em razão dos sérios problemas ambientais causados tem sido recentemente substituído por parafinas e ésteres, em perfurações marítimas (CAEN & CHILLINGAR, 1996; NORMAN et al., 2002; BERNIER, 2003; MAHTO & SHARMA, 2004; BYBEE & COLABORADORES, 2004; NWEKE & OKPOKWASILI, 2005).

Tabela 1 – Variáveis de processos estudadas para dispersão e organofilização.

	Argilas	Temperatura de Preparação (°C)	Velocidade de Preparação (rpm)	Tempo de Cura (h)	Presença de Defloculante (*)	Tensoativo	Temperatura de Cura da Organofilização (°C)	Tempo de Cura da Organofilização (h)
Variáveis	Chocolate(a)	TA**	1500	0	CD***	Praepagem WB	TA	24
	Brasgel PA (b)		17000	24	SD****		60	96
	Cloisite Na(c)	80						

*apenas para chocolate **temperatura ambiente ***com defloculante **** sem defloculante

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de capacidade de troca de cátions das argilas bentonitas estudadas nesta pesquisa.

Tabela 2 – Capacidade de troca de cátions das amostras de argilas bentonitas

Amostra	Capacidade de troca de cátions (meq/100g)
Chocolate	56
Brasgel PA	72
Cloisite Na	92

Podemos observar que as amostras industrializadas, por serem sódicas, apresentaram maior capacidade de dispersão e conseqüente maior capacidade de adsorver o azul de metileno. A CTC da argila chocolate apresentou-se dentro dos valores típicos de argilas não sódicas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007 e FERREIRA et al, 1972).

Na Tabela 3 estão apresentadas as composições químicas das argilas chocolate, Brasgel PA e Cloisite Na.

Tabela 3 – Composição química das argilas Chocolate, Brasgel PA e Cloisite Na⁺

Amostra Óxidos	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Outros Óxidos (%)	PR (%)
Chocolate	59,77	17,31	10,37	0,30	2,21	-	0,21	1,07	8,72
Brasgel PA	62,33	16,45	7,76	1,26	2,09	1,65	0,52	1,18	6,61
Cloisite Na ⁺	60,14	23,34	4,10	0,40	2,05	2,37	0,03	0,71	6,82

PR – Perda ao rubro determinada por calcinação em amostras secas à 110°

Analisando os resultados da Tabela 3 observou-se que o teor de SiO₂ é similar em todas as amostras de argilas, para o teor Al₂O₃ as argilas chocolate e Brasgel PA apresentaram teores similares, já a cloisite Na⁺ apresentou um teor mais elevado evidenciando a maior concentração da fração argila. Para o teor de Fe₂O₃, observou-se grandes diferenças, as argilas chocolate e Brasgel apresentaram elevado teor, já a cloisite Na⁺ apresentou um teor significativamente menor, essa redução, deve-se provavelmente ao processo de industrialização, das amostra Brasgel e Cloisite Na⁺. Para o teor de CaO as argilas chocolate e Cloisite Na⁺ apresentaram teor baixo, a Brasgel apresentou um teor mais elevado evidenciando a origem geológica policatiônica da argila. Os teores de MgO apresentaram-se similares evidenciando a presença do magnésio em todas as amostras. Para o teor de Na₂O, observamos que a argila chocolate, de natureza policatiônica, não apresentou o sódio na sua composição, já as argilas Brasgel e Cloisite Na⁺, a primeira tornada sódica industrialmente e a segunda naturalmente sódica, apresentaram o sódio em sua composição (PAIVA & MORALES 2007). O K₂O e outros óxidos apresentaram-se em baixos teores e presentes em todas as amostras de forma similar. A PR apresentou teores similares em todas as amostras. De maneira global verificou-se que as argilas possuem composição química típica das argilas bentoníticas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007).

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de difração de raios X das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Cloisite Na⁺ (c).

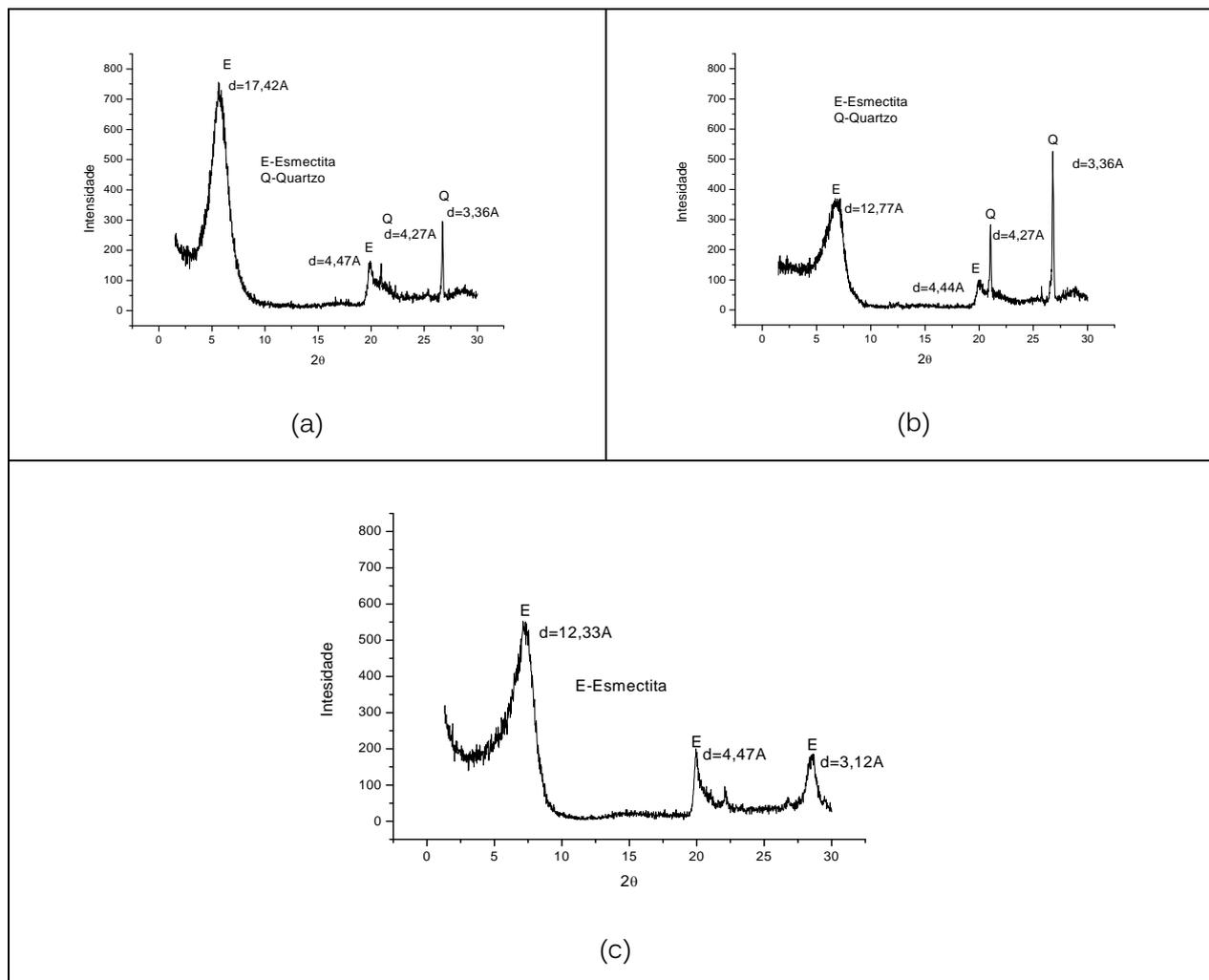


Figura 2 - Difração de raios X das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Cloisite Na⁺ (c)

Analisando-se o difratograma da Figura 2 (a), observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 17,42Å e 4,47Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,27Å e 3,36Å. No difratograma da Figura 2 (b), observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 12,77Å e 4,44Å presença de quartzo, caracterizado apenas pelas distâncias interplanares de 4,27Å e 3,36Å. No difratograma da Figura 2 (c) verificou-se, a presença do argilomineral esmectítico, caracterizada pela distância interplanar de 12,33Å, 4,47Å e 3,12Å. De maneira global verificou-se que as argilas possuem difratogramas típicos das argilas bentoníticas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007).

Na Tabela 4 estão relacionadas as condições de processamento escolhidas para este trabalho, que comparam basicamente métodos extremos de preparação das dispersões, como forma de se obter uma maior diferença entre as viscosidades, visto que as demais variáveis apresentaram-se pouco influentes. Destaque também para a presença do defloculante sódico na amostra

chocolate nas mesmas condições.

Tabela 4 – Condições de processamento das amostras tratadas com o Praepagem WB

Condição de Processo	Variáveis de Processo
1	B_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h
2	CL_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h
3	C_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h_CD
4	C_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h_SC
5	B_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h
6	CL_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h
7	C_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h_CD
8	C_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h_SC

Legenda: B) Bragel PA; CL) Closite Na+; C) Chocolate; TA) Temperatura Ambiente; WB) Tensoativo Praepagem WB; CD) Com Defloculante e SD) Sem Defloculante.

Nas Figuras 3(a), 3(b) e 3(c) estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina, diesel e ésteres e as amostras tratadas com o praepagem WB.

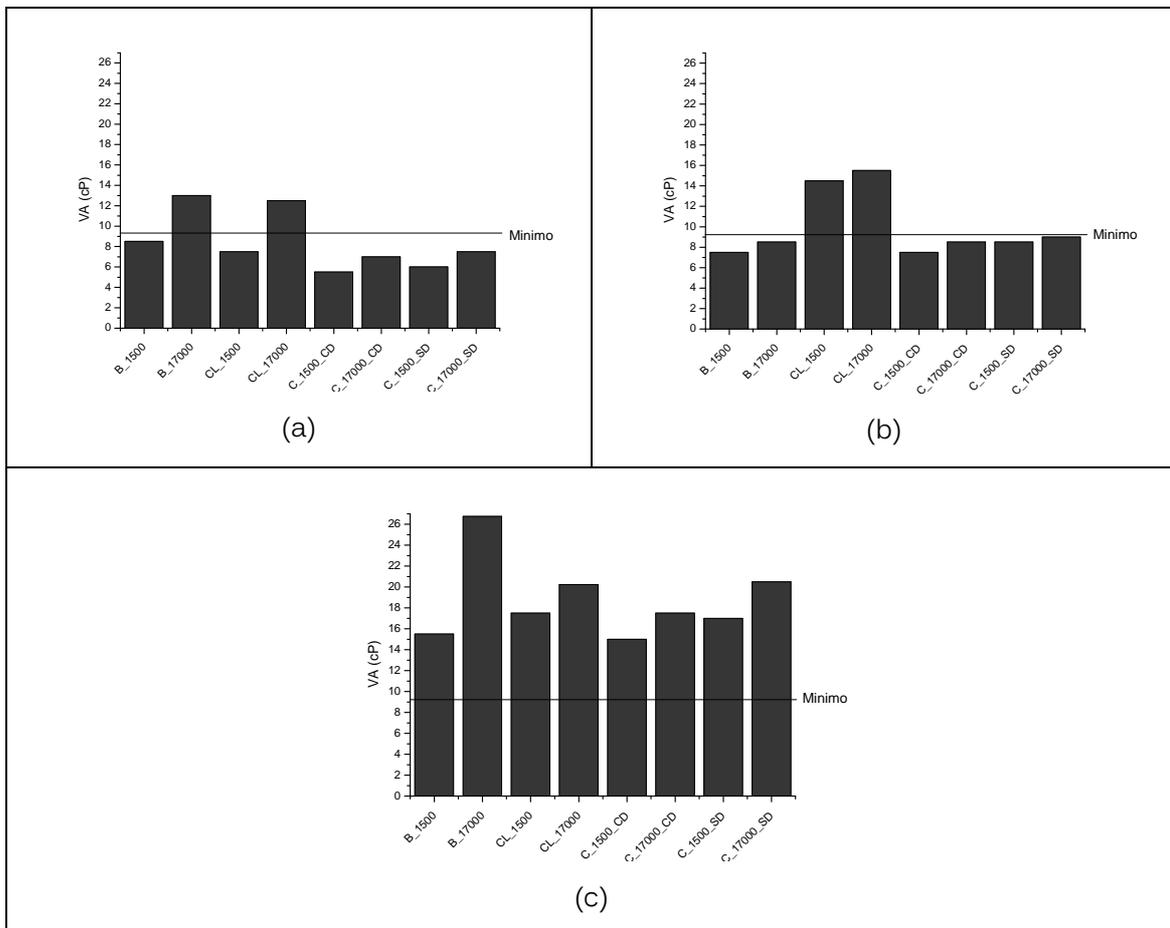


Figura 3- Viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina (a), diesel (b) ésteres (c) e tratadas com o Praepagem WB

Analisando a Figura 3(a), podemos observar que apenas algumas amostras atingiram o limite mínimo normatizado. Segundo FERREIRA (2009), embora os resultados de inchamento indiquem baixa afinidade, existe uma afinidade um pouco melhor entre o praepagem WB e a parafina, refletido nos valores mais elevados de VA. Para o caso da Brasgel e Cloisite, onde houve sensível melhora dos resultados de VA, obtidos com as amostras preparadas B_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h (Condição 5) e CL_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h (Condição 6). Segundo FERREIRA (2009), praticamente não houve diferença de intensidade nem de distância d_{90} nas amostras, indicando, que as variáveis de preparação da dispersão que tem relação com a viscosidade do sistema antes da organofilização, tem influência na VA dos fluidos. Este fato se deve provavelmente, a maior delaminação das partículas do sistema antes de organofilização e maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas, o que não pode ser observado através dos ensaios de caracterização efetuados neste trabalho. Para a Chocolate não houve influência de nenhuma variável. Em relação à Figura 3 (b), podemos observar que apenas as amostras da Cloisite Na atingiram o limite mínimo normatizado. Para o caso da Cloisite Na, praticamente não houve diferença de intensidade nem de distância d_{90} nas amostras determinada por FERREIRA (2009) indicando, que houve influência do tipo de argila nos valores de VA dos fluidos, provavelmente devido a maior pureza da argila em relação as outras amostras estudadas. Para a Chocolate e Brasgel verificou-se uma tendência ao aumento da VA com a modificação das condições de preparação para a Chocolate 3, 4, 7 e 8 e para amostra Bragel condições 1 e 5, provavelmente, devido a maior delaminação das partículas do sistema antes de organofilização e maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas. Em relação a Figura 3(c), podemos observar que todas as amostras ultrapassaram o limite mínimo normatizado. Verificou-se novamente uma tendência à melhores resultados nas amostras preparadas à 17000_80_24h, e através dos difratogramas FERREIRA (2009), verificou-se que praticamente não houve alterações de intensidade e d_{90} nas amostras, indicando novamente que, uma maior delaminação das partículas provocada pela alta energia de agitação, maior temperatura e maior tempo de cura, promovem uma maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas, o que resulta em maiores valores de VA.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões: a) as argilas, após caracterização, foram consideradas amostras de argilas com argilominerais do grupo da esmectita, podendo ser denominados de bentonitas, pelo seu potencial usos tecnológicos, provavelmente com predominância do argilomineral montmorilonita, com presença dos minerais acessórios, tais como quartzo e caulinita, em pequenas quantidades, com exceção da Cloisite Na, que não contem acessórios, e adequadas para organofilização; b) as melhores viscosidade, tanto aparente quanto plástica, foram obtidas na maioria dos casos à 17000 rpm, 80°C, com 24h de repouso; c) os resultados de organofilização com o tensoativo praepagem WB demonstrados através da difração de raios X, mostraram que não há significativa influência de nenhuma variável, sendo significativas as mudanças que ocorrem com as diferentes amostras de argila; d) a presença do carbonato de sódio, na amostra chocolate, teve influência negativa, mostrando novamente, que o aumento da viscosidade, provocado pelo Na_2CO_3 , não traz nenhuma melhora, ficando evidente que o tensoativo iônico, foi capaz de efetuar troca com qualquer cátion presente, e não apenas com o sódio como descrito na literatura; e) os resultados de reologia (VA) dos fluidos, indicam que existe influência do método de preparação das dispersões argilosas, mesmo quando os métodos de caracterização não são capazes de detectar tais diferenças, que existe também influência do tipo de tensoativo, do tipo de argila, e que não existe influência da presença do defloculante.

A partir destas conclusões, verifica-se que foi possível otimizar o processo de organofilização, evidenciando a importância das variáveis de processo nos resultados reológicos (VA), e de

maneira geral, a importância do tipo de argila, do tipo de tensoativo e da presença ou não de defloculante sódico, para a obtenção de argilas organofílicas para fluidos de perfuração não aquosos com os dispersantes óleo diesel, ésteres e parafinas que satisfazem as especificações vigentes para perfuração de poços de petróleo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amorim, L. V., Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, Dezembro de 2003.
- Araújo, P.E.R., Raposo, C. M. O., Silva, S. M. L., Síntese de nanocompositos PET/silicatos em camadas, III Congresso de Iniciação Científica da UFCG, Outubro - 2006
- Bernier, R., Garland, E., Glickman, A., Jones, F., Mairs, H., Melton, R., Ray, J., Smith, J., Thomas, D. & Campbell, J., Environmental aspects of the use and disposal of non aqueous drilling fluids associated with offshore oil & gas operations, International Association of Oil & Gas Producers Report No: 342, Inglaterra, Londres, 2003.
- Bybee, K. Environmental aspects of the use and disposal of nonaqueous drilling fluids, Drilling and Completion Fluids, USA, 2004.
- Caenn, R., Chillingar, G. V., Drilling fluids: state of the art, Journal of Petroleum Science and Engineering 14 p.221- 230, 1996.
- Campos, L. F. A., Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, 2007.
- Ferreira, H.C., Chen, T., Zandonadi, A.R. e Souza Santos, P., Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos – aplicação a alguns caulins do Nordeste brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte), Cerâmica 18 (71) 333 (1972).
- Ferreira, H. S., Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos, Tese de Doutorado Apresenta ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, CCT/UFCG, 2009.
- Ferreira, H. S., Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo, Dissertação de Mestrado Apresenta ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, CCT/UFCG, 2005.
- Ferreira, H.S., Branquinho, A.M., Neves, G. A., Ferreira, H.C., Uso da difração de raios X para controle do processo de organofilização, Revista Eletrônica de Materiais e Processos v.1, 1 (2006) 28-36.
- Ferreira, H. S., Martins, A. B., Costa, D. L., Ferreira, H.C., Neves, G. A., Melo, T. J. A. e Teixeira Neto, É., Otimização do processo de organofilização para aplicações em fluidos de perfuração base óleo, Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008, 15 a 18 de setembro de 2008, Rio de Janeiro, RJ, 2008a
- Ferreira, H. S., Martins, A. B., Costa, D. L., Ferreira, H.C., Neves, G. A., Melo, T. J. A. e Teixeira Neto, É., Produção em escala piloto de argilas organofílicas visando uso em fluidos de perfuração base

- óleo, Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008, 15 a 18 de setembro de 2008, Rio de Janeiro, RJ, 2008b
- Ferreira, H. S., Menezes, R. R., Ferreira, H. S., Martins, A. B., Neves, G. A., e Ferreira, H. C., Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos, *Cerâmica* 54 (2008c) 77-85.
- Mahto, V., Sharma, V.P., Rheological study of a water based oil well drilling fluid, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 45 123 – 128, 2004.
- Norman, M., Ross, S., McEwen, G. e Getliff, J., Minimizing environmental impacts and maximising hole stability – The significance of drilling with syntetic fluids in New Zeland, *New Zeland Petroleum Conference Proceedings*, 24 to 27, February, 2005.
- Nweke, C.O. e Okpokwasili, G.C., Drilling fluid base oil biodegradation potencial of a soil staphylococcus species, *African Journal of Biotechnology*, 29, 293-295, September, 2003.
- Paiva, L.B., Morales, A.R., Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos, *Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 3 a 7 de junho de 2007, Salvador, BA
- Pereira, K. R. O., Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo de argila esmectita proveniente do estado da Paraíba, *Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2003.*
- Petrobras, Ensaio de argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo, N-2259, 1997a.
- Petrobras, Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo, N-2258, 1997b.
- Shen, Y, Preparations of Organobentonite using Noionic Surfactans, *Chemosphere*, 41 (2001) 989-995.
- Singh, P;K., Pandey, A., Charma, V.P., Evaluation of oil well drilling fluid using yield-point and plastic viscosity correlation, *Research and Industry*, Vol. 37, 1992.
- Souza Santos, P., *Tecnologia de argilas*, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.
- Valenzuela Díaz, F. R., Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75", *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2 a 5 de julho de 1999.*
- Valenzuela Díaz, F. R., Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay, *Key Engineering Materials* v. 189-191, p. 203-207, 2001.
- Valenzuela Díaz, F. R., Souza Santos, P.; Souza Santos, H., A Importância das argilas industriais brasileiras, *Química Industrial*, 42, 33-37, 1992.
- Van Olphen, H., *An introduction to clay colloid chemistry*, Krieger Publishing Company, Second Edition, Malabar, Florida, 1991.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS ARGILAS BENTONÍTIAS DE CUBATÍ, PARAÍBA, BRASIL

Romualdo R. Menezes¹, Heber S. Ferreira¹, Gelmires A. Neves² & Heber C. Ferreira²

RESUMO

O Estado da Paraíba possui jazidas de bentonitas utilizadas comercialmente para uma vasta gama de setores tecnológicos, com especial destaque para os jazimentos de Boa Vista, PB, que são minerados há mais de 40 anos e são responsáveis pela produção de mais de 80% das argilas bentoníticas sódicas para uso em fluidos de perfuração e outros usos de menor importância. No entanto, esses jazimentos estão se esgotando, havendo a necessidade da caracterização mineralógica e tecnológica de novos jazimentos existentes no estado da Paraíba, ainda como processo de mineração incipiente pelo desconhecimento de sua amplitude de usos tecnológicos. Assim, este trabalho tem por objetivo estudar as argilas bentoníticas de Cubatí, PB, visando seu uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água. As amostras estudadas foram submetidas a caracterização física e mineralógica e para caracterização tecnológica foram secas a 60°C. As argilas foram transformadas em sódicas por tratamento com Na₂CO₃, e em seguida realizou-se o estudo do comportamento reológico das dispersões argila-água utilizando-se viscosímetro Fann 35A de acordo com as normas da Petrobras. Foram determinadas as viscosidades aparente e plástica, o volume de filtrado, parâmetros reológicos do fluido e sua força gel. Os resultados evidenciaram que cada amostra apresenta um teor ótimo de carbonato de sódio e que as dispersões argila-água possuem um comportamento pseudo-plástico e tixotrópico. Observou-se que duas amostras apresentam potencial para utilização como agente viscosificante para fluidos de perfuração.

Palavras-chave: Bentonita, reologia, caracterização, fluidos de perfuração

ABSTRACT

The bentonites of the State of Paraíba are commercially used in numerous technological sectors, particularly in oil drilling muds. However, these bentonite deposits are becoming exhausted due to several years of exploitation. This work aims to study the bentonite clay Cubati, PB, aiming their use in drilling fluids for oil wells based water. The samples were dried at 60°C and, their characterization and technological properties was determined. The natural bentonite clays were transformed into sodium bentonite by addition of concentrated Na₂CO₃ solution, then the suspensions rheological study was performed using a Fann 35A viscosimeter. The apparent and plastic viscosities, water loss, rheological parameters and the gel force were determined. Results showed that each sample

¹ UFPB - Universidade da Paraíba, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais. Campus Universitário, CEP 58051-900 - João Pessoa, PB-Brasil.

² UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, Bairro de Bodocongó CEP-58428-900, Campina Grande, PB-Brasil

has an optimum sodium carbonate content and that the water-clay suspensions presented a pseudo-plastic and tixotropic behavior. The rheological properties demonstrated that two samples had technological potential to be used in drilling muds.

Key-words: Bentonite, reology, characterization, drilling muds

1. INTRODUÇÃO

As argilas esmectíticas são materiais constituídos por um, ou mais, argilomineral esmectítico e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, mica e feldspatos). Os argilominerais esmectíticos são alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que incluem: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta. Esses argilominerais são trifórmicos, di ou trioctaédricos, podendo apresentar substituição isomórfica do Si por Al nas posições tetraédrica e nas posições octaédricas o cátion pode ser o Al, Mg, Fe, entre outros (SOUZA SANTOS, 1992).

As substituições isomórficas nas posições tetraédricas e octaédricas, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_2O com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions (ZADONADI, 1972). Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica.

O número total de cátions trocáveis que uma argila pode apresentar é chamado de capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. As argilas esmectíticas são as argilas que apresentam as maiores CTC, variando de 80 a 150 meq/100g.

De acordo com os cátions de compensação presentes na argila, tem-se que as argilas esmectíticas podem ser mono-catiônicas ou poli-catiônicas, com predominância de um cátion ou não. As esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2004 e 2005).

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2005). As argilas bentoníticas são largamente utilizadas em muitos setores industriais, sendo incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial (LUMUS, 1986). As argilas bentoníticas apresentam uma vasta gama de aplicações industriais, movimentando centenas de milhões de dólares no mercado global por ano. Dentre as várias aplicações, destaca-se sua utilização em fluidos de perfuração.

Segundo o "American Petroleum Institute - API", fluidos de perfuração são definidos como fluidos de circulação usados em perfurações rotativas para desenvolver funções requeridas durante a operação de perfuração de poços de petróleo (BARBOSA, 2007).

As bentoníticas sódicas ou policatiônicas, quando transformadas em sódicas pelo tratamento com carbonato de sódio, incham na presença de água, aumentando várias vezes seu volume inicial,

sendo utilizadas na preparação de fluidos de perfuração devido às excelentes propriedades coloidais e tixotrópicas que apresentam (DARLEY & GRAY, 1988). As bentonitas melhoram as propriedades dos fluidos durante a operação de perfuração de poços, desempenhando uma ou várias das seguintes funções: aumentar a capacidade de limpeza do poço, reduzir as infiltrações nas formações permeáveis, formar uma membrana de baixa permeabilidade ("filter-cake"), promover a estabilidade do poço e evitar ou superar perdas de circulação (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2008; CAMPOS, 2007). Os fluidos de perfuração são indispensáveis às atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de funções essenciais, como: suspensão e remoção dos detritos gerados durante a perfuração, resfriar e limpar a broca, controle de pressão, estabilização das formações, lubrificação, entre outras (BRINKE, 2007).

No Brasil, as argilas comumente utilizadas na preparação de fluidos de perfuração são as argilas bentoníticas provenientes dos depósitos localizados no município de Boa Vista, PB. No entanto, a exploração desordenada dos jazimentos de Boa Vista por dezenas de anos levou ao esgotamento das variedades de boa qualidade o que ocasionará em curto prazo um problema muito grave para a indústria nacional de petróleo (CAMPOS 2007; MENEZES et al.,2008).

Esse panorama evidencia a extrema importância pela busca por novos jazimentos. Assim, este trabalho tem por objetivo estudar as argilas bentoníticas de Cubatí, PB, visando seu uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Nessa pesquisa foram estudadas argilas bentoníticas policatiônicas provenientes da Fazenda Campos Novos, município de Cubati, PB. As amostras foram identificadas através de numeração, sendo apresentada na Tabela 1 a relação entre a numeração utilizada e a designação usada para identificar as argilas na região de extração.

Foi utilizado carbonato de sódio (Na_2CO_3) anidro PA, VETEC, para transformação das bentonitas policatiônicas em bentoníticas em sódicas.

Tabela 1 – Numeração utilizada e a designação usada no município de Cubati.

Numeração Utilizada	Denominação Local
Amostra 1	Abaixo da Cinza 2
Amostra 2	Poço 02

2.2. Métodos

Todas as amostra de argilas foram secas na temperatura de 60°C e passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm), e em seguida submetidas aos ensaios de caracterização, destacando-se granulometria por difração laser(equipamento Cilas), capacidade de troca de cátions(azul de metileno), análise química por fluorescência de raios X(equipamento Shimadzu,EDX720), análises térmicas(equipamento BP 3000) e difração de raios X(equipamento Shimadzu XRD 6000).

As argilas secas foram tratadas com solução concentrada de carbonato de sódio em proporções variando de 50 a 150 meq/100g de argila e curadas por período de 5 dias, segundo procedimento adotado na literatura (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM et al., 2005), para transformação das argilas em bentonitas sódicas. Com as argilas tratadas foram preparadas dispersões argila-água com concentração de 4,86%, em massa, segundo normalização da Petrobrás N-2605(1998) e determinadas suas propriedades reológicas preliminares. Esse procedimento consistiu em adicionar 24,3g de argila em 500ml de água deionizada, agitar durante 20min a uma velocidade de 17.000rpm (agitadores Hamilton Beach, 936) e deixar em repouso por 24h. Após as 24h as amostras foram agitadas por 5min a uma velocidade de 17.000rpm (agitadores Hamilton Beach, 936) Petrobrás N-2605(1998) e foram determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) das argilas em função do teor de carbonato de sódio utilizado. As viscosidades foram determinadas em viscosímetro Fann, 35A.

Com base no comportamento reológico preliminar foram determinados os teores ótimos de carbonato de sódio e em seguida foi realizado o estudo reológico de dispersões argila-água produzidas com as argilas aditivadas com os teores ótimos de carbonatos.

O estudo reológico foi desenvolvido utilizando o viscosímetro Fann 35A, com raio externo e interno de 1,8415cm e 1,7245cm respectivamente e molar de torção F-1. Foram efetuadas leituras a 3, 6, 100, 200, 300 e 600rpm, conforme a metodologia de preparação das dispersões e agitação descrita anteriormente Petrobrás N-2605(1998). Com base nos valores determinados foram calculados as viscosidades plásticas e aparente, limite de escoamento, índice de comportamento de fluxo e índice de consistência, utilizado. Para determinação do índice de comportamento de fluxo e índice de consistência foi utilizado processo iterativo até a convergência das equações. Também foi determinado o volume de filtrado em filtro prensa da marca Fann, com aplicação de uma pressão da ordem de 7,0 kgf/cm² (100psi) durante 30min Petrobrás N-2605(1998).

O comportamento tixotrópico foi avaliado construindo-se as curvas de deflexão versus rotação com velocidade de rotação crescente e em seguida decrescente, utilizando-se as velocidades de 3, 6, 100, 200, 300 e 600rpm e o procedimento de preparação das dispersões e agitação descrita anteriormente Petrobrás N-2605(1998). Para obtenção da força gel inicial, agitou-se o fluido na velocidade de 600rpm durante 15seg, mudou-se a velocidade para 3rpm e deixou o fluido em repouso durante 10seg e fez-se a leitura obtendo o valor da força gel inicial. Em seguida, para a obtenção da força gel final, o fluido foi deixado em repouso durante 10min e efetuada a leitura na velocidade de 3rpm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das amostras analisadas. Observa-se que as amostras apresentaram distribuição do tamanho de partículas bimodal, com concentração de partículas em torno de 4-5 μm e de 30-40 μm e tamanhos médios de partículas de 6,25 e 8,06 μm , para as amostras 1 e 2 respectivamente. A fração volumétrica abaixo de 2 μm das amostras foi de, aproximadamente, 38 e 32%, respectivamente. Verifica-se que as

argilas analisadas apresentam frações volumétricas abaixo de 2 μm inferiores as observadas nas argilas bentoníticas de Boa Vista, que apresentaram valores em torno de 45%.

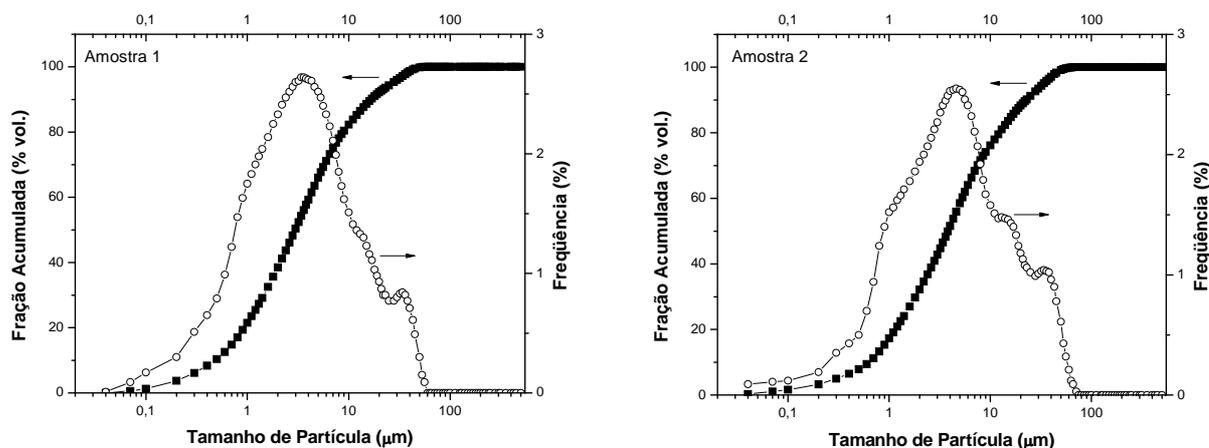


Figura 1- Distribuição do tamanho de partículas das amostras analisadas.

Na Tabela 1 estão apresentadas as capacidades de troca de cátions (CTC) das argilas analisadas, segundo a metodologia de adsorção de azul de metileno. Pode-se observar que os valores obtidos são inferiores aos valores de CTC observados em bentonitas sul-americanas (AMORIM et al., 2004; CARRERA et al., (2008). Este comportamento pode estar associado, em parte, ao elevado teor de minerais acessórios e impurezas observados nas bentonitas estudadas, tal como evidenciado em trabalho anterior Petrobrás N-2604 (1998).

Tabela 1 – Capacidade de troca de cátions

Amostra	CTC (meq/100g)
A1	37,01
A2	32,38

A Tabela 2 apresenta a composição química semi-quantitativa das amostras estudadas. Verifica-se que as amostras apresentaram perda de massa de 12,04 e 11,67%, o que está relacionado, provavelmente, à perda de águas coordenadas e adsorvidas, hidroxilas dos argilominerais e queima da matéria orgânica. Observa-se que o teor de Fe_2O_3 nas amostras situou-se em torno de 4-5%, sendo semelhante aos teores observados nas amostras de Boa Vista, PB (MACHADO,1983;MENEZES et al., 2008). Ambas as amostras apresentaram teores baixos de CaO , enquanto que apenas a amostra 2 apresentou MgO . Os teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos da amostra 2 são semelhantes aos observados nas amostras de Boa Vista (AMORIM,2005). Entretanto a falta de MgO na amostra 1 a faz diferir um pouco das amostras de Boa Vista.

Tabela 2 - Composição química (% em massa) das amostras analisadas.

Amostra	PF ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	CaO	BaO	MnO	Cr ₂ O ₃	SrO	Total
1	12,04	52,64	28,38	4,26	0,00	0,95	0,76	0,49	0,36	0,02	0,04	0,01	99,93
2	11,67	52,27	26,40	5,09	1,96	0,91	0,70	0,62	0,25	0,03	0,03	0,00	99,93

^a PF - Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C, após a devida secagem a 110°C

Os difratogramas de raios X das amostras estudadas estão apresentados na Figura 2. Observa-se que as amostras apresentam argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também que a presença de caulinita e quartzo. A amostra 1 apresentou pico associado a caulinita com elevada intensidade, o que indica que a amostra pode apresentar caulinita em elevada quantidade.

Com base na Figura 2 observa-se que ambas as amostras apresentaram expansão interlamelar após saturação com etilenoglicol. O deslocamento do pico referente ao argilomineral esmectítico, confirma que as amostras possuem argilominerais esmectíticos.

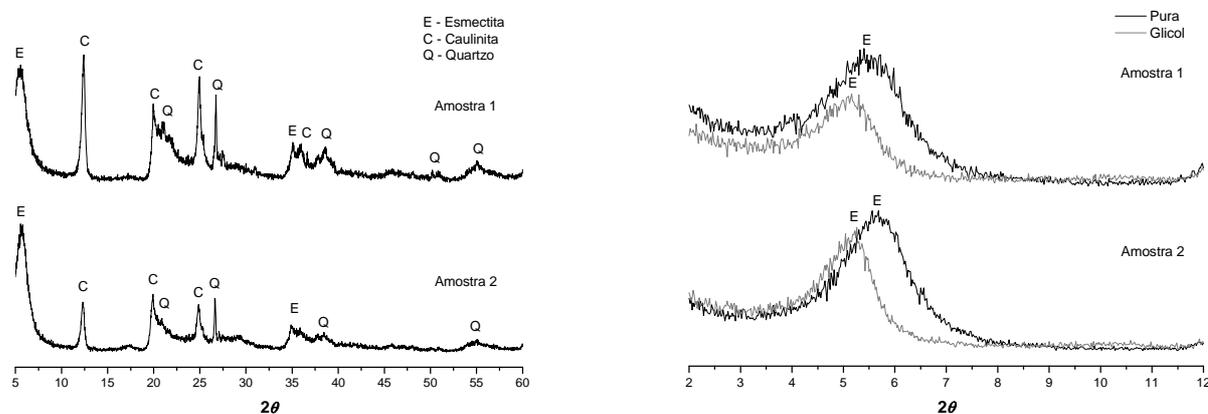


Figura 2- Difratogramas de raios X das amostras analisadas.

Na Figura 3 estão apresentadas as curvas das análises térmicas diferenciais e gravimétricas das amostras analisadas. Pode-se observar que a amostra 1 apresentou pico endotérmico por volta de 120°C e uma pequena inflexão, endotérmica, na curva por volta de 200°C, enquanto a amostra 2 apresentou pico endotérmico duplo bem definido entre 110 e 200°C, relacionados à perda de água livre e adsorvida. Os picos duplos estão associados à presença do cálcio e magnésio como cátions trocáveis e são característicos de argilas esmectíticas (LAGALY,1981). A não observação de pico duplo na amostra 1, ou de apenas um leve inflexão na curva por volta de 200°C (que não chega a ser uma banda endotérmica) vem ao encontro do observado na difração de raios X, de uma grande quantidade de caulinita na amostra. Picos endotérmicos por volta de 550°C, associados a desidroxilação dos argilominerais são observados em ambas as amostras. Observa-se também pico exotérmico por volta de 900-905°C, possivelmente relacionado à nucleação de mulita.

As curvas de termogravimetria evidenciam que as amostras 1 e 2 apresentam perdas de massa de 30 e 32%, respectivamente. Há duas faixas de temperaturas com intensa perda de massa,

entre 100 e 200°C, aproximadamente, e entre 450 e 650°C, relacionadas provavelmente a perda de água adsorvida e a desidroxilação dos argilominerais.

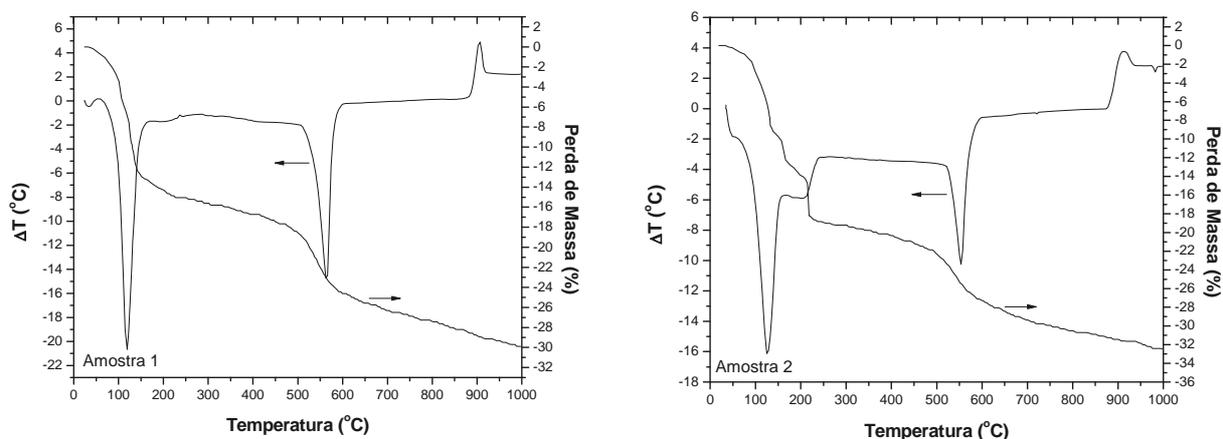


Figura 3 - Análises térmicas diferenciais e gravimétricas das amostras analisadas.

Na Tabela 3 estão apresentados os teores ótimos de carbonato de sódio para cada argila, juntamente com a denominação utilizada para identificá-las.

Tabela 3 – Designação das amostras após tratamento com Na_2CO_3

Denominação	Amostra – Teor de Na_2CO_3 utilizado no tratamento
A1 82,5	Amostra 1 – 82,5 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A1 112,5	Amostra 1 – 112,5 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A2 100	Amostra 2 – 100 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$
A2 150	Amostra 2 – 150 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$

Foram preparadas dispersões argila-água utilizando as amostras indicadas na Tabela 2 (com as argilas sendo aditivas com seus os teores ótimos de carbonato de sódio). Esses fluidos foram caracterizados através da determinação de suas propriedades reológicas em viscosímetro rotativo de cilindros concêntricos tipo Fann. Como mencionado anteriormente, os fluidos de perfuração podem ser estudados através da escolha dos modelos matemáticos mais adequados, sendo os mais aceitos, para descrever seu comportamento no estado sol os de Bingham e Ostwald. Os dois modelo constituem boas aproximações, todavia nenhum cobre todo o reograma apresentado por esses fluidos. Assim, é necessária a determinação de propriedades reológicas hora utilizando o modelo de Bingham hora o de Ostwald para a adequada compreensão do comportamento dos fluidos.

Com base no modelo Binghamiano foram determinados a viscosidade plástica e o limite de escoamento dos fluidos analisados no intervalo convencional da API (300 a 600 rpm) e adotado pela Petrobrás N-2604 (1998). Na Tabela 4 são apresentadas essas propriedades reológicas.

Pode-se observar que as dispersões apresentaram valores de viscosidade plástica, semelhantes aos das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB (AMORIM et al., 2004), utilizadas há vários anos como agentes viscosificantes em fluidos de perfuração base água. A Petrobrás N-2604 (1998), especifica valores superiores a 4cP para dispersões de argilas bentonitas para fins de aplicação em fluidos de perfuração base água. No entanto, com base na literatura (AMORIM et al., 2005), verifica-se que esses valores podem ser facilmente corrigidos, atingindo os valores limites da normalização, com pequenas adições poliméricas.

Pode-se observar também que as dispersões apresentaram limites de escoamento variando de 24,90 a 34,23Pa, não sendo observado correlação entre o limite e a viscosidade plástica. O que está relacionado ao fato do limite de escoamento está relacionado às forças de interação de natureza elétrica partícula-partícula, enquanto a viscosidade plástica é o resultado do atrito partícula-partícula e fluido-fluido.

Tabela 4 – Propriedades reológicas e de filtração de suspensões argila-água preparadas com as bentonitas analisadas

Amostras	VP (cP) ^a	τ_c (Pa) ^b	VA (cP) ^c	VF (ml) ^d	n^e	K (Pa s) ^f
Amostra 1 82,5	3,0	24,90	29,0	22,2	0,077	7,91
Amostra 1 112,5	1,0	29,92	32,2	21,9	0,023	12,96
Amostra 2 100	1,5	31,84	34,7	16,0	0,031	13,06
Amostra 2 150	1,5	34,23	37,2	18,8	0,029	14,22

^a Viscosidade plástica, ^b Limite de escoamento, ^c Viscosidade aparente, ^d Volume de filtrado, ^e Índice de comportamento de fluxo, ^f Índice de consistência

Também foram calculados os valores de viscosidade aparente e limite de filtrado das dispersões analisadas. Os resultados são apresentados na Tabela 4. Verifica-se que a viscosidade aparente variou de 29 a 37,2cP, enquanto que o volume de filtrado variou de 18 a 22 ml. A Petrobrás N-2604 (1998), define limite inferior de 15cP para a viscosidade aparente e de superior de 18 ml para o volume de filtrado. Assim, observa-se que as amostras A1 e A2 apresentaram valores dessas propriedades de acordo com as especificações. Espera-se que quanto mais floculado esteja o sistema analisado maior sua viscosidade aparente e também que seja menor o volume de filtrado em virtude de uma maior retenção de água pelo sistema. Não se observa uma relação bem definida entre a viscosidade aparente e o volume de filtrado, no entanto verifica-se que há uma tendência clara de aumento do volume com a diminuição da viscosidade.

Considerando que as dispersões seguem o modelo de Ostwald no intervalo de 300 a 600 rpm, foram determinados os índices de índice de comportamento de fluxo, n , e de consistência, K . Seus valores são apresentados na Tabela 4. Observa-se que os valores do índice de comportamento variaram de 0,02 a 0,07, no entanto, todos se situaram abaixo de 1, indicando que se tratam de dispersões pseudo-plásticas e não dilatantes. Os valores obtidos para o índice de consistência são semelhantes a valores determinados para fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

Os fluidos à base de água e argila possuem comportamento reológico dependente não apenas da taxa de cisalhamento (pseudo-plásticos e dilatantes) mas também do tempo, conhecido como tixotropia. Os fluidos tixotrópicos apresentam um incremento de viscosidade quando em condições estáticas (em repouso) pela formação do estado gel, e recuperação da fluidez (estado sol), quando submetido à condições dinâmicas (cisalhamento) (SOUZA SANTOS, 1992). A maioria dos fluidos de perfuração à base água exibem essa propriedade devido ao surgimento de forças atrativas entre as partículas de argilas, à baixa taxa de cisalhamento (fluxo lento) ou em repouso. Essa atração é possível porque a distribuição de cargas elétricas sobre a superfície das partículas de argilas não é uniforme, apresentando cargas residuais negativas nas faces e positivas nas arestas (MACHADO, 1983).

4. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo estudar as argilas bentoníticas de Cubatí, PB, visando seu uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água. Com base nos resultados obtidos pode-se chegar às seguintes conclusões: a) as amostras apresentam teores de MgO, CaO e K₂O semelhantes aos observados em bentonitas de Boa Vista, PB; b) as argilas apresentaram fração volumétrica de partículas abaixo de 2 µm variando de 30 e 32% e c) com base nos resultados pode-se concluir que: que as argilas apresentam pequena capacidade de troca de cátions, segundo a metodologia de adsorção de azul de metileno; o teor ótimo de carbonato de sódio usado para a troca catiônica das bentonitas varia de acordo com a amostra analisada, variando de 82,5 a 150 meq/100g de argilas; as dispersões argila-água apresentam comportamento pseudo-plástico e que as amostras estudadas possuem grande potencial para utilização como agentes viscosificantes para fluidos de perfuração.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, L. V., Barbosa, M. I. R., Lira, H. L., Ferreira, H. C., Desenvolvimento de compostos bentonita/polímeros para aplicação em fluidos de perfuração: Parte 2, Revista Materia, v.13, p.2009-219, 2008.
- AMORIM, L. V., Farias, K. V., Viana, J. D., Barbosa, M. I. R., Pereira, E., França, K. B., Lira, H. L., Ferreira, H. C., Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas, Cerâmica, v. 51, p. 128-138, 2005.
- AMORIM, L. V., Gomes, C. M., Lira, H. L., França, K. B., Ferreira, H. C., Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties, Materials Research, v. 7, p. 583-593, 2004
- AMORIM, L. V., Gomes, C. M., Silva, F. L. H., Ferreira, H. C., Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação, Cerâmica, v. 48, p. 234-238, 2002.
- BARBOSA, M. I. R.; Amorim, L. V.; Ferreira, H. C., Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas, Cerâmica, v. 53, p. 354-360, 2007.

- BRINKE, A. J. W., Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I pure components, *Soft Matter*, v.3, p.1145-1162, 2007.
- CAMPOS, L. F. A., Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, PB, 2007.
- CARRERA, M. M., Varaião, A. F. D. C., Gonçalves, M. A., Caracterização Mineralógica das argilas da península de Santa Elena, Equador. REM: Revista Escola de Minas, V.1n.1, p.97-105, 2008
- CAENN, R., Chillingar G. V., *Journal of Petroleum Science and Engineering* **14** (1996) 221.
- DARLEY, H. C. H.; Gray, G. R. Composition and properties of drilling and completion fluids, 5^a ed., Houston: Gulf Publishing Company, 1988.
- LAGALY, G., Characterization of clays by organic compounds, *Clay Miner.*, v. 16, p. 1-21, 1981.
- LUMMUS, J. L., Azar, J. J., Drilling fluids optimization: a practical field approach, Tulsa: PennWell Publishing Company, 1986.
- MACHADO, J. C., Reologia de Fluidos: Aplicação na Engenharia de Petróleo, Salvador: Petrobrás, 1983.
- MENEZES, R. R., Melo, L. R. L., Fonseca, F. A. S., Ferreira, H. S., Martins, A. B., Neves, G. A., Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2, p. 36-43, 2008.
- MURRAY, H. H., Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science*, v. 17, p. 207-221, 2000.
- PETROBRAS., Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo, Especificação, N-2604. Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- PETROBRAS., Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo, Especificação, N-2605. Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- SOUZA SANTOS, P., Ciência e tecnologia de argilas, vol. 1, 2^a ed., Edgar Blücher, São Paulo, 1992.
- ZANDONADI, A. R., Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras, Tese de Doutorado, Instituto de Química da USP, São Paulo, 1972.

PARTE II - CAULIM

CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DO CAULIM DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ

Fernanda. A. N. G. Silva^{1,2}, Livia S. Mello^{1,2}, João A. Sampaio¹, Adão B Luz¹ & Flávio S. Teixeira¹

RESUMO

Estudos de beneficiamento e caracterização tecnológica foram realizados com o caulim da região Borborema-Seridó. A fração do caulim abaixo 37 μm foi submetida a ensaios de separação magnética a úmido de alta intensidade e alveamento químico e caracterizado pelas seguintes técnicas: picnometria, área superficial, distribuição de tamanho de partícula, medidas de alvura, análise química por absorção atômica e difração de raios X. De acordo com os resultados, é possível concluir, que este caulim é essencialmente caulínítico. A distribuição de tamanho de partículas mostrou que 50% das partículas estão abaixo de 2 μm e as medidas de densidade e área superficial encontradas foram 2,4 e aproximadamente 9 m^2/g , respectivamente. Após os ensaios de separação magnética a úmido de alta intensidade e alveamento químico, o resultado de alvura encontrado para este produto foi 87,72% ISO com um teor de 0,16% de ferro remanescente na fração alvejada, indicando que este caulim pode ser utilizado na indústria de papel, tintas, cerâmicas entre outras.

Palavras-chave: Caulim Borborema-Seridó, Beneficiamento, Caracterização.

ABSTRACT

Studies of ore dressing and characterization were carried out on kaolin from Borborema-Seridó Region. The minus 37 μm kaolin fraction was submitted to wet high intensity magnetic separation and chemical bleaching and characterized with the use of following techniques: picnometry, surface area, particle size distribution, brightness, chemical analysis by atomic absorption, and X ray diffraction. In accordance to the results, it was possible to conclude that this kaolin is predominantly kaolinitic. The particle size distribution shows 50% below 2 μm , the density and surface area are 2.4 and 9 m^2/g , respectively. After magnetic separation followed by chemical bleaching, the kaolin reached a brightness index of 87.72% ISO with only 0.16% of iron content, indicating that it can be used mainly as filler and coating paper industry, paint and pottery, among other industries.

Key-words: Borborema-Seridó Kaolin, Ore Dressing, Characterization.

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
E-mail: fnogueira@cetem.gov.br

² UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Coordenação de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE). Av. Horácio de Macedo, 2030, Centro de
Tecnologia, Bloco F. Ilha da Cidade Universitária, CEP 21.941-972. Rio de Janeiro/RJ – Brasil.

1. INTRODUÇÃO

Os caulins brasileiros podem ser divididos em cinco grupos: caulins sedimentares, caulins oriundos de pegmatitos, de rochas graníticas, de rochas vulcânicas e caulins derivados de anortosito. A província pegmatítica da região Borborema-Seridó localiza-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Na região Junco-Ecuador (RN/PB) ocorrem diversos depósitos de caulins associados à alteração de pegmatitos. Os pegmatitos caulinitizados estão inseridos no Grupo Seridó, de idade pré-cambriana e possuem grande variação de tamanho, podendo chegar a algumas dezenas de metros de largura (Silva e Dantas, 1997).

Quando comparados com os caulins do Sudeste, os caulins do Nordeste são de granulometria mais fina, sendo a caulinita o seu principal constituinte mineralógico. Os cristais de caulinita são de perfil hexagonal e bem cristalizado, não apresentando haloisita tubular (Wilson et al., 1998).

Os depósitos de caulins da província Borborema-Seridó são lavrados há bastante tempo, porém de maneira rudimentar e predatória, sem um estudo prévio das jazidas e das condições geológicas de formação dos depósitos. A ausência de conhecimento sobre a geologia dos depósitos da região e a aplicação dessas tecnologias rudimentares de lavra e beneficiamento, acarretam significativas perdas do minério.

O uso mais importante do caulim é na indústria de papel. Estima-se que das 25 milhões de toneladas de caulim beneficiado, cerca de 10 milhões sejam utilizados nessa indústria (Murray e Kobel, 2005). O caulim é utilizado como cobertura e carga de papel, sendo como cobertura o seu uso mais importante. Neste caso, o caulim deve apresentar uma combinação adequada de alvura e de opacidade.

O caulim como cobertura confere ao papel uma topografia lisa, com superfície menos rugosa, absorvente, mais branca, brilhante, opaca e com melhores propriedades de recepção à tinta. Já o caulim como carga é utilizado para reduzir a quantidade de polpa de celulose, bem como promover uma melhoria considerável na impermeabilidade e receptividade à tinta (Luz et al., 2009).

As principais características de um o caulim para cobertura estão ilustradas na Tabela 1. A Tabela 2 contém informações referentes às faixas granulométricas e os índices de alvura de três caulins comercialmente utilizados como cobertura na indústria de papel.

Tabela 1 – Características dos caulins utilizados como cobertura na indústria de papel (Ciullo, 2004).

Características	Descrições
Faixa Granulométrica	70-90% < 2 μm
Viscosidade	até 1000 mPa.s a 70% de sólidos
Área superficial	6 – 22 m ² /g
Densidade	2,6
Índice de Refração	Próximo a 1,5
Alvura	80 – 90% ISO

Neste contexto, este trabalho tem por finalidade realizar estudos de caracterização e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó. Estes estudos visam ao maior conhecimento das jazidas de caulim da região, bem como seu comportamento físico e químico nas etapas de beneficiamento, para que se possa obter um produto com propriedades e/ou características que atendam às especificações de diferentes segmentos industriais, principalmente a indústria de papel.

Tabela 2 – Faixa granulométrica e alvura de três caulins utilizados como cobertura na indústria de papel (Murray e Kobel, 2005)

Identificação do caulim	Faixa granulométrica (< 2 μm)	Alvura (ISO)
3	70-72	84,5-86,0
2	80-82	85,5-87,0
1	90-92	87,0-88,0

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostra de Caulim

A caulinita da formação Equador e dos micaxistos do Seridó é oriunda da alteração de feldspatos potássicos dos pegmatitos. Nestes, o caulim apresenta-se encaixado em mica do tipo muscovita e quartzitos.

A Figura 1 ilustra o diagrama de blocos das etapas utilizadas na realização dos ensaios de beneficiamento e caracterização do caulim da região de Borborema-Seridó.

2.2. Preparação da Amostra

A primeira etapa dos trabalhos, em laboratório, constou da preparação da amostra. De início, procedeu-se o quartejamento da amostra em pilha de homogeneização, da qual foram coletadas amostras de 20 kg. Na etapa seguinte, com amostra de 20 kg, foi feita uma nova pilha de homogeneização para coleta de alíquotas de 1,0 kg cada.

O peneiramento foi realizado a úmido, com uma polpa de 30% de sólidos, para tanto, utilizou-se um peneirador vibratório. A fração com granulometria inferior a 37 μm foi secada, desagregada e quarteada em amostras de 200 g que foram utilizadas nos ensaios de separação magnética a úmido.

2.3. Separação Magnética a Úmido

O ensaio de separação magnética a úmido de alta intensidade foi realizado no equipamento Boxmag Rapid, a intensidade do campo foi de aproximadamente 1,4 Tesla. Com o objetivo de realizar uma separação magnética eficiente, uma polpa agitada com 20% de sólidos foi adicionada, de forma lenta, ao separador. Por se tratar de uma amostra de granulometria muito fina, utilizou-se lã de aço como matriz do separador.

2.4. Alveamento Químico

Os ensaios de alveamento químico foram realizados com uma polpa de 30% de sólidos, com agitação controlada (90 rpm), por um período de 4 h. O reagente utilizado foi o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) na concentração de 3 kg/t. O pH foi uma das variáveis do processo, assim, os ensaios foram realizados com valores de pH: 3; 3,5; 4 e 4,5. Para o ajuste e o controle do pH da polpa, foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 mol/L. Durante a realização dos ensaios, alíquotas de 100 ml foram retiradas a cada 30 minutos, filtradas e secadas em estufa a 100°C. Após a secagem foi determinada a alvura dos produtos do alveamento.

2.4.1. Medidas de pH

As medidas do pH da polpa foram realizadas num pH-metro da marca Digimed, modelo DM-200. O equipamento foi calibrado com o uso de soluções tampão, com valores de pH 4 e 7. O eletrodo utilizado foi o de vidro, com referência Ag/AgCl, que possui um potencial conhecido e independente da solução.

2.5 Caracterização Física, Química e Mineralógica

2.5.1. Determinação da Densidade

A determinação da densidade da amostra de caulim foi feita por meio de picnometria. O método consiste na determinação da densidade de materiais sólidos, mediante a medição indireta da massa e do volume do sólido em balão volumétrico de fundo chato (picnômetro), utilizando água ou outro líquido. No caso do caulim foi utilizada a água. No presente caso, utilizou-se um picnômetro com volume de 100 mL. Recomenda-se a utilização de amostra com granulometria abaixo de 150 μm , para determinação da densidade de sólidos por esse método.

2.5.2. Determinação da Área Superficial

As determinações foram realizadas em um equipamento ASAP 2000 da *Micromeritics Instruments Corporation*. Como adsorvente foi utilizado nitrogênio ultrapuro. As amostras foram tratadas para remoção de umidade e de materiais voláteis em um sistema a vácuo, à temperatura de 25°C.

2.5.3. Medida de Tamanho de Partícula

A análise de tamanho de partícula foi realizada em equipamento Sedigraph 5100, com o Software da Micromeritic V1.02. A distribuição granulométrica das partículas utilizando a técnica do equipamento Malvern foi obtida com auxílio de um analisador de partícula tipo Mastersize 2000 Malvern.

2.5.4. Medidas de Alvura

Antes de serem realizadas as medidas de alvura, as amostras, após secagem, foram acondicionadas em estufa por aproximadamente 30 minutos e, em seguida, foram desagregadas em moinho analítico da marca Tekmar modelo A-10 da Analytical Mill, por 1 min. Preparou-se a pastilha, utilizando uma pressão de aproximadamente 457 Pa. As alvuras foram determinadas no fotômetro Color Touch 2, modelo ISO, da marca Technidyne.

2.5.5. Análise Química por Absorção Atômica

A análise química foi feita por absorção atômica, no equipamento AA6 Varian, com comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,5 nm e com ar/acetileno.

2.5.6. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos pelo método do pó, no equipamento *Bruker-AXS D5005*, radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02o 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ .

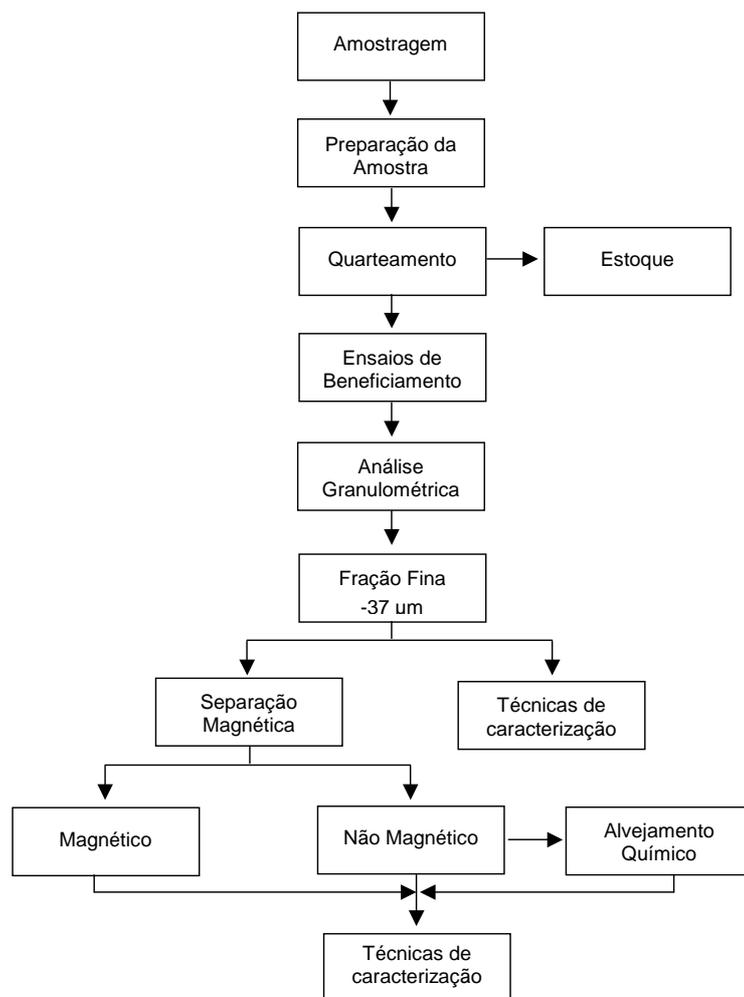


Figura 1 – Diagrama de blocos das etapas utilizadas nos estudos de caracterização e ensaios de beneficiamento do caulim da Região Borborema-Seridó.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado do ensaio de análise granulométrica a úmido do caulim da Região de Borborema-Seridó está ilustrado na Tabela 3. Observa-se que a fração abaixo de 37 µm corresponde a 47% em massa da alimentação e constitui a fração caulim. A densidade da amostra foi determinada pelo método de picnometria e o valor encontrado foi 2,4.

Tabela 3 – Distribuições granulométricas resultantes do ensaio de análise granulométrica a úmido.

Fração (mm)	(% peso)	
	Retida	Passante
3,350	8,55	91,45
2,623	5,19	86,26
1,700	5,20	81,07
1,170	4,52	76,55
0,830	5,25	71,30
0,589	5,63	65,67
0,420	3,92	61,75
0,290	3,74	58,01
0,210	2,54	55,47
0,150	2,05	53,42
0,100	1,49	51,93
0,074	1,25	50,69
0,053	1,99	48,70
0,045	0,28	48,42
0,037	1,08	47,34
-0,037	47,35	0,00

A área superficial encontrada para a amostra de caulim $-37 \mu\text{m}$ foi $9,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor foi determinado segundo a Equação BET que se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas (Middea, 2004). Um caulim utilizado para cobertura de papel deve possuir área superficial entre 6 e $22 \text{ m}^2/\text{g}$.

A análise de tamanho de partícula da fração $-37 \mu\text{m}$ foi realizada por meio dos equipamentos Sedigraph e Malvern.

A curva de distribuição granulométrica obtida pelo equipamento Sedigraph, ilustrada na Figura 2, indica que 87% das partículas possuem tamanho abaixo de $10 \mu\text{m}$, 73%, $5 \mu\text{m}$ e 48% estão abaixo de $2 \mu\text{m}$. O exame dos resultados obtidos com o equipamento Malvern, Figura 3, indica que 8% das partículas possuem tamanho próximo a $26 \mu\text{m}$, 50%, $6 \mu\text{m}$ e 90%, $2 \mu\text{m}$.

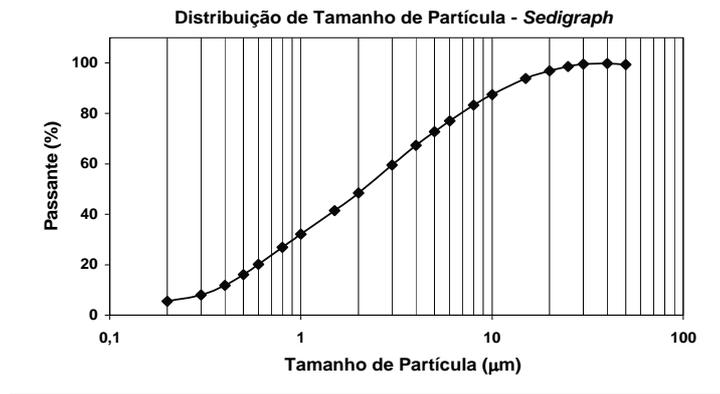


Figura 2 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do caulim fração $-37 \mu\text{m}$, obtida pelo equipamento *Sedigraph*.

As técnicas dos equipamentos *Sedigraph* e *Malvern* diferem em resultados, uma vez que se baseiam em princípios físicos diferentes. O equipamento *Sedigraph* baseia-se na lei de Stokes que determina o tamanho de partícula por meio da sedimentação. O *Malvern* determina o volume das partículas por meio da difração da luz.

A indústria de papel utiliza os dados obtidos com a técnica de sedimentação e a indústria de tinta, aqueles obtidos com a difração da luz. O tamanho de partícula utilizado como padrão para o uso comercial, na indústria de tinta e papel é de $2 \mu\text{m}$.

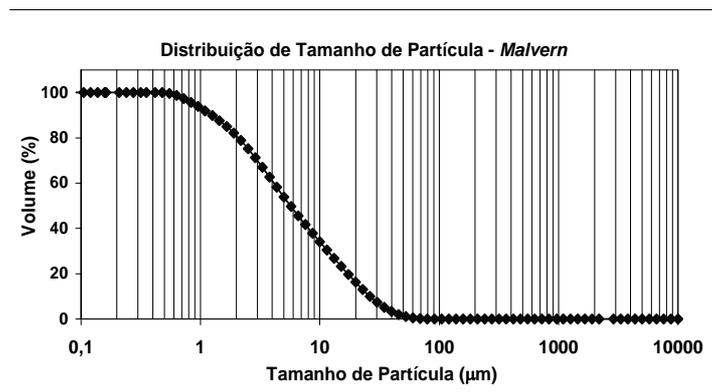


Figura 3 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do caulim fração $-37 \mu\text{m}$ obtida pelo equipamento *Malvern*.

A difratometria de raios-X é a principal técnica utilizada na identificação mineralógica das amostras de caulim. Os difratogramas das amostras de caulim $-37 \mu\text{m}$ e não magnética encontram-se ilustrados na Figura 4.

A análise dos difratogramas das frações $-37 \mu\text{m}$ e não magnética são semelhantes, evidenciando não haver variações na composição mineralógica, após a etapa de separação magnética. Estes difratogramas denotam que o caulim dessa região é essencialmente caulínico, uma vez que não possui picos de ilita e halloysita. No entanto, pode-se observar que a amostra $-37 \mu\text{m}$ possui o pico da muscovita em $10,24^\circ (2\theta)$, o mesmo não se verifica na fração não magnética. Este resultado

indica que na etapa de separação magnética, a muscovita foi removida e sugere a existência de ferro associado à muscovita, ou possivelmente, na sua estrutura cristalina

Análises químicas da amostra -37 μm e não magnética indicaram uma redução do teor de óxido de ferro da ordem de 15% na fração não magnética em relação à alimentação, como pode ser observado na Tabela 5.

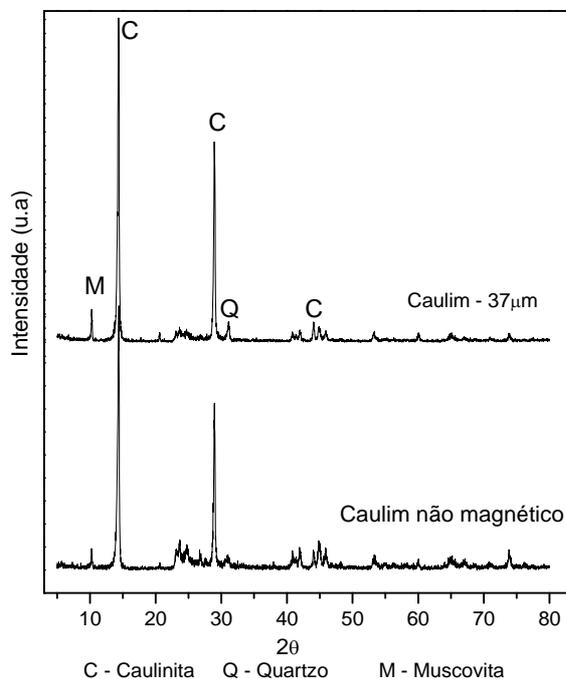


Figura 4 – Difratogramas ilustrativos das amostras de caulim -37 μm , e produtos da separação magnética.

Tabela 4 – Composição química da fração -37 μm da alimentação e da fração não magnética.

Óxidos	Caulim -37 μm Alimentação (%)	Caulim -37 μm Fração Não Magnética (%)
Fe_2O_3^*	0,26	0,22
SiO_2	51,60	45,9
Al_2O_3	36,32	39,2

(*) Teor de ferro convertido a Fe_2O_3

A fração não magnética foi, então, submetida aos ensaios de alveamento químico em meio ácido, na presença de um reagente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

Os ensaios de alveamento químico tiveram por finalidade a remoção de impurezas de ferro capazes de comprometer a alvura do caulim. Esses ensaios, conduzidos com a fração não magnética, consistiram na lixiviação ácida do óxido férrico em condições redutoras. A Tabela 5 e a Figura 5 ilustram os resultados desses ensaios, cujos valores da alvura foram obtidos com base em alíquotas retiradas a cada 30 min.

Tabela 5 – Resultados do alvejamento químico do caulim, isto é, produto não magnético.

Ensaio de Alvejamento Químico – Caulim não magnético, 4 kg/t de Na ₂ S ₂ O ₄ .							
pH 3		pH 3,5		pH 4		pH 4,5	
Tempo (h)	Alvura ISO (%)	Tempo (h)	Alvura ISO (%)	Tempo (h)	Alvura ISO (%)	Tempo (h)	Alvura ISO (%)
0,5	87,49	0,5	87,36	0,5	87,01	0,5	87,16
1	87,48	1	87,31	1	87,09	1	87,30
1,5	87,67	1,5	87,38	1,5	87,11	1,5	87,35
2	87,64	2	87,44	2	87,05	2	87,40
2,5	87,67	2,5	87,50	2,5	87,04	2,5	87,41
3	87,65	3	87,46	3	86,97	3	87,42
3,5	87,74	3,5	87,45	3,5	87,08	3,5	87,48
4	87,78	4	87,25	4	87,18	4	87,44

A variação nos resultados de alvura nas diferentes condições de alvejamento químico pode ter sido proveniente de flutuações do pH da polpa. Por exemplo, uma queda do índice de alvura, com o aumento da concentração de ditionito de sódio, não seria esperada. No entanto, na faixa de pH e de Eh compatível com as condições de alvejamento e de equilíbrio, o enxofre elementar poderia precipitar-se da solução em função da superposição dos campos de estabilidade do S e do Fe²⁺, Silva et al. 2009, o que comprometeria a alvura do caulim.

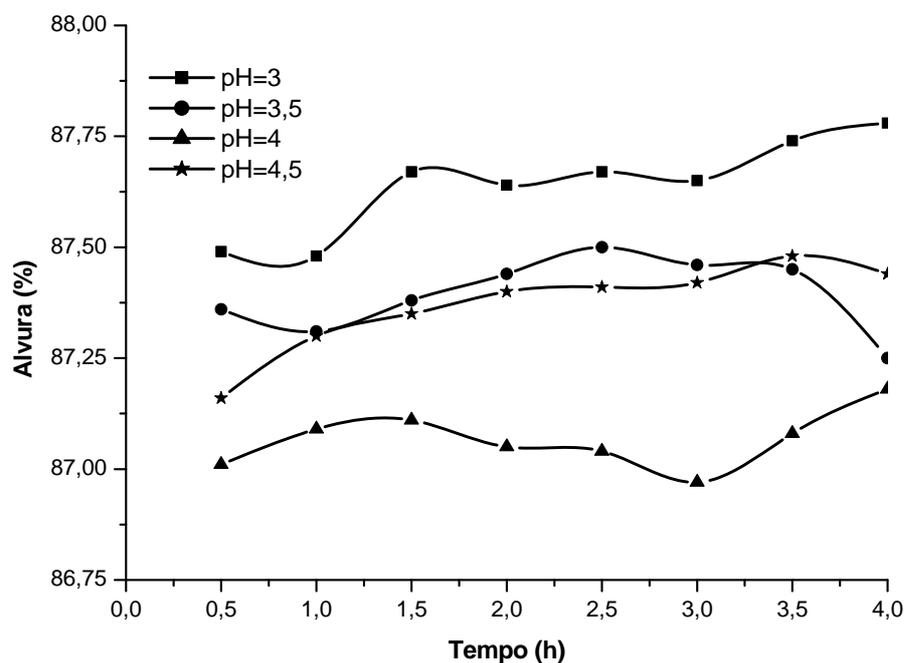


Figura 5 – Influência do tempo de condicionamento e do pH da polpa no índice de alvura do caulim.

A avaliação dos resultados da Tabela 5 confirma que, após 2 h de condicionamento na faixa de pH de 3,0 a 4,5, não se observou aumento significativo no índice de alvura do caulim. O tempo recomendado para o processo de alveamento químico situa-se próximo a 2 h.

4. CONCLUSÕES

O caulim da região Borborema-Seridó é de origem primária, essencialmente caulínítico, e encontra-se associado aos minerais quartzo, feldspato e muscovita. A fração abaixo de 37 μm , de densidade 2,4, corresponde a 47% em massa da alimentação. Suas principais impurezas são os óxidos de ferro, hematita e magnetita, e íons Fe^{2+} e Fe^{3+}

na estrutura cristalina da caulinita.

As operações de classificação granulométrica, separação magnética e de alveamento químico são necessárias ao beneficiamento do caulim. A separação magnética elevou o índice de alvura em 0,44 ponto percentual, pela remoção das espécies magnéticas, possivelmente, magnetita. Já o alveamento químico removeu os remanescentes minerais portadores de ferro, principalmente a hematita. Assim, as duas etapas de beneficiamento são complementares, proporcionando ao caulim uma alvura final de 87,72% ISO.

O controle do pH durante o alveamento químico é fundamental para garantir a remoção do ferro e inibir qualquer possibilidade de precipitação de enxofre elementar, a qual pode comprometer a alvura do caulim.

Os resultados de distribuição granulométrica, caracterização e alvura indicam que o caulim pode ser utilizado nas indústrias de papel (carga e cobertura), tinta, cerâmica, borracha, entre outras.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ciullo, P. A., 2004, Kaolin clay: functional optical additives. In: <www.pcimag.com/CDA/articleinformation/features/BNP_Features_Item/0,1846,105008,00.html>
- Luz, A. B., Campos, A. R., Carvalho, E. A., Bertolino, L. C., Scorzelli, R. B., Caulim - Usos e Especificações. In: Rochas e Minerais Industriais. Luz A. B. e Lins F. F (eds), Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral, 2 ed., cap. 12, p. 255-294, 2009.
- Middea, A., 2004, Inovação Tecnológica do Uso de Minerais na Agricultura. Caracterização de Amostra de Zeólita Natural, In: Relatório de Atividade Individual, RHAÉ, Centro de Tecnologia Mineral.
- Murray, H. H., Kobel, J. E., 2005, "Engineered clay products for the paper industry", Applied Clay Science, v. 28, pp. 199-206.
- Silva, F. A. N. G., Luz, A. B., Sampaio, J. A., Bertolino, L. C., Scorzelli, R. B., Duttine, M., Silva, F. T., Technological Characterization of Kaolin: Study of the case Borborema-Seridó Region (Brazil), Applied Clay Science, v. 44, p. 189-193, 2009.

Silva, M. R. R., Dantas, J. R. A., 1997, "Província pegmatítica da Borborema-Seridó, Paraíba e Rio Grande do Norte". In: DNPM/CPRM (eds) Principais Depósitos Minerais do Brasil, 1 ed., v. 4b, Brasília, Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral.

Wilson, I. R., Santos, H. S., Santos, P. S., 1998, "Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia", Cerâmica, v. 44, nº 287-288, pp. 118-129.

COMPORTAMENTO DO REJEITO DE CAULIM EM CONCENTRADOR CENTRIFUGO

José Yvan Pereira Leite¹ & Lana Lopes de Souza¹

RESUMO

Os rejeitos de caulim nos Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte são objeto de trabalhos realizados no âmbito do Arranjo Produtivo de Base Mineral de Pegmatito; estes tem se apresentado como um grande problema para a região. Estes rejeitos foram objeto de caracterização e preposição de rotas de processo, tendo em vista maximizar a recuperação de processo. Trabalhos de caracterização indicaram que existem em média 19% de caulim nestes rejeitos, os quais estão associados minerais com granulometrias acima deste argilomineral. Amostras de rejeito de caulim foram submetidas a um corte em malha de 2 mm, seguida de concentração gravítica em concentrador Falcon SB40. Os resultados mostram que o concentrador operou classificando as partículas com maior inércia, enquanto as partículas finas de caulim se comportaram como fluido. Esse processo levou a recuperações da ordem de 90 % de caulim, mostrando que a sua aplicação pode ser uma alternativa para a elevação da recuperação de caulim na região.

Palavras-chave: caulim, rejeito de caulim, concentrador centrifugo

ABSTRACT

The tailings of kaolin in the states of Paraíba and Rio Grande do Norte are the object of work performed under the Productive Arrangement Base Mineral Pegmatite; these have been presented as a major problem for the region. These tailings were the object of proposal of characterization and processing routes in order to maximize the process recovery. Mineralogical and chemical characterization indicated that there are 19% of kaolin in these tailing, which are associated with mineral grain sizes coarser than this clay mineral. Samples of kaolin tailing were classified in a 2 mm opening screen, followed by gravity concentration in Falcon SB40 concentrator. The results show that the concentrator operated by classifying the particles with greater inertia, while the kaolin fine particles of behaved like fluid. This process led to recoveries of approximately 90% of kaolin, showing that their application can be an alternative for high recovery of kaolin in the region.

Key-word: Kaolin, waste, concentrator

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Av Senador Salgado Filho, 159. CEP: 59015-000, Natal, RN – Brasil
E-mail: leite@cefetrn.br

1. INTRODUÇÃO

A indústria da mineração representa um dos principais componentes do cenário industrial brasileiro. Com uma atividade bastante diversificada possui pelo menos 55 minerais sendo explorados cada um com uma dinâmica de mercado.

Historicamente, a mineração teve papel relevante como fator de atrair contingentes populacionais para a ocupação do interior do território brasileiro e, ainda hoje, é um vetor importante para o desenvolvimento regional. Dependendo do local que a caracteriza, o impacto econômico cresce na medida em que as minas são encontradas em locais de baixa densidade demográfica.

É também, uma indústria na qual o sucesso e a lucratividade dependem da movimentação de várias toneladas por hora, sem paradas inesperadas de operadores e máquinas.

A atividade mineradora de caulim, por sua própria natureza, altera as condições ambientais. Os trabalhos de lavra iniciam-se com a pesquisa para a caracterização do corpo e qualidade do minério e se estendem até o beneficiamento e transporte dos resíduos. A extração de um volume expressivo de argila e de materiais rochosos, em todas as suas fases, envolve atividades que provocam impactos para o meio físico e biótico e acarretam problemas sócio-econômicos. Alguns desses impactos dependem de fatores como tipo de minério, técnicas de extração e beneficiamento, o que requer diferentes medidas para a recuperação ambiental (Williams et al., 1997).

Na região nordeste, as principais indústrias mineradoras de caulim estão instaladas na região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó, localizada nos municípios do Equador (RN) e Junco do Seridó (PB). Essas mineradoras perdem em torno de 50% de caulim durante o beneficiamento. Essa grande perda é causada, principalmente, pela ineficiência dos processos de cominuição e classificação das usinas de tratamento de minérios, para os quais são apresentadas rotas tecnológicas para maximizar a sua recuperação (Leite et al, 2007).

O caulim é um tipo de argila formada essencialmente de caulinita de granulometria muito fina, possui um alto grau de pureza e geralmente apresenta cor branca após a queima. Suas principais aplicações são como agentes de enchimento e de cobertura na fabricação de papel, assim como na composição de massas cerâmicas. Ainda é usado, em menor escala, na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, produtos farmacêuticos, catalisadores, fertilizantes, cosméticos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades.

Os rejeitos de caulim nos Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte são objeto de trabalhos realizados no âmbito do Arranjo Produtivo de Base Mineral de Pegmatito, estes tem se apresentado como um grande problema para a região.

Uma característica muito comum presente em rejeitos de beneficiamento de caulim são granulometrias finas e ultrafinas. Muitas vezes tais rejeitos contêm ainda grandes quantidades de minerais úteis, que devido a dificuldade de separá-los dos minerais de ganga, estão a espera de uma tecnologia que proporcione seu beneficiamento de forma econômica.

A concentração gravimétrica é uma das mais antigas formas de beneficiamento mineral que pode ser aplicada na recuperação dos minerais úteis contidos no minério, na forma mais concentrada possível. Pode ser definido também, como o processo pelo qual partículas de diferentes tamanhos, formas e densidades são separadas uma das outras pela força da gravidade ou pela força centrífuga. A separação de partículas em aparelhos de separação gravimétrica é resultado do movimento relativo de partículas em fluidos.

O concentrador centrífugo se destaca dos demais equipamentos na concentração de finos de minérios, por efetuarem uma separação com alta eficiência, possui alta capacidade de processamento e custos de operação e manutenção relativamente baixos.

É objetivo desse trabalho verificar o comportamento do rejeito de caulim no concentrador centrífugo Falcon SB40.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização da amostra

A amostra do rejeito de caulim utilizado neste estudo é proveniente de uma empresa localizada na divisa dos estados do Rio grande do Norte e da Paraíba. As mesmas foram submetidas a um corte em malha de 2 mm, seguida de concentração gravimétrica em concentrador Falcon SB40 e submetida à caracterização química usando as técnicas de fluorescência de raios X e difração de raios X.

2.2. Concentrador Falcon SB40

O concentrador centrífugo Falcon é particularmente interessante nos casos em que se deseja obter uma pequena fração de material fino e pesado e um descarte expressivo da massa alimentada. Isto é, o equipamento foi originalmente projetado para aplicações onde se desejam altas recuperações em massa (em torno de 40% no máximo).

O equipamento apresenta dois parâmetros que podem ser variados para a otimização da concentração, são eles: a força centrífuga aplicada e a pressão de fluidização da água que entra no processo.

Os ensaios de otimização no concentrador centrífugo Falcon-SB 40 foram realizados com massas de 1 kg para cada uma das variantes de N° de G (aceleração da gravidade) e pressão de água. No procedimento, a massa era depositada no equipamento com o auxílio de uma fonte de água, fazendo com que ela entrasse em forma de polpa. Foram gerado dois rejeitos que chamamos de R1(tela do concentrador) e R2 (anéis do cone), assim como um concentrado na parte inferior do equipamento que era depositados em um tanque. Todo esse material era separado, em seguida depositado em recipientes de alumínio e colocado em estufa com temperatura de 110° C, por um período de 24 h, para a retirada da umidade; finalizado esse processo, a amostra tinha sua massa determinada e preparada para a realização da análise química. A Figura 1 representa esse processo.

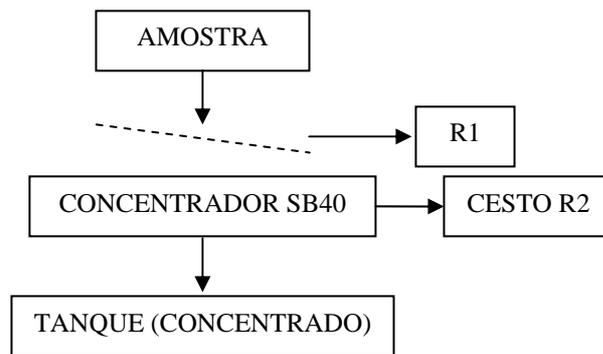


Figura 1 – Fluxograma do processo

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Otimização Falcon

Os resultados do processo de otimização das variáveis de N° de G está apresentado na tabela 1.

Tabela 1 – Resultados de otimização do N° de G.

Otimização do N° de G	
G	Rec. Metalúrgica (%)
60	91,87
100	98,13
150	94,34
200	92,68
250	87,05

Na otimização do N° de G, o valor da pressão fixada foi 3 psi, nesse processo o que apresentou melhor resultado foi 100 G, conseqüentemente valor que foi fixado para se otimizar a pressão da água.

Com relação a otimização das variáveis de G, todos os resultados apresentaram um enriquecimento, superior a 3 vezes, quando comparados com o valor na alimentação, visto que esse valor foi de 24,6 %.

Os resultados da otimização das variáveis da pressão de água estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados da otimização da pressão de água.

Pressão (Psi)	Rec. Metalúrgica
3	98,13
6	94,14
9	94,14
12	95,12

Com relação a otimização das pressões, todos os resultados apresentaram um enriquecimento muito bom, sendo o melhor resultado para a pressão de 3 psi com recuperação metalúrgica igual a 98,13%

A análise dos resultados da recuperação metalúrgica relativos aos parâmetros de otimização das variáveis de N° de G e pressão de água, estão apresentados em forma de gráficos, nas figuras 2 e 3, respectivamente.

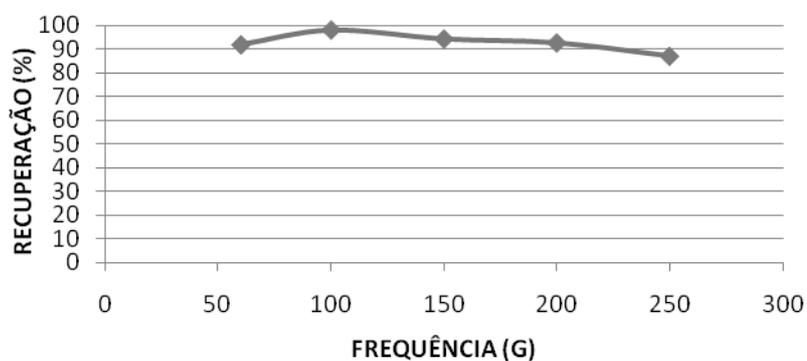


Figura 2 – Recuperação metalúrgica versus N° de G.

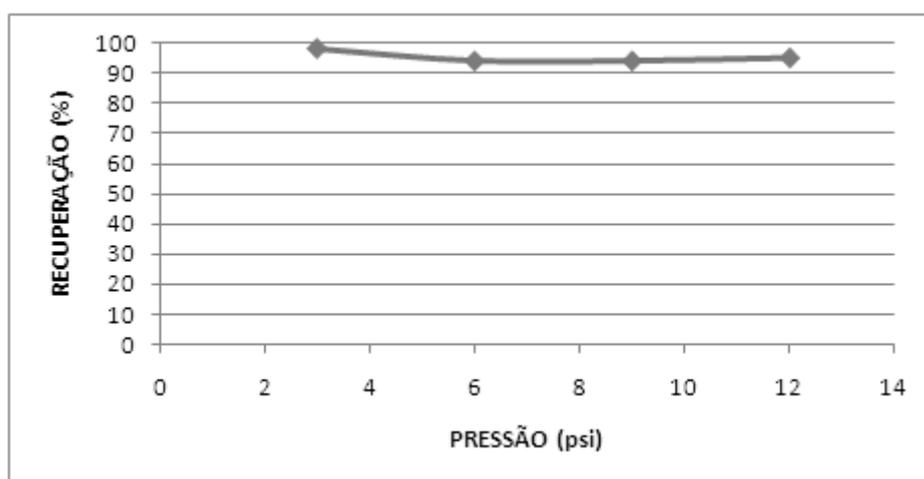


Figura 3 – Recuperação metalúrgica com variação de pressão.

Em relação às variáveis do N° de G e pressão de água, o equipamento apresentou uma grande recuperação, atingindo valores que variaram na ordem de 87,5 e 98,13 %.

3.2. Análise Granulométrica

A Figura 4 apresenta a distribuição granulométrica para o concentrado do rejeito de caulim relacionando o percentual passante acumulado versus a abertura da peneira. Os resultados foram obtidos em analisador de partículas Cilas 1180.

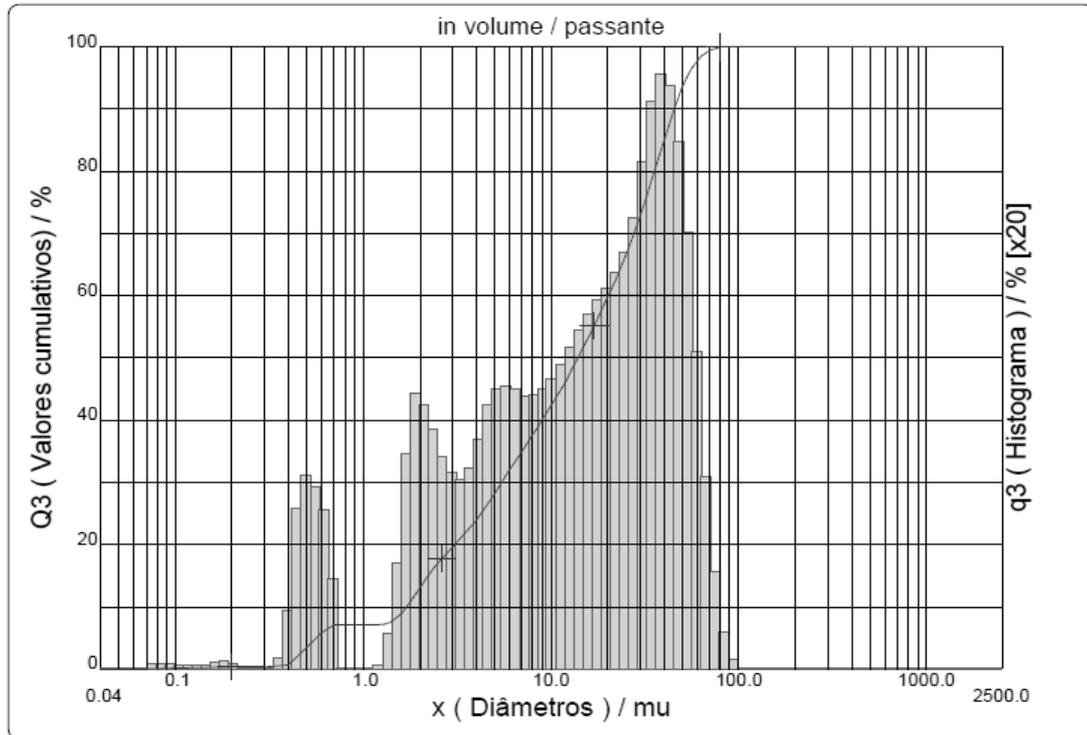


Figura 4 – Distribuição de granulométrica do concentrado de caulim.

De acordo com o gráfico apresentado, observa-se que 50% das partículas estão com granulometria abaixo de 13,93 μm 90% estão abaixo de 45,33 μm mostrando que todo o concentrado está na faixa granulométrica menor que a granulometria de caulim produzidas pelas empresas da região ($d_{50} = 44 \mu\text{m}$), conforme apresentado na literatura de Leite et al.(2007)

3.3. Análises Mineralógicas

O difratograma do concentrado do rejeito de caulim obtido com o N° de G igual a 100 e pressão de água 3Psi, melhores resultados para a recuperação metalúrgica estão representados na Figura 5 e indica a presença da Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$) e Muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) como sendo as fases principais.

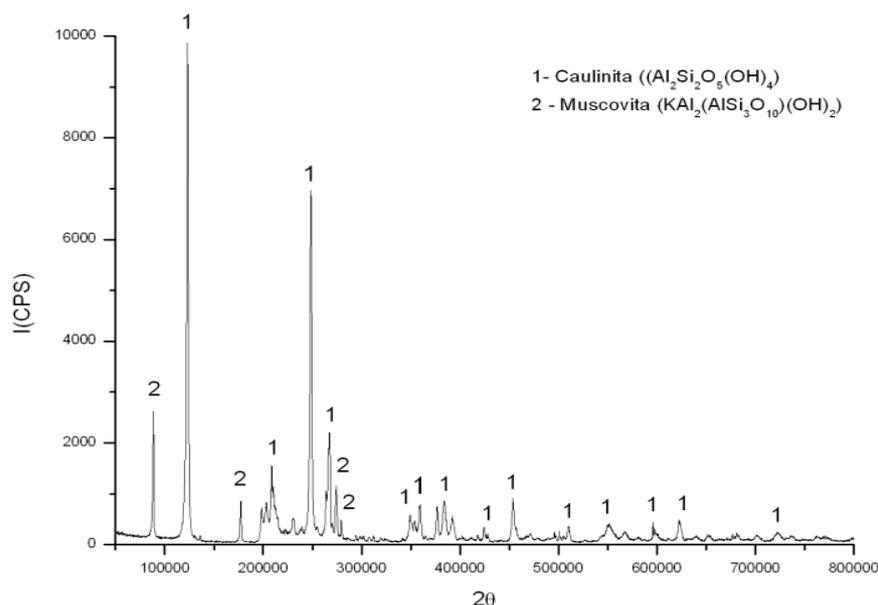


Figura 5 – Difração de Raios-X para o concentrado do rejeito de caulim obtido no ensaio de 3 psi e 100G.

A Tabela 3 apresenta o resultado da análise química obtida por fluorescência de raios X para o concentrado do rejeito de caulim do valor que apresentou melhor resultado.

Tabela 3 – Fluorescência de Raios-X

Óxidos Presentes	% Distribuição
SiO ₂	58,64%
Al ₂ O ₃	33,38%
K ₂ O	5,02%
Fe ₂ O ₃	1,87%
Outros	1,082%

Com o resultado da análise química é possível identificar as porcentagens dos óxidos presentes na amostra. O valor encontrado para SiO₂ e Al₂O₃ correspondem a mais de 92% do total dos compostos apresentados, sendo o SiO₂ em maior quantidade e em pequena porcentagem o K₂O, encontrado devido a feldspatos e micas que são agentes fundentes e influenciam diretamente nas transformações de fases

durante o aquecimento. O Fe₂O₃ acima de 1% pode apresentar-se como contaminante, dependendo da utilização empregada para esse produto.

4. CONCLUSÃO

Com o objetivo de verificar o comportamento do rejeito de caulim no concentrador centrífugo foram realizados testes no concentrador centrífugo Falcon SB40, onde primeiro se variou a frequência (100, 150, 200, 250 G) e fixou-se a pressão em 3Psi. Foi verificado que o melhor resultado de recuperação metalúrgica aconteceu na frequência de 100 G . Este valor foi fixado e houve variação da pressão de água (3, 6, 9, 12 Psi) onde em 3Psi houve a melhor recuperação.

A análise granulométrica para o concentrado do rejeito de caulim indica que esse apresenta 50% das partículas abaixo de 13,93 μm , assim como 90% estão abaixo de 45,33 μm . Valores inferiores aos usados pelas empresas da região.

As análises químicas mostram que o concentrado, para o ensaio de melhor recuperação, tem uma alta concentração de caulinita e picos menos expressivos de muscovita. Quando analisamos as porcentagens dos elementos presentes através da fluorescência de Raio-X, constatamos que esse concentrado é formado basicamente por. SiO_2 e Al_2O_3 .

Os resultados mostraram que o concentrador operou classificando as partículas com maior inércia, enquanto as partículas finas de caulim se comportaram como fluido. Esse processo levou a recuperações da ordem de 90 % de caulim, mostrando que a sua aplicação pode ser uma alternativa para a elevação da recuperação de caulim na região.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Burt, R.O . Gravity Concentration Technology.

Sampaio, C.H; Tavares, L.M.M. Beneficiamento Gravimétrico – Uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade.

Leite, J. Y. P.; Veras; M. M.; Santos, E.P.; Lima, R.F.S.; Paulo, J.B.A.; Mineração de Caulim de Pequena escala em APL de Base Mineral – Novo Layout para sua Otimização. In: XXII ENTMME / VII MSHMT Ouro Preto-MG, novembro 2007.

Souza,L.L; Utilização do Rejeito de Caulim na Cerâmica Branca – Dissertação de Mestrado, UFRN 2007.

WILLIAMS, D. D., BUGIN, A., REIS, J. L. B. C. Manual de recuperação de áreas degradadas pela mineração: técnicas de revegetação. Brasília: IBAMA, 1997. 96p

ESTUDO DE BENEFICIAMENTO DO REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO DO SERIDÓ

Fernanda. A. N. G. Silva^{1,2}, Luiz Carlos Bertolino², Adão Benvindo da Luz²

RESUMO

No presente trabalho, o rejeito de caulim da região do Seridó foi beneficiado por meio de ensaios físico-químico. Para tanto, foram realizados estudos de separação magnética a úmido de alta intensidade e alvejamento químico com a fração granulométrica $-37\mu\text{m}$. A amostra de caulim beneficiada foi caracterizada pelas técnicas de difratometria de raios X e medidas do índice de alvura (%ISO). De acordo com os resultados de alvura de 77,88% obtidos para o produto beneficiado, este caulim poderá ser utilizado para indústria de tinta, plástico, papel como carga.

Palavras-chave: Caulim, beneficiamento de caulim, caracterização mineralógica.

ABSTRACT

Kaolin tailing from the Seridó region was processed through physico-chemical testwork. In this context, the $-37\mu\text{m}$ fraction was submitted to wet high intensity magnetic separation and chemical bleaching. The processed kaolin sample was characterized by using X-ray diffraction and ISO brightness determination. It was obtained a 77.88 % ISO brightness product, and so this kaolin product can be used in the paint, plastic and paper fuller industry.

Key-words: Kaolin, kaolin beneficiation, kaolin characterization.

1. INTRODUÇÃO

Os caulins brasileiros podem ser divididos em cinco grupos: caulins sedimentares, caulins oriundos de pegmatitos, de rochas graníticas, de rochas vulcânicas e caulins derivados de anortosito. A província pegmatítica da região Borborema-Seridó localiza-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Na região Junco-Ecuador (RN/PB) ocorrem diversos depósitos de caulins associados à alteração de pegmatitos. Os pegmatitos caulinitizados estão inseridos no Grupo Seridó de idade pré-cambriana e possuem grande variação de tamanho, podendo chegar a algumas dezenas de metros de largura (Silva e Dantas, 1997).

Quando comparados com os caulins do Sudeste, os caulins do Nordeste são de granulometria mais fina, sendo a caulinita o seu principal constituinte mineralógico. Os cristais de caulinita são de perfil hexagonal e bem cristalizado, não apresentando haloisita tubular (Wilson *et al.*, 1998).

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
E-mail: fnogueira@cetem.gov.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Inorgânica/ Instituto de Química
Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CT, Bloco A. Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ. CEP 21.941-909.

Os depósitos de caulins da província Borborema-Seridó são lavrados há bastante tempo, porém de maneira rudimentar e predatória, sem um estudo prévio das jazidas e das condições geológicas de formação dos depósitos. A ausência de conhecimento sobre a geologia dos depósitos da região e a aplicação dessas tecnologias rudimentares de lavra e beneficiamento, acarretam significativas perdas do minério.

O uso mais importante do caulim é na indústria de papel. Estima-se que das 25 milhões de toneladas de caulim beneficiado, cerca de 10 milhões sejam utilizados nessa indústria (Murray e Kobel, 2005). O caulim é utilizado como cobertura e carga, sendo como cobertura o seu uso mais importante. Neste caso, o caulim deve apresentar uma combinação adequada de alvura e de opacidade.

O caulim como cobertura confere ao papel uma topografia lisa, com superfície menos rugosa, absorvente, mais branca, brilhante, opaca e com melhores propriedades de recepção à tinta. As principais características de um caulim para cobertura estão ilustradas na Tabela 1. A Tabela 2 contém informações referentes às faixas granulométricas e os índices de alvura de três caulins comercialmente utilizados como cobertura na indústria de papel.

Tabela 1 – Características dos caulins utilizados como cobertura na indústria de papel (Ciullo, 2004).

Características	Descrições
Faixa Granulométrica	70 - 90% < 2 μm
Viscosidade	até 1000 mPa.s a 70% de sólidos
Área superficial	6 – 22 m ² /g
Densidade	2,6
Índice de Refração	Próximo a 1,5
Alvura	80 – 90% ISO

Tabela 2 – Faixa granulométrica e alvura de três caulins utilizados como cobertura na indústria de papel (Murray e Kobel, 2005)

Identificação do caulim	Faixa granulométrica (< 2 μm)	Alvura (ISO)
3	70 - 72	84,5 - 86,0
2	80 - 82	85,5 - 87,0
1	90 - 92	87,0 - 88,0

O caulim como carga é utilizado para reduzir a quantidade de polpa de celulose, bem como promover uma melhoria considerável na impermeabilidade e receptividade à tinta. Na Tabela 3 estão apresentadas as percentagens em peso de caulim a ser utilizado como carga na produção de diferentes tipos de papéis. A quantidade de caulim a ser adicionado como carga à massa fibrosa de celulose é limitada. No caso de papéis para revistas e jornais, o teor de caulim acima de certo valor promove uma diminuição da resistência mecânica do papel devido à interferência dos minerais com as ligações das fibras de celulose (Luz *et al.*, 2009).

Tabela 3 – Proporção de caulim utilizado como carga na indústria de papel (Kendal, 1995)

Tipo de papel	Proporção de caulim (% peso)
Para revistas e jornais	0 - 12
A partir de pasta mecânica	0 - 35
A partir de pasta química	15 - 30

2. EXPERIMENTAL

2.1 Caulim

Na Figura 1 é apresentado o diagrama de blocos das etapas utilizadas na realização dos ensaios de beneficiamento e caracterização do rejeito de caulim.

2.2 Preparação da Amostra

A primeira etapa dos trabalhos, em laboratório, constou da preparação da amostra. De início, procedeu-se o quarteamento da amostra em pilha de homogeneização, da qual foram coletadas amostras de 1 kg. Na etapa seguinte, com amostra de 1 kg, foi feita uma nova pilha de homogeneização para coleta de alíquotas de 0,5 kg cada.

O peneiramento foi realizado a úmido, com uma polpa com 30% de sólidos, para tanto, utilizou-se um peneirador vibratório. A fração com granulometria inferior a 74 μm foi secada, desagregada e quarteada em amostras de 100 g que foram utilizadas nos ensaios de separação magnética a úmido.

2.3 Separação Magnética a Úmido

O ensaio de separação magnética a úmido de alta intensidade foi realizado no equipamento Boxmag Rapid, a intensidade do campo foi de aproximadamente 1,4 Tesla. Com o objetivo de realizar uma separação magnética eficiente, uma polpa agitada com 20% de sólidos foi adicionada de forma lenta ao separador. Por se tratar de uma amostra de granulometria muito fina, utilizou-se lã de aço como matriz do separador.

2.4 Alveamento Químico

Os ensaios de alveamento químico foram realizados com uma polpa de 30% de sólidos, com agitação controlada (90 rpm), por um período de 4 h. O reagente utilizado foi o ditonito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), na concentração de 3 kg/t. O pH foi uma das variáveis do processo, assim, os ensaios foram realizados com valores de pH iguais a 3; 3,5; 4 e 4,5. Para o ajuste e o controle do pH da polpa foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 mol/L. Durante a realização dos ensaios, alíquotas de 100 ml foram retiradas a cada 30 minutos, filtradas e secadas em estufa a 100°C. Após a secagem foi determinada a alvura dos produtos do alveamento.

As frações não magnéticas foram submetidas ao ensaio de alveamento químico. Para a realização deste ensaio foi preparada uma polpa com 30% de sólidos e a seguir colocada em um reator sob agitação. A essa polpa adicionou-se ditonito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) com agitação

controlada a 90 rpm, por um período de 2 h. Cada ensaio foi realizado em meio ácido, pH 3. Para o ajuste e o controle do valor do pH da polpa foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 mol/L. Durante a realização dos ensaios, alíquotas de 20 ml foram retiradas a cada 30 minutos, filtradas e secadas em estufa a 100°C. Após a secagem foi determinada a alvura dos produtos de alveamento.

2.4.1 Medidas de pH

As medidas do pH da polpa foram realizadas num pH-metro da marca *Digimed*, modelo DM-200. O equipamento foi calibrado com o uso de soluções tampão com valores de pH 4 e 7. O eletrodo utilizado foi o de vidro com referência Ag/AgCl, que possui um potencial conhecido e independente da solução.

2.5 Caracterização Mineralógica

Medidas de Alvura

Antes de serem realizadas as medidas de alvura, as amostras, após secagem em estufa por aproximadamente 30 minutos, foram desagregadas em moinho analítico da marca *Tekmar* modelo A-10 da *Analytical Mill*, por 1 min. Preparou-se a pastilha, utilizando uma pressão de 457 Pa. As alvuras foram determinadas no fotômetro *Color Touch 2*, modelo ISO, da marca *Technidyne*.

Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos pelo método do pó, no equipamento Bruker-AXS D5005, radiação $Co K\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a $80^\circ 2\theta$.

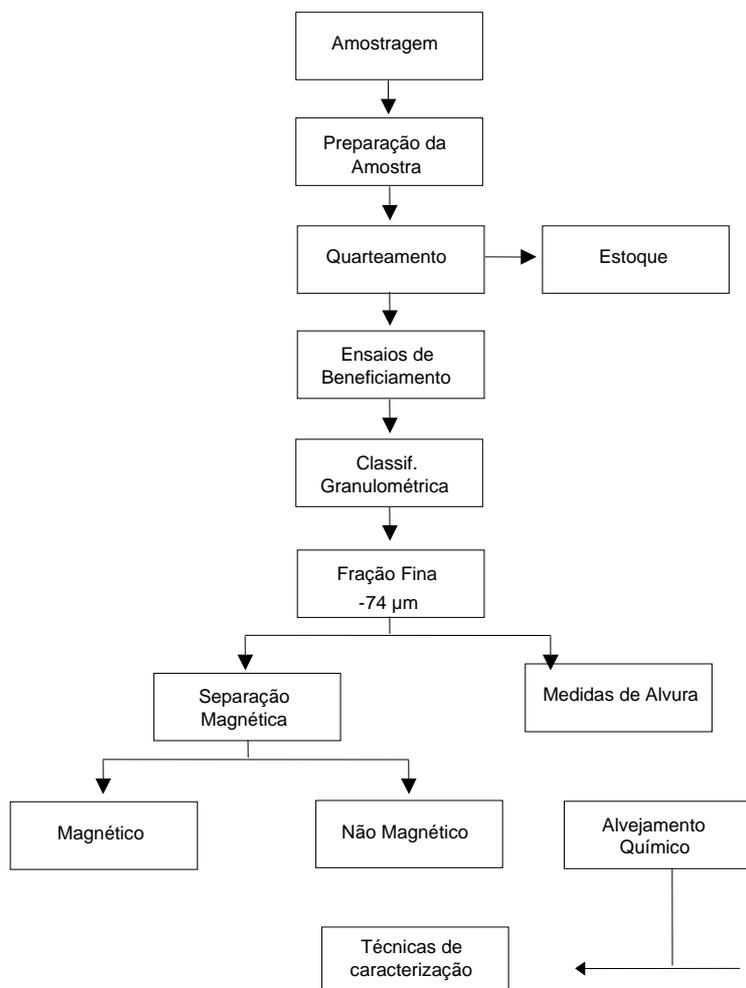


Figura 1 – Diagrama de blocos das etapas utilizadas nos estudos de caracterização e ensaios de beneficiamento do rejeito de caulim da região Seridó.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados de análise granulométrica a úmido, a fração fina ($<74 \mu\text{m}$) contém 76% (peso) do caulim, já a fração grossa ($>74 \mu\text{m}$) contém 24% da amostra. Após a análise granulométrica a úmido, as amostras com granulometria inferior a $74 \mu\text{m}$ foram submetidas a ensaios de alvejamento (Tabela 4).

Tabela 4 – Resultados de alvura da fração $<74 \mu\text{m}$.

Fração	1	2	3
Alvura ISO (%)	73,05	73,07	72,92

O ensaio de separação magnética foi realizado com o objetivo de promover melhoria na alvura do caulim, por meio da remoção de impurezas mineralógicas magnéticas e ricas em ferro.

A Tabela 5 ilustra a eficiência da separação magnética por meio das medidas de alvura do caulim após este processo. O índice de alvura das frações não magnética aumentou de 2,11% , sinalizando a ocorrência de magnetita e hematita na fração < 37 μm .

Tabela 5 – Alvura do caulim após separação magnética (fração não magnética).

Fração não magnética	1	2	3
Alvura ISO (%)	75,37	75,29	74,71

Os ensaios de alveamento químico tiveram por finalidade a remoção de impurezas de ferro capazes de comprometer a alvura do caulim. Esses ensaios, conduzidos com a fração não magnética da amostra, consistiram na lixiviação, em meio ácido, do óxido férrico em condições redutoras ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Na Tabela 6 são apresentados os resultados dos ensaios, cujos valores da alvura foram obtidos com base em alíquotas retiradas a cada 15 min.

Tabela 6 – Alvura do caulim (fração não magnética), após ensaios de Alveamento Químico.

Alvura Inicial (ISO)	Tempo (min)	pH	Alvura Final (ISO %)
$\cong 75,12$	15	3,20	76,46
	30	2,90	76,75
	45	2,92	76,13
	60	3,02	77,23
	75	2,99	76,92
	90	3,05	76,36
	105	3,11	77,72
	120	3,03	77,88

A avaliação dos resultados da Tabela 6 confirma que, após 2 h de alveamento, com pH do meio, aproximadamente 3,0, promoveu um aumento significativo no índice de alvura do caulim, de 0,03 a 2,78% ISO. O tempo recomendado para o processo de alveamento químico, para estas amostras e nas condições apresentadas, situa-se próximo a 90 min.

A difratometria de raios X é a principal técnica utilizada na identificação mineralógica das amostras de caulim. O difratograma da amostra de caulim < 74 μm alvejada encontra-se ilustrado na Figura 2. A análise do difratograma da fração <74 μm indica que o caulim dessa região é essencialmente caulínítico. No entanto, pode-se observar que essa amostra possui o pico da muscovita e quartzo.

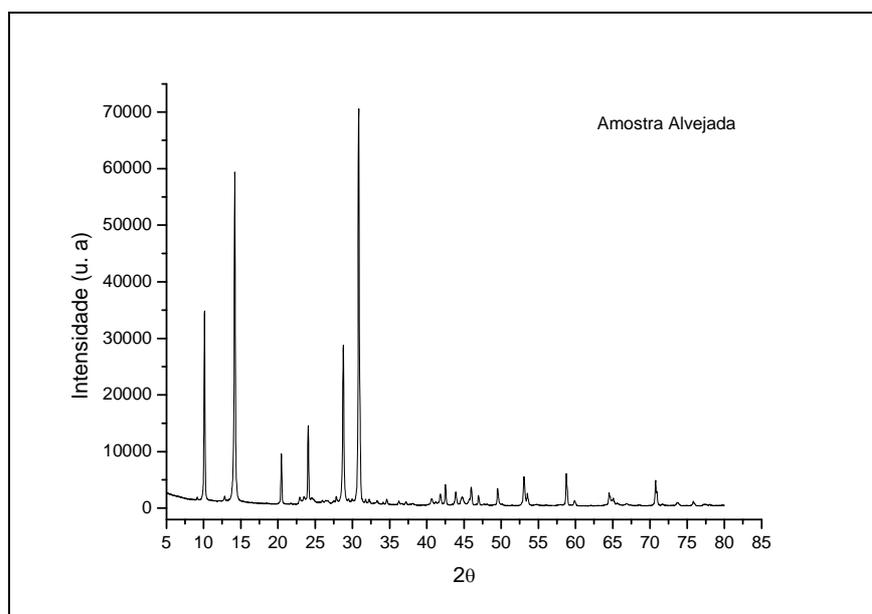


Figura 2. Difratograma de raios X da amostra beneficiada. Radiação Co K α (40 kV/40 mA).

4. CONCLUSÕES

As técnicas de beneficiamento utilizadas para o desenvolvimento de um processo, visando ao aproveitamento do rejeito de caulim do Seridó, foram promissoras para prover um aumento significativo de sua alvura, de aproximadamente, 5,0 pontos percentuais.

De acordo com o comportamento da amostra, durante os ensaios de separação magnética, os minerais de ferro presentes (possivelmente magnetita) apresentaram susceptibilidade magnética, e os mesmos foram removidos, totalizando 16% p/p da fração -74 μm , o que promoveu um aumento de 2,11% ISO na alvura desse caulim.

O ensaio de alvejamento químico removeu os minerais remanescentes, portadores de ferro, principalmente a hematita, e elevou em, aproximadamente, 3% ISO a alvura da fração não magnética. Assim, as duas etapas de beneficiamento são complementares, proporcionando ao caulim uma alvura final de 77,72% ISO.

O produto de caulim obtido neste beneficiamento, considerado ainda preliminar, não apresentou alvura suficiente para ser usado como carga ou cobertura de papel, aplicação industrial mais nobre do caulim. No entanto, no segundo mercado consumidor de caulim, isto é, indústria de tinta, plástico, papel como carga, o valor de alvura exigido está entre 65 e 90% ISO. Assim, para estas aplicações o caulim encontra-se dentro das especificações.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ciullo, P. A., 2004, Kaolin clay: functional optical additives. In: <www.pcimag.com/CDA/articleinformation/features/BNP_Features_Item/0,1846,105008,00.html>
- Luz, A. B., Campos, A. R., Carvalho, E. A., Bertolino, L. C., Scorzelli, R. B., Caulim - Usos e Especificações. //: Rochas e Minerais Industriais. Luz A. B. e Lins F. F (eds), Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral, 2 ed., cap. 12, p. 255-294, 2009.
- Middea, A., 2004, Inovação Tecnológica do Uso de Minerais na Agricultura. Caracterização de Amostra de Zeólita Natural, In: Relatório de Atividade Individual, RHAÉ, Centro de Tecnologia Mineral.
- Murray, H. H., Kobel, J. E., 2005, "Engineered clay products for the paper industry", Applied Clay Science, v. 28, pp. 199-206.
- Silva, F. A. N. G., Luz, A. B., Sampaio, J. A., Bertolino, L. C., Scorzelli, R. B., Duttine, M., Silva, F. T., Technological Characterization of Kaolin: Study of the case Borborema-Seridó Region (Brazil), Applied Clay Science, v. 44, p. 189-193, 2009.
- Silva, M. R. R., Dantas, J. R. A., 1997, "Província pegmatítica da Borborema-Seridó, Paraíba e Rio Grande do Norte". In: DNPM/CPRM (eds) Principais Depósitos Minerais do Brasil, 1 ed., v. 4b, Brasília, Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral.
- Wilson, I. R., Santos, H. S., Santos, P. S., 1998, "Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia", Cerâmica, v. 44, nº 287-288, pp. 118-129.

PARTE III - AGROMINERAIS

O POTENCIAL DOS AGROMINERAIS NA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL

Marcelo Soares Bezerra¹

RESUMO

No trabalho é destacado o significado dos fertilizantes minerais para o desenvolvimento da produção agrícola sendo mostrado o cenário atual do setor no Brasil e particularmente na região nordeste do país. Ressalta-se a forte presença da agricultura na economia nacional e a situação privilegiada do país no que se refere à disponibilidade de terras que ainda poderão ser inseridas na produção, verificando-se, no entanto, uma preocupante dependência dos fertilizantes convencionais ao subsolo alheio, como um gargalo a ser resolvido. A resolução deste entrave implica a oferta de fertilizantes menos onerosos, sendo enfocada a situação dos agrominerais tradicionais no que se refere à distribuição das jazidas e das fábricas no Brasil e o contexto regional. A disponibilidade de insumos minerais alternativos para complementar a resolução deste problema, é também abordada, com foco no potencial da região nordestina, evidenciando a carência de desenvolvimento de tecnologias apropriadas para o processamento dos recursos minerais, com vistas às características dos nossos solos e aos fatores naturais e práticas agrícolas adotadas. São citados experimentos e sucessos na aplicação destes minerais e os condicionamentos geológicos favoráveis para depósitos no Nordeste do Brasil, que incentivam um vasto campo de pesquisa na interface da geologia e da tecnologia mineral com a fertilização de solos.

Palavras-chave: agrominerais, fertilizantes

ABSTRACT

This paper links the importance of mineral fertilizers for agricultural development and it presents Brazilian scenery and in private the northeast region of territory. It is emphasized the strong of agriculture into national economy, the privileged situation of Brazil in which is referred the availability of lands to be inserted in production, nevertheless a worry with dependence of imported conventional fertilizers as a bottle-neck to be solved. The resolution of this problem involves fertilizers supply less expensive and so is focused the scenery about traditional agro minerals, concerning the distribution of deposits and plants in Brazil as the regional context. The availability of alternative minerals to solve this problem is approached looking for the northeast region, making evident the need of convenient technologies for mineral resources processing, considering soils characteristics, natural factors and agricultural experience. Experiments and cases of success are then mentioned about usage these minerals, the auspicious geological ambient in Brazilian northeast, too much encouraging research on the interface of geology, mineral technology and soil fertilizers.

Key-words: Agro minerals, fertilizers.

¹ MB Estudos e Projetos Ltda

Av.Gov. Carlos de Lima Cavalcanti, 3995 loja 27 – Casa Caiada, Olinda/PE - Brasil

E-mail: marcelosbezerra@globo.com

1. A IMPORTÂNCIA DOS AGROMINERAIS

O solo assume importância capital na agricultura pelo seu desempenho no abrigo da planta, armazenamento de água e fornecimento dos nutrientes essenciais, tendo origem na ação da matéria orgânica e do intemperismo atuante sobre as rochas e é constituído por um material inconsolidado onde coexiste uma mistura de minerais, compostos orgânicos, organismos vivos, água e ar, que interagem em resposta a processos químicos físicos e biológicos.

O intemperismo atua por processos físicos que desintegram as rochas, acelerados pelas reações químicas entre os minerais e as moléculas de água, por fenômenos de solução, hidrólise, hidratação e oxidação. Esta ação se faz sentir com maior ou menor intensidade, em função das ligações covalentes presentes na estrutura cristalina dos minerais constituintes, ou seja, maior número de ligações covalentes, maior será a estabilidade e a resistência do mineral ao intemperismo.

A mineralogia do solo é constituída pelos minerais primários herdados do material original e pelos minerais secundários, produtos da meteorização ou da alteração da estrutura dos primários, sendo um indicativo do potencial de nutrientes contidos no solo. Assim, a fertilidade do solo, que é expressa como a capacidade química do solo para suportar o desenvolvimento das plantas, é diretamente vinculada à presença destes nutrientes, bem como ao tipo de argilo mineral e à quantidade de matéria orgânica. Ela nem sempre está presente na dosagem desejável ou pode ser consumida pelas plantações, havendo assim a necessidade de melhorar alguns tipos de solos e de repor os seus nutrientes, de forma a conservar a produtividade que tende a decrescer com o decorrer do uso.

Os nutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas são assim classificados:

Macro nutrientes: nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, oxigênio, hidrogênio e carbono.

Micronutrientes: ferro, manganês, zinco, cobre, cloro, boro e molibdênio.

Tais elementos químicos, com exceção do oxigênio, hidrogênio e carbono, obtidos de rochas e minerais, agrupados na classificação de Agrominerais, são usados para influir no metabolismo das plantas, que os absorvem a partir de solução no solo e cada um desempenha um determinado papel no crescimento delas.

2. AGROMINERAIS CONVENCIONAIS

Os principais insumos dessa cadeia produtiva são o nitrogênio, o fósforo e o potássio. O Brasil tem se destacado, em anos recentes, como grande consumidor e importador desses insumos, em especial do potássio. A produção agrícola e, por consequência, a indústria de fertilizantes determinam a demanda desses elementos nutrientes que vem sendo abastecida em sua maior parte por produtos importados. A posição brasileira na indústria mundial de fertilizantes mostra um panorama de dependência de insumos importados:

Elemento	Nitrogênio	Fósforo	Potássio
Produção Brasileira	1 %	4 %	1 %
Consumo Brasileiro	2 %	8 %	13 %

2.1. Fosfato

Destes elementos o único que tem uma posição menos desconfortável é o fósforo, pois a produção brasileira de rocha fosfática em 2007 cresceu 5,1% em relação a 2006, atingindo 6,09 milhões de toneladas, que, dado o teor médio de 35,4%, significa 2,157 milhões de toneladas em fósforo. O grosso da oferta de fertilizantes fosfatados está nas regiões sudeste e centro oeste.

Os depósitos no nordeste situam-se na Bahia, na bacia de Irecê e em Campo Alegre de Lourdes, próximo a divisa com o Piauí, com produção anual de 100 mil t e 200 mil t respectivamente, e reservas em torno de 50 milhões t. Estas minas são operadas pelo Grupo Galvani que submete a rocha fosfática a um processo de enriquecimento e o concentrado fosfático assim obtido é destinado a um complexo industrial do grupo, para a produção de fertilizantes no oeste baiano. A empresa prevê aumento da capacidade instalada de produção de Angico Dias/BA e de Irecê/BA com R\$ 220 milhões de investimento, a ser concluído em 2011.

A empresa Indústrias Nucleares do Brasil em parceria com o Grupo Galvani desenvolvem o Projeto Santa Quitéria (Itataia – CE) visando o aproveitamento de minério de fosfato associado a urânio para produção de 240 mil toneladas de fosfato e 1.600 toneladas ano de urânio, num investimento de 377 milhões de dólares. A operação da mina está prevista para o ano 2014 e o fosfato será destinado a abastecer as fábricas do grupo Galvani, enquanto o urânio será inicialmente destinado à Usina de Angra dos Reis e, futuramente suprirá as oito novas usinas nucleares que serão instaladas no país, inclusive duas no Nordeste.

Ocorrem ainda depósitos que já foram minerados no passado, com reservas dimensionadas e ainda não aproveitadas, citando-se os do litoral de Pernambuco e da Paraíba. Parte destas áreas são concessões da CPRM para negociação.

2.2. Potássio

Além do fosfato, o setor de fertilizantes é grande consumidor de potássio e com uma dependência do produto importado maior que o fosfato. A produção interna de cloreto de potássio, iniciada no ano de 1985, está restrita ao Complexo Mina/Usina de Taquari/Vassouras, no estado de Sergipe, única fonte doméstica de produção de potássio fertilizante, operada pela Vale e atendendo a menos de 10 % da demanda nacional.

Outros empreendimentos em desenvolvimento são:

Projeto Carnalita - localizado na sub-bacia Taquari-Vassouras (SE), é um projeto de US\$ 844 milhões, conduzido pela mineradora Vale, visando definir a viabilidade do aproveitamento do depósito de carnalita pelo método de lavra por dissolução. O depósito está contido em sedimentos que contêm a atual mina de silvinita operada pela mesma empresa, estando em

implementação um teste piloto e em caso positivo, produzir 1,2 milhão de toneladas anuais de cloreto de potássio.

Projeto Santa Rosa de Lima, que pretende explorar silvinita na sub-bacia Santa Rosa de Lima, também em Sergipe, com *start up* previsto para 2013. O método de lavra deverá se por dissolução de fluxo direcional, em um investimento de US\$ 500 milhões, com capacidade para 500 mil toneladas de cloreto de potássio/ano.

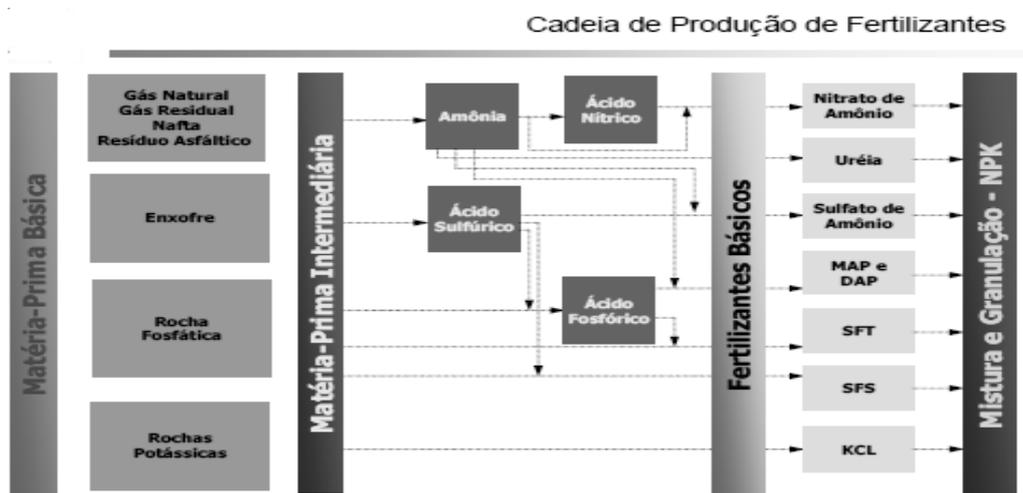
Uma empresa canadense (Talon Metals) desenvolve prospecção nos sedimentos da bacia Sergipe-Alagoas na Plataforma Continental sergipana.

2.3. Nitrogênio

O outro elemento fundamental para as plantas, o nitrogênio, vem sendo produzido pela PETROBRAS em duas unidades da empresa, as fábricas de fertilizantes nitrogenados de Laranjeiras (SE) e Camaçari (BA), que ofertam em torno 1.000 toneladas ano, a partir do gás de petróleo.

A cadeia produtiva dos fertilizantes convencionais é resumida na Figura 1 tendo por base os minerais já citados e mais o enxofre, o gás natural e o residual, a nafta e o resíduo asfáltico. Deles derivam as matérias primas intermediárias, os fertilizantes básicos e na ponta as misturas e granulações. Muito embora estes produtos tenham a sua eficiência agrônômica e uma rápida liberação dos nutrientes, o seu alto custo unitário ao qual se agrega um custo de frete significativo torna inviável a sua aplicação em culturas de pequenos produtores ou em plantações localizadas longe das fontes produtoras ou de portos marítimos. As regiões sul, sudeste e centro oeste concentram a grande parte desta cadeia abastecida por matéria prima majoritariamente importada.

Figura 1. Cadeia de produção de fertilizantes.

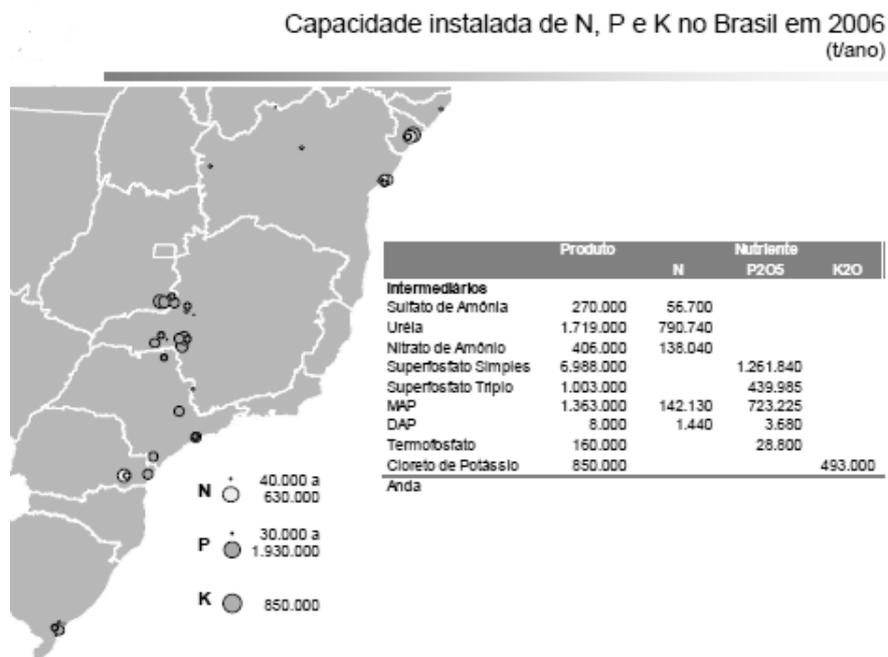


Fonte: MBAgro

Na Figura 2 é mostrada a localização destas fábricas com os diversos tipos de produtos e os nutrientes (N, P, K) contidos estando incluídas as unidades nordestinas, as minas de rocha

fosfática de Irecê, a unidade de fertilizantes de Luiz Eduardo Magalhães (BA), a unidade da Fertipar em Alagoas e o complexo de fertilizantes de Sergipe e de Camaçari.

Figura 2. Capacidade instalada de N, P e K no Brasil em 2006.



2. AGROMINERAIS ALTERNATIVOS

Em decorrência da concentração das jazidas dos agrominerais convencionais em poucas jazidas mundiais, dos altos preços unitários e dos custos de transporte destes insumos, tem ocorrido em diversas partes do país e do mundo, o aproveitamento de outros minerais e rochas, inclusive rejeitos industriais ou de mineração, conhecidos como agrominerais alternativos para uso agrícola regional. Eles são usados com as funções de fertilizantes (Tabela 1) ou de condicionadores de solos (Tabela 2), em seu estado natural ou modificados por processos físicos, químicos ou biológicos.

Tabela 1 - Rochas e Minerais fontes de macro nutrientes de solos

Rocha ou Mineral	Nutrientes
Rochas ultrabásicas	Mg, Ca
Basalto / Gabro	Mg, Ca
Carbonatito	Ca, Mg, P, K
Serpentinito	Si, Ca, Mg, Fe, Na, K
Rochas alcalinas	K
Rochas graníticas ricas em feldspato K	K
Gipsita / Fosfogesso ¹	S, Ca
Calcário / Dolomito ¹	Ca, Mg
Biotita xisto	K, Na, Fe, Ca, Mg

(1) Usado também com a função de condicionador

Tabela 2 – Rochas e Minerais condicionantes de solos

Rocha / Mineral	Propriedades	Benefícios
Vermiculita	Retenção de água, aeração, CTC, isolante térmico	Acelera germinação e o desenvolvimento da raiz
Perlita	Peso leve, boa absorção e drenagem, aeração, resiliência	Promove crescimento da planta, veículo de inoculante
Pedra pome	Peso leve, aeração, retenção de água, boa drenagem, estável	Promove crescimento da planta, veículo de inoculante
Zeolitas	Hidratação, alto volume de vazios, área superficial, CTC	Alimenta aditivo, armazena e lenta liberação amônia

A bibliografia relata diversas experiências bem sucedidas de aplicação de minerais alternativos na agricultura, em diversas partes do mundo, bem como empreendimentos privados consolidados no suprimento destes materiais. O CETEM e a EMBRAPA lideram programas de pesquisas específicas para este setor, e no que concerne a essa região as áreas de ocorrências potenciais destas alternativas são a seguir comentadas e distribuídas em três classes de rochas.

3.1. Rochas Fertilizantes Mononutrientes Alternativas

Os principais litotipos, e sua localização, são a seguir listados, tendo como fonte de informação a cartografia geológica disponibilizada pela CPRM - Serviço Geológico do Brasil, informações pessoais e de outras instituições.

Tabela 3. Áreas prospectivas para rochas mononutrientes.

Nº	Estado	Rocha ou Mineral (nutriente)	Localização
1	PI	Rocha fosfática (P) sedimentar na formação Pimenteiras encaixada em siltitos e arenitos com teores de P_2O_5 em amostras pontuais variando entre 4 e 19 %.	Pimenteiras e São Miguel do Tapuío.
2	PI	Flogopita (K) associada à vermiculita.	Região de Paulistana e Queimada Nova
3	PI	Kimberlitos ricos em potássio (K)	Gilbués
4	RN	Flogopitito (K) em garimpo de esmeralda	Paraná, Marcelino Vieira e Francisco Dantas
5	PE	Sienito álcali feldspato (K) da Serra do Man	Região de Triunfo
6	PE/PB	Rocha fosfática sedimentar na Bacia Sedimentar PE/PB com teor médio de 10% P_2O_5	Litoral norte de PE e litoral sul PB.
7	BA	Amazonita (K) da Serra do Cari	Potiraguá
8	BA	Flogopitito (K) encaixante de esmeraldas	Carnaíba e Socotó
9	BA	Sienito alcalino potássico (K)	Itiuba, Morro dos Afonsos, Santanópolis e São Félix.
10	BA	Biotita (K) com alteração para vermiculita	Brumado

Fonte: CPRM

3.2. Rochas Fertilizantes Silicatadas Multi Nutrientes.

Estas rochas há muito tempo vêm sendo estudadas por se constituírem uma alternativa de baixo custo, com a vantagem de serem portadoras de diversos macro e micronutrientes. Sua desvantagem é a lenta liberação destes nutrientes e as pesquisas para superar os gargalos, tentam entender os processos químicos e biológicos que se processam no ciclo dos nutrientes até às raízes das plantas.

Tabela 4. Áreas prospectivas para rochas fertilizantes silicatadas multinutrientes.

Nº	Estado	Litoestratigrafia	Localização
1	MA	Anfibolito filito xisto verde	Região Gurupi
2	MA	Biotita monzo granito	Região de Cantão
3	PI	Basalto e Diabásio, intrudidos em sedimentos cretáceos da formação Sardinha.	Extremo norte do estado, oeste da rodovia Piracura/Buriti Lopes
4	PI	Biotita, sienito, anfibólio da suíte intrusiva Caboclo.	Entre Queimada Nova e Cel. Jose Dias e ao norte de Curral Novo.
5	PI	Serpentinito e gabro em corpos ultramáficos.	Campo Alegre do Fidalgo.
6	PI	Corpos ultramáficos que bordejam a Bacia do Parnaíba.	Limites do PI com estados de PE, CE e BA
7	CE	Meta gabro e metaultramáficas serpentinizados, meta calcários, rochas calcissilicáticas e ferro magnesianas.	Região de Canindé, Parambu, Independência, Sobral e Amontada.
8	CE	Micaxisto grafitoso, anfibolito, rochas calcissilicáticas e ferro magnesianas.	Acopiara, Banabuiu
9	CE	Metagabro, metabasalto, metaultramáficas, metatufos.	Região central do estado, Moimbaça e Pedra Branca.
10	CE	Mica xistos, metacarbonatos, rochas calcissilicáticas, meta ultramáficas, serpentinitos e talco xistos.	Granjeiro e Aurora
11	CE	Suíte ultrapotássica peralcalina com granodiorito a biotita e piroxênio.	Região de Jardim e Brejo Santo
12	CE	Suíte granítica shoshonítica ultrapotássica com sienito e piroxenito,	Região de Jati.
13	RN	Enxame de diques soleiras máficas com anfibolitos portadores de Fe, Ca, Mg, Na e K	Entre São Pedro e Eloi de Souza
14	RN	Gabro, monzonito com biotita, anfibólio e piroxenio	Totoró região de Currais Novos
15	RN	Monzo e sienogranito com biotita, anfibólio e mega cristais de feldspato K	Região de Umarizal, extremo oeste do estado.

16	RN	Basalto e diabásio	Ceará Mirim
17	RN	Diabásio (derrames)	Serra do Cuó, a leste de Açú.
18	RN	Basalto e rochas alcalinas	Próximo a Macau
19	RN	Corpos mataultrabásicos aos quais se associam clorita talco xisto, serpentina tremolita, com flogopita e vermiculita – MgO (26 a 32%) e Fe ₂ O ₃ (2 a 10%). Produção de talco.	Mina Bonfim em Lajes e entre Ouro Branco e Caicó
20	RN	Flogopita tremolita mármore com calcita (66%), tremolita (10%), flogopita (8%), plagioclásio (8%) e quartzo (5%).	Barra do Rio, a sudoeste de São José do Seridó
21	RN	Rochas carbonatadas em contato com escarnitos hospedeiros de mineralização de scheelita, contendo molibdenita. calcita, dolomita, vesuvianita, biotita, epidoto, quartzo, feldspato, turmalina, granada e fluorita Produção de scheelita.	Região de Currais Novos
22	PB	Rochas máficas com "skarns" mineralizados em apatita	Região de Sumé
23	PB	Basalto e diques sieníticos ultrapotássicos.	Entre Princesa Izabel e Manaíra
24	PB	Serpentinito em rocha ultramáfica	Mãe d'água, na região do Piancó.
25	PB	Rocha máfica ultramáfica com vermiculita como produto de alteração. Mina de vermiculita em atividade.	Na região de Santa Luzia e Casserengue.
26	PB	Tufo pórfiro que recobre os sedimentos da formação Gramame	Zona da mata sul do estado.
27	PB	Basalto sob a forma de diques e derrames com tipos vítreos na porção superior.	Região de Boa Vista.
28	PE	Rochas máficas intercaladas com gnaiss mineralizadas em Fe, Cr, Ti	Entre Parnamirim e Bodocó
29	PE	Rochas ultra máficas do complexo Monte Orebe	Município de Afrânio
30	PE	Rocha máfica de composição basáltica.	Região de Pedras Pretas em

			Floresta.
31	PE	Basalto, riolito e tufo na Bacia do Cabo, com teor de até 14% de K ₂ O	Cabo e Ipojuca
32	PE	Sienito com biotita e enclaves de rochas máficas.	Alto Pajeú e Bom Jardim.
33	AL	Rocha ultramáfica	Entre Pão de Açúcar e Piranhas.
34	AL	Serpentinito e biotita xisto associados a rochas máficas. Produção de farinha de rocha.	Serrote das Lajes, Jaramataia, noroeste de Arapiraca
35	AL	Sienito com feldspato potássico e biotita.	Entre Limoeiro de Anadia e Jaramataia.
36	SE	Basalto, riolito e diabásio com plagioclásio e material carbonático.	Entre Arauá e Tanque Novo.
37	SE	Gabro, norito em rochas ultra máficas com Cu, Ni, Fe e Ti.	Canindé do São Francisco.
38	SE	Sienito com fragmentos máficos e xenólitos de calcário.	Curituba.
39	BA	Sienito e monzonito	Serra do Catu próximo a Curituba
40	BA	Diabasio	Município de Cel. João Sá
41	BA	Rochas máficas – diabásio e gabro	Região de Curaçá e Caraíba
42	BA	Diabásio e gabro alcalino	Chapada Diamantina
43	BA	Corpos ultra máficos com serpentinito relacionados a pegmatitos e flogopitito encaixante das esmeraldas em exploração.	Serra da Jacobina (Carnaíba e Socotó)
44	BA	Diabásio e gabro	Uauá e Caratacá
45	BA	Corpos máficos e ultramáficos	Vale do Curaçá.
46	BA	Corpos máficos e ultramáficos	Mirabela e Palestina
47	BA	Meta vulcanito máfico com metadolomito e filito	Baixo rio Salitre
48	BA	Metavulcanito máfico com metadolomito e	Região de Sobradinho

		filito	
49	BA	Diabásio, gabro	Brotas de Macaúbas e Vale do Paramirim
50	BA	Sienito peralcalino com biotita, anfibólio, piroxênio	Campo Alegre de Lourdes
51	BA	Carbonatito com albita, apatita, biotita e magnetita	Angico Dias
52	BA	Rocha máfica ultra máfica com piroxenito e magnetita	Rio do Peixe
53	BA	Rochas máfica ultramáficas mineralizadas em cromita, em produção.	Vale do Jacurici e serra do Cantagalo
54	BA	Metavulcânicas máficas e calcissilicáticas em "greenstone".	Rio Capim
55	BA	Basalto, formação ferrífera, filito em "greenstone"	Rio Itapicuru
56	BA	Serpentinito, talco xisto em corpos ultra máficos	Açude das Pedras
57	BA	Serpentinito, anfibolito, talco xisto em corpos ultrabásicos, com mineralização de cromo, em exploração.	Campo Formoso
58	BA	Basalto anfibolitizado e cloritizado em diques máficos.	Entre Juazeiro e Sobradinho.
59	BA	Gabro, piroxenito, ilmenita e apatita em complexo ultramáfico mineralizado com Fe, Ti, V.	Campo Alegre de Lourdes.
60	BA	Rochas máficas – diabásio e gabro	Região de Curaçá e Caraíba

Fonte: CPRM/CBPM

3.3. Minerais Condicionadores de Solos

Nas classes precedentes foram abordados as rochas e os minerais que atuam quimicamente na fertilização de solos. A seguir serão abordados alguns minerais encontrados no subsolo nordestino dos quais podem ser aproveitadas propriedades físicas que melhoram as condições do solo.

Tabela 5. Minerais condicionadores de solos.

Nº	Estado	Rocha ou Mineral	Localização
71	BA/PE/MACE	Gipsita	Bacias sedimentares do Araripe, Recôncavo, Parnaíba e Potiguar
72	PI, BA, PE, PB	Vermiculita	Paulistana e Queimadas (PI), Parnamirim (PE), Santa Luzia (PB), Brumado (BA)
73	MA	Zeolita	Formação Corda, bacia Parnaíba.
74	Diversas	Calcário	Ocorrências e minas em todos os estados do Nordeste

Este potencial já vem sendo aproveitado, ainda que timidamente, sendo registrados empreendimentos para produção de calcário (corretivo de solos), gipsita (gesso agrícola), vermiculita (condicionador de solos) e rochas mono e multinutrientes de fontes alternativas.

4. CONCLUSÃO

O Brasil apresenta uma forte dependência no fornecimento de matérias primas para a indústria convencional de fertilizantes, à base do NPK, situando-se nas regiões sul e sudeste do país, a maior parte do parque industrial que processa estes insumos minerais. A geodiversidade do subsolo nordestino oportunizou o aproveitamento de jazidas de fosfato, potássio e nitrogênio e oferece também uma grande variedade de rochas e minerais alternativos para uso na agricultura, abrindo assim um leque de oportunidades a serem estudadas e testadas visando aproveitar materiais adequados nas proximidades das zonas agrícolas potenciais consumidoras, considerando a necessidade de fornecer ao produtor rural uma alternativa de baixo custo e disponível no local.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDA – A Indústria de Fertilizantes no Brasil no Mundo.

CBPM- Companhia Baiana de Pesquisa Mineral – Bahia Land of Opportunities 2009.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil - Geologia e Recursos Minerais do Estado da Paraíba 2002.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil - Geologia e Recursos Minerais do Estado de Pernambuco 2001.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil - Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio Grande do Norte 2006.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil - Geologia do Estado de Sergipe.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil - Mapa Geológico do Estado do Piauí 2007.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil - Ceará Atlas Geográfico 2003.

- CPRM-Serviço Geológico do Brasil - Mapeamento Geológico do Brasil ao Milionésimo – Folhas SA-23, SB-23, SB-24.
- FYFE WS, Leonardos O.H, Theodoro SH. Sustainable farming with native rocks: the transition without revolution. Na. Acad. Bras. Ciências. 2006 Dec;78(4):715-20
- LUZ, A.B. da; Lapido-Loureiro, F.E.; Sampaio, J.A.; Castilhos, Z.C.; Bezerra, M.S. 2010. Rochas Minerais e Rotas Tecnológicas para Produção de Fertilizantes Alternativos. *In*. AGROMINERAIS PARA O BRASIL, 1, 2010, Rio de Janeiro: CETEM. V.1, p. 61-88.
- MBAGRO- Oferta e demanda de fertilizantes no Brasil: uma avaliação da dependência externa da agricultura brasileira. Novembro de 2007.
- PETER Van Straaten. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities .Department of Land Resource Science, University of Guelph, Guelph, ON, Canada N1G 2W1.
- SCHOTT E.A.S., Cassiolato, A.M.R., Maltoni, K.L e Scabora, M.H. EFEITOS DA ROCHAGEM E DE RESÍDUOS ORGÂNICOS SOBRE ASPECTOS QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS DE UM SUBSOLO EXPOSTO E SOBRE O CRESCIMENTO DE *Astronium fraxinifolium*. In R. Árvore, Viçosa-MG, v.32, n.2, p.323-333, 2008.
- THEODORO S.H, Leonardos O.H. The use of rock to improve family agriculture in Brazil An. Acad. Bras Ciências. 2006 Dec;78(4):721-30.

FLOGOPITITO DA BAHIA COMO FONTE DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA BRASILEIRA

Adriana de A. Soeiro da Silva^{1,2}, Sílvia C.A. França¹, Célia M. Ronconi², João A. Sampaio¹, Adão B. da Luz¹, & Diego de S. da Silva^{1,2}.

RESUMO

Em decorrência de ser um país agrícola, o uso de fertilizantes no Brasil tem se intensificado com o passar dos anos com o objetivo de aumentar a produtividade agrícola nacional. Como consequência pode-se observar um déficit na balança comercial de minerais industriais. Considerando-se especificamente a questão do potássio, a situação brasileira é ainda mais preocupante. Em 2008 a produção de potássio no Brasil não ultrapassou 10% da demanda nacional. Com base neste cenário é de extrema importância a busca e o desenvolvimento de fontes alternativas de potássio. Nesse trabalho, um estudo de caracterização química e mineralógica é proposto para avaliar a aplicação de um flogopitito da Bahia, rocha rica em potássio, como fonte alternativa para a obtenção deste insumo. Para a elucidação estrutural da rocha foram utilizadas técnicas como a difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Por outro lado, para a caracterização química a técnica de fluorescência de raios X foi aplicada. Pelas técnicas descritas anteriormente foi possível determinar que o flogopitito da Bahia possui um teor de 8,26% de K₂O que é devido a presença de um mineral fonte de potássio chamado flogopita. Verificou-se também que a rocha é rica em magnésio (17,5%) que é outro nutriente de alta importância para as plantas. A presença de magnésio é corroborada pela presença de talco na composição mineralógica do flogopitito. Com a intenção de avaliar o grau de disponibilidade do potássio na estrutura do material, ensaios de liberação de potássio foram desenvolvidos com ácido nítrico, cítrico e oxálico, soluções padrão para este tipo de análise.

Palavras-chave: Potássio, flogopitito, agrominerais

ABSTRACT

Brazil is one of the most important agricultural world's producers. Therefore, the use of fertilizers in Brazil has to increase to improve the country's agricultural production. However, the domestic fertilizers production is insufficient to attend this sector and, as a consequence, there will be an increase on deficit of commercial balance of the mineral sector. In Brazil the production of potassium fertilizers is troubling. In 2008, were produced just 10% of the domestic demand. Based

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro – Brasil
E-mail: asoeiro@cetem.gov.br

² UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Instituto de Química,
Departamento de Química Inorgânica.
Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

on this scenario the study of alternative source of potassium will be welcome. On the nature there are a lot of minerals that contain a high grade of potassium and the mica is the most important group of these minerals because of the large type of rocks that contain them. The phlogopite is a silicate that contains high grade of potassium in the interlayer positions. The goal of this work is a study of the chemical and mineralogical properties of the phlogopite, a rock that contains phlogopite (mineral from the micas group), as an alternative source of potassium to be used in the Brazilian agriculture. The mineralogical characterization of the rock was run using X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy and the results show that it has around 8.26% K₂O. It was possible to observe that the rock contains also a high grade of magnesium (17.5%) due to the presence of talcum. In order to evaluate the availability of potassium on this material, kinetics studies were carried out using acid solutions (nitric, citric and oxalic solutions).

Key-words: Potassium, phlogopite, agrominerals

1. INTRODUÇÃO

O potássio é um macronutriente essencial para o crescimento das plantas e de essencial importância no controle da atividade enzimática (van STRAATEN, 2007). Atua não só na síntese de proteínas, de carboidratos e da adenosina trifosfato (ATP), mas também na regulação osmótica, manutenção de água por meio da abertura e fechamento dos estômatos e na resistência das plantas a incidência de pragas (ERNANI, 2007). É um importante nutriente para culturas como cana-de-açúcar, batatas, frutas e cereais. *Pelas suas dimensões e carga iônica, tem tendência a concentra-se nas fases finais da atividade magmática e, embora exista com certa abundância na natureza (é o sétimo elemento mais comum na natureza, à frente do magnésio, titânio, hidrogênio e fósforo), raramente forma depósitos econômicos (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2009).*

Os principais minerais de potássio, formadores de minérios (minerais de minério) mais explorados, são a silvita (KCl) e a carnalita (KMgCl₂·6H₂O). A silvita é uma mistura de halita (NaCl) e silvita (KCl) (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2009). Outros minerais menos explorados mas também importantes são a langbeinita (KMg(SO₄)₂), polihalita (K₂MgCa(SO₄)₂·H₂O) e kainita (4KCl·MgSO₄·11H₂O).

No hemisfério sul existe apenas uma mina em operação, a de Taquari Vassouras, em Sergipe. A produção de KCl, iniciada em 1985, já esteve a cargo da PETROMISA até 1991. No ano de 1992, a mina passou a ser administrada pela Gerência Geral de Fertilizantes – GEFEK da Companhia Vale, por meio de contrato de arrendamento (BALTAR *et al.*, 2001) A unidade é a única produtora de KCl (a partir de silvita) em atividade no Brasil e em 2008, produziu aproximadamente 608 mil toneladas de KCl, o que corresponde a apenas 10% das necessidades do país.

Rochas ou minerais industriais que apresentem elevados teores de potássio podem ser utilizados como fontes alternativas para a produção de sais de potássio ou aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta.

Na natureza são comuns esses minerais e rochas. Por exemplo, o ortoclásio ($KAlSi_3O_8$), componente habitual de muitas rochas, tem, em média, 17% de potássio. Rochas ígneas, como os granitos (feldspatos alcalinos, quartzo e micas), os sienitos (ortoclásio/microclínio, principalmente, e minerais ferro magnesianos) e rochas sedimentares como os arcósios (rochas constituídas predominantemente por feldspatos potássicos e quartzo) em geral, contêm, teores elevados de potássio (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2009).

Minerais do grupo das micas como a biotita, ou as vermiculitas que constituem um grupo de minerais micáceos, argilosos, de composição química muito variada, derivados habitualmente da alteração de micas como a biotita e a flogopita são também fontes potenciais de potássio (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2009). O grupo das micas possui mais de 30 minerais classificados em micas ditas verdadeiras, micas frágeis e as de intercadas deficientes. Os minerais de mica mais conhecidos são: moscovita, biotita, lepidolita, paragonita, flogopita, dentre outros (CAVALCANTE *et al.*, 2005).

Mica, do latim *micare* (brilho), é um termo genérico aplicado ao grupo de minerais constituídos por silicatos hidratados de alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio e, por vezes, lítio, cristalizado no sistema monoclinico, com diferentes composições químicas e propriedades físicas. Dentre outras, podem ser citadas: clivagem fácil, que permite a separação em lâminas muito finas; flexibilidade; baixa condutividade térmica e elétrica; resistência a mudanças abruptas de temperatura. Tais características conferem a esses minerais múltiplas aplicações industriais (CAVALCANTE *et al.*, 2005).

As micas são compostas por lâminas de silicatos tetraédricos as quais são compostas por seis anéis interconectados responsáveis por uma típica estrutura simétrica pseudo-hexagonal monoclinica ou triclinica com destacado plano de clivagem paralela às superfícies maiores. Essas características permitem o desfolhamento do mineral em lâminas com espessuras tão finas quanto 1 μm , porém aqueles com aplicações comerciais possuem espessuras mais grossas, da ordem de 15 μm (CAVALCANTE *et al.*, 2005).

Embora o grupo das micas seja composto por inúmeros minerais, neste trabalho será feita uma abordagem da aplicação do flogopitito da Bahia como fonte de potássio para a agricultura brasileira.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização da Amostra

A amostra de flogopitito da Bahia utilizada neste estudo foi submetida à caracterização química e mineralógica usando várias técnicas, tais como: fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho.

2.2. Experimentos de Extração de Potássio

Os experimentos de extração de potássio têm o objetivo de quantificar o teor disponível deste nutriente para o processo de troca iônica, uma vez que nem todo o potássio contido na amostra

encontra-se disponível. Com essa finalidade algumas soluções extratoras foram aplicadas com o intuito de obter este valor.

Sabe-se que os fertilizantes são aplicados diretamente no solo próximo a região das raízes das plantas (rizosfera) e especificamente nesta região, há produção natural de ácido cítrico e oxálico (ERNANI *et al*, 2007). Com o intuito de criar condições similares ao ambiente natural das plantas estes ácidos foram utilizados como soluções extratoras. As soluções utilizadas nos experimentos foram as seguintes: HNO_3 0,01 mol/L, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,01 mol/L e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_3$ 0,01 mol/L, e o tempo de contato entre a solução extratora e o minério, adotado nos experimento, foi de 168 horas.

Para a realização dos estudos de extração de potássio, a amostra de flogopitito foi pesada (5,0gramas) e cuidadosamente transferida para um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora adequada. Em seguida, o erlenmeyer foi levado à mesa agitadora (300 r.p.m.) na qual permaneceu por um tempo pré-determinado, que variou de 1 a 168 horas. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Ao final de cada experimento a solução extratora foi filtrada e enviada para análise química por absorção atômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi a principal técnica utilizada na identificação mineralógica da amostra de flogopitito. A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X obtido para a amostra total do material. Segundo a avaliação dos resultados da Figura 1, a amostra de flogopitito possui picos característicos de flogopita, mineral rico em potássio. Nota-se, também, picos característicos de talco, mineral magnésiano, em menor quantidade.

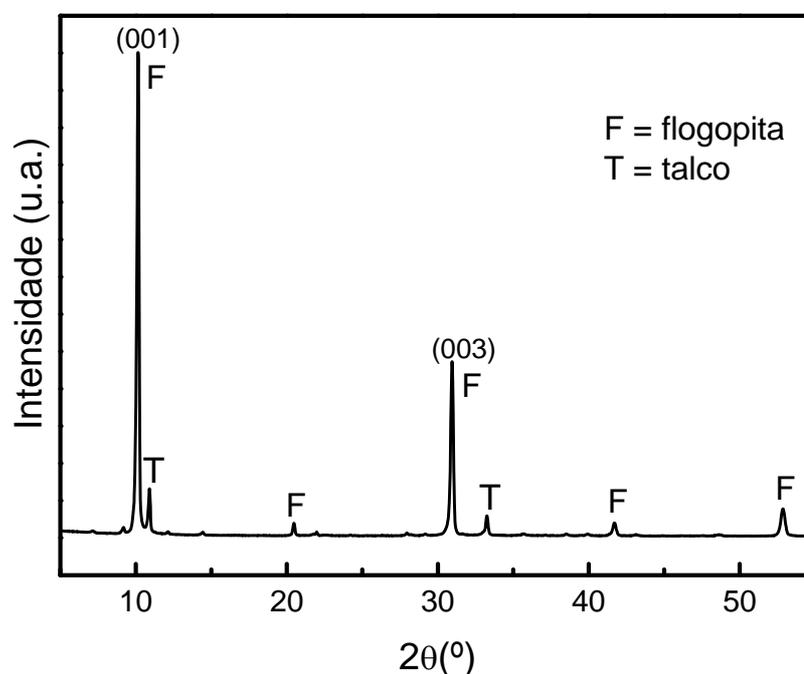


Figura 1 - Difratograma de raios X para a amostra total do flogopitito (Co K α (40 kV/40 mA).

3.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Como técnica complementar à difração de raios X utilizou-se a espectroscopia no infravermelho. Na Figura 2 consta o espectro no IV da amostra de flogopitito da Bahia

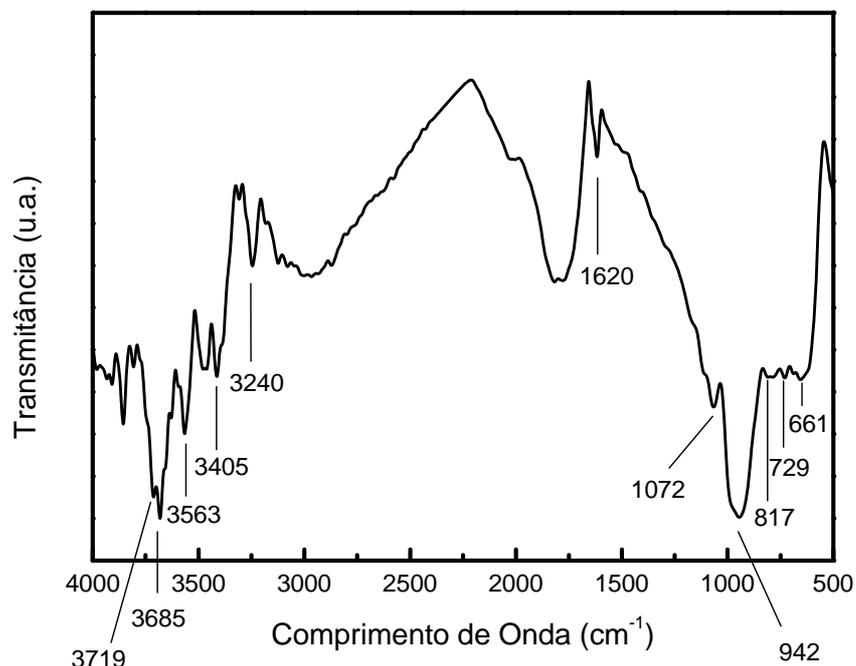


Figura 2 - Espectro no infravermelho da amostra total de flogopitito.

Neste espectro, foram observadas bandas características da flogopita que apresenta a seguinte fórmula estrutural: $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Estas bandas foram referentes ao estiramento da ligação O-H para $\text{Mg}(\text{OH})$ (3719 cm^{-1}) (BIGHAM *et al.*, 2001), às vibrações de deformação axial de O-H do grupo SiOH ($3700\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$) e às vibrações referente à ligação Si-O-Si (1072 cm^{-1}) (SILVERSTEIN, 1994). Observou-se uma banda que pode ser atribuída a moléculas de água adsorvidas pela amostra de flogopitito (1620 cm^{-1}) (WYPYCH *et al.*, 2005). Foram também observadas as bandas características de vibração das ligações Al-OH (942 cm^{-1}), Al-O-Si (660 e 729 cm^{-1}) e Al-O de AlO_4 (817 cm^{-1}) (BIGHAM *et al.*, 2001).

Como o espectro de IV para a amostra de flogopitito foi obtido na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} não foram observadas bandas referentes à ligação dos íons potássio, pois estas ocorrem na faixa de 120 a 60 cm^{-1} (TATEYAMA, *et al.*, 1977).

3.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X é uma poderosa ferramenta na caracterização mineralógica de minérios podendo ser, por sua versatilidade, utilizada para análise de amostras sólidas ou líquidas. A seguir é apresentada a composição química da amostra total de flogopitito obtida por FRX (Tabela I).

Tabela I - Composição química (em óxidos) da amostra de flogopitito (amostra total).

Óxidos	Teor (%)	Óxidos	Teor (%)
Al ₂ O ₃	10,1	SiO ₂	39,9
CaO	0,54	MgO	17,5
Cr ₂ O ₃	0,51	MnO	0,18
Fe ₂ O ₃	8,60	NiO	0,14
K ₂ O	8,26	Perda ao Fogo	12,0

Pela DRX (Figura 1) foi possível determinar os principais minerais presentes na estrutura do flogopitito (flogopita e talco). Estes resultados foram corroborados pelos dados de FRX apresentados na Tabela I. Considerando-se a amostra total, o flogopitito contém um teor de 8,26% de K₂O (6,86% de K⁺) em sua composição, atribuído principalmente à presença do mineral flogopita (KMg₃(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) na rocha.

A unidade estrutural básica das micas consiste numa lamela onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina. Nas camadas de sílica ocorrem substituições de um quarto do silício por alumínio, gerando um excesso de carga elétrica negativa que é compensado por átomos de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro, dependendo do tipo de mica (ERNEST, 1971 em CAVALCANTE *et al.*, 2005). Especificamente no caso da mica flogopita, o cátion de compensação predominante é o potássio que se encontra entre as camadas tetraédricas do mineral. As ligações que mantêm estes íons na estrutura do mineral são extremamente fortes, dificultando a liberação destes íons mesmo sob condições extremas.

Na Tabela I pode-se observar que a amostra apresenta um alto teor de alumínio e silício (10,1 e 39,9%, respectivamente), característicos de um aluminossilicato. O alto teor de MgO (17,5%) na amostra de flogopitito confirma a presença do talco, mineral basicamente magnesiano (Mg₃Si₃O₁₀(OH)₂).

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a morfologia das partículas de flogopitito (amostra total) foram obtidas imagens por meio de MEV, que são apresentadas na Figura 3.

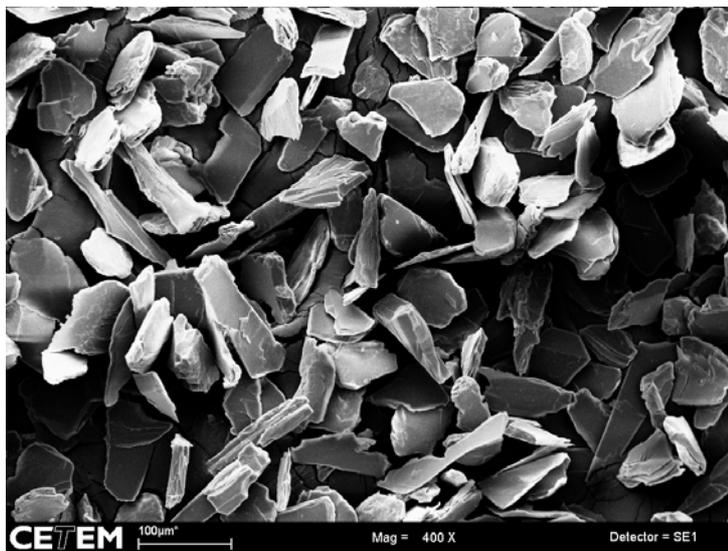


Figura 3 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra total de flogopitito (Elétrons Secundários).

Observa-se que as partículas do flogopitito se caracterizam por uma estrutura lamelar. Esta característica pode ser atribuída à presença da mica flogopita na amostra. Sabe-se que a unidade estrutural básica das micas consiste em duas camadas tetraédricas de sílica, que envolvem uma camada octaédrica de alumina. Estas camadas formarão as lamelas do mineral observadas nas imagens da Figura 3.

3.5. Experimentos de Extração de Potássio

As soluções extratoras ácidas utilizadas na primeira etapa deste trabalho (exceto a solução de Mehlich-1) apresentavam concentração de 0,01 mol/L e foram definidas com base nos dados de literatura apresentados por CASTILHOS, *et al.*, (2001).

Levando-se em conta os ácidos cítrico, oxálico e nítrico, após 120 h de extração, não se observa variação considerável no processo de troca iônica. A partir deste momento, o teor de potássio extraído não varia de modo significativo (Figura 4). Pode-se considerar também que os íons K^+ liberados mais rapidamente no início da reação entre o mineral e as soluções ácidas são provenientes de sítios mais acessíveis aos extratores situados nas posições interlamelares, porém próximos às bordas ou da superfície das partículas do mineral. Com o decorrer da extração, a ação das soluções ácidas avançou em direção ao centro das partículas, onde o K^+ está mais fortemente retido, causando uma queda na liberação deste íon.

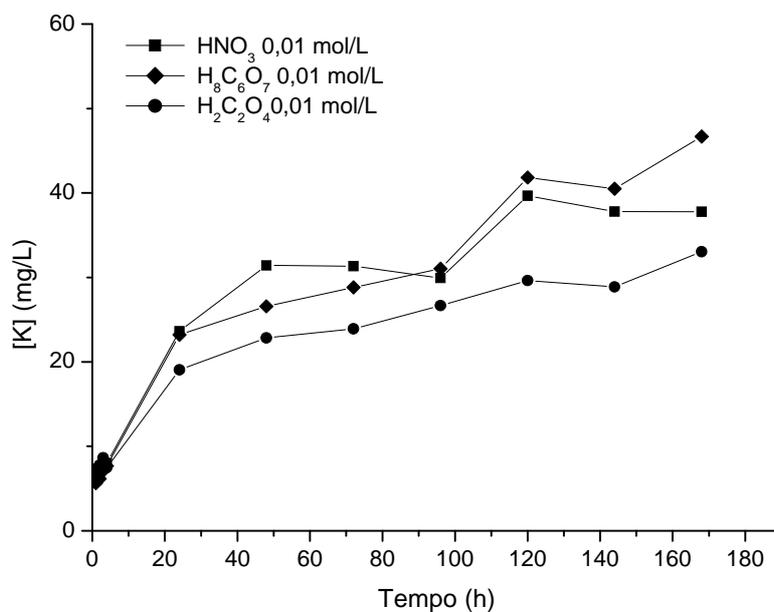


Figura 4 - Liberação de potássio em soluções ácidas.

No entanto, ao se comparar os resultados de extração do potássio pelos ácidos HNO₃, H₂C₂O₄ e H₂C₆O₇, seria de se esperar que o HNO₃ apresentasse uma capacidade de extração maior uma vez que se trata de um ácido forte (pKa = 0). Sendo um ácido forte sua dissociação é praticamente completa, ou seja, a concentração de íons H⁺ disponíveis no meio reacional é alta favorecendo assim o processo de troca iônica. Contudo, este resultado não foi observado. Possivelmente existem outros fatores associados com o processo de extração (troca iônica) além do pKa do ácido.

Pode-se considerar também que os íons potássio liberados mais rapidamente no início da reação entre o mineral e as soluções ácidas são provenientes de sítios mais acessíveis aos extratores, situados nas posições interlamelares próximos às bordas ou da superfície das partículas do mineral. Com o decorrer da extração, a solução ácida se difunde em direção ao centro das partículas, onde o potássio está mais fortemente ligado, o que torna mais difícil e lenta a sua extração, o que pode ser observado pelas curvas que representam a cinética de extração desse íon (Figura 4).

4. CONCLUSÃO

Com o objetivo de quantificar o teor de K⁺ disponível para troca iônica, foram realizados testes de extração de K⁺ em meio ácido. Obteve-se um teor máximo de aproximadamente 50 mg/L de K⁺ extraído quando uma solução de H₂C₆O₇ 0,01 mol/L foi utilizada. Este valor corresponde a 0,5% do valor total de K⁺ na estrutura do mineral. Vale ressaltar que o tempo máximo de contato entre a solução extratora e o minério nas reações de troca iônica foi de 168 h. Na literatura há dados de extração de K⁺ no qual o tempo reacional chega a 3.409 h e nestes experimentos a extração máxima de K⁺ obtida foi de 2,1% (CASTILHOS, 2001). Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho são consideráveis. No entanto, para a aplicação mais segura deste insumo como

fertilizante alternativo de potássio para a agricultura brasileira, é interessante o desenvolvimento de estudos interdisciplinares, como testes agronômicos em casa de vegetação, para acompanhamento do crescimento de espécies vegetais e quantificação da assimilação desse nutriente pelas plantas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BIGHAM, J.M., Bhatti, T., Vuorinen, A. & Tuovinen, O.H. Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 301-309, 2001.
- BOEIRA, R.C., van Rajj, B., Silva, A.S., Maximiliano, V.C.B., 2004, "Extração simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com solução de cloreto de amônio.", *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, p. 929-936.
- CASTILHOS, R.M.V., Meurer, E.J. Cinética de liberação de potássio em planossolo do estado do Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, v.31, p. 979-983, 2001.
- CAVALCANTE, P. M. T., Baltar, C. A. M., Sampaio, J. A. Mica. Rochas e Minerais Industriais, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCT, p. 531-544, 2005.
- ERNANI, P.R., Almeida, J.A., Santos, F.C. Potássio. Fertilidade do solo, 1ª edição, Viçosa, Minas Gerais, p.551-594, 2007.
- NASCIMENTO, M., Loureiro, F.E.L., Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Séries Estudos e Documentos, v.61, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCT, 2009.
- SILVERSTEIN, R.M., Bassler, G.C. & Morrill, T.C. Espectroscopia no infravermelho. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 5ª edição, p. 85-152, 1994.
- VAN STRAATEN, P. Potassium. *Agrogeology: The use of rocks for crops*, Canada, Guelph, p. 165-200, 2007.
- TATEYAMA, H., Shimoda, S. & Sudo, T. Estimation of K-O distance and tetrahedral rotation angle of K-micas from far-infrared absorption spectral data. *American Mineralogist*, v.62, p. 534-539, 1977.
- WYPYCH, F., Adad, L.B., Mattoso, N., Marangon, A.A.S. & Schreiner, W.H. Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, pp. 107-112, 2005.

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE VERMICULITA COMO FERTILIZANTE ALTERNATIVO DE POTÁSSIO

Silvia Cristina Alves França¹, Adão Benvindo da Luz¹, Jéssica Silva dos Santos¹ & Rodrigo da Silva Borges¹

RESUMO

O Brasil é um país com tradição no agronegócio, entretanto a sua produção interna de insumos para a indústria de fertilizantes é deficitária, atendendo a cerca de 48% da demanda de fosfato e apenas 8% da de potássio necessárias às necessidades domésticas para uso agrícola. No Brasil está localizada a única mina de potássio em operação no hemisfério sul, a partir dos minérios de silvinita e, num futuro próximo, de carnalita; ainda assim, faz-se necessário o estudo da aplicação de outros insumos minerais portadores de potássio que possam ser utilizados em complementação aos fertilizantes convencionais - formulações NPK. A vermiculita - $(\text{MgFe,Al})_3(\text{Al,Si})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é uma mica portadora de potássio (3,5 a 6%). Embora as micas tenham a estrutura lamelar extremamente fechada, o intemperismo atuante sobre estes minerais poderá promover modificações na sua estrutura cristalina, possibilitando a remoção dos cátions presentes, especialmente do potássio e do magnésio.

O objetivo desse trabalho é verificar a possibilidade de aplicação de resíduos de vermiculita (-5,0 mm) na agricultura. Para tanto, foram realizados ensaios de caracterização mineralógica e química da amostra, para identificação da disposição dos íons K e Mg na estrutura do mineral, seguidos de ensaios cinéticos de extração dos cátions em água e soluções de ácidos orgânicos que simulem as condições de interação solo/planta. Os resultados preliminares mostram que, embora os percentuais de potássio liberados da vermiculita sejam baixos, na faixa de 1,0 a 3,0%, para pequenos tempos de extração (24 h) há a possibilidade de uso do resíduo do processamento desse minério como fertilizante alternativo de liberação lenta, o qual poderá ser aplicado em culturas perenes, que demandem taxas reduzidas, porém constantes, desse nutriente.

Palavras-chave: fertilizante; potássio; vermiculita; cinética de troca iônica

ABSTRACT

Brazil is a country with tradition in the agribusiness; however its internal raw materials production is deficient, assisting just about 48% of the demand for phosphate and only 8% for potassium to the domestic needs for agricultural use. Although in Brazil is located the unique potassium mine in operation in Southern Hemisphere - producing potassium chloride from silvinita and carnalite ores - it is necessary the study the application of other potassium bearing minerals that can be used in complementation to the conventional fertilizers - NPK formulations. The vermiculite - $(\text{MgFe,Al})_3(\text{Al,Si})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is a potassium mica with 3.5 to 6% K). Although the micas have the lamellar structure extremely closed, the active weathering over these minerals can promote

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil.
Email: sfranca@cetem.gov.br

modifications in its crystalline structure, making possible the removal of the present cations, especially potassium and magnesium.

The objective of this paper is to verify the reasonability of application of vermiculite residues (-5.0 mm) in the agriculture, as a secondary fertilizer. Chemical and mineralogical characterization were run to determine the amount and type of potassium ions and the release and ion exchange kinetics mechanisms. The ion extraction was run in water and organic acids solutions, to simulate the soil/plant interaction conditions. The preliminary results show that, although the low percentage of potassium release from the vermiculite – about 1.0 to 3.0%, for short times of extraction (24 h) there is the possibility of using this ore residue as an alternative slow release fertilizer, which can be applied in perennial cultures, that demands reduced, but regular, supply of it nutrient.

Key-words: fertilizers; potassium; vermiculite; ion exchange kinetic

1. INTRODUÇÃO

O uso adequado de fertilizantes se tornou uma ferramenta indispensável na luta mundial de combate à fome e subnutrição. A utilização de potássio na agricultura ocorre por meio da adição de macronutriente primário, geralmente em forma de sal – KCl, a partir de minerais como silvinita (KCl.NaCl) e carnalita (KMgCl₂.6H₂O). Devido à alta solubilidade dos sais, estes são largamente aplicados na agricultura; entretanto, a solubilidade que facilita a sua assimilação pelas plantas também causa grandes perdas por lixiviação.

O potássio tem funções importantes na fertilização de cultivares, que atinge desde a melhoria na quantidade e qualidade da proteína das plantas, diminuição da incidência de doenças e estimulação do processo curativo e redução do estresse abiótico causado pelo frio. Entretanto, para algumas culturas sensíveis a cloreto, o uso do sal KCl não é recomendado, devendo ser aplicado por meio de outras fontes minerais (van Straaten, 2007).

A produção brasileira de insumos a base de potássio para fertilizantes é muito pequena, atendendo apenas a 8% da demanda nacional. Os sais de potássio no Brasil são produzidos a partir do beneficiamento de evaporitos, que culmina com a flotação da silvita (KCl), cuja produção estimada em 740 mil t de KCl corresponde a 470 mil t de K₂O (Oliveira, 2008). A mina de Taquari-Vassouras (OUTV/VALE) é a única em operação no hemisfério sul, entretanto novos empreendimentos estão sendo estudados e viabilizados por grandes empresas de mineração, no Brasil e em outros países da América Latina, como é o caso da Argentina, em Neuquém.

Os grandes produtores mundiais de sais de potássio são, na atualidade, Canadá e Rússia, que produzem juntos cerca de 18 milhões de toneladas a partir de rocha. Chile e Argentina também se destacam no cenário mundial como produtores de sais de potássio a partir de salmoura de salinas naturais (salares).

Transferindo o foco para a área da nutrição mineral de plantas, tem-se os fertilizantes, que são minerais portadores de nutrientes, que ocorrem naturalmente e que são essenciais à vida. São utilizados com diversas finalidades e a sua aplicação regular, para fins agrícolas, data do final do

século XIX, na Europa. Após a segunda Guerra Mundial foram observados aumentos sensíveis do consumo de fertilizantes nessa região, que se estabeleceram pelas três décadas. O aumento de consumo nos países em desenvolvimento começou há cerca de 50 anos atrás, nos anos de 1960 (Isherwood, 2000).

Algumas rochas e minerais portadores de potássio, como as micas flogopita e vermiculita, poderão ser estudados como alternativa potencial à complementação de fertilização dos solos.

A vermiculita é um mineral intemperizado, com teores de potássio que variam de 3 a 6,5%. O potássio trocável encontra-se alocado nos sítios mais externos da estrutura lamelar (Figura 1(a) e (b)) da mica e, devido ao intemperismo químico, são mais suscetíveis à troca (Ugarte et al., 2008; França et al., 2006). Esse fato não é observado para a flogopita, que contém teores de K_2O entre 7,0 e 8,3%, mas com pequena quantidade deste K-trocável, como reportado por Silva (2009). A maior parte da vermiculita consumida no Brasil é utilizada na agricultura, como substrato para germinação de sementes e como condicionador de solos (França et al., 2006).

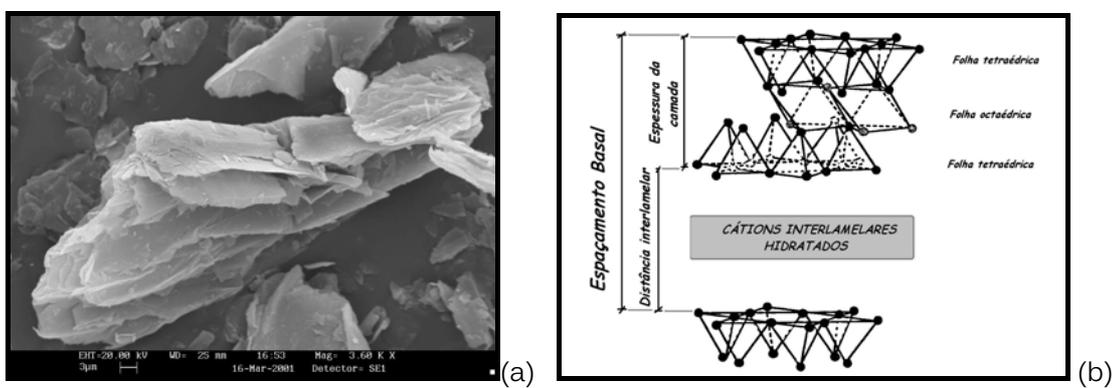


Figura 1. (a) Micrografia da amostra de vermiculita estudada; (b) representação da unidade estrutural das micas (adaptado de Faria et al., 2001)

Além da baixa disponibilidade do K⁺ contido, alguns minerais potássicos têm a capacidade de reabsorver o potássio solúvel do solo em sua estrutura, em formas não trocáveis. Dessa forma deve-se considerar que o mecanismo de troca iônica do potássio por alguns minerais ocorre por meio de reações reversíveis de equilíbrio (Ghosh e Singh, 2001).

O Brasil é um dos poucos países do mundo com enorme potencial para aumentar a sua produção agrícola, seja pelo aumento de produtividade, seja pela expansão da área plantada. Com isto, estará contribuindo, não somente para uma maior oferta de alimentos no contexto mundial, mas, também, para atender a crescente demanda interna de sua população. Por isso, o Governo Federal está investido largamente na busca de rochas e minerais portadores de potássio, que possam ser usados como fonte alternativa desse mineral, em complementação ao uso dos fertilizantes convencionais à base de NPK.

Assim, o objetivo desse trabalho de pesquisa é verificar a possibilidade de aplicação dos resíduos de vermiculita na agricultura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Vermiculita

A amostra estudada é um rejeito do processamento de vermiculita com granulometria abaixo de 0,5 mm, proveniente da União Brasileira de Mineração (UBM), situada em Campina Grande-PB.

2.2. Ensaio de extração de potássio

As soluções extratoras têm a função de reproduzir o ambiente do solo durante a assimilação dos nutrientes pelas raízes das plantas. Dessa forma, são utilizadas soluções ácidas que proporcionem as condições químicas da rizosfera (microregião entre a raiz e o solo) para avaliar a eficiência de extração do nutriente. As informações sobre as soluções utilizadas nesse estudo estão contidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Soluções extratoras utilizadas na liberação do K⁺

Soluções extratoras	Concentração (mol/L)
HNO ₃	0,01
HCl + H ₂ SO ₄ (solução Mehlich-1)	0,05 e 0,0125
H ₂ C ₂ O ₄	0,01
H ₂ C ₂ O ₄	0,01

Para a realização dos estudos de extração de potássio, foi seguida a metodologia descrita em Silva (2009). Em erlenmeyers foram adicionados 50 mL de solução extratora e 5,0g de amostra de vermiculita; os recipientes foram mantidos sob agitação de 300 rpm, em mesa orbital, por um período de 24 horas (Figura 2).



Figura 2. Experimento de extração de potássio: contato entre a solução extratora e a amostra mineral

Após o tempo de contato, as amostras foram filtradas e o filtrado foi analisado por espectrofotometria de chama para dosagem do potássio presente em solução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da amostra

A composição química da amostra de vermiculita estudada, determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X, é apresentada na Tabela 2. Nota-se que, em termos de nutrientes, a amostra apresenta 4,6% de K₂O (3,8% de K-) e um alto teor de MgO, na faixa de 20%.

Tabela 2. Composição química da vermiculita estudada

Compostos (%)						
SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P.F.
45,2	21,0	7,2	7,1	4,6	1,1	15,3

P.F. – perda ao fogo

O difratograma de raios-X (Figura 3) aponta que a amostra é composta basicamente por vermiculita e talco, o que explica os elevados teores de magnésio, o qual também é útil às plantas como nutriente secundário.

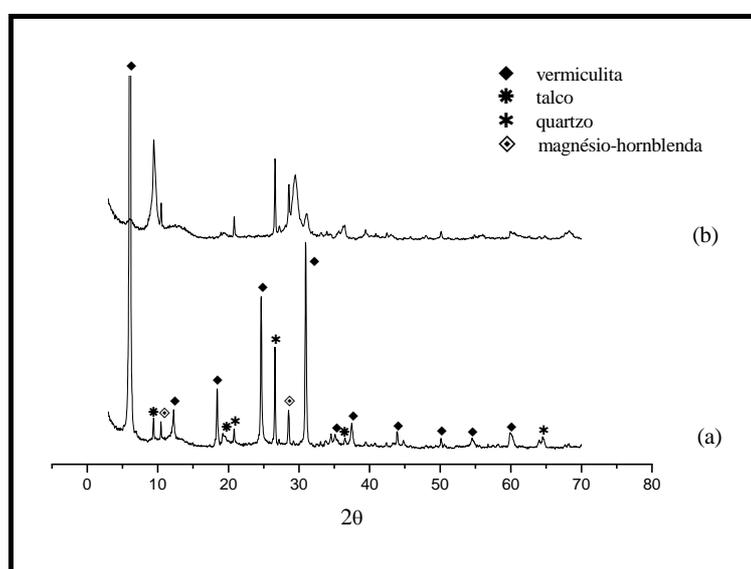


Figura 3. Difratogramas de raios-X para a amostra de vermiculita *in natura* (a) e após expansão térmica a 900°C (b)

Sabe-se que a maioria dos íons potássio presente nas micas têm energia de ligação elevada, o que os torna fracamente trocáveis. O objetivo do tratamento térmico de esfoliação da amostra 900°C foi verificar possíveis mudanças nas características de troca iônica, uma vez que o afastamento das lamelas promove a maior exposição dos íons potássio presentes na estrutura da vermiculita.

3.2. Ensaios de liberação de potássio

Na Tabela 3 estão sumarizados os resultados preliminares de liberação de potássio da amostra de vermiculita em diferentes soluções extratoras, para um tempo de extração de 24 horas. Todos

os experimentos foram realizados em triplicata. Como indicado nos resultados da composição química, a amostra contém 3,82% de K. Para os experimentos de extração/liberação de potássio, parte-se de uma amostra de vermiculita de 5,0 g das quais 191 mg são de íons potássio, o que corresponde a uma concentração de 38.200 mg.kg⁻¹ de amostra.

Tabela 3. Resultados de liberação de potássio da vermiculita em diferentes soluções extratoras

	Concentração de K ⁺ (mg.kg ⁻¹)			
	HNO ₃	Mehlich 1	H ₂ C ₂ O ₄ (clínico)	H ₂ C ₂ O ₄ (químico)
ensaio 1	738	1080	506	450
ensaio 2	580	1074	570	474
conc. média	659	1077	538	462
% extração	1,73	2,82	1,41	1,21

A melhor eficiência de extração do potássio foi obtida para a solução Mehlich 1, com uma concentração média de 1077 mg.kg⁻¹, para pequeno intervalo de tempo (24 horas). Embora os valores percentuais de extração pareçam baixos, entre 1,7 e 2,8%, trabalhos da literatura mostram cinéticas de liberação de potássio de solos argilosos contendo micas na faixa de 854,1 mg.kg⁻¹ para 1382 horas de extração (Melo *et al.*, 2005), utilizando soluções de ácidos orgânicos mais fracos.

Para uma análise mais precisa da liberação do potássio da amostra de vermiculita, estão sendo realizados ensaios cinéticos de liberação de potássio, nos quais alíquotas da solução extratante são amostradas em diferentes intervalos de tempo. Dessa forma, será possível avaliar os tipos de ligações químicas e íons trocáveis existentes na amostra.

Melo *et al.* (2005) realizaram um estudo de cinética de liberação de K⁺ e Mg²⁺ de amostras de solos e mostraram a influência da solução extratante na remoção dos cátions mais externos e dos localizados nas regiões mais intrínsecas das lamelas das micas. Os autores consideram existir uma sequência crescente na dificuldade de liberação de K⁺ dos minerais, que depende do nível de energia de adsorção dos sítios aos quais os cátions estão ligados. Assim, concluíram que os diversos arranjos físicos de posicionamento dos cátions de potássio é fator limitante na sua difusão.

Pela análise dos resultados da Tabela 3, a liberação de potássio da vermiculita foi mais eficiente para a solução extratora Mehlich 1; entretanto, os valores de extração são muito baixos, o que não capacita o material como um fertilizante potássico para as culturas que demandam grande quantidade desse nutriente em pequenos intervalos de tempo. No caso de culturas perenes, como frutas e grãos, o material poderá ser utilizado como fonte adicional de potássio, junto com os fertilizantes convencionais à base de NPK.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os melhores valores de extração de potássio obtidos foram para a solução Mehlich 1, com uma concentração média de 1077 mg.kg⁻¹, para pequeno intervalo de tempo (24 horas). Embora os valores percentuais de extração pareçam baixos, entre 1,7 e 2,8%, trabalhos da literatura mostram

cinéticas de liberação de potássio de solos argilosos contendo micas na faixa de 854,1 mg.kg⁻¹ para 1382 horas de extração (Melo et al., 2005), utilizando soluções de ácidos orgânicos mais fracos.

Há a necessidade de realização de ensaios de longa duração, com tempo de contato superior a 1.000 h, para a determinação do modelo matemático mais adequado a esta cinética de liberação do K⁺ na amostra estudada.

A vermiculita poderá ser utilizada como fertilizante adicional de liberação lenta de potássio, para culturas que demandem baixas taxas de liberação por longos períodos de tempo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Douglas, L.A. Vermiculites. Minerals in soil environments. DIXON, J.B. & WEED, S.B. (eds). 2.Ed. Madison, Soil Science Society of America, 635-674, 1989.
- França, S.C.A. Desenvolvimento tecnológico para as vermiculitas brasileiras. Relatório técnico (RT2006-023-00), CETEM/MCT, 71p., 2006.
- Faria, D.L.A., Cosntantino, V.R.L. e Dias, M.P. "Argilas saturadas com tetrakis(N-alquil-4-piridil)porfirina: influência das características dos filossilicatos nos deslocamentos batocrômicos da banda Soret." *Anais da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Poços de Caldas, 2001.
- Ghosh, B.N. e Singh, R.D. Potassium release characteristics of some soils of Uttar Pradesh hills varying in altitude and their relationship with forms of soil K and clay mineralogy. *Geoderma*, n° 104, 135-144, 2001.
- Isherwood, K.F. Mineral Fertilizer Use and the Environment. International Fertilizer Industry Association. Revised Edition. Paris, February 2000.
- Melo, V.F., Corrêa, G.F., Ribeiro, A.N. e Maschio, P.A. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. *Revista Bras. de Ciências do Solo*, Vol. 29, 533-545, 2005.
- Oliveira, L.A.M. Potássio. Sumário Mineral. DNPM/MME, 2008. www.dnrm.gov.br.
- Silva, A.S.S. Caracterização de flogopitito da Bahia para uso como fertilizante alternativo de potássio. Dissertação de mestrado, IQ/UFRJ, 72p., 2009.
- Ugarte, J.F.O., Sampaio, J.A. e França, S.C.A. Vermiculita. Rochas e Minerais Industriais, 2ª edição, Luz, A.B e Lins, F.A.F. (Eds.), Rio de Janeiro-Brasil, CETEM/MCT, 677-698, 2005.
- van Straaten, P. Potassium. Agrogeology: The use of rocks for crops, Canada, Guelph, 165-200, 2007.

ESTUDO DO USO DE SERPENTINITO COMO CORRETIVO DE SOLOS AGRÍCOLAS

Aline M. S. Teixeira^{1,2}, João A. Sampaio¹, Francisco M. S. Garrido², Marta E. Medeiros²,
Luiz C. Bertolino¹ & Daniel V. Pérez³

RESUMO

Na calagem de solos, o uso de rochas básicas e ultrabásicas consiste numa alternativa à correção convencional da acidez do solo, além de promover a sua fertilização. Os serpentinitos são rochas metamórficas ultrabásicas formadas essencialmente de óxidos de cálcio, magnésio e silício. Neste trabalho foi estudada a aplicação da rocha serpentinito como corretivo de acidez do solo. A caracterização química, física e mineralógica da rocha revelou que a mesma é constituída de dolomita, calcita e diopsídio. A avaliação da rocha como corretivo de solos ácidos, segundo a Instrução Normativa do MAPA, atende aos limites de tolerância estabelecidos pela normativa para calcários agrícolas. Os experimentos para verificação da eficiência de neutralização da acidez do solo com a rocha confirmaram o seu potencial para aplicação na agricultura, como corretivo de solos ácidos. Assim, o aproveitamento dessa rocha como corretivo de solos ácidos viabilizou a utilização do estéril da mina de cromita, o que minimiza o impacto ambiental causado pelo acúmulo desse estéril.

Palavras-chave: serpentinito

ABSTRACT

The application of basic and ultrabasic rocks in soil liming is a conventional alternative to the correction and fertilization of acid soils. Serpentinities are ultrabasic and metamorphic rocks that consist mainly of magnesium, calcium and silicon oxides. This study checked the application of serpentinite rock in agriculture as a corrective of soil acidity. The chemical, physical and mineralogical characterization of the rock showed that it is composed of dolomite, calcite and diopside. Rock assessment as a corrective of soil acidity meets the tolerance limit established by the normative instruction of MAPA for agricultural lime. The tests to confirm the neutralization efficiency of soil acidity showed its potential use in agriculture. Therefore, using this rock as a corrective of soil acidity enables the utilization of a host rock of chromite mine, which reduces the environmental impact caused by rock accumulation.

Key-words: serpentinite, soil liming, corrective of acid soils.

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
E-mail: amteixeira@cetem.gov.br

² UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.- Departamento de Química Inorgânica
Av. Athos da Silveira Ramos, 149. Ilha do Fundão, CEP 21.941-909, Rio de Janeiro/RJ– Brasil.

³ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa de Solos.
Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico, CEP 22.460-000, Rio de Janeiro/RJ– Brasil.

1. INTRODUÇÃO

A acidez do solo inclui uma combinação de fatores, que ocorre devido a sua própria natureza e/ou ao seu uso contínuo. Ademais, os solos podem ter a sua acidez elevada pelas práticas agrícolas inadequadas, isto é, sem a devida reposição de nutrientes e/ou pela utilização de fertilizantes de caráter ácidos. De modo que a acidez elevada dos solos influencia na disponibilidade dos nutrientes contidos ou adicionados a ele, na atividade dos microorganismos, na solubilidade de elementos ou compostos tóxicos, como o alumínio e nas propriedades físicas do solo.

Vários produtos são utilizados na agricultura para a correção da acidez dos solos, como lodo proveniente de estações de tratamento de água, escórias de siderurgias e rejeitos da lixiviação química do caulim, o que contribui para converter o destino destes rejeitos, de modo a diminuir o impacto ambiental em torno destas indústrias (Prado e Fernandes, 2000; Prado *et al.*, 2004; Silverol e Filho, 2007; Ribeiro *et al.*, 2007). O uso de rochas na agricultura, principalmente as rochas básicas e ultrabásicas, também consiste em uma técnica de fertilização natural que, além de corrigir a acidez do solo, contribui com a reposição dos nutrientes. Esta técnica denominada de rochagem (*rocks for crops*) ou remineralização do solo resume-se na adição do pó de rocha ao solo que, pelo intemperismo químico, no qual a água possui ação solvente, decompõe o pó de rocha lentamente, desse modo, os nutrientes são liberados gradualmente.

A utilização de novos insumos minerais na agricultura, além de corrigir a acidez do solo, contribui com a reposição de nutrientes, o que reduz o consumo de fertilizantes industriais. Ademais, os efeitos benéficos para a fertilidade do solo e a nutrição das plantas podem ampliar o potencial de uso de rochas como corretivos de solos e, desta forma, agregar valor a estas novas fontes de insumos alternativos, em virtude do seu efeito multinutriente e condicionador de solos (Silverol e Filho, 2007). No entanto, um resíduo só deve ser incorporado ao solo quando não prejudicar suas características originais, mas beneficiar, de algum modo, a adaptação das culturas (Andrade e Abreu, 2006). Um aspecto fundamental na busca dessas novas fontes de insumos alternativos é que estes se encontrem próximos às regiões de cultivo, a fim de reduzir o custo do transporte, de modo a contribuir com a sustentabilidade da produção agrícola.

Contudo, a utilização destes insumos minerais na agricultura exige um planejamento exaustivo, principalmente, por serem constituídos por vários elementos. De modo que, aplicações de altas quantidades podem ocasionar um desequilíbrio nutricional e o acúmulo de metais pesados no solo. Portanto, é imprescindível avaliar a viabilidade de aplicação de cada tipo de rocha ou resíduo. Para tal, se faz necessário considerar as características químicas e físicas do material, verificar o tipo dos compostos neutralizantes, além da sua granulometria e constituintes tóxicos (Andrade e Abreu, 2006; Manhães e Holanda, 2008; Martins *et al.*, 2005; Moreira *et al.*, 2006; Oliveira e Martins, 2003).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio da Instrução Normativa de 4 de Julho de 2006, estabelece normas a serem cumpridas sobre a definição, especificação, métodos analíticos, comercialização de corretivos de acidez, de alcalinidade e sodicidade, e dos condicionadores de solo destinados à agricultura. Esta Instrução Normativa define, como corretivo

de acidez, o produto que promove a correção da acidez do solo, além de fornecer cálcio, magnésio ou ambos. A normativa estabelece, de acordo com as características físicas e químicas de cada material, as especificações para corretivos de acidez quanto: ao Poder de Neutralização (PN); à soma das percentagens dos óxidos de cálcio e magnésio; e ao Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT) (Brasil, 2006).

Nesta visão, este trabalho tem como objetivo avaliar as características químicas e físicas da rocha serpentinito como corretivo de solos ácidos para a aplicação na agricultura, assim como verificar o seu efeito neutralizante. A rocha serpentinito, em estudo, é o estéril da mina de cromita, pertencente ao grupo FERBASA, localizada no município de Andorinha/BA. Atualmente, esta rocha se encontra lavrada e acumulada em pátios sem definição de aplicação, o que gera um impacto ambiental na mina causado pelo acúmulo desse estéril.

Os serpentinitos são rochas metamórficas ultrabásicas, formadas principalmente pelos óxidos de cálcio, magnésio e silício e pertencem ao grupo mineralógico da serpentina, que normalmente é formado pela antigorita $[(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_2]$ e a crisotila $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$. Ademais, na rocha pode haver variações na sua composição mineralógica devido ao seu metamorfismo com pressão parcial de CO_2 crescente, que provoca o deslocamento do magnésio das fases silicáticas para fases carbonáticas. Assim, a rocha pode possuir sua mineralogia original quase completamente convertida em carbonato ou, em contrapartida, preservar alguns dos compostos da mineralogia original da rocha (Pereira *et al.*, 2007; Boschetti e Toscani, 2008; Winge, 2010). As reservas destas rochas estão bem distribuídas no Brasil e podem ser encontradas nos estados da Bahia, Ceará, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Pará, Paraíba, Paraná, Rio Grande do Sul, Sergipe e São Paulo (DNPM, 2006; Pereira *et al.*, 2007).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da rocha teve início com o recebimento de uma amostra da rocha serpentinito pelo CETEM/MCT. A fim de obter amostras com massa e granulometria adequadas à realização dos ensaios, a preparação da amostra da rocha foi realizada por intermédio das etapas de britagem, moagem e homogeneização, segundo procedimento padrão desenvolvido no CETEM (Oliveira e Aquino, 2007). Em seguida, as amostras foram submetidas aos ensaios de caracterização química e mineralógica

A composição química da rocha foi obtida pelas técnicas de gravimetria (SiO_2), potenciometria (Cl), absorção atômica com chama C_2H_2/ar (K, Na) e espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivo (Al, Fe, Ca, Mg, Mn, P_2O_5).

As fases constituintes da rocha foram identificadas pela técnica de difração de raios X (DRX), no equipamento *Brucker D4 Endeavor*, com passo do goniômetro de $0,02^\circ$ em 2θ , com 1 segundo de tempo de contagem, na faixa angular (2θ) variando de 5° a 80° e radiação Co-K α ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$, 35 kV/40 mA). A interpretação qualitativa do difratograma foi efetuada por comparação com os padrões contidos no banco de dados PDF02, ICDD 2006, em software *Brucker EVA*.

A análise termogravimétrica (ATG) foi realizada no equipamento TA Instruments, modelo 2690 STD V 3,0 F, sob atmosfera oxidante, com fluxo de 110 mL/min de ar sintético seco filtrado, até a temperatura de 1200°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min. A massa da amostra analisada foi de aproximadamente 40 mg, em cadinho de alumina. Ademais, foi verificado o comportamento termogravimétrico da rocha em atmosfera de CO₂ (ATG - CO₂) (Ribeiro *et al.*, 2008), com os mesmos parâmetros de análise, a fim de estimar os percentuais de CaCO₃ e MgCO₃ que constituem a rocha.

As características químicas e físicas da rocha foram avaliadas segundo a instrução normativa do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para corretivo de acidez (Brasil, 2006). Para tal, foi necessário a cominuição da rocha até granulometria inferior a 2,00 mm, para adequá-la aos limites granulométricos estabelecidos pela instrução normativa. Para o cálculo do percentual do corretivo que reage no solo num período de 3 meses, ou seja, a reatividade, foi necessário determinar a distribuição granulométrica da rocha por meio das peneiras ABNT 10, 20 e 48 malhas. O poder de neutralização total foi definido por alcalimetria. A soma das percentagens dos óxidos de cálcio e magnésio foi determinada pelo método de espectrofotometria de emissão óptica (Ca, Mg). O poder relativo de neutralização total foi calculado conforme o método analítico oficial (Brasil, 2007).

Para a determinação dos teores de metais pesados contidos na rocha foi realizada a digestão ácida da amostra com HCl + HNO₃ + H₂SO₄, e retomada da amostra com HNO₃, seguida da análises do extrato pela técnica de absorção atômica com chama C₂H₂/ar e C₂H₂/N₂O/ar e digestão ácida. De modo que os resultados obtidos foram comparados aos níveis de metais pesados contidos em diferentes tipos de calcários comercializados e com os valores de referência para solos e águas subterrâneas, de acordo com a Resolução n^o 420 da CONAMA (Brasil, 2009; Korndörfer *et al.*, 2003).

A eficiência da rocha na correção da acidez do solo foi verificada por meio de testes em laboratório, que avaliaram alterações nos valores de pH e os teores de Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ trocáveis no solo, após 35 dias da incorporação da rocha ao solo. Para tal foi utilizada uma amostra, concedida pela EMBRAPA-Solos, de um Latossolo Amarelo, proveniente do município de Pinheiral/RJ, com valor de pH 5,0 e teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis igual a 0,2 cmol./kg cada e 1,4 cmol./kg de Al³⁺ trocável. No ensaio, para que o Latossolo atingisse pH 6,5, a rocha serpentinito foi incorporada ao Latossolo, em quantidade equivalente a 13,8 t/ha, sendo a mistura acondicionada em frascos, sendo que, em cada frasco foi adicionado o equivalente a 365 mL de água/kg de solo, a fim de proporcionar a umidade ao sistema. As misturas solo mais rocha, assim como as testemunhas, foram analisadas diariamente por um período de 7 dias e, em seguida, semanalmente, até completar o período de 35 dias de incubação. O valor de pH na mistura solo mais rocha foi obtido por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão solo:líquido, em meio aquoso, na proporção 1:2,5 (EMBRAPA, 1997). Os teores de Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ trocáveis, na mistura solo mais rocha, foram determinados por absorção atômica com chama com C₂H₂/N₂O/ar, em extrato obtido da mistura com solução de KCl 1M, na proporção de 1:5 (solo:KCl), seguido da agitação em *Shaker* por 3 horas e filtragem. Os ensaios foram realizados em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos resultados obtidos na composição química da rocha serpentinito (m/m), em estudo, indica que a mesma é rica em cálcio e magnésio, com 33,70% CaO e 20,94% MgO, o que sugere o uso da rocha como corretivo de solos e como fonte destes nutrientes. Ademais, o teor de sílica (SiO₂) obtido na composição química da rocha foi de 13,20%, o que torna possível afirmar, com base na classificação de rochas ígneas, que esta rocha é ultrabásica, já que esta possui teor de sílica inferior a 45% (Teixeira *et al.*, 2010).

Na análise do difratograma de raios X do serpentinito foi verificado que a composição mineralógica básica da rocha é constituída de dolomita [CaMg(CO₃)₂], calcita (CaCO₃), diopsídio (CaMgSi₂O₆) e muscovita [KAl₃Si₃AlO₁₀(OH,F)₂]. O resultado desta análise sugere que a composição mineralógica original da rocha tenha sofrido alterações, uma vez que, a rocha foi quase completamente convertida em carbonato, os picos de maior intensidade no difratograma de raios X da rocha são referentes à dolomita e à calcita. No entanto, na rocha também ocorre o mineral antigorita e revela que a mesma preserva alguns dos seus compostos mineralógicos originais (Teixeira *et al.*, 2010).

Na Figura 1 estão ilustradas as curvas referentes ao comportamento termogravimétrico da amostra da rocha em atmosfera oxidante (ATG) e sob elevada pressão parcial de CO₂. Como observado, a temperatura de decomposição da rocha em atmosfera oxidante é em aproximadamente 800°C e a perda de massa nessa temperatura é de 30,7%, dos quais, 2% são atribuídos a desidroxilação de argilosminerais e 28,7% atribuídos a liberação de dióxido de carbono, de modo que se pode inferir que a composição química da rocha possui aproximadamente 40% de carbonatos.

Na curva que ilustra o comportamento termogravimétrico da rocha sob elevada pressão parcial de CO₂, a perda de massa total é de 30,8% e, pode ser observada a ocorrência de dois eventos principais. De modo que o primeiro relaciona-se à liberação de CO₂ durante a formação de MgO, que ocorre em torno de 770°C, sendo que a perda de massa nessa temperatura é de 3,4%. O segundo evento de perda de massa se refere ao CO₂ liberado na formação de CaO e corresponde a 24,6% de perda de massa, em cerca de 920°C. Os 2,8% restantes são atribuídos a perda de massa dos argilosminerais. Estes resultados confirmam que a rocha serpentinito possui os minerais calcita e dolomita na sua composição mineralógica.

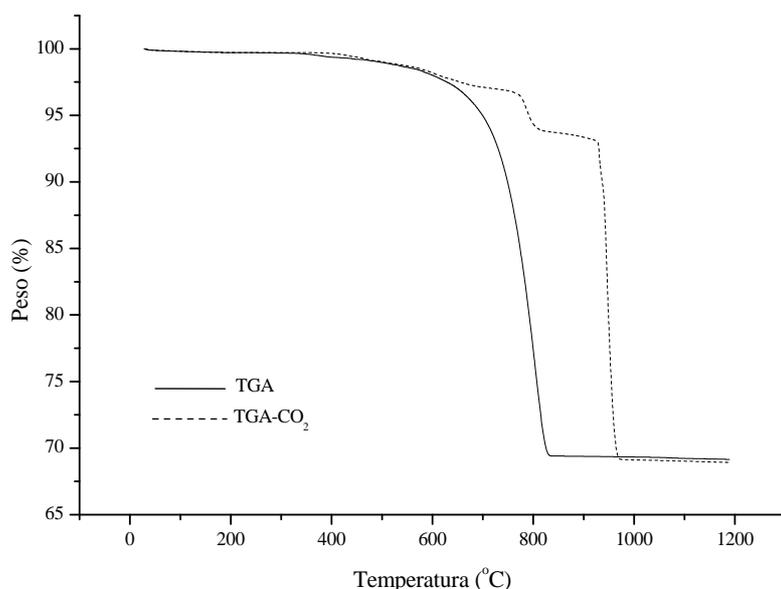


Figura 1 – Curva termogravimétrica em atmosfera oxidante (ATG) e sob pressão parcial de CO₂ (TGA-CO₂) da rocha serpentinito.

Na avaliação da rocha como corretivo de acidez foi realizada a classificação granulométrica para o cálculo da reatividade, de acordo com a instrução normativa do MAPA (Brasil, 2006), Tabela 1. Os dados obtidos para o poder de neutralização em equivalente de carbonato de cálcio, a soma das percentagens dos óxidos de cálcio e magnésio e o poder relativo de neutralização total, Tabela 2, atendem os limites de tolerância das garantias para corretivos de solos, de acordo com a instrução normativa vigente.

Tabela 1 – Classificação granulométrica da rocha serpentinito, de acordo com o MAPA.

Malha (ABNT)	Abertura (mm)	Material Passante (%)	Especificação mínima para material passante (%)
10	2,00	100,0	95,0
20	0,84	77,0	66,5
48	0,30	52,7	47,5

Tabela 2 – Características dos corretivos de acidez para a rocha serpentinito, conforme o MAPA.

	Rocha serpentinito (%)	Especificação mínima (%)
Poder de Neutralização (% E_{CaCO_3})	79	67
CaO + MgO	38	38
Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT)	57	45

Os resultados obtidos para os teores de CaO e MgO foram 28,1% e 9,7%, respectivamente, para a amostra na avaliação como corretivo de solo. Estes resultados foram obtidos de acordo com o procedimento descrito no método analítico oficial (Brasil, 2007), que é diferente do método analítico utilizado para determinar os teores totais de CaO e MgO contidos na rocha. Os métodos analíticos se diferenciam pelos reagentes utilizados e o tempo de digestão da amostra. Visto que, o método oficial analítico (Brasil, 2007) descreve um procedimento específico para carbonatos de cálcio e/ou magnésio. Portanto, a diferença entre os resultados obtidos pelo método analítico oficial e o método para a determinação total dos teores de CaO e MgO, pode ser explicada pela existência destes cátions (Ca^{2+} e Mg^{2+}) nos minerais diopsídio, antigorita e muscovita (Alcarde e Rodella, 1996).

Os teores de metais pesados avaliados na rocha estão relacionados na Tabela 3. Estes teores, quando comparados com os metais pesados contidos em alguns calcários comercializados (Korndörfer *et al.*, 2003), mostram que a rocha em estudo possui valores inferiores para o níquel, cádmio e chumbo. Entretanto, os teores de cromo e níquel determinados na rocha são superiores àqueles verificados para estes calcários.

Tabela 3 – Teores de metais pesados contidos na rocha serpentinito, com digestão ácida.

Elementos	mg/kg	Técnica analítica
Níquel	15,4	AA C_2H_2 /ar
Cádmio	0,72	AA C_2H_2 /ar
Chumbo	17,5	AA C_2H_2 /ar
Cromo	21,3	AA C_2H_2/N_2O /ar

Contudo, a Instrução Normativa de nº 27, de 5 de Junho de 2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), define, somente, os limites para os metais pesados cádmio e chumbo admitidos em corretivos de acidez, que são 20 e 1.000 mg/kg respectivamente (Brasil, 2006).

Os teores de metais pesados contidos no serpentinito, também foram comparados com os valores de referência para solos e águas subterrâneas, de acordo com a Resolução nº 420 da CONAMA (Brasil, 2009). Esta comparação revela que os teores de metais pesados obtidos no

serpentinó são inferiores a média calculada para diferentes tipos de solos. Ademais, a rocha será aplicada ao solo em pequenas proporções, o que não gera risco de contaminação do mesmo.

Sabe-se que o procedimento para a correção da acidez do solo está vinculado a duas perguntas: qual a cultura a ser aplicada e qual o tipo de solo em questão. No entanto, este estudo teve o objetivo de verificar o efeito do serpentinó como corretivo de acidez para um solo ácido (pH 5,0), sem particularizar as especificidades de cada cultura. Assim, este estudo auxilia como uma diretriz para a avaliação do efeito neutralizante da rocha para a agricultura em geral. De maneira que, abrange, também, os solos das regiões circunvizinhas à mina de cromita no município de Andorinha, BA, que são considerados ácidos.

A média dos resultados obtidos nas determinações de pH em meio aquoso (1:2,5) e análise dos cátions Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} e trocáveis das misturas solo mais rocha, assim como os resultados obtidos para as testemunhas, estão ilustrados na Figura 2.

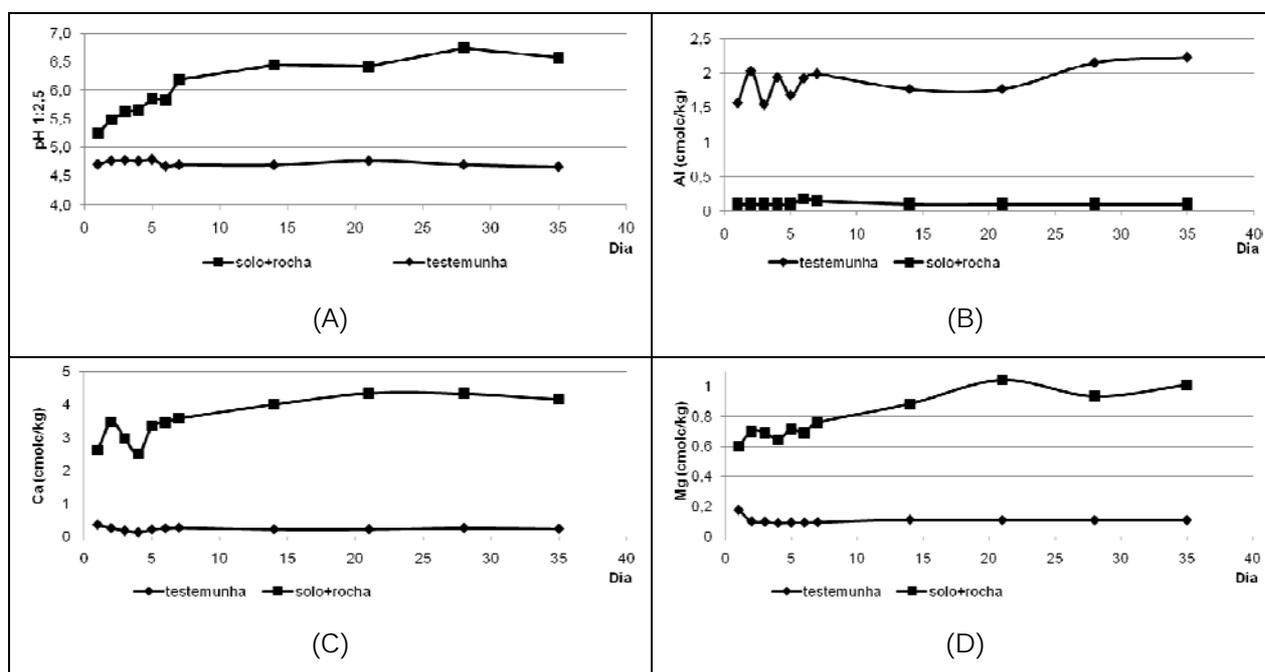


Figura 2 – Resultados obtidos nas determinações de pH e nas análises de Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis para as misturas solo mais rocha e as testemunhas.

Os resultados obtidos na determinação do pH e pode-se verificar uma tendência linear crescente para os valores de pH das misturas solo mais rocha, que se estabiliza em torno do pH 6,5, enquanto que nas testemunhas o pH se manteve entre 4,5 e 5,0 (Figura 2A). A análise dos resultados obtidos nas determinações de Al^{3+} trocável (Figura 2B) revela a redução da concentração do Al^{3+} trocável nas misturas solo mais rocha, o que sugere a participação da rocha serpentinó na amenização da toxicidade do solo, em termos de Al^{3+} trocável. Além desse efeito, podem ser observados (Figura 2 C e D) o aumento das concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis das misturas solo mais rocha, uma vez que o aumento do pH nas misturas pela a adição de rocha ao solo, torna esses íons mais disponível para a troca. As concentrações de Ca^{2+} determinadas nas

misturas solo mais rocha variaram de aproximadamente 2,5 a 4,3 cmol/kg, enquanto que as concentrações de Mg^{2+} trocável na mistura solo mais rocha variaram de 0,6 à 1,0 cmol/kg. Portanto, é possível afirmar que o Latossolo Amarelo de Pinheiral/RJ, após ser incorporado à rocha serpentinito e incubado por um período de 35 dias, adquiriu melhorias nas suas características. De modo que, de acordo com a classificação dos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis no solo foi de médio a alto e, para o Al^{3+} trocável, foram considerados teores baixos.

4. CONCLUSÕES

A rocha serpentinito é constituída principalmente de dolomita, calcita e diopsídio. Ademais, sugere-se que a rocha tenha sofrido algumas alterações na sua composição mineralógica original, visto que possui fases quase completamente convertidas em carbonato e, preserva a antigorita como composto mineralógico original.

As características da rocha, quando avaliadas como corretivos de acidez, atendem os limites especificados pela Instrução normativa vigente do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), com 57% de Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT).

Além disso, a influência da rocha na correção da acidez do solo foi verificada pelo aumento do pH na solução do solo, com a conseqüente redução do teor de Al^{3+} trocável e o aumento dos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, o que confirmou a ação neutralizante da rocha. Por sua vez, a existência de dolomita na composição da rocha sugere que a mesma seja considerada um insumo agrícola de ação lenta, assim como os calcários dolomíticos.

Diante dos resultados obtidos é possível afirmar que a rocha serpentinito possui potencial para aplicação na agricultura como corretivo de solos ácidos, o que torna o estudo desta rocha uma contribuição para o crescimento da agricultura sustentável no país, inclusive para o aproveitamento integral da mina de cromita do município de Andorinha, BA. Todavia, é necessária a realização de testes complementares para avaliar a sua solubilidade, assim como o seu efeito residual nas culturas.

5. AGRADECIMENTO

Ao CNPq, CAPES e CETEM/MCT pelo apoio financeiro e infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho. A FERBASA pelo fornecimento das amostras. A EMBRAPA-Solos pelo fornecimento das amostras de Latossolo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcarde, J.C.; Rodella, A.A. O Equivalente em Carbonato de Cálcio dos Corretivos da Acidez dos Solos. *Sci. Agric.*, v.53, n.2-3, p. 204-210, mai./dez. 1996.
- Anadrade, J.C.; Abreu, M.F. (EE.) *Análise Química de Resíduos Sólidos para Monitoramento e Estudos Agroambientais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2006. 178 p. ISBN 978-85-8556-10-0.
- Boschetti, T.; Toscani, L. Springs and Streams of the Taro-Ceno Valleys (Northern Apennine, Italy): Reaction Path Modeling of Waters Interacting with Serpentinized Ultramafic Rocks. *Chem. Geo.*, v.257, n.1-2, p. 76-91, nov. 2008.
- Brasil. Instrução Normativa nº 35, de 04 de Julho de 2006 Aprova as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade, de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura, na forma do anexo a esta Instrução Normativa. *Diário Oficial da União, República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 12 jul. 2006. Seção 1, p. 32.*
- Brasil. Instrução Normativa nº 28, de 27 de Julho de 2007 Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos, disponíveis na Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial – CGAL/DAS/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. *Diário Oficial da União, República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 31 jul.2007. Seção 1, p. 11.*
- Brasil. Resolução nº 420, de 28 de Dezembro de 2009 Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. *Diário Oficial da União, República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Seção 1, p.81-84.*
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral Brasileiro. *Anuário Mineral Brasileiro: Talco e Outras Cargas Minerais*. 35. ed. Brasília: DNPM, 2006.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997. 212 p. ISBN 85.85864-03-6.
- Korndörfer, G.H. Pereira, H.S.; Caamargo, M.S. *Silicatos de Cálcio e Magnésio na Agricultura*. 2. ed. Uberlândia/MG: Grupo de Pesquisa “Silício na Agricultura”, fev. 2003. 15p. (Boletim Técnico, 1).
- Manhães, J.P.V.T.; Holanda, J.N.F. Caracterização e Classificação de Resíduo Sólido “Pó de Rocha Granítica” Gerado na Indústria de Rochas Ornamentais. *Quim. Nova*, v.31, n.6, p.1301-1304, 2008.
- Martins, E.S.; Oliveira, C.G.; Resende, A.V.; Matos, M.S.F. Rochas Silicáticas como Fontes Minerais Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: Luz, A.B.; Lins, F.F. (EE.) *Rochas e Minerais Industriais: Usos e especificações*. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 304-321. 726 p. il. ISBN 978-85-61121-37-2.

- Moreira, A.; Castro, C.; Oliveira, F.A.; Salinet, L.H. & Sfredo, G.J. Efeito residual de rochas brasileiras como fertilizantes e corretivos de acidez do solo. *Espaço & Geografia*, v.9, n.2, p.163-177, 2006.
- Oliveira, M.L.M.; Aquino, J.A. Amostragem. In: Sampaio, J.A.; França, S.C.A.; Braga, P.F.A. (EE.) *Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. p. 53-72. 570 p. il. ISBN 978-85-61121-02-0.
- Oliveira, M.R.C.; Martins, O. Caracterização e Classificação do resíduo sólido “pó do balão” gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal: Estudo de um caso na região de Sete Lagoas / MG. *Quim. Nova*, v.26, n.1, p.5-9, 2003.
- Pereira, D.; Yenes, M.; Blanco, J.A.; Peinado, M. Characterization of Serpentinities to Define their Appropriate use as Dimension Stone. *Geo. Soc. – Special Publications*, 271, p. 55-62, 2007.
- Prado, R.M.; Fernandes, F.M. Escória de Siderurgia e Calcário na Correção da Acidez do Solo Cultivado com Cana-de-Açúcar em Vaso. *Sci. Agric.*, v.57, n.4, p.739-744, out./dez. 2000.
- Prado, R.M.; Natale, W.; Fernandes, F.M.; Corrêa, M.C.M. Reatividade de uma Escória de Siderurgia em Latossolo Vermelho Distrófico. *R. Bras. Ci. Solo*, 28, p. 197-205, 2004.
- Ribeiro, F.R.; Filho, F.B.E.; Fabris, J.D.; Mussel, W.N.; Novais, R.F. Potential use of a chemical leaching reject from a kaolin industry as agricultural fertilizer. *R. Bras. Ci. Solo*, v.31, p. 939-946, 2007.
- Ribeiro, M.S.; Gardolinski, J.E.F.C.; Neto, J.M.R. Quantificação de Calcita e Dolomita em Rochas Carbonáticas pela Correlação entre as Técnicas de Análise Termogravimétrica e Difratomia de Raios X. *Resumo do 16º Encontro de Química da Região Sul*, FURB, Brasil, 2008.
- Silverol, A.C.; Filho, L.M. Utilização de Pó de Granito e Manto de Alteração de Piroxenito para Fertilização de Solos. In: *II Congresso Brasileiro de Agroecologia*, 2, 2004, Porto Alegre. *Rev. Bras. Agroecologia*, v.2, n.1, Rio Grande do Sul: UFRGS: ABA – Agroecologia. p.703-707, fev.2007.
- Teixeira, A. M. S.; Sampaio, J. A.; Garrido, F. M. S.; Medeiros, M. E.; Technological Characterization of Serpentine rock from Andorinha (Bahia/Brazil). *The Minerals, Metals & Materials Society – Extraction & Processing*, 2010, 1, 293.
- Winge, M.; Crosta, A.P.; Neves, B.B.B.; Alvarenga, C.J.S.; Schobbenhaus, C.; Carneiro, C.D.R.; Brito, D.D.; Danni, J.C.M.; Silva, J.G.R.; Filho, J.O.A.; Blum, M.L.B.; Santos, M.D.; Pimentel, M.M.; Botelho, N.F.; Boggiani, P.C.; D’Ávila, R.S.F. *Glossário Geológico Ilustrado*. Instituto de Geociências: Universidade de Brasília, 2001-2009. Disponível em: <www.unb.br/ig/glossario/> Acessado em: 25/01/2010.

ESTUDO DO USO DE ROCHA POTÁSSICA COMO FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA

Mônica Silva Araújo^{1,2} & João A. Sampaio¹

RESUMO

O potássio é um dos principais nutrientes para o processo de crescimento das plantas, utilizado em culturas como: cana-de-açúcar, batatas, frutas, e cereais, entre outros. Os minerais de potássio mais importantes, são a silvita (KCl) e a carnalita (KMgCl₃.6H₂O) (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004). No Brasil, existe apenas uma mina que produz KCl, com base em silvinita (uma rocha que contém halita (NaCl) e silvita (KCl)). A produção nacional de potássio não é suficiente para suprir a demanda interna, em 2008 essa produção correspondeu apenas 10% do consumo total brasileiro.

As rochas ou minerais industriais que possuem elevados teores de potássio podem ser utilizados como fontes alternativas para a produção de termopotássio ou para aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta. Neste trabalho, estudou-se a liberação de potássio em função da granulometria de uma rocha potássica do município de Poços de Caldas, MG, cujo teor de K₂O foi igual 8,9%. O objetivo deste trabalho foi verificar a taxa de potássio liberado pela rocha potássica, com a finalidade de utilizá-lo como fertilizante alternativo de liberação lenta para uso na agricultura. Foram realizadas análises químicas, mineralógicas, granulométrica e ensaios de extração para otimizar a distribuição granulométrica do produto.

Palavras-chave: Rocha potássica, fontes alternativas de potássio, fertilizantes de liberação lenta.

ABSTRACT

Potassium is one of the main nutrients necessary for the growth of the plants, utilized in cultures such as: sugar cane, potatoes, fruits, cereals, among others. The most important potassium minerals, formers of the most exploited ores, are the Sylvite (KCl) and the Carnallite (KMgCl₃.6H₂O) (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004). In Brazil, there is only one mine that produces KCl based on Sylvinitite (a rock that contains Halite (NaCl) and Sylvite (KCl)). The national production of potassium it's not sufficient to supply the demand, in 2008 this production corresponded to only 10% of brazilian total consumption.

Rocks or industrial minerals that own high levels of potassium can be used as alternatives sources for the production of thermopotassium or for direct application in the soil as slow release fertilizers. In this paper we studied the liberation of potassium according to the granulometry of a Minas Gerais rock, focusing on direct application of this fertilizer. The potassium rock, in study, has 8,9% of potassium. The main goal of this paper is verify the content of the potassium released by the

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
E-mail: maraujo@cetem.gov.br

² UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Escola Politécnica
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bl. A, CEP: 21941-909,
Rio de Janeiro/RJ – Brasil.

potassium rock, for their application as a slow release fertilizer in agriculture. Chemical, mineralogical, and granulometry analysis were performed along with extraction tests to optimize the size distribution of the product.

Key-words: Potassium rock, alternative sources of potassium, slow release fertilizers.

1. INTRODUÇÃO

O potássio é um dos elementos essenciais na nutrição da planta e um dos três que se encontra, na forma disponível, em pequenos teores nos solos tropicais muito intemperizados, limitando o rendimento dos cultivos. É o cátion mais abundante nas células, necessário para ativação de muitas enzimas que participam do metabolismo da planta. O potássio é absorvido do solo pelas plantas na forma de K^+ e não forma compostos orgânicos em plantas. Sua função principal está relacionada fundamentalmente à muitos e variados processos metabólicos.

Os minerais que contêm o potássio em maior abundância são os feldspatos potássicos (ortoclásio e microclinas) e as micas (biotita e muscovita) (DIEST, 1979 em Dechen e Nachtigall, 2007). A microclina é mais comumente encontrada em pegmatitos, veios hidrotermais e em rochas metamórficas (HUANG, 1989 em Ernani *et al.*, 2007). Todo o potássio nos feldspatos e nos feldspatóides é do tipo estrutural, ou seja, encontra-se no interior da rede tridimensional de tetraedros de silício. Desse modo, para que o potássio possa ser utilizado pelas plantas, esses minerais necessitam ser dissolvidos por meio das reações naturais de intemperismo químico que ocorrem durante a formação e o desenvolvimento do solo. Isso demanda um tempo muito longo.

A substituição dos íons no interior de uma estrutura laminar, característica das micas, por íons de menor valência (substituição isomórfica), faz com que a densidade de cargas negativas geradas nas lâminas seja grande, o que leva à entrada de potássio nas entrecamadas, neutralizando-as. A ligação entre o potássio e as lâminas é forte, isso permite afirmar que o potássio das micas também seja considerado estrutural.

No Planalto de Poços de Caldas, MG a alteração hidrotermal (que corresponde aos últimos estágios de atividade ígnea) provocou alterações nas rochas alcalinas, Esse evento deu origem à chamada "rocha potássica" e aumentou o teor médio de óxido de potássio de 7,7 para 12,8%. A reserva geológica chega a 3,2 bilhões de toneladas de rocha potássica (VALARELLI e GUARDANI, 1981).

No hemisfério sul existe apenas uma mina em operação, a de Taquari Vassouras, em Sergipe. A unidade é a única produtora de KCl (a partir de silvinita) em atividade no Brasil e em 2008, produziu aproximadamente 608 mil toneladas de KCl, o que corresponde a apenas 10% das necessidades do país. Portanto, há uma carência significativa deste fertilizante no Brasil.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização da Amostra

A amostra de rocha potássica utilizada neste estudo é proveniente do município de Poços de Caldas, MG e foi submetida à caracterização química e mineralógica pelos métodos de gravimetria, absorção molecular-uv visível, absorção atômica e difração de raios X.

2.2. Curva de moagem

A determinação do tempo de moagem adequado para se chegar a certa granulometria foi feita obtendo-se a curva de moagem do material. Realizaram-se ensaios em um moinho de barras de laboratório (300X165 mm), utilizando-se 10 barras de 20 mm de diâmetro, 1 kg de rocha potássica e 1 L de água, variando-se o tempo de moagem. Com os resultados obteve-se o gráfico: percentagem passante *versus* tempo de moagem.

2.3. Experimentos de Extração de Potássio

Os experimentos de extração de potássio têm o objetivo de quantificar o teor disponível deste nutriente para o processo de troca iônica, uma vez que nem todo o potássio contido na amostra encontra-se disponível. Desta forma, foram utilizadas algumas soluções extratoras com o intuito de obter este valor.

A princípio, os ensaios de extração foram realizados utilizando-se três soluções extratoras, a saber: ácido nítrico (HNO_3 0,01 mol/L), ácido cítrico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,01 mol/L), e solução de Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H_2SO_4 0,0125 mol/L) e o tempo de contato entre a solução extratora e o material foi de 3 h.

Para a realização dos estudos de extração de potássio, a amostra foi pesada (5,0 gramas) e transferida para um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora. Em seguida, o erlenmeyer foi levado à mesa agitadora (300 r.p.m.) na qual permaneceu por 3 h. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Ao final de cada experimento a solução extratora foi filtrada e enviada para análise química por absorção atômica.

A segunda etapa consistiu na realização de ensaios de extração com maior tempo de contato (variando entre 24 e 120 horas) utilizando-se uma única solução extratora, no caso, a solução de Mehlich-1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi a principal técnica utilizada na identificação mineralógica da amostra de rocha potássica. Na Figura 1 tem-se o difratograma de raios X obtido com a amostra total do material.

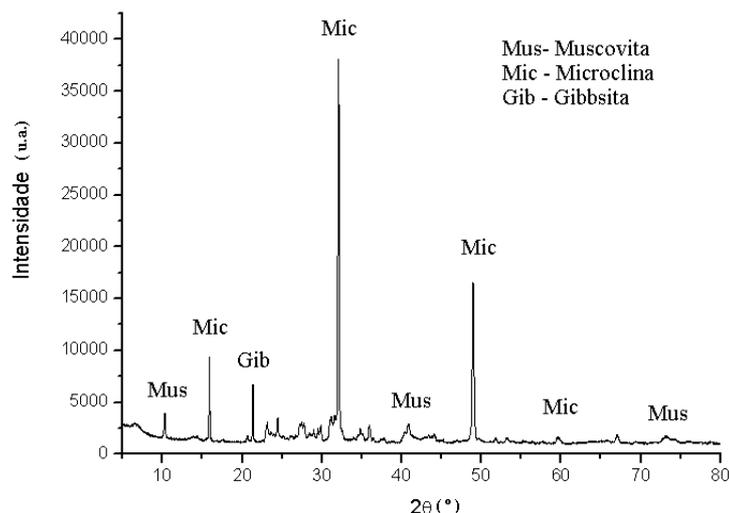


Figura 1 - Difratoograma de raios X para a amostra total de rocha potássica.

No gráfico da Figura 1, observa-se os picos característicos dos minerais microclina (15,91°), muscovita (10,31°) e gibbsita (21,32°), constituintes da amostra da rocha potássica. Além desses, podem ser notados picos menores, referentes aos minerais como phillipsita.

3.2. Análise Química

A análise química da amostra total de rocha potássica foi feita utilizando-se as técnicas de gravimetria (determinação de SiO_2 , perda ao fogo), absorção molecular-uv visível (determinação de P_2O_5) e absorção atômica (determinação de Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 e K_2O). Na Tabela 1 consta a composição química da amostra total de rocha potássica obtida.

Tabela 1 - Composição química (em óxidos) da amostra de rocha potássica (amostra total).

Óxidos	Teor (%)	Óxidos	Teor (%)
Al_2O_3	19,7	SiO_2	54,80
CaO	0,14	P_2O_5	0,01
Na_2O	0,67	MgO	0,29
Fe_2O_3	7,20	TiO_2	0,87
K_2O	8,90	Perda ao Fogo	5,80

Os resultados da análise química podem ser relacionados aos minerais caracterizados na avaliação por DRX. A rocha potássica possui cerca de 8,9% de K_2O , relacionado à presença de muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) e de microclina (KAlSi_3O_8).

A unidade estrutural básica das micas consiste numa lamela na qual duas camadas tetraédricas de sílica circundam uma camada octaédrica de alumina. Nas camadas de sílica ocorrem substituições de um quarto do silício por alumínio, gerando um excesso de carga elétrica negativa que é compensado por átomos de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro, dependendo do tipo de mica (ERNEST,

1971 em CAVALCANTE *et al.*, 2005). Especificamente no caso da mica muscovita, o cátion de compensação predominante é o potássio que se encontra entre as camadas tetraédricas do mineral. As ligações que mantêm estes íons na estrutura do mineral são extremamente fortes, dificultando a liberação destes íons mesmo sob condições extremas.

3.3 – Experimentos de Extração de Potássio

Para os ensaios de extração foram utilizadas diferentes granulometrias, visando verificar sua influência na liberação de potássio. As distribuições utilizadas foram denominadas A, B, C e D, as quais estão registradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultado das análises granulométricas das amostras de rocha potássica

Abertura (mm)	Acumulado Passante (%)			
	A	B	C	D
3,360	100,0	100,0	100,0	100,0
2,380	100,0	100,0	100,0	100,0
2,000	96,0	100,0	100,0	100,0
1,410	73,1	100,0	100,0	100,0
0,841	65,4	100,0	100,0	100,0
0,595	48,0	100,0	100,0	100,0
0,500	39,7	100,0	100,0	100,0
0,297	34,6	100,0	100,0	100,0
0,210	28,7	100,0	100,0	100,0
0,149	25,6	97,5	100,0	100,0
0,105	21,3	90,1	99,7	100,0
0,047	17,5	78,2	98,2	99,9
0,053	13,1	52,2	92,4	95,8
0,037	2,5	50,0	47,5	83,5

A avaliação da liberação de potássio foi levada a efeito por ensaios de extração em amostras com diferentes distribuições granulométricas. Utilizando-se diferentes soluções extratoras, foi obtido o teor de potássio liberado em função da granulometria da amostra, para o tempo de contato de 3 h, Figura 2.

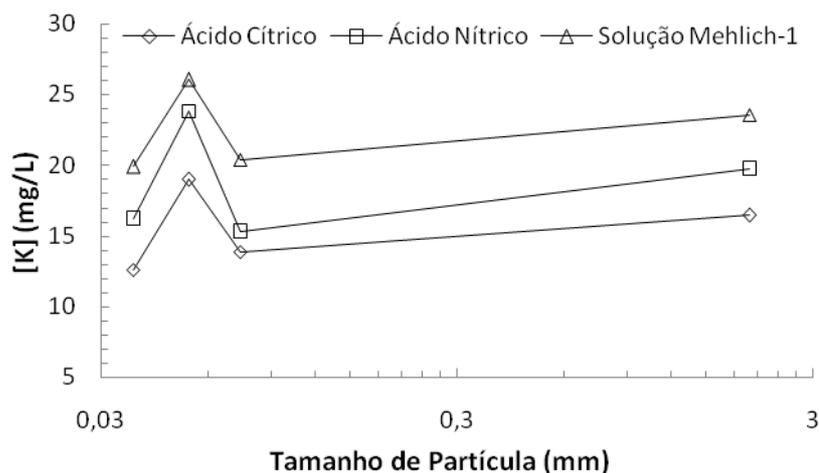


Figura 2 – Liberação de potássio em função da granulometria para diferentes soluções extratoras

As soluções extratoras ácidas utilizadas na primeira etapa deste trabalho (exceto a solução de Mehlich-1) com concentração de 0,01 mol/L foram definidas com base nos dados de literatura apresentados por CASTILHOS, *et al.*, (2001).

No gráfico da Figura 2 consta a variação do teor de potássio em função do tamanho de partícula. Entretanto, quando relacionada à concentração do potássio na amostra total, esta variação não é significativa, ou seja, o teor de potássio liberado foi aproximadamente constante, como pode ser observado na Tabela 3. Os resultados obtidos foram similares para as três soluções extratoras.

Tabela 3 - Teores de potássio liberados para o tempo de contato de 3 horas.

Distribuição Granulométrica	K Liberado (%)	Distribuição Granulométrica	K Liberado (%)
A	0,26	C	0,29
B	0,22	D	0,22

Na segunda etapa do trabalho, foram utilizadas as mesmas distribuições granulométricas, porém, para quantificação do teor de potássio disponível no material, foi utilizada como extratora apenas a solução de Mehlich-1.

Na Figura 3 constam os resultados obtidos na segunda etapa do trabalho, quando variou-se o tempo de contato de 24 a 120 horas para cada granulometria (A,B,C e D).

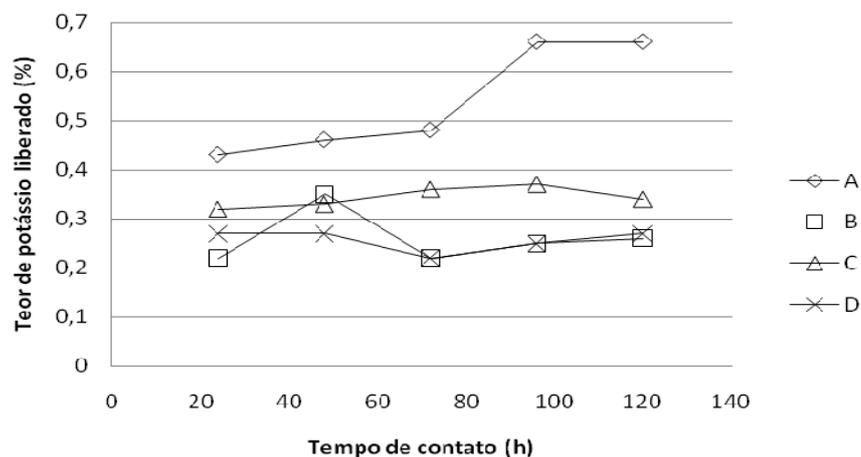


Figura 3 – Percentual de potássio liberado em função do tempo de contato, para diferentes granulometrias.

Nota-se, na Figura 3, que a liberação de potássio ocorre de maneira lenta, e mesmo para tempos de contato mais longos não ocorre um aumento significativo do teor liberado. Isto ocorre, provavelmente, devido à dificuldade de extração do K, que se encontra fortemente ligado à estrutura dos minerais.

Segundo Prezotti *et al.*, para fins de avaliação da fertilidade do solo, o potássio que consta nos resultados das análises é chamado genericamente de “extraível”, “disponível” ou “trocável”. Essa forma inclui todo o potássio no solo, o potássio adsorvido eletrostaticamente às cargas negativas (trocável) e, em algumas situações, uma pequena fração de potássio não-trocável. Essas determinações correspondem à forma de potássio no solo que mais se correlacionam com a quantidade absorvida pelas plantas (VILLA et al.,2004).

4. CONCLUSÕES

Foram realizados testes de extração de potássio para verificar o teor disponível para troca iônica. Obteve-se o teor máximo de 58,9 mg/L (distribuição granulométrica A) para 120 h de extração, utilizando-se a solução de Mehlich-1. No entanto, mesmo para tempos mais longos, não foi notado um aumento significativo na liberação de potássio.

Para a nutrição das plantas, as formas disponíveis no solo são a trocável e o K em solução (rapidamente absorvível); o não-trocável atua como uma reserva do elemento no solo. A rocha potássica possui potencial para ser utilizada como fertilizante de liberação lenta, em culturas que demandem o potássio em longo prazo, como por exemplo: cana-de-açúcar, café, etc.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Nascimento, M., Loureiro, F.E.L., Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Séries Estudos e Documentos, v.61, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCT, 2004.
- Dechen, A.R., Nachtigall, G.R. Elementos requeridos à nutrição das plantas. Fertilidade do solo, 1ªedição, Viçosa, Minas Gerais, p.91-132, 2007
- Ernani, P.R., Almeida, J.A., Santos, F.C. Potássio. Fertilidade do solo, 1ªedição, Viçosa, Minas Gerais, p.551-594, 2007
- Valarelli, J.V., Guardani, R., Estudos experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes. Fertilizantes, v. 3, n° 3:4-7, 1981.
- Cavalcante, P. M. T., Baltar, C. A. M., Sampaio, J. A. Mica. Rochas e Minerais Industriais, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCT, p. 531-544, 2005.
- Castilhos, R.M.V., Meurer, E.J. Cinética de liberação de potássio em planossolo do estado do Rio Grande do Sul. Ciência Rural, v.31, p. 979-983, 2001.
- Villa, M.R., Fernandes, L.A., Faquin, V. Formas de potássio em solos de várzea e sua disponibilidade para o feijoeiro. R. Bras. Ci. Solo, 28:649-658, 2004.

PARTE IV - PEGMATITOS

BENEFICIAMENTO DE FELDSPATO A PARTIR DO PEGMATITO DE CURRAIS NOVOS-RN

Diego A. Tonnesen^{1,2}, Adão B. da Luz¹ & Paulo F. A. Braga¹

RESUMO

Pegmatitos são fontes comerciais de feldspato, muscovita e quartzo, além de outros minerais e rochas de importância econômica, tais como o caulim, as gemas de cor, o espodumênio, a tantalita/columbita, a cassiterita etc. O objetivo deste estudo foi a obtenção de feldspato, a partir do pegmatito da região de Salgadinho, Currais Novos-RN, por meio de estudos de flotação em escala piloto, realizados na miniusina de flotação do CETEM. Esses estudos visaram ao aproveitamento do feldspato, dentro das especificações requeridas para os diferentes segmentos industriais, destacando-se os setores: vidreiros, cerâmico e metalúrgico. A rota de beneficiamento estudada compreendeu a cominuição do minério até granulometria 95% passante em 0,105 mm para liberação do mineral minério (feldspato), seguido de flotação. O processo possibilitou um aumento do teor de álcalis de 7,3% (alimentação) para 11,6% com uma recuperação em massa de 74% e metalúrgica de 83%. O teor de ferro, principal impureza para a indústria de vidro, foi reduzido de 0,56% para 0,08% no mesmo concentrado. O processo mostrou-se tecnicamente promissor, contudo sua viabilidade econômica precisa ser demonstrada.

Palavras-chave: Pegmatito, feldspato, flotação.

ABSTRACT

Pegmatites are commercial sources of feldspar, muscovite, quartz and other important economical rocks and minerals, like kaolin, color gems, spodumene, tantalite/columbite and cassiterite. The aim of this study was to obtain feldspar from a pegmatite deposit in Salgadinho region, Currais Novos-RN, through pilot plant flotation testworks conducted at CETEM's flotation minimill. These tests aimed to obtain feldspar within the required specifications for different industrial segments, such as glasses, ceramics and metallurgical. The processing route studied consists of milling the ore particle size up to 95% minus 0,105 mm, in order to liberate the ore mineral (feldspar), followed by flotation. The process allowed an increase in the alkali content of 7,3% (feed) to 11,6% (feldspar concentrate) with a mass recovery of 74% and a metallurgical recovery of 83%. The iron content, which is the main impurity content for the glass industry, was reduced from 0,56% to 0,08% in the same concentrate. The process proved to be technically promising, however the economic feasibility has to be demonstrated.

Key-words: Pegmatite, feldspar, flotation.

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
E-mail: dtonnesen@cetem.gov.br

² UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Escola Politécnica,
Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais. Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP: 21941-972, Rio de Janeiro/RJ – Brasil. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia

1. INTRODUÇÃO

Os feldspatos formam um dos mais importantes grupos de minerais, estando presentes em cerca de 60% da crosta terrestre, podendo ser encontrados em quase todas as rochas eruptivas e metamórficas, assim como em algumas rochas sedimentares (Vidyadhar & Rao, 2006). Pertencem ao grupo dos aluminossilicatos de potássio, sódio, cálcio e mais raramente bário, sendo que o primeiro tem grande aplicação na indústria cerâmica, particularmente na produção de pisos e revestimentos e de vidro.

Atualmente, a produção mundial de feldspato é dominada por Itália, Turquia, Espanha e Estados Unidos e apesar de ter sido afetada pela reciclagem do vidro e pela competição com recipientes de metal, plástico e papel, a indústria de feldspato continua crescendo, principalmente devido a uma busca por minerais industriais com qualidade cada vez maior. O Brasil se encaixa, nesse contexto, como importador de matéria prima e exportador significativo de revestimentos cerâmicos.

A importância dos pegmatitos se dá no fato de serem rochas de composição basicamente granítica (quartzo-feldspático-mica), de granulação geralmente grossa, muitas vezes exibindo cristais gigantes, permitindo fácil separação (Luz *et al.*, 2003). Os pegmatitos da região de Salgadinho, no município de Currais Novos, Rio Grande do Norte, são constituídos basicamente por minerais de quartzo, feldspato e moscovita e apresentam grande potencial para a produção de feldspato.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de coletores aniônicos para a flotação de feldspatos não apresenta resultados promissores, com ou sem a presença de ativadores (Manser, 1973).

A flotação de feldspatos com coletores catiônicos, notadamente as aminas, apresenta resultados significativos para uma grande faixa de valores de pH, sendo necessário levar em consideração na flotação de silicatos por tais coletores, os seguintes fatores (Manser, 1973, Smith, 1976): i) há uma grande influência na interação eletrostática entre mineral e coletor; ii) os coletores devem ter pelo menos 10 carbonos na cadeia hidrocarbônica; iii) a concentração do coletor deve ser moderada; iv) a ligação entre o coletor e o mineral não parece ser muito forte, mesmo quando o sistema exibe um grande ângulo de contato; v) o tempo de condicionamento é geralmente pequeno; vi) a presença de lamas é prejudicial ao processo; vii) os coletores têm a capacidade de formar espumas; viii) a seletividade dos coletores para minérios específicos é usualmente baixa.

O diagrama da flotação da albita (feldspato sódico) com coletor aniônico e coletor catiônico mostrado na Figura 1 é típico para a maioria dos feldspatos (King, 1982).

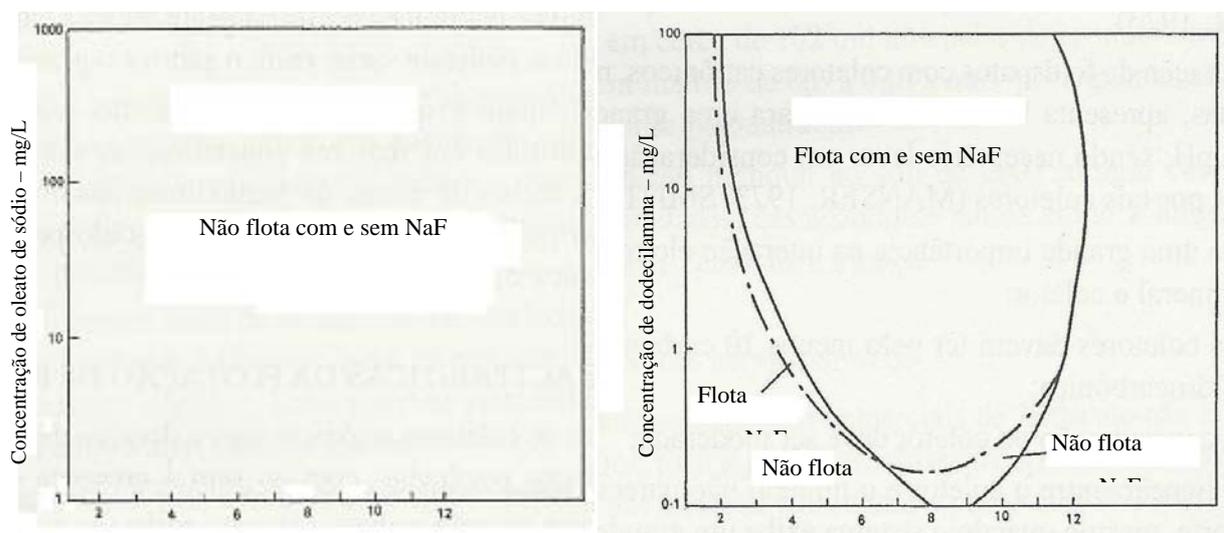


Figura 1. Diagrama de flotação da albita com coletor aniônico (oleato de sódio) e coletor catiônico (dodecilamina).

O flúor na forma de HF, íon fluoreto ou H_2SiF_6 tem sido largamente utilizado, como ativador, na separação feldspatos/quartzo com coletores catiônicos em pH ácido (Braga, 1999, King, 1982).

A Figura 2 mostra a influência da presença do flúor na flotação de feldspatos, com coletores catiônicos em meio ácido (Smith, 1976).

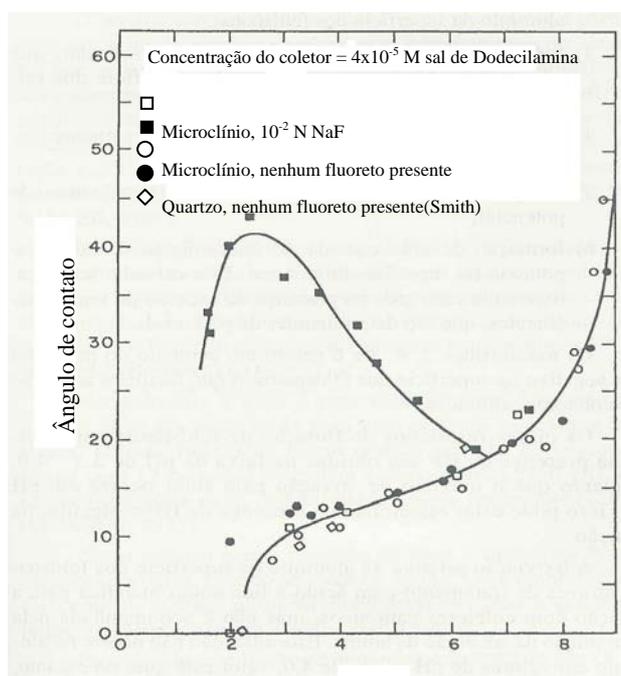


Figura 2. Ângulo de contato do microclínio (feldspato potássico) e do quartzo com dodecilamina em função do pH, na presença e na ausência de flúor.

Muitas explicações têm sido propostas para explicar este fenômeno, e podemos destacar (Manser, 1973): i) limpeza da superfície mineral através da solubilização das camadas amorfas; ii) formação de SiF_6^{2-} na solução, que adsorve no átomos de alumínio da superfície dos feldspatos; iii) formação de complexo SiF_6^{2-} : amina na solução, que adsorve nos átomos de alumínio da superfície dos feldspatos; iv) formação de complexos alumino-flúor negativamente carregados na superfície dos minerais; v) complexação de cátions multivalentes determinantes de potencial; vi) formação de uma camada de flúor-silicato de sódio ou potássio na superfície do mineral, esta camada fica negativamente carregada, com o excesso de íons flúor-silicatos, que são determinantes de potencial.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Amostragem e Preparação

Para realização do presente estudo foram coletados 526 kg de amostra da região de Salgadinho, RN. A primeira etapa compreendeu a cominuição da amostra bruta até a granulometria menor que 6 mm. Essa cominuição foi realizada em 2 estágios, usando, inicialmente, um britador de mandíbulas de dimensões 200x120 mm e, a seguir, um menor de 80x40 mm. No estágio posterior, realizou-se a homogeneização da amostra global em duas pilhas, uma cônica e uma prismática, retirando-se desta, 26 amostras de 20 kg cada.

3.2. Caracterização da Amostra

As etapas utilizadas para caracterizar o minério foram: análise granulométrica, determinação da granulometria de liberação dos minerais de interesse e análise química por absorção atômica.

a) Análise Granulométrica

Foi feita a dispersão de 500 g da amostra em água, formando uma polpa com 60% de sólidos, em seguida foi realizada a sua classificação usando a série Tyler, desde a abertura de 1,2 mm até 0,037 mm. As frações resultantes foram filtradas, secadas e pesadas.

b) Análise Química

A amostra processada na miniusina de flotação do CETEM, foi analisada por meio de absorção atômica, após abertura ácida das mesmas para determinação dos teores de Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O .

c) Granulometria de Liberação

A granulometria de liberação dos minerais de quartzo, moscovita e feldspato foi determinada pelo método de Gaudin, utilizando-se uma lupa binocular.

3.3. Ensaios de Beneficiamento

Os ensaios de beneficiamento foram realizados na miniusina de flotação do CETEM, constituída por: moinho de bolas, tanque de condicionamento, tanque de alimentação, células de flotação propriamente ditas e um sistema de adição de reagentes.

3.3.1. Moagem

A moagem foi realizada em moinho de bolas com dimensões de 30 cm de diâmetro e 45 cm de comprimento, acionado por uma unidade motora de rolos, fabricado pela Canadian Process Technology. Foram usadas bolas de aço forjado como meio moedor.

3.3.2. Classificação

A classificação do pegmatito moído foi feita em peneira vibratória, o retido desta foi recirculado para a etapa de moagem, até que todo o minério atingisse uma granulometria de 95% passante em 150 malhas (0,105 mm).

3.3.3. Deslamagem

O produto moído foi deslamado em hidrociclone para retirada de finos prejudiciais à flotação.

3.3.4. Flotação

A etapa de concentração por flotação foi realizada na miniusina de flotação do CETEM, fabricada pela Canadian Process Technoloy (CPT), modelo CFM 12 (Figura 1).



Figura 1. Miniusina de flotação do CETEM

A alimentação da miniusina foi feita sob a forma de uma polpa com 45% de sólidos. A flotação foi realizada em três etapas: nas duas primeiras etapas optou-se pela flotação reversa, sendo flotado a mica (muscovita) seguida dos minerais portadores de ferro; na terceira etapa, optou-se pela flotação direta, para separação do quartzo/feldspato. Para tal, foram utilizados os seguintes reagentes: Flotigam EDA (amina) e aero promoter 801 (sulfonato de petróleo) como coletores; óleo combustível como extensor de cadeia e os ácidos sulfúrico e fluorídrico para o controle de pH. A

Figura 2 mostra as condições e as vazões usadas nos ensaios de flotação.

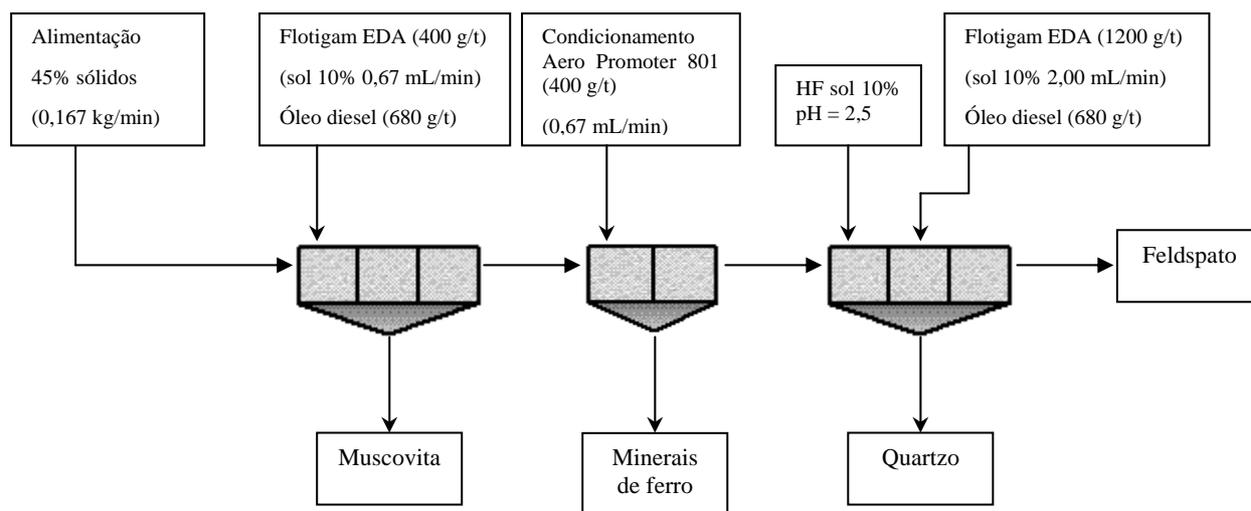


Figura 2. Condições e sistema de reagentes usados nos ensaios de flotação do pegmatito de Currais Novos-RN.

Os produtos foram filtrados, secos em estufa e em seguida homogeneizados e quarteados para análise química por absorção atômica, com chama de C_2H_2/ar .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Amostra

Os resultados da análise química da amostra que alimentou a miniusina de flotação são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Análise química (% peso) da amostra que alimentou a miniusina de flotação.

Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
2,8	4,5	0,56

A observação das frações na lupa estereoscópica indicou que as partículas de quartzo, moscovita e feldspato encontram-se liberadas na granulometria inferior a 210 μ m (65 malhas).

4.2. Ensaios de Moagem

A moagem da amostra foi realizada com o objetivo de se obter um produto com p95 na granulometria de 0,105 mm, pois apesar dos constituintes mineralógicos já estarem liberados em 0,210 mm, esta não é uma granulometria adequada para a flotação. A cominuição do minério foi realizada em bateladas de 10 kg, por um período de 60 minutos, até obter-se 120 kg, que a seguir formaram uma polpa com 35% de sólidos, para ser deslamada em hidroclilone, onde a fração abaixo de 0,037 mm foi descartada.

4.3. Ensaios de Flotação

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise química dos produtos da flotação e pode-se verificar o aumento no teor de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) e a diminuição no teor de Fe_2O_3 .

Tabela 2. Resultados da análise química dos produtos da flotação.

Produtos	% Peso	Teor (%)			Distribuição (%)			
		Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
Alimentação (analisada)	100,00	2,8	4,5	0,56	-	-	-	-
Concentrado de feldspato	74,22	5,1	6,5	0,08	85,6	81,1	33,7	83,0
Rejeito de mica	5,64	2,6	5,6	1,6	3,3	5,3	51,3	4,5
Rejeito de óxidos de ferro	2,73	2,7	4,2	0,20	1,7	1,9	3,1	1,8
Rejeito de quartzo	17,4	2,4	4,0	0,12	9,4	11,7	11,9	10,7

4. CONCLUSÃO

O pegmatito de Currais Novos é constituído basicamente de feldspato sódico (albita) e potássico (microclínio), muscovita e quartzo. Esses minerais encontram-se 90% liberados na granulometria < 210 μm (65 malhas).

Os ensaios de flotação demonstraram que é possível concentrar o feldspato contido no pegmatito de Salgadinho; o teor de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) aumentou de 7,3% (alimentação) para 11,6% no concentrado de feldspato; o teor de ferro, principal impureza para a indústria de vidro, baixou de 0,56% para 0,08% no concentrado de feldspato.

O processo de flotação desenvolvido, em escala piloto, para aproveitamento do feldspato contido no pegmatito de Salgadinho, apresentou uma recuperação em massa de 74% e metalúrgica ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) de 83%, o que pode ser considerado satisfatório, para um processo industrial de flotação.

Neste contexto, conclui-se que o processo de concentração de feldspato do pegmatito de Salgadinho, por meio de flotação, mostrou-se tecnicamente promissor: o concentrado de feldspato obtido atende as especificações requeridas pela indústria de vidro e cerâmicas (teor de ferro < 0,1%) e teor de álcalis de 11,6% ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). A viabilidade econômica do processo desenvolvido por flotação precisa ser demonstrada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRAGA, P. F. A. **Desenvolvimento de processo para o aproveitamento de feldspato contido em finos de pedreira nefelina sienito**. 1999. 112p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- KING, R. P. **Principles of flotation**. Johannesburg, South African Institute of Mining and Metallurgy, 1982.
- LUZ, A. B.; BRAZ, E.(2000) **Quartzo**. Série Rochas e Minerais Industriais, CETEM. Rio de Janeiro - RJ, 2000.
- LUZ, A. B.; LINS, F. A. F.; PIQUET, B.; COSTA, M. J.; COELHO, J. M.(2003) **Pegmatitos do Nordeste – Diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado**. Série Rochas e Minerais Industriais, CETEM. Rio de Janeiro – RJ, 2003.
- MANSER, R. M. – **Handbook of Silicate Flotation**. Stevenage, Warren Spring Laboratory, 1973.
- OBA, C.A.I.; RIBEIRO, L.P.B. Flotação dos Feldspatos, In: CHAVES, A.P. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios – Flotação. 1ª ed. São Paulo, SP, Brasil: Signus Editora, v. 4, 2006, p331-349.
- SMITH, R. W.; ARKHTAR, S. Cationic flotation of oxides and silicates. In: Flotation: A. M. Gaudin Memorial Volume. Fuersternau, M. C. (Editor) – Vol. 1 – New York, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1976.
- VIDYADHAR, A.; RAO, K. H. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2006.

BENEFICIAMENTO DE MICA DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ

Shirleny Fontes Santos^{1,2}, Silvia Cristina Alves França¹ & Tsuneharu Ogasawara²

RESUMO

Cristais de mica moscovita inferiores a 15 mm em diâmetro são descartados como mica lixo na região da Borborema-Seridó (RN/PB). O presente trabalho tem por objetivo beneficiar e purificar esta mica lixo, visando oferecer ao mercado brasileiro de pigmentos perolizados, mica comparável àquela suprida por empresas estrangeiras dominadoras mundiais deste mercado. As amostras necessárias para isto foram coletadas diretamente nos garimpos do Rio Grande do Norte e caracterizadas pela análise química, difração de raios-X, análise mineralógica, análise termogravimétrica. Depois, ensaios de cominuição primária (a seco e a úmido, em moinhos de barras, martelo e facas) foram seguidos de caracterização colorimétrica, concentração gravítica, ensaios de moagem secundária por bolas (a seco), barras (a úmido e a seco) e facas (usando liquidificador doméstico). Estas últimas deram os melhores resultados com cristais de mica na faixa de 12 a 50 μm , granulometricamente apropriada para pigmentos perolizados.

Palavras-chave: moscovita, beneficiamento mineral, pigmentos perolizados.

ABSTRACT

Muscovite mica crystals smaller than 15 mm diameter are discarded as "scrap mica" in the mining area at the Borborema-Seridó (RN/PB). This work has the objective of dressing and purifying the "scrap mica", aimed at providing the Brazilian market with pearlescent pigment raw material which is nowadays entirely based on imported supply. The necessary samples were collected directly from the mining sites, in the Rio Grande do Norte State, and characterized by X-ray diffraction, grain-size analysis, thermogravimetric analysis. In the following, milling tests were carried out (both dry and wet, rod mills, hammer mill and knife-mill). The derived products were characterized by colorimeter, gravity concentration and secondary fine milling tests in ball mill (dry), rod mills (dry and wet) and an improved knife-mill. The later options gave the best results which consisted of 15 to 50 μm particles of well delaminated mica crystals, suitable for pearlescent pigments.

Key-words: scrap mica, muscovite, mica dressing, mica fine milling, pearlescent pigments.

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
shirleny@uezo.rj.gov.br

² Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais, COPPE/UFRJ, Bl.F sala F210 CT/UFRJ CP 68505, Cidade Universitária, CEP 21941-972, Rio de Janeiro – RJ

1. INTRODUÇÃO

A mica é um termo genérico aplicado ao grupo de minerais alumino-silicatos complexos (moscovita, biotita, glauconita, paragonita, flogopita, etc) que possuem estrutura lamelar, compreendendo diferentes composições químicas e propriedades físicas (DANA, 1959).

A moscovita ($KAl_3[Si_3AlO_{10}](OH,F_2)$) é o mineral do grupo das micas com maior número de usos industriais, como na indústria de eletro-eletrônicos, janelas de microondas, condensador, isolante intercarnada, tubos de vácuo, etc (SHOMBURG *et al*, 1997 e BALTAR *et al*, 2008) e, na sua forma fina, destaca-se a utilização como substrato na produção de pigmentos, notadamente perolizados (CAVALCANTE *et al*, 2007 e Sumário mineral, 2005), cuja rota de síntese e tecnologia de produção é dominada por empresas alemãs (ECKART WERKE, 2005).

Entre as principais propriedades da moscovita, podem ser citadas: perfeita clivagem no plano basal, plasticidade; baixa condutividade térmica e elétrica; resistência a mudanças abruptas de temperaturas, brilho vítreo, e coloração variando de incolor a verde (BALTAR *et al*, 2008).

O Brasil está entre os países que possuem os maiores depósitos geológicos de moscovita do mundo (1.253.000,00 t) ao lado da Índia e Rússia (BALTAR *et al*, 2008). e LUZ *et al*, 2003). As micas são encontradas em diversas regiões, a exemplo das ocorrências pré-cambrianas da província da Borborema-Serido, nos limites entre os estados do Rio Grande do Norte e Paraíba (LUZ *et al*, 2005, Sumário Mineral, 2005). Esta região possui grandes reservas de rochas pegmatíticas com elevados teores de caulim, feldspato, quartzo e mica. Estes minerais abastecem muitas indústrias cerâmicas, contudo são também exportados em quantidade significativa (LUZ *et al*, 2003, SANTOS *et al*, 2007).

A questão mais crítica é a da mica moscovita. A lavra deste mineral é realizada, principalmente, durante as estiagens, quando se torna atividade de subsistência de muitos sertanejos. Em razão do pouco conhecimento técnico no garimpo, a moscovita obtida possui baixo valor agregado (BALTAR *et al*, 2008), além de que não existem na região, empresas especializadas no beneficiamento deste mineral.

Outrossim, a produção nacional de moscovita em 2004 foi da ordem de 5.000 toneladas. Sendo que quase 50% do total (2.305 t - US\$ 3.376.000,00) foi destinada à exportação e tendo ocorrido importação de 1.769 t (US\$ 3.820.000,00) do material, tendo sido observado, nos anos anteriores, a mesma tendência (Sumário Mineral, 2007).

Neste contexto, o presente trabalho apresenta resultados de estudos de beneficiamento de moscovita, oriunda da região Borborema-Seridó, visando aplicação na síntese de pigmentos perolizados.

2. EXPERIMENTAL

2.1 – Método de beneficiamento da moscovita

Para obtenção da matéria-prima foi realizada uma visita técnica a alguns garimpos de mica e a Unidade de Beneficiamento de Mica (nos estados do Rio Grande do Norte e Paraíba). Neste local,

a mica passa por um processo simplificado de beneficiamento, baseado em classificação manual e peneiramento (-15 mm). e é a responsável por revender toda mica extraída na região.

Neste local, foram amostrados 100 kg de moscovita, Figura 2, para a realização dos estudos de beneficiamento e demais objetivos do presente trabalho. A amostra foi levada ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), onde os métodos de beneficiamento exibidos na Figura 1 foram testados. Na tabela 1, os detalhes operacionais relacionados a cada processo realizado são exibidos.

2.2 – Técnicas de caracterização

As análises térmicas (TGA/DTA) foram realizadas em equipamento SHIMADZU (TA-50, DTA-50). Da temperatura ambiente até 1.200°C (10°C/min).

A estrutura cristalográfica dos pós foi determinada em um difratômetro Bruker-AXS D5005, radiação Co K α (35kV/40mA); 2 θ na faixa de 5o a 80o. A Composição química foi analisada por espectrometria de fluorescência de raios-X, num equipamento S4 Bruker, por método da pastilha prensada.

A morfologia/microestrutura dos pós foi investigada em amostras cobertas com prata em MEV da marca Leica, modelo F440, em modo de alto vácuo. As medidas de cores foram obtidas usando calorímetro modelo Color Touch II.

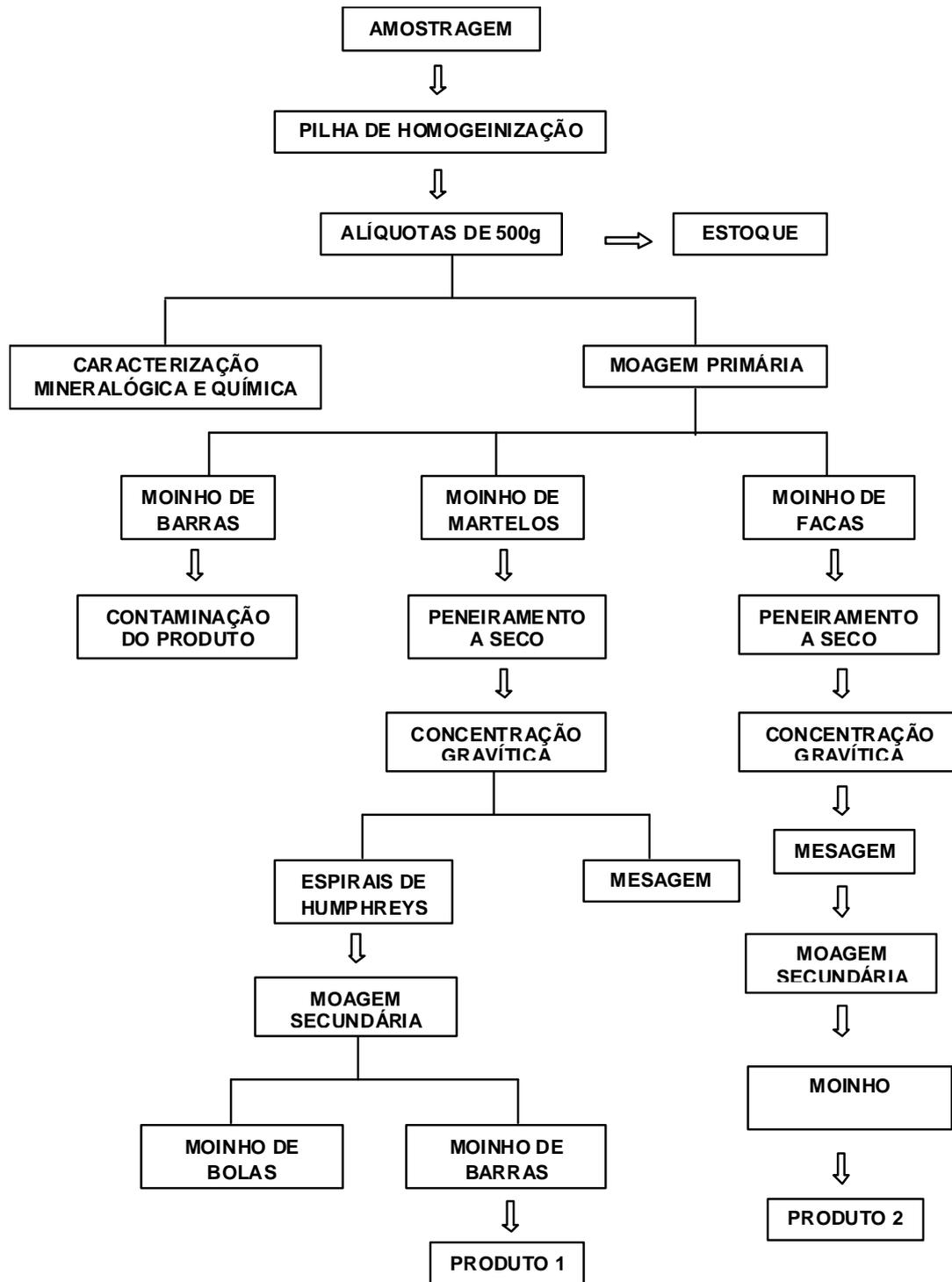


Figura 1: Diagrama de blocos do beneficiamento da moscovita.

Tabela 1 Condições experimentais testadas, circuito de moagem e outras observações sobre os processos realizados.

Tipos de moinho	Circuito de moagem	Outras Observações
Moinho de barras (escala piloto)	Circuito aberto a úmido	Sem Peneira de saída
Moinho de Facas	Circuito aberto a seco	Grelha de saída: 5 mm
Moinho de martelos	Circuito aberto a seco	Grelha de saída: 2 mm
Moinho de bolas	Batelada a seco	70 rpm, 2 h
Moinho de barras (Bancada-aço inox)	Batelada a seco e a úmido	100 rpm/ polpa: 30 e 50%
Moinho Liquidificador	Batelada a seco e a úmido	Concentração da polpa: 15 e 30%

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da matéria-prima

O resultado de composição química, Tabela 2, apresentou teores das substâncias básicas da moscovita (SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O) de acordo com dados encontrados na literatura (BARLOW *et al*, 1999).

Tabela 2I – Composição química das amostras de mica.

Substâncias	Teor (%)	Substâncias	Teor (%)
SiO_2	46,37	Fe_2O_3	1,88
Al_2O_3	38,35	Na_2O	0,40
K_2O	11,67	MgO	0,25

Com relação às impurezas contidas nas amostras, foi possível verificar que há 1,8% de minerais portadores de ferro na mica. Foram detectadas ainda pequenas quantidades de óxido de titânio, rubídio e nióbio, comuns nos pegmatitos da região Borborema-Seridó. Dentre as impurezas presentes nas amostras, os minerais portadores de ferro são os mais indesejáveis devido às alterações de cor e propriedades que podem provocar durante a síntese de pigmentos (SANTOS *et al*, 2007).

A análise por difração de raios-X evidenciou a presença de um perfil característico da fase moscovita, com picos agudos e baixo nível de ruído, indicando boa cristalinidade do material, como mostrado na Figura 2 (MAHAN *et al*, 1995).

Por meio de microscopia óptica, foi possível verificar a presença de impurezas de quartzo (SiO_2), epídotos ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2$), hidróxido de ferro e magnetita (Fe_3O_4), turmalina preta ($\text{NaFe}^{2+}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{36}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$), entre outros. Para confirmar a ocorrência de tais fases foi realizado um procedimento manual de concentração das impurezas, as quais foram analisadas por difração de

raios-X. O perfil difratométrico das amostras, Figura 2, confirmou a presença das fases turmalina e quartzo.

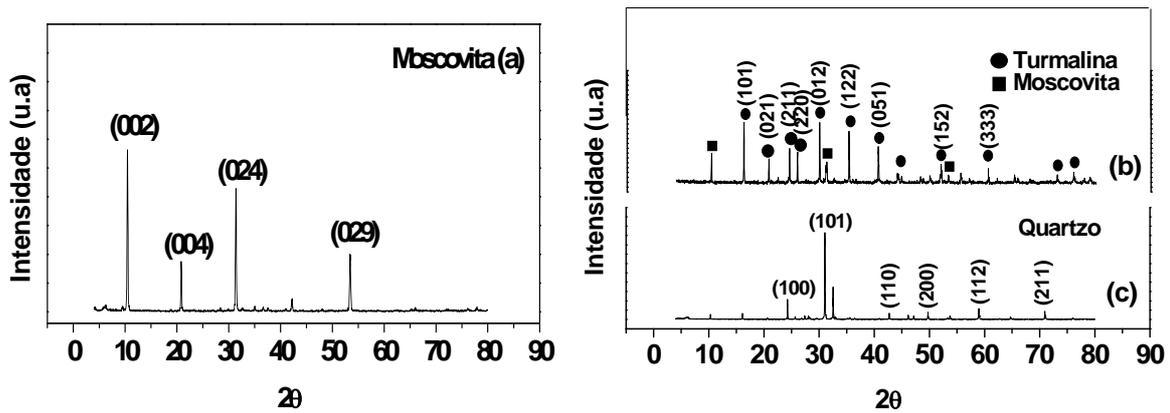


Figura 2: Difratogramas de raios-X da moscovita (a), turmalina (b) e quartzo (c).

Por meio das imagens de MEV associadas à análise por EDS, Figuras não mostradas, foi possível caracterizar as fases férreas como sendo pirita (FeS_2) e testes de separação magnética realizados com imã de mão sugeriram a presença de magnetita (Fe_3O_4) na amostra.

Os perfis de decomposição térmica, mostrado na Figura 3, indicaram a ocorrência de um único estágio de perda de massa no TGA (610-900°C), com perda em torno de 4,5% relacionada à eliminação de água de cristalização. No perfil de DTA pôde ser observado um pico endotérmico, entre 510-100°C, correspondentes ao fenômeno de perda de massa (BARLOW *et al*, 1999).

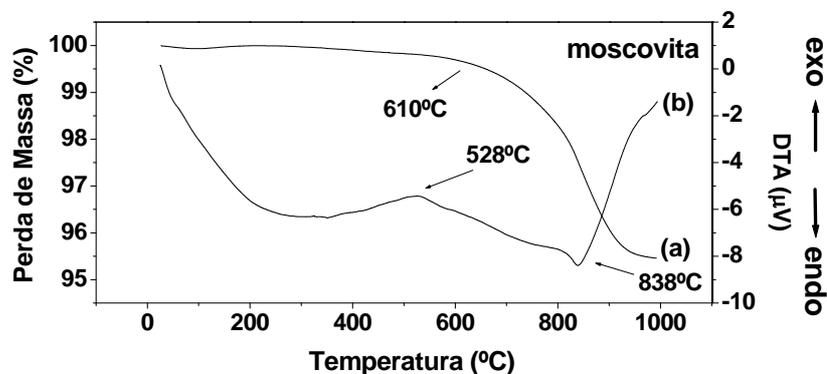


Figura 3 - Curvas de (a) TGA e (b) DTA da moscovita.

3.2. Estudo dos ensaios de moagem primária

Para realização da moagem primária, três tipos de moinhos foram testados: o moinho de barras em circuito aberto, o moinho de martelos e o moinho de facas.

O moinho de facas foi utilizado como rota alternativa à moagem da mica, já que é um tipo de moinho mais barato e de mais fácil operação do que o de martelos. A idéia de utilizar este moinho

surgiu da observação de que o mesmo é utilizado para moagem de materiais com elevada plasticidade (como o PET).

Os resultados de análise granulométrica dos produtos da moagem da moscovita nos três tipos de moinhos citados são mostrados na Tabela 3. Pode ser observado que nos três moinhos foi possível obter um produto com 90% da massa com granulometria abaixo de 4 mm, adequado para os ensaios de concentração e moagem secundária. O produto do moinho foi descartado devido a ocorrência de contaminação inerente à estrutura interna do moinho.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de moagem primária nos moinhos de barras, martelos e facas.

Malha (mm)	Barras Passante (%)	Martelo Passante (%)	Facas Passante (%)
4,00	100,00	94,41	100,00
3,36	99,94	91,82	98,99
2,38	95,47	79,89	63,15

Foi realizada ainda a medida de parâmetros colorimétricos das três amostras, Tabela 4. O deslocamento das coordenadas a^* e b^* no sentido positivo, no caso do produto do moinho de barras, indica a presença de contaminação com materiais de natureza colorida durante o processo.

Tabela 4 – Coordenadas colorimétricas dos produtos da moagem primária.

Equipamentos	L	a^*	b^*
Moinho de Barras	82,8	1,18	7,6
Moinho de Facas	82,97	0,17	5,61
Moinho de Martelo	81,45	0,39	5,74

3.3. Estudos de concentração gravítica

O produto da moagem em moinho de martelos e de facas foi submetido à concentração gravítica em mensagem com modificação do processo de alimentação, Figura 4: o material foi alimentado a seco e a úmido ao chegar à mesa oscilatória, com a água do próprio processo. Desta maneira, alcançou-se remoção de 3% e 1,5 % de material de fase densa, para produto de martelos e facas, respectivamente.

Testes com uso das espirais de Humphreys também foram realizados, no entanto a recuperação obtida foi ineficiente. Sugere-se que a melhor eficiência da mensagem modificada deveu-se à mica ter percorrido lentamente o “caminho” até sua coleta, de modo que os contaminantes das lamelas separaram-se do mineral mais facilmente.



Figura 4: Processo modificado de concentração por mensagem.

3.4. Estudos de moagem secundária

Foram realizados experimentos com moinhos usualmente utilizados para moagem fina de material: bolas (a seco) e barras (a úmido e a seco) e, como rota alternativa, o moinho de facas adaptado a seco e a úmido.

A moagem com material -4mm em moinho de bolas apresentou rendimento satisfatório de 78% abaixo de $45\ \mu\text{m}$, no entanto, o material obtido perdeu todo brilho e adquiriu uma coloração acinzentada. A moagem com barras a seco não promoveu bom rendimento: apenas 11% abaixo de $45\ \mu\text{m}$, e, também, neste caso observou-se perda do brilho do material.

A investigação da morfologia dos dois materiais por MEV, Figura 5, revelou a obtenção de material com partículas arredondadas (para Bolas) e uma estrutura não delaminada (para Barras), Sugere-se que estes moinhos promoveram quebra da estrutura, mas não favoreceram delaminação do material, o que teria provocado a perda do brilho.

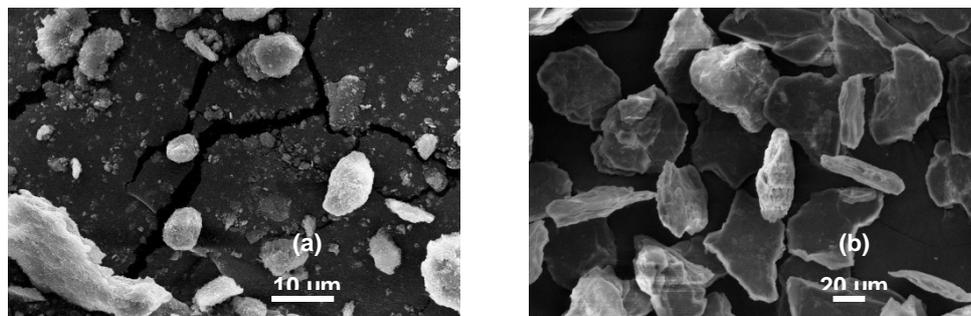


Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura de mica moscovita ($-45\ \mu\text{m}$) moída em moinho de bolas (a) e em moinho de barras a seco (b).

Foram realizados vários testes de moagem com barras a úmido, variando tempo e concentração da polpa. O melhor resultado, até o presente, foi encontrado de 48% de rendimento na granulometria $-44\ \mu\text{m}$ (polpa a 30%, 1 hora de moagem). A investigação da morfologia das partículas obtidas neste teste, Figura 6, revelou uma estrutura bastante delaminada e a presença

de grandes quantidades de finos (partículas menores que $20\ \mu\text{m}$). No entanto, embora neste caso as amostras não tenham perdido totalmente o brilho, verificou-se ligeira opacificação do material, possivelmente neste caso, a água criou uma película protetora de efeito lubrificante que amenizou o efeito do impacto.

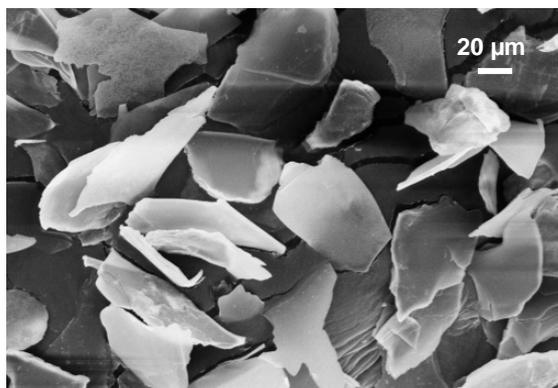


Figura 6: MEV da moscovita ($-45\mu\text{m}$) moída em moinho de barras, em batelada, a úmido.

A estrutura lamelar da mica dificulta que ela seja moída pelos métodos tradicionais de moagem baseados em impacto, atrito etc, pois neste caso não se trata apenas de quebra de partículas, é necessário que ocorra delaminação e diminuição dos tamanhos das lâminas cortadas sem impacto.

Baseado nestas observações, o material oriundo da moagem primária em moinho de facas foi moído (a seco e a úmido) com um liquidificador, que desempenha, em escala menor, as mesmas funções de um moinho de facas industrial. Dentro das diferentes condições testadas, até o momento, os melhores resultados foram de 68% para granulometria entre $45\text{-}100\mu\text{m}$. Apesar do baixo rendimento observou-se manutenção do brilho e obtenção de material altamente desaglomerado, principalmente no caso da moagem a seco, Figura 7.

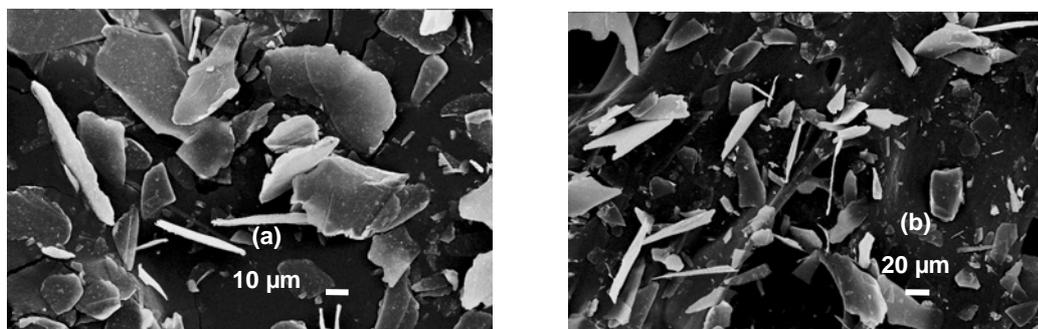


Figura 7: MEV de mica moscovita ($-45\mu\text{m}$) moída em liquidificador a seco (a) e a úmido (b).

Os produtos da moagem secundária com barras e em facas foram submetidos a análise de distribuição de tamanho de partículas por Malvern, Figura não mostrada; em todos os casos observou-se a presença de apenas um pico indicando domínio de apenas uma faixa de tamanho de partículas e a presença de partículas variando de $10\text{-}50\ \mu\text{m}$.

Desta forma, tem-se então dois produtos finais: produto 1 obtido pela rota comum de tratamento de minérios e o produto 2 que se constitui numa rota alternativa para beneficiamento da mica moscovita do presente projeto.

4. CONCLUSÕES

Uma rota alternativa para beneficiamento de mica moscovita foi desenvolvida, possibilitando obtenção de concentrado de mica em granulometria inferior a 100 μm e com sua estrutura e propriedades completamente preservadas. A rota desenvolvida baseou-se em moagem primária em moinho de facas (-5 mm), concentração por mesagem, moagem secundária em moinho de facas adaptado (100-45 μm) com lâminas de espessura fina (0,25 mm).

Esta mica beneficiada já vem sendo utilizada com sucesso na síntese de pigmentos perolizados. Assim, estes resultados contribuirão não só para a valorização da moscovita no mercado nacional, como também para incentivar os fabricantes nacionais de tintas e pigmentos a investirem na produção e comercialização dos pigmentos perolizados em geral, o que poderá garantir ao Brasil ganho de divisas e maior destaque perante os produtores mundiais de colorantes em termos de desenvolvimento tecnológico.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- "Germany: Eckart Werke – Pearlescent & metallic pigments", Focus on Pigments, v. 2004, n. 5, pp. 5, 2004.
- BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; CAVALCANTE, P. M. T. Mica. In: Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações, Adão B. Luz e Fernando Lins (Editores), v. 1, p. 648-661, 2ª Edição, CETEM/MCT, 2008.
- BARLOW, S. G. AND MANNING, D. A. C, "Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica", British Ceramic Transactions, v. 98, n.3, pp.122-126, 1999.
- CAVALCANTE, P. M. T. et al, "Ceramic application of mica titania pearlescent pigments", Dyes and Pigments, vol. 74, n.1, pp. 1-8. Mar. 2007.
- DANA, H, Manual de Mineralogia, Editora da Universidade de São Paulo, v. 2, 1959.
- LUZ, A. B.; LINS, F. F.; PIQUET, B.; COSTA, M. J.; COELHO, J. M. , Pegmatitos do Nordeste: Diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado, 1ª Edição, Editora CETEM/MCT, v. 1, 2003.
- MAHAN, B. M., MYERS, R. J., Química: Um Curso Universitário. 4ª Edição, Editora Edgard Blucher, 1995.
- SANTOS, S. F., FRANÇA, S. C. A., Relatório de Visita Técnica às Minerações de Pegmatitos da Região Borborema-Seridó. Relatório de Viagem Elaborado para a Coordenação de Processamento Mineral - COPM/CETEM. 2007.
- SHOMBURG, J. and ZWAHR, H., "Thermal Differential Diagnosis of Mica Mineral Group", Journal of Thermal Analysis, v. 48, pp. 135-139, 1997.
- SOUZA, A. E., VAL, L. C., 2007, "Mica", Balanço Mineral Brasileiro, <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/mica.pdf>. Acessado 09/10/09.

PRODUÇÃO DA VITROCERÂMICA FELDSPÁTICA REFORÇADA COM LEUCITA UTILIZANDO O FELDSPATO CONTIDOS NO PEGMATITO DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ

Carla N. Barbato^{1,2}, João A. Sampaio¹, Adão B. da Luz¹ & Tsuneharu Ogasawara².

RESUMO

A vitrocerâmica é um material cerâmico caracterizado por uma fase constituída por grãos finos e policristalinos envolvidos por uma matriz vítrea. A fase cristalina numa vitrocerâmica pode ser: apatita, dissilicato de lítio, mica, leucita, entre outros. A vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita utiliza o feldspato como matéria-prima básica. No Brasil, a principal fonte comercial de feldspato são os pegmatitos que podem ser encontrados na região Borborema-Seridó, localizado nos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. No mercado brasileiro, atualmente, as vitrocerâmicas para fins odontológicos, utilizam matérias-primas importadas, como por exemplo: *Optimal Pressable Ceramic* (OPC), *IPS Empress*, entre outros. Além disso, há pouca pesquisa sendo desenvolvidas sobre materiais cerâmicos para restaurações dentárias que utilizam matéria-prima nacional. Dentro deste contexto, o presente trabalho teve por finalidade estudar um processo de obtenção de uma vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita utilizando o feldspato contido nos pegmatitos da região Borborema-Seridó. Na etapa de flotação dos pegmatitos, foi utilizado como coletor o Lilafлот 811 M para a remoção dos minerais de quartzo e muscovita. O concentrado de feldspato obtido foi utilizado na produção de uma vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita com a seguinte composição química (% em peso): 56,5 de SiO₂, 20 de Al₂O₃, 11,2 de K₂O, 0,1 de B₂O₃, 0,1 de CaO, 0,7 de CeO₂. As técnicas utilizadas na caracterização da frita foram: análise térmica (DTA) e difração de raios-X. As amostras de pó de frita foram prensadas e sinterizadas nas temperaturas de 900, 1.000 e 1.100°C para obtenção de uma pastilha, que foi submetida ao processo de prensagem a quente com a finalidade de obter as vitrocerâmicas. A formação de leucita, na etapa de sinterização pôde ser comprovada pela análise de difração de raios-X.

Palavras-chave: feldspato, pegmatito, leucita, vitrocerâmica.

ABSTRACT

Glass-ceramic is a ceramic material characterized by a phase constituted by fine grains and polycrystalline involved by a vitreous matrix. The crystalline phase in a glass-ceramic can be: apatite, lithium disilicate, mica and leucite, among others. The feldspathic glass-ceramic reinforced with leucite uses feldspar as a basic raw material. In Brazil, the main commercial sources of feldspar are the pegmatites that can be found in the Borborema-Seridó region, located in the states of Paraíba and Rio Grande do Sul. Nowadays in the Brazilian market, glass-ceramic used in dentistry utilizes imported raw materials, such as: *Optimal Pressable Ceramic* (OPC) and *IPS Empress*, among others. Furthermore,

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro – Brasil
E-mail: carla.barbato@ig.com.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais, COPPE, Centro de Tecnologia-Bloco F, sala F-210, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro/RJ – Brasil

there is little research about dental ceramic that is made from national raw material. Within this context, the goal of this work was to study a process to obtain feldspathic glass-ceramic reinforced with leucite utilizing the feldspar contained in the pegmatites of the Borborema-Seridó region. In the flotation stage, Lilaflot 811 M was used as a collector for the removal of the minerals quartz and muscovite. The feldspar concentrate obtained was used in the production of a reinforced feldspathic glass-ceramic leucite with the following chemical composition (% in weight): 56.5 of SiO₂, 20 of Al₂O₃, 11.2 of K₂O, 0.1 of B₂O₃, 0.1 of CaO, 10.5 of Na₂O and 0.7 of CeO₂. The techniques used in the characterization of the frits were thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction. The samples of frits powder were pressed and sintered at the temperatures of 900, 1000 and 1100°C to form tablets, which were submitted to injection molding at high temperatures with the purpose of obtaining the shaped glass-ceramic. The formation of leucite in the sintering stage was determined by X-ray diffraction.

Key-words: feldspar, pegmatite, leucite, glass-ceramic.

1. INTRODUÇÃO

A vitrocerâmica é um material constituído por grãos finos e policristalinos envolvidos por uma matriz vítrea. A fase cristalina confere ao composto cerâmico uma melhoria na resistência mecânica, dureza e estabilidade química, quando comparado com a fase vítrea (Gorman e Hill, 2003). Esse material possui vantagens em relação a outros materiais cerâmicos utilizados em restaurações, dentre as quais podem destacar (Denry et al., 1999):

- (i) fácil fabricação (técnica convencional de cera perdida);
- (ii) elevada resistência mecânica e baixa abrasividade;
- (iii) boa precisão e ótimas propriedades óticas.

As vitrocerâmicas feldspática reforçada com leucita utilizam como matéria-prima principal o feldspato. Quando o feldspato é misturado com vários óxidos metálicos e queimado a altas temperaturas (1.150°C a 1.530°C), ocorre uma fusão incongruente, processo no qual o material se funde, formando um líquido rico em sílica e um cristal com composição química diferente do líquido.

A principal fonte de feldspato está situada nos pegmatitos, que são rochas de composição basicamente granítica (quartzo-feldspato-mica), de granulação geralmente grossa, muitas vezes exibindo cristais gigantes, encaixados em estruturas lineares de rochas metamórficas, geralmente de idade pré-cambriana, com veios ou lentes de formas e tamanhos variados. Seus principais depósitos no Brasil são encontrados na província Borborema-Seridó (Nordeste) e na província Oeste (estado de Minas Gerais) (Motta et al., 2002).

A província pegmatítica da região Borborema-Seridó localiza-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Cerca de quatrocentos corpos pegmatíticos encontram-se encaixados em micaxistos, quartzitos e gnaisses do Grupo Seridó e, em proporções bem menores, nos gnaisses e migmatitos do complexo gnáissico-migmatítico.

Os métodos de exploração e lavra até então empregados na região Borborema-Seridó são empíricos, não há o emprego de técnicas da engenharia de minas. As técnicas de concentração

utilizadas são também rudimentares e consistem apenas em uma catação manual na frente de lavra (Luz et al., 2003).

No mercado brasileiro, atualmente, as vitrocerâmicas para fins odontológicos, utilizam matérias-primas importadas como, por exemplo: *Optimal Pressable Ceramic* (OPC), *IPS Empress*, entre outras. Além disso, há poucas pesquisas sendo desenvolvidas sobre materiais cerâmicos para restaurações dentárias que utilizam matéria-prima nacional.

Por este motivo há necessidade de desenvolver um processo de obtenção de vitrocerâmica utilizada em restaurações dentárias com matérias-primas nacionais. Desta forma, são necessárias pesquisas desde a lavra dos minerais básicos, seu beneficiamento / purificação até a produção de cerâmicas odontológicas.

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve por finalidade estudar um processo de obtenção de uma vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita utilizando os feldspatos contidos nos pegmatitos da região Borborema-Seridó.

2. EXPERIMENTAL

Para que o feldspato contido no pegmatito da região Borborema-Seridó seja utilizado na produção de uma vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita é necessário realizar um estudo de caracterização química e mineralógica, além do beneficiamento deste, consistindo das seguintes etapas: moagem, flotação e separação magnética.

2.1. Preparação da Amostra Bruta do Pegmatito da Região Borborema-Seridó

A primeira etapa consistiu na cominuição da amostra, com auxílio do britador de mandíbulas. O produto da britagem foi rebritado em um britador de rolos, operando em circuito fechado com uma peneira de abertura de 2,38 mm. No estágio seguinte, procedeu-se a homogeneização da amostra global em pilha prismática e foram retiradas sub-amostras de 20 kg. Para realizar os ensaios em laboratório, foi feita nova pilha de homogeneização com sub-amostras de 20 kg, obtendo alíquotas de 1,0 kg.

2.2. Caracterização Química e Mineralógica da Amostra Bruta do Pegmatito da Região Borborema-Seridó

Os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O na amostra bruta foram determinados pela varredura semi-quantitativa no equipamento de fluorescência de raios-X modelo S-4 Explorer da Bruker-axs do Brasil equipado com tubo de Ródio. A amostra foi moída abaixo de $74\ \mu\text{m}$ e fundida com tetraborato de lítio na temperatura de 1100°C na proporção 1:6 amostra/fundente.

O difratograma de raios-X da amostra bruta, obtido pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ\ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1,0 s por passo e coletado de 5 a $80^\circ\ 2\theta$. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos nos bancos de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software *Bruker Diffrac*.

2.3. Ensaios de Beneficiamento

A Figura 01 ilustra o diagrama de fluxo das etapas dos processos utilizados no processo de beneficiamento do pegmatito da região Borborema-Seridó (RN).

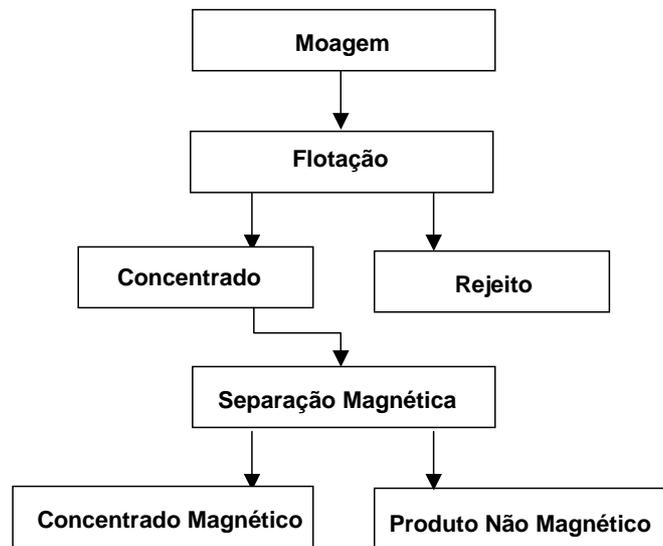


Figura 01 – Diagrama de fluxo das etapas de beneficiamento do pegmatito da região Borborema-Seridó (RN).

Flotação

O estudo de flotação foi realizado em uma célula DENVER MOD D12 de laboratório, com uma cuba de 5 L e amostras de 1 kg, previamente moídas no moinho de barras.

Optou-se pela flotação reversa do feldspato em relação aos minerais: muscovita e quartzo. O processo foi conduzido em dois estágios: *rougher e scavenger*. Assim, o concentrado de feldspato foi a fração não flotada no estágio *scavenger*.

Utilizou-se o reagente Lilafлот 811 M, uma eteramina, utilizada como coletor dos minerais quartzo e muscovita (Braga et al., 2005). O pH utilizado foi controlado com auxílio dos ácidos fluorsilícico (H_2SiF_6) e sulfúrico (H_2SO_4). As condições e os sistemas de reagentes em que foram realizados os ensaios de flotação estão descritos na Tabela 01.

Tabela 01 - Condições operacionais e sistemas de reagentes do processo de flotação.

			<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>
pH			3	3
Tempo de condicionamento do ácido (min)			5	
Tempo de condicionamento do coletor (min)			1	1
Tempo de flotação (min)			5	3
Rotação durante o condicionamento (rpm)			1400	1400
Rotação durante a flotação (rpm)			1200	1200
% de sólidos no condicionamento			37	18
% de sólidos na flotação			18	18
Ensaio	Tempo de Moagem (min)	Regulador de pH	Sistema de Reagentes (Lilafлот 811 M)	
			Concentração do Coletor (g/t)	
			<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>
01	16	H ₂ SiF ₆	200	100
02	16	H ₂ SO ₄	200	100
03	21	H ₂ SO ₄	200	100
Lilafлот 811 M- eteramina				

Separação Magnética

Os ensaios de separação magnética com os concentrados de feldspato obtidos pelo processo de flotação inversa foram realizados em um separador magnético a úmido de alta intensidade, modelo *Boxmag Rapid*.

O produto não magnético, o concentrado de feldspato e os rejeitos *rougher* e *scavenger* foram submetidos a espectroscopia de absorção atômica para determinar os teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O e K₂O. A absorção atômica foi realizada no equipamento AA6 Varian, com comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,5 nm e ar/acetileno.

2.4. Produção da Frita

A principal matéria-prima utilizada na composição da frita foi o feldspato oriundo da província pegmatítica da região Borborema-Seridó (RN). O feldspato utilizado foi o produto não magnético do ensaio 03 de beneficiamento. As composições químicas do feldspato e da frita estão descrito na Tabela 02.

Tabela 02 - Composição química (% em peso) da frita e do feldspato beneficiado utilizado na produção da frita.

Composição Química do Feldspato					
Feldspato	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
	63	16,95	7,54	3,34	0,04
Composição Química da Frita					
Componentes	% (em peso)		Componentes	% (em peso)	
SiO ₂	56,1		K ₂ O	11,2	
Al ₂ O ₃	19,9		Na ₂ O	10,5	
CeO ₂	0,7		-	-	

Baseada na composição química da frita, além do acréscimo do feldspato foi necessária a adição das seguintes matérias-primas: Al₂O₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, bórax e CeO₂. A quantidade de matéria-prima utilizada (% em peso) para obter as fritas pode ser observada na Tabela 03.

Tabela 03 - Quantidade de matéria-prima (% em peso) utilizada na produção de frita.

Matérias-primas	(% em peso)	Matérias-primas	(% em peso)
Feldspato	77,30	K ₂ CO ₃	10,5
Al ₂ O ₃	4,25	bórax	2,40
Na ₂ O	4,95	CeO ₂	0,60

A mistura de pós foi homogeneizada num grau de ágata, vertido num cadinho e levada à mufla, na temperatura de 1200°C, por 3 h. Após a fusão do material, a mistura foi resfriada bruscamente em um recipiente com água e gelo.

Realizou-se a caracterização do pó de frita por meio da análise térmica diferencial e gravimétrica (DTA/TGA) e difração de raios-X.

2.5. Sinterização da Frita

A frita obtida foi cominuída no grau de ágata a uma granulometria inferior a 43 μm , para em seguida ser prensada (15,4 bar), em molde cilíndrico de aço inox com diâmetro de 0,9 cm. As pastilhas obtidas foram submetidas ao processo de sinterização nas seguintes temperaturas: 900, 1000 e 1100°C, por 1 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A frita sinterizada nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C foi caracterizada por meio da difração de raios-X.

2.6. Prensagem a Quente das Fritas Sinterizadas

As fritas sinterizadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C foram prensadas a quente no forno Ceram Press da NEY. A temperatura inicial foi de 700°C, taxa de aquecimento de 60°C/min e mantido à temperatura de 1180°C, por 38 min, nesse patamar a prensagem ocorreu por 18 min, com a pressão de 5 bar.

As fritas sinterizadas e prensadas a quente foram caracterizadas por meio da difração de raios-X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Amostra Bruta do Pegmatito da Região Borborema-Seridó

A difração de raios - X foi a principal técnica utilizada na identificação mineralógica da amostra de pegmatito da região Borborema-Seridó. A Figura 02 apresenta o difratograma de raios- X obtido para a amostra bruta de pegmatito.

A análise do difratograma de raios-X da amostra bruta (Figura 02) indica a existência dos seguintes minerais: microclínio, albita, muscovita e quartzo.

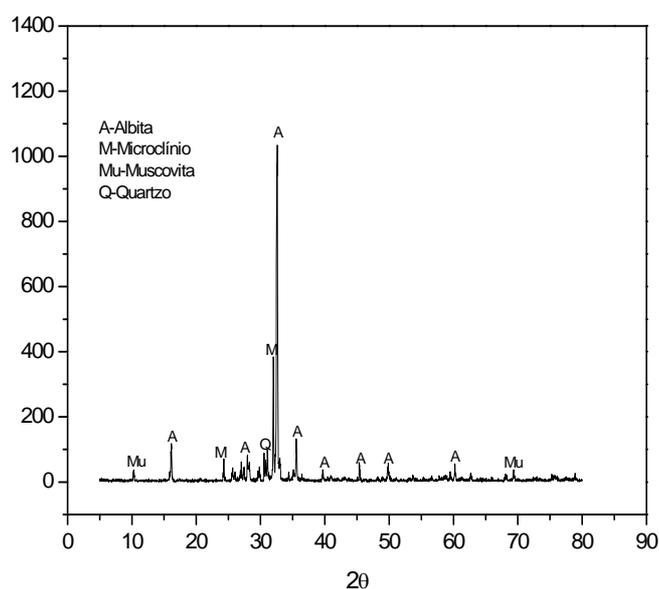


Figura 02 - Difratograma de raios-X da amostra bruta do pegmatito da região Borborema-Seridó.

Com base nos resultados da análise mineralógica por difração de raios-X e da análise química por fluorescência de raios-X (Tabela 04), pode-se concluir que o feldspato é sódico (albita), pois o teor do óxido de sódio é superior ao do óxido potássico.

Tabela 04 – Composição química da amostra bruta do pegmatito da região Borborema-Seridó (RN) antes do processo de beneficiamento.

Componentes	% (em peso)	Componentes	% (em peso)
SiO ₂	69,22	CaO	0,34
TiO ₂	0,02	MgO	0,08
Al ₂ O ₃	18,34	Na ₂ O	8,00
Fe ₂ O ₃	0,10	K ₂ O	3,25
MnO	0,01	P ₂ O ₅	0,34

3.2 – Ensaios de Beneficiamento

A amostra bruta foi moída em moinho de barras e, em seguida, submetida ao processo de flotação para retirar os minerais de quartzo e muscovita. Este processo consistiu de duas etapas: *rougher* e *scavenger*. O concentrado *scavenger* da flotação foi encaminhado à separação magnética a úmido para remoção dos minerais portadores de ferro, obtendo então a fração não magnética, como concentrado final do ensaio de beneficiamento.

Na Tabela 05 observa-se a análise química por absorção atômica da amostra bruta e dos produtos não magnéticos dos ensaios de beneficiamento.

Tabela 05 – Composição química da amostra bruta e dos produtos não magnéticos dos ensaios de beneficiamento.

	Teores (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Amostra Bruta	69,22	18,34	8,00	3,25	0,10
Ensaio 01	73,4	13,15	4,95	3,28	0,03
Ensaio 02	66,5	13,86	6,71	2,90	0,05
Ensaio 03	63	16,95	7,54	3,34	0,04

No ensaio de beneficiamento 01, no qual foi utilizado o ácido fluorsilícico como regulador de pH, os íons fluoreto funcionaram como depressor de quartzo (Smith e Akhtar, 1976), por este motivo, neste ensaio houve um aumento no teor de sílica no produto não magnético.

Nos ensaios de beneficiamento 02 e 03, utilizou-se o ácido sulfúrico como regulador de pH. A análise química destes ensaios (Tabela 05) indica que houve uma diminuição no teor de sílica no produto não magnético.

Comparando o teor de álcalis dos produtos não magnéticos de todos os ensaios de beneficiamento com o teor de álcalis na amostra bruta, verifica-se que não houve aumento na concentração de Na_2O e K_2O no produto não magnético. É provável que o coletor utilizado não proveu o efeito seletivo esperado.

Na Tabela 06, pode-se observar a recuperação metalúrgica de Na_2O e K_2O dos ensaios de beneficiamento. Verifica-se que o ensaio 03 obteve melhor recuperação metalúrgica de Na_2O e K_2O . Uma provável explicação para este resultado é que o tempo de moagem utilizado no ensaio 03 favoreceu um maior grau de liberação dos minerais quartzo, muscovita e feldspato, o que permitiu uma melhoria no processo de flotação dos minerais de quartzo e muscovita.

Tabela 06 – Recuperação Metalúrgica (%) de K_2O e de Na_2O

Ensaio	Recuperação Metalúrgica (%)	
	K_2O	Na_2O
01	61,77	56,45
02	59,37	64,28
03	65,92	68,37

As condições utilizadas no ensaio de beneficiamento 03 propiciaram a obtenção de um concentrado de feldspato adequado à produção da vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita.

3.4 – Vitrocerâmica Feldspática Reforçada com Leucita

A avaliação do difratograma de raio-X (Figura 03_A) indica que as fritas são vítreas, com um perfil difratométrico caracterizado por halo centrado em torno de $2\theta = 33^\circ\text{C}$, característico da formação de materiais vítreos.

Na curva de DTA/TGA da frita (Figura 03_B), há um pico endotérmico na temperatura de 164°C e outro exotérmico na temperatura de 800°C . Uma provável explicação para a ocorrência de pico endotérmico é a perda de umidade, fato confirmado pela redução da massa no intervalo de temperatura de 0 a 300°C . O pico exotérmico está relacionado à cristalização de leucita.

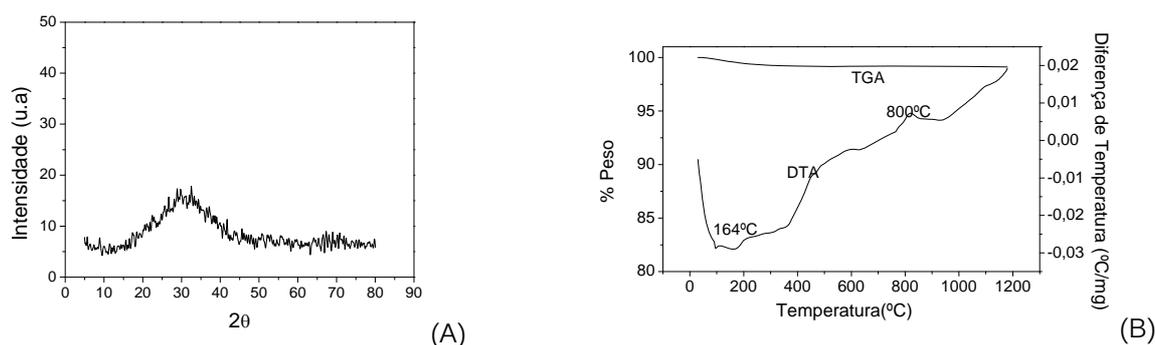


Figura 03 – Em (A) difratograma de raios-X do pó de frita e, em (B) representação gráfica dos resultados de análise térmica diferencial e gravimétrica (DTA/TG) do pó de frita.

A análise do difratograma de raios-X da frita sinterizada nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C (Figura 04_(A)) indicou a ocorrência dos cristais de leucita. O pico de leucita foi mais intenso na temperatura de sinterização de 900°C, o que é um indício de que nesta temperatura de sinterização, houve uma maior concentração dos cristais de leucita na matriz vítrea.

Os difratogramas de raios-X da frita sinterizada nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C e prensada a quente (Figura 04_(B)) indicam ausência dos cristais de leucita, característica de formação de material vítreo. Portanto, não foi obtido a vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita. A ausência destes cristais após o processo de prensagem a quente pode ser atribuída à elevada temperatura (1.180°C) utilizada na prensagem a quente, o que forneceu energia térmica e mecânica suficiente para a dissolução dos cristais de leucita na matriz vítrea, devido à diminuição da energia interfacial, pois partículas maiores crescem a custa de partículas menores (Cattell et al., 2005).

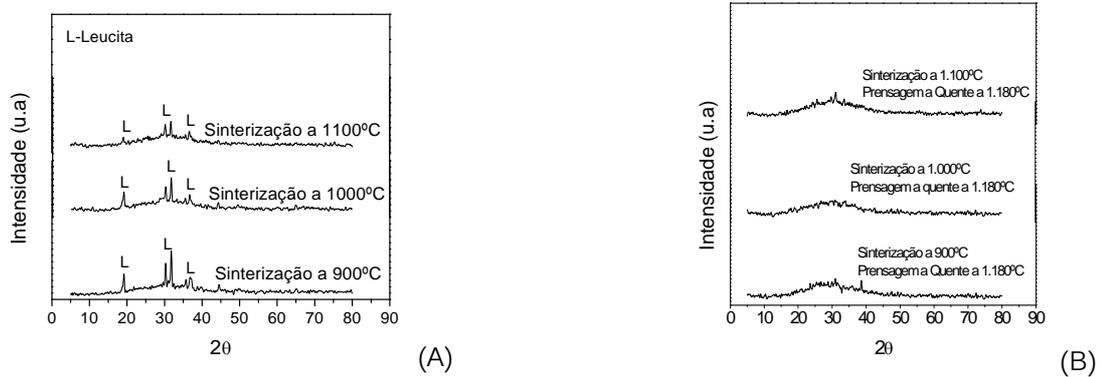


Figura 04 - Difratograma de raios-X em (A) da frita sinterizada a 900°C, 1.000°C e 1.100 °C e em (B) do processo de prensagem a quente da frita sinterizada nas temperaturas de 900, 1.000 e 1.100°C.

4. CONCLUSÕES

No processo de flotação, é aconselhável utilizar o coletor lilaflo 811 M (eteramina) com o ácido sulfúrico, como regulador de pH, para que os minerais de quartzo e muscovita sejam flotados e, conseqüentemente, aumentar a concentração de feldspato no concentrado não magnético.

O coletor deve ter flotado o feldspato, o que explica a diminuição do teor de álcalis no produto não magnético.

As condições utilizadas no ensaio de beneficiamento 03 proporcionaram a obtenção de um concentrado de feldspato adequado à produção da vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita.

As condições utilizadas no processo de obtenção de vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita, não foram adequadas, provavelmente, pela elevada temperatura utilizada no processo de prensagem a quente, o que favoreceu a dissolução dos cristais de leucita na matriz vítrea.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Braga, P. F. A., Sampaio, J. A., Marques, S, *Estudos de Flotação em Escala de Laboratório com Amostras de Quartzitos*, CETEM, RT 2005-029-00, 2005.
- Cattell, M.J., Chadwick, T.C., Knowles, J.C., Clarke, R.L., Samarawikrama, D.Y.D., "The Nucleation and Crystallization of Fine Grained Leucite Glass-Ceramic for Dental Applications", *Dental Materials*, v.22, pp.925-933, 2005.
- Denry, I.L, Lejus, A.M., Thérry, J. and, Massue, M., "Preparation and Characterization of a New Lithium-Containing Glass-Ceramic", *Materials Research Bulletin*, v. 34, n. 10/11, pp.1615-1627, 1999.
- Gorman, C. M. and Hill, R. G., "Hot-Pressed Ionomer Glass-Ceramics. Part I: An Investigation of Flow and Microstructure", *Dental Material*, V.19, pp. 320-326, 2003.
- Luz, A.B., Lins, F. A. F., Piquet, B.,Costa, M. J., Coelho, J. M., "Pegmatitos do Nordeste: Diagnóstico sobre o Aproveitamento Racional e Integrado", V. 9, *Séries Rochas e Minerais Industriais*, Cetem/MCT, pp.7 -97, 2003.
- Mota, J. F. M., Coelho, J.M, Carbral, M., Zanardo, A. e Tano, L.C., "Raw Materials for Porcelainezed Stonereware Tiles", *Tile & Brick*, v.18, n.6, pp.358-363, 2002.
- Smith, R. W. e Akhtar, S., "Cationic Flotation of Oxides and Silicates", In: Fuertenau, M. C.(ed), *Flotation*, Chapter 5, New York, USA, American Institute of Mining, Metalurgical, and Petroleum Engineers, Inc

UMA ALTERNATIVA EM ANÁLISE QUÍMICA – APL DE BASE MINERAL DE PEGMATITO DO RN

Francioli da Silva Dantas de Araújo¹, Lana Lopes de Souza, Antônio de Pádua Arlindo Dantas, Jadilson Pinheiro Borges Júnior, Eiji Harima e José Yvan Pereira Leite.

RESUMO

As empresas de pequeno e médio porte que compõe os Arranjos Produtivos Locais, em especial os do Rio Grande do Norte e Paraíba possuem demandas industriais especiais que não têm sido atendidas no âmbito regional. O atendimento destas demandas fortalece a estrutura de apoio aos APLs, aumentando a competitividade dessas empresas. A caracterização dos bens minerais produzidos por estas empresas é de grande importância para sua competitividade. O Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduos do IFRN, observando esta lacuna adquiriu um equipamento de fluorescência de raios X (modelo EDX-720 da Shimadzu), tendo em vista criar uma alternativa para o pequeno minerador. A técnica de análise quali-quantitativa empregada na análise multi-elementar baseada na medida das intensidades de raios-x característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Em parceria com essas empresas que constituem os APLs minerais e cerâmicos, o Laboratório de Processamento Mineral (LabProc) tem criado padrões a partir de minerais locais e definido curvas de calibração, utilizando minerais puros amostrados na região. Os resultados das análises têm sido comparados com outros laboratórios para validação dos padrões. Espera-se validar a metodologia para auxiliar a consolidação do APL de base mineral da região.

Palavras-chave: Análise química, fluorescência de raios-X, APL mineral.

ABSTRACT

The small-and medium-sized businesses that constitute the Local Productive Arrangements, in particular those of Rio Grande do Norte and Paraíba states have special industrial demands that have not been supplied within the region. The supplying of this demand will reinforce the infrastructure for clusters, increasing their competitiveness. The characterization of minerals produced by these companies is of great importance to their competitiveness. The Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduos (LabProc) of IFRN, noting this gap, has acquired an X-ray fluorescence (Model EDX-720 Shimadzu) equipment, in order to create an alternative for the small miners. The technique for analysis used in qualitative and quantitative multi-elemental analysis based on the measured intensities of characteristic X-rays emitted by elements in the sample. In partnership with those companies that constitute the clusters minerals and ceramics, the LabProc has created standards from local minerals and defined calibration curves using pure mineral

¹ IFRN–Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduos, Diretoria de Educação Tecnológica em Recursos Naturais. Av. Senador Salgado Filho, 1559, CEP: 59015-000, Natal, RN, Brasil. E-mail: francioli.araujo@ifrn.edu.br

samples collected in the region. The analysis results have been compared with other laboratories to validate the standards, expecting to validate a methodology to assist the consolidation of the APL-based mineral from that region.

Key-words: Chemical analysis, x-ray fluorescence, APL mineral.

1. INTRODUÇÃO

Os arranjos produtivos locais (APL) de base mineral tem desempenhado um importante papel agregando empreendimentos e indivíduos de um mesmo território que atuam em torno de uma cadeia produtiva, com base na extração e transformação mineral, sendo responsáveis pela revitalização do setor mineral, como acontece na região Seridó do Rio Grande do Norte (Rede APLMineral).

Os APL também estão contemplados na Agenda de Crescimento, cuja missão é articular as ações de desenvolvimento do RN e contribuir para a melhoria de qualidade de vida, reduzir os níveis de desemprego, atuando no crescimento sustentável do Estado. Dentro desta política, em 2007 foi implantado o Núcleo Norte-Riograndense de Apoio aos APL, contando com 20 instituições do governo, científicas, tecnológicas e empresas.

As empresas que compõe os APL demandam ensaios especiais, mas não têm sido atendidas no âmbito regional, sendo necessário o envio das amostras para laboratórios situados em outras regiões do país, algumas vezes até mesmo em outros países. O atendimento das demandas por caracterização dos bens minerais produzidos por estas empresas fortalece a estrutura de apoio aos APL e aumenta a competitividade das empresas participantes.

O Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduos (LabProc) do IFRN, observando esta lacuna, realizou uma pesquisa de campo para determinar a demanda por ensaios tecnológicos de caracterização nas empresas que fazem parte dos APL de base mineral da região Seridó do Rio Grande do Norte e adquiriu um equipamento de fluorescência de raios x (modelo EDX-720 da Shimadzu), tendo em vista criar uma alternativa para o pequeno minerador, empregando análise quali-quantitativa na análise multi-elementar baseada na medida das intensidades de raios-x característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra.

Bezerra et. AL (2009) mostraram que a validação de método de preparação de amostra de ouro apresentaram excelente convergência entre seus resultados e comprovaram a qualidade do processo de preparação das amostras realizadas no Labproc do IFRN.

Em parceria com essas empresas que constituem os APL minerais e cerâmicos, o LabProc tem criado padrões a partir de minerais locais e definido curvas de calibração, utilizando minerais puros amostrados na região. Os resultados das análises têm sido comparados com outros laboratórios para validação dos padrões, sendo apresentada neste trabalho a determinação da curva de calibração para a scheelita, a partir de amostras obtidas na Mineração Tomaz Salustino, situada no município de Currais Novos/RN.

De acordo com o Standard Methods (2005) um teste de equivalência pode ser utilizado para validação de um método, e este consiste na comparação entre dois métodos e é neste teste de equivalência que se baseia este trabalho, que tem por objetivo validar a metodologia e criação de padrões para auxiliar a consolidação dos APL de base mineral e cerâmico da região e neste trabalho é apresentada a criação da curva de calibração para o mineral scheelita, proveniente da mineração Tomás Salustino, bem como levantamento das demandas por ensaios químicos na região.

A curva de calibração foi realizada de acordo com os procedimentos mostrados no manual de instrução do Espectrofotômetro de Fluorescência de Raio-X fornecido pela Shimadzu.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Pesquisa de Campo

Durante o mês de julho de 2010, uma equipe do LabProc visitou várias empresas na região do Seridó do Rio Grande do Norte e Paraíba que fazem parte do APL de base mineral e cerâmico, fazendo um levantamento dos tipos e quantidades de ensaios tecnológicos demandados. A visita às empresas foi coordenada pelo IFRN com associação da UNIMINA e Associação dos Mineiros de Parelhas, apoiado pelo SEBRAE.

A UNIMINA e a Associação dos Mineiros de Parelhas possuem em seu quadro de associados pequenas e médias empresas que atuam no beneficiamento de caulim, feldspato, mica, tantalita, scheelita e na produção de cerâmica vermelha.

2.2. Recebimento e Preparação das Amostras

As amostras representativas, coletadas na Mineração Tomas Salustino, no município de Currais Novos/RN, foram encaminhadas ao LabPro, e no seu recebimento foram realizados os seguintes procedimentos:

1. As condições das amostras foram avaliadas visualmente, com vistas a determinar se as propriedades do material foram preservadas;
2. Os recipientes/pacotes são avaliados, para determinar se houve perda ou contaminação da amostra;
3. É verificado o preenchimento da etiqueta de identificação;
4. As amostras são registradas e são emitidas etiquetas do laboratório;
5. As amostras registradas são levadas para a área de preparação de amostras com o fluxograma de preparação.

A preparação das amostras é feita de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 1.

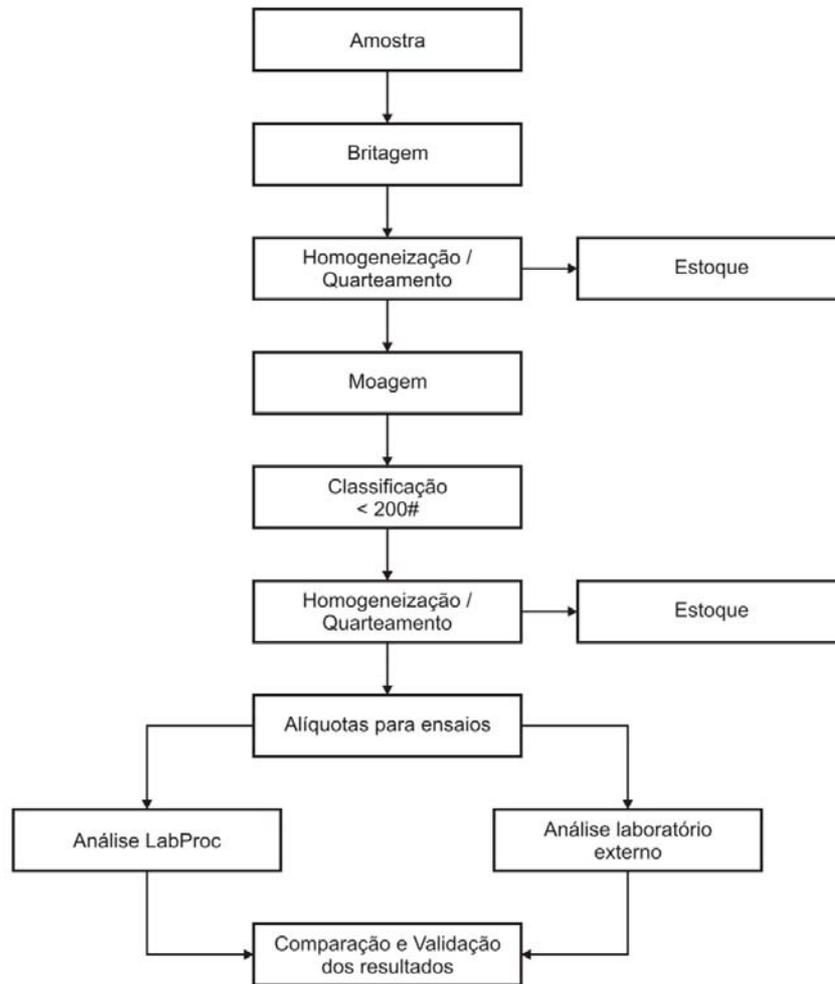


Figura 1. Fluxograma representativo do processo de preparação de amostras e padronização.

Após o recebimento, as amostras são cominuídas em britador de mandíbulas, sendo o produto da britagem homogeneizado e quarteado até atingir massa adequada para os ensaios posteriores, sendo uma parte do material levado ao estoque.

O produto da britagem segue para a moagem em moinho de martelos, após o qual é novamente homogeneizado e quarteado para redução da massa da amostra, onde são geradas alíquotas para os ensaios e uma fração do material para o estoque.

As alíquotas para ensaios químicos são pulverizadas em moinho planetário e classificadas em peneira de 200 malhas, sendo o material menor que esta granulometria, utilizados na análise química.

As amostras pulverizadas são dopadas (misturadas) com outro mineral, normalmente quartzo (SiO₂), para simular diferentes concentrações do elemento químico de interesse e então enviadas a laboratório com expertise na análise do material de interesse. Para o caso da scheelita, os padrões foram enviados ao laboratório da Mineração Tomas Salustino em Currais Novos/RN e analisados no LabProc.

Após as análises, os resultados dos dois laboratórios são comparados e é criada uma curva de calibração a partir da convergência entre os resultados gerados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Pesquisa de Campo

A partir dos dados coletados em campo, constatou-se que apenas as empresas de médio porte realizam ensaios tecnológicos em seus produtos. As demais empresas encontram dificuldades para realização destes ensaios em virtude da distância dos laboratórios que realizam tais ensaios e dos altos valores cobrados por estes.

No setor cerâmico, as massas são preparadas com base na experiência, e não com base em ensaios tecnológicos de caracterização, o que compromete a qualidade final do produto, gerando grande quantidade de resíduos que são descartados de forma inadequada nas proximidades das cerâmicas.

A Tabela 1 apresenta uma síntese das demandas por ensaios tecnológicos de caracterização química dos materiais por produto (minerais analisados) e município onde se concentra a demanda, observando as cooperativas e os pequenos produtores.

Tabela 1. Demandas por ensaios tecnológicos por mineral e municípios na Região do Seridó.

Produto	Município	Demanda
Caulim	Equador / RN	111
Feldspato	Lajes Pintadas / RN	16
Scheelita	Currais Novos / RN	84
Tantalita	Currais Novos / RN	7
Argila	Currais Novos – Parelhas / RN	357
Mica	Currais Novos / RN	7
	TOTAL	582

Estas demandas foram calculadas com base nos lotes mensais produzidos pelas empresas e demonstram a grande carência por ensaios de caracterização química, que serão indispensáveis na adoção de medidas de controle de qualidade.

3.2. Análises Químicas

Para atestar a capacidade de atendimento das demandas por análise química na região, o IFRN através do LabProc adquiriu equipamentos de caracterização tecnológica, entre os quais um espectrofotômetro de fluorescência de raios X e difratômetro de raios X mostrados na figuras 2 e 3.

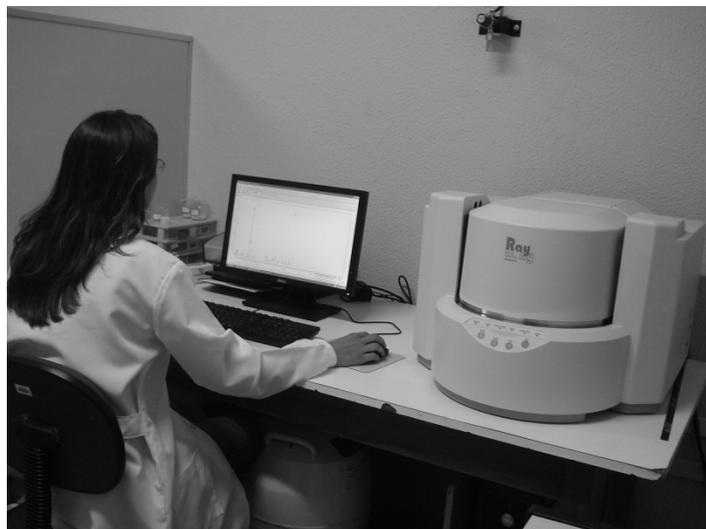


Figura 2. Espectrômetro de fluorescência de raios X modelo EDX-720 Shimadzu. LabProc (IFRN)

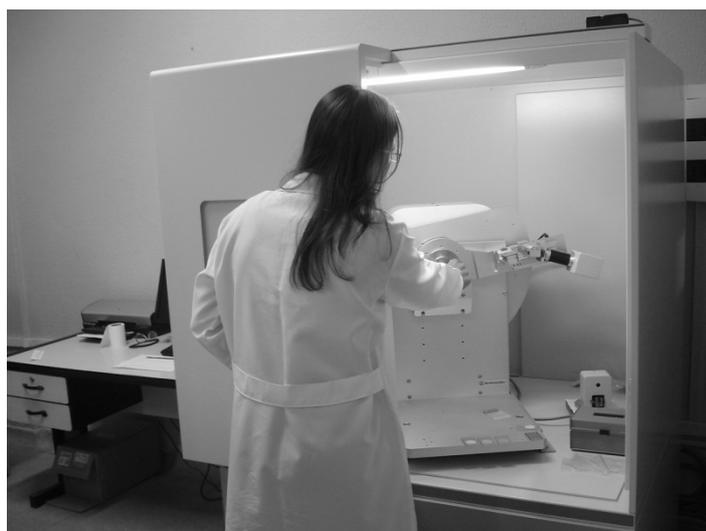


Figura 3. Difratômetro de raios X modelo XRD 7000 Shimadzu. LabProc (IFRN)

O LabProc tem trabalhado para qualificar os resultados obtidos com o espectrômetro de fluorescência de raios X, os quais são obtidos com a calibração do equipamento com amostras previamente padronizadas em laboratórios certificados.

A Tabela 2 apresenta os resultados comparados entre as análises realizadas pela fluorescência de raios X no LabProc e por absorção molecular no laboratório da Mineração Tomaz Salustino, afim de mostrar a confiabilidade dos resultados.

Tabela 2. Resultados de análises de padrões de WO_3 .

Padrão % WO_3	Leitura Fluorescência	Leitura Absorção
0,010	0,000	0,010
0,100	0,000	0,090
1,000	1,326	1,010
5,000	6,498	5,040
10,000	11,539	10,200
20,000	21,444	22,360
50,000	52,074	55,860

Observa-se que o equipamento de fluorescência não detectou a presença de WO_3 nas concentrações de 0,01 e 0,1%, mostrando que para baixas concentrações de WO_3 o equipamento é inadequado.

Com base nos dados da Tabela II foram plotados gráficos de convergência, como apresentados na Figura 4, 5 e 6.

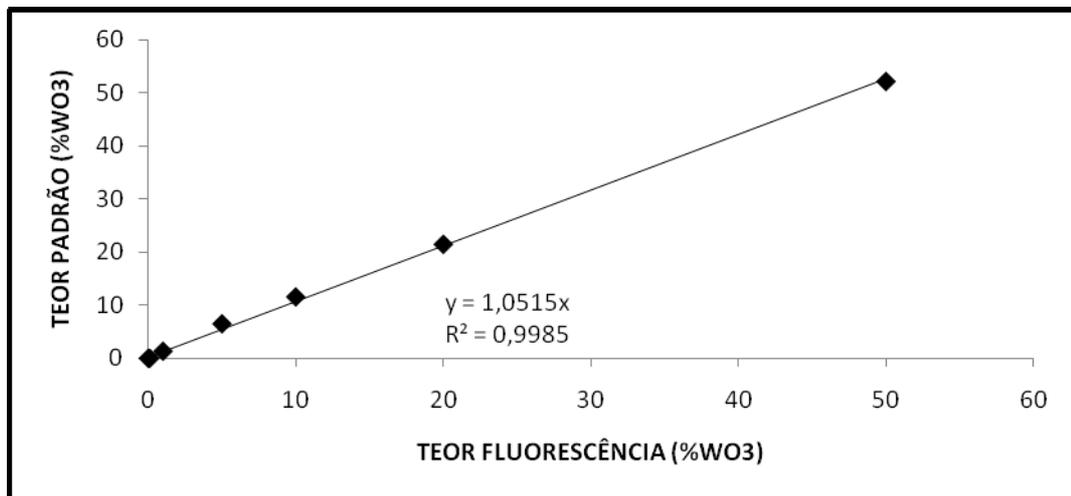


Figura 4. Gráfico de convergência Teor Padrão vs. Leitura da Fluorescência.

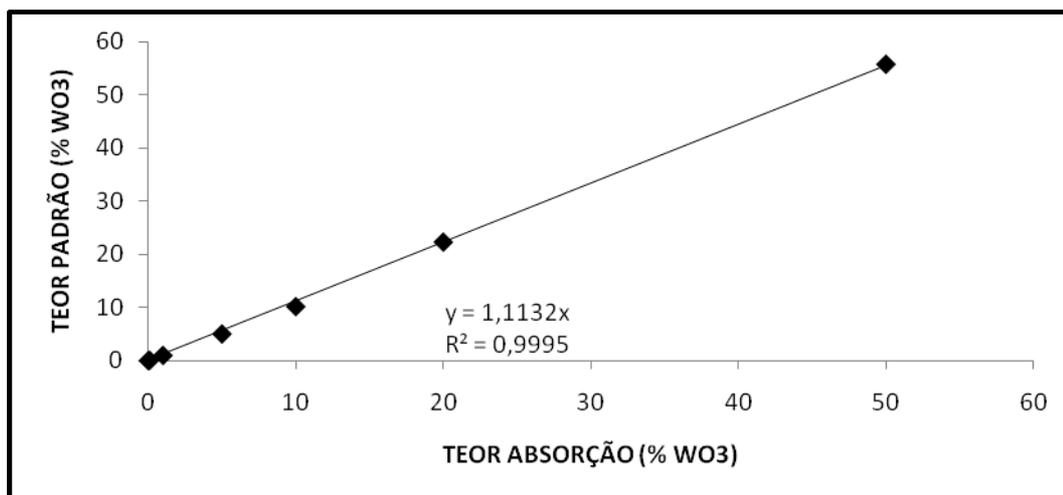


Figura 5. Gráfico de convergência Teor Padrão vs. Leitura da Absorção.

Nos gráficos apresentados nas figuras 4 e 5 percebe-se que a convergência dos resultados das análises com os valores padrões é muito próxima, atingindo um R^2 igual a 0,998 para os ensaios realizados por fluorescência e 0,999 nos testes realizados por absorção molecular, atestando grande grau de confiabilidade dos resultados.

A Figura 6 é apresentado um gráfico de convergência entre as leituras por fluorescência de raios-x e da absorção.

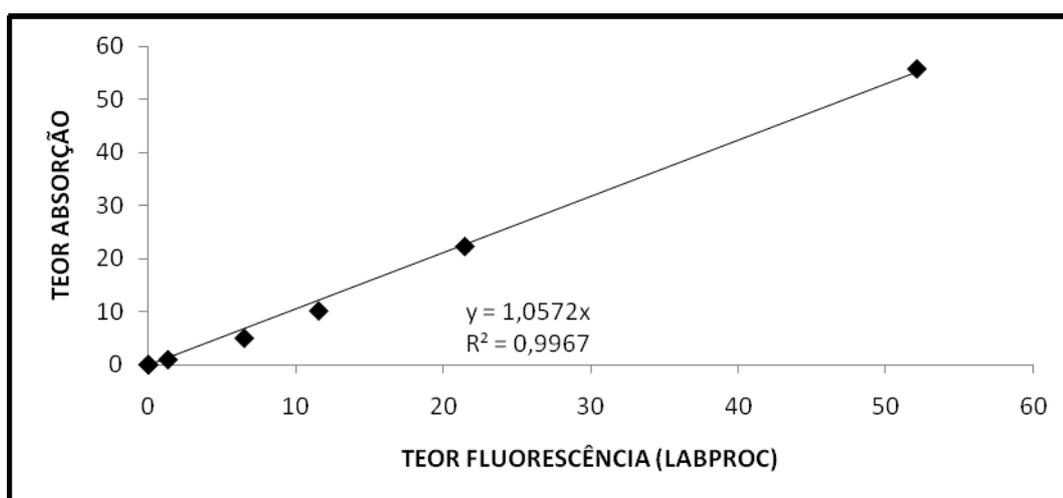


Figura 6. Gráfico de convergência fluorescência vs absorção.

Quando plotados juntos em um gráfico de convergência, os resultados obtidos na fluorescência de raios X e na absorção molecular, apresentam-se muito próximos e convergentes, gerando um R^2 de 0,996, um alto grau de confiabilidade que pode validar a metodologia utilizada para criação de padrões que beneficiarão os pequenos e médios empreendimentos ligados aos APL de base mineral, fornecendo-lhes uma ferramenta segura para análises químicas, inserindo mais este parâmetro de controle de qualidade.

Assim, os resultados obtidos com o exemplo apresentado mostram que o APL de base mineral passa a ser melhor atendido, tendo em vista a disponibilidade de laboratório adequado para a caracterização tecnológica de minérios. As aplicações destas técnicas possibilitarão agregar valor ao produto obtido pelas cooperativas e pequenos produtores da região.

4. CONCLUSÃO

A alta demanda por análises químicas para atender as cooperativas e os pequenos empreendimentos ligados a APL de base mineral exigem ações diretas no sentido de viabilizar os ensaios tecnológicos de caracterização química destes empreendimentos, análises estas que precisam ser feitas a partir de padrões confiáveis.

Os testes demonstraram uma grande convergência entre os resultados obtidos entre as análises do mineral scheelita por absorção molecular e a fluorescência de raios-x, demonstrando a validação deste método.

Enfim, o LabProc se disponibiliza para cooperar com o setor e construir uma rede de integração que minimize custos com valoração do produto.

5. AGRADIMENTOS

Os autores agradecem ao IFRN, CNPq – FINEP – FAPERN (Projeto Fortalecimento da Estrutura de Apoio a Pesquisa para APL mineral do Rio Grande do Norte) e programa PIBITI pela concessão das bolsas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Rede APLMineral. Disponível em: <http://migre.me/1dDSF>. Acessado em: 09 de julho de 2010.

Standard Methods. American Public Health Association. Washington, DC. 2005

Bezerra et. AL – Validação do método de preparação de amostra de ouro no LabProc – IFRN.

Manual de Instrução de Energia Dispersiva da Shimadzu - Espectrofotômetro de fluorescência de Raio-X. Rayny Series EDX – 720/800Hs/900HS.

ESTUDO DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS FINOS DE QUARTZITO DA REGIÃO DE SERIDÓ

Michele Pereira Babisk¹; Francisco Wilson Holanda Vidal e Júlio C. Guedes Correia

RESUMO

A produção e o consumo de rochas ornamentais vêm aumentando anualmente e o Brasil está entre os maiores produtores mundiais. A importância do setor para a economia é indiscutível, porém durante os processos de beneficiamento das rochas, há perdas significativas de material e geração de resíduos. Estes resíduos têm sido dispostos de forma inadequada na natureza, sem previsão de utilização ou reuso. O resíduo de quartzito é rico em SiO_2 , principal óxido formador da rede do vidro.

Este trabalho teve como principal objetivo desenvolver um vidro do tipo sodo-cálcico a partir do resíduo fino obtido do beneficiamento dessas rochas. Foram realizadas análises de caracterização tecnológica do resíduo utilizado, visando sua aplicação na indústria de vidro. A mistura previamente calculada e desenvolvida resultou em um vidro completamente amorfo que, devido à presença de óxido de ferro, apresenta coloração verde clara, com densidade nominal de vidros sodo- cálcicos.

Palavras-chave: Vidro, rejeito, resíduo, quartzito, indústria de vidro

ABSTRACT

The production and consumption of dimension stones is increasing annually and Brazil is among the world's largest producers. The importance of this sector for the economy is undeniable. However, during the rock beneficiation process, there are significant losses of material as tailing. These tailings have been disposed inappropriately in nature, with no prediction of using it. The residue or tailing of the quartzite beneficiation is rich in SiO_2 , the main oxide used for producing glass.

This study achieved the goal of producing a glass of soda-lime type from the fine fraction of the quartzite rock beneficiation. Technological characterization analyses were performed on this fine fraction residue. The mixture (quartz, sodium carbonate and calcium carbonate) calculated for the smelting tests resulted in a completely amorphous glass that, due to the presence of iron oxide in this residue, shows a light green color and a specific gravity required for the soda-lime glass industry.

Key-words: glass, tailing, residue, quartzite, glass industry.

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
mbabisk@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

A produção e o consumo de rochas ornamentais vêm aumentando anualmente e o Brasil está entre os maiores produtores mundiais. Do ponto de vista comercial, as rochas ornamentais e de revestimento são basicamente subdivididas em granitos e mármore. Como granitos, enquadram-se, genericamente, as rochas silicáticas, enquanto os mármore englobam as rochas carbonáticas. Alguns outros tipos litológicos, incluídos no campo das rochas ornamentais, são os quartzitos, os serpentinitos, os travertinos e as ardósias, também muito importantes setorialmente.

O quartzito é classificado, geologicamente, como uma rocha metamórfica, composto quase que inteiramente de grãos de quartzo. Sua origem está relacionada com ação de processos metamórficos desenvolvidos principalmente sobre rochas sedimentares ricas em quartzo, tais como arenitos e *cherts* (rochas ricas em sílica amorfa). De maneira subordinada, podem também derivar do metamorfismo de veios de quartzo ou de rochas vulcânicas muito silicosas.

Nas serrarias, as placas de quartzito são transformadas em lajes quadradas ou retangulares, de larguras padronizadas e comprimento livre, de forma a propiciar o seu maior aproveitamento. As aparas maiores são serradas gerando os filetes. Estes são os produtos de maior valor agregado e são destinados, em sua maioria, ao mercado interno e uma pequena parcela ao mercado externo. Nesta fase do beneficiamento são gerados dois rejeitos, um mais grosseiro, que é misturado aos da pedreira, e um extremamente fino, rico em SiO₂, proveniente do desgaste da rocha durante o processo de corte com serras a diamante.

A importância do setor de rochas para a economia brasileira é indiscutível, porém estes resíduos gerados são dispostos de forma inadequada no meio ambiente, sem previsão de utilização ou reuso.

Vários trabalhos já foram realizados e há várias alternativas em estudo para utilização desses resíduos, sendo algumas delas já incorporadas a novos produtos e processos, como por exemplo, emprego desses resíduos em produtos para a construção civil (tijolos à base de cimento), em composições de cerâmica vermelha (telhas e tijolos), em artefatos de borracha (sem uso estrutural), na formulação de argamassas industriais, dentre outros.

Uma alternativa inovadora é a utilização de resíduos finos de serrarias, de rochas ornamentais, no desenvolvimento de vidros [®], visto que esses resíduos de quartzito possuem, como constituinte majoritário, a sílica (SiO₂), tendo portanto grande potencial para ser utilizado na fabricação de vidros, pois industrialmente, o conceito destes, pode-se restringir aos produtos resultantes da fusão de óxidos ou seus derivados e misturas, tendo geralmente como constituinte principal a sílica [®].

Desta forma obtém-se uma destinação a este resíduo, agregando valor a ele e minimizando o seu impacto ambiental, como consequência tem-se também uma diminuição na utilização de areia aluvionar, outra atividade de extração mineral que apresenta forte perfil desfavorável ao meio ambiente. Este trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar vidros sodo-cálcicos, que

são os mais comuns, e compreende, de longe, a família de vidros mais antiga e largamente utilizada, através do aproveitamento do resíduo fino de quartzito como fonte de sílica.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O resíduo de quartzito utilizado neste trabalho foi coletado na região do-Seridó, na Paraíba. Foram utilizados como reagentes químicos tipos P.A.: carbonato de sódio (Na_2CO_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3).

A caracterização do resíduo de quartzito, após quarteamento, foi realizada através de análise química por fluorescência de raios-X (FRX) utilizando espectrômetro BRUKER-AXS modelo S4-Explorer, equipado com tubo de Rh.

Para o desenvolvimento do vidro, a mistura das matérias primas foi feita de acordo com as quantidades calculadas desejadas do resíduo de quartzito e dos reagentes químicos, baseada na estrutura do vidro comum (sodo-cálcico), de largo emprego comercial. A mistura foi homogeneizada antes da fusão, após pesagem dos constituintes em balança analítica.

A mistura foi aquecida ao ar, em cadinho de alumina, em um forno de câmara, a uma temperatura de 1500°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, por 2 horas, na tentativa de se garantir a homogeneidade e também simular o processo usualmente utilizado industrialmente, com exceção do tempo de residência.

O vidro obtido foi caracterizado quanto à densidade, pelo método de Arquimedes e análise de fases cristalinas por difração de raios-X, esta realizada em um equipamento Bruker-D4 endeavor, operando com radiação de $\text{Co-K}\alpha$, em uma varredura de 5 a 80° (2θ).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise, por fluorescência de raios-X, foi identificada a composição química do resíduo de quartzito, em % peso. A análise (Tabela I) revela que o SiO_2 , principal óxido formador da rede vítrea, é o componente majoritário, seguido pela alumina (Al_2O_3), óxido intermediário, que na rede da sílica atua também como formador de rede.

Quantidades significantes de CaO e K_2O foram encontrados, que na rede vítrea atuam como óxidos modificadores de rede, e são responsáveis por romper a estrutura vítrea, reduzindo assim a viscosidade e o ponto de fusão do vidro[®]. Teores de Fe_2O_3 foram identificados, que neste trabalho terá papel fundamental, pois atua como colorante na formulação de vidro, e dá a cor verde ao vidro produzido.

Tabela 1: Composição química do resíduo de quartzito do Seridó.

Componentes	Teor (% peso)
SiO ₂	81
Al ₂ O ₃	9,4
CaO	0,57
K ₂ O	4,9
Fe ₂ O ₃	1,2

Devido à perda de massa durante a fusão, pela decomposição dos carbonatos adicionados à mistura, a composição estudada, mostrada na Figura 1, foi calculada estequiometricamente, baseada na análise química do resíduo do quartzito.

A composição do vidro desenvolvido está dentro da faixa de composição de vidros sodo-cálcicos, em se tratando de valores de Na₂O, que está entre 12 e 17% e de CaO entre 8 e 12 %, estrutura do vidro comum, família de vidros mais antiga e largamente utilizada e constituem a maior parte das garrafas, frascos, potes, janelas, bulbos e tubos de lâmpadas.

A mistura foi aquecida a 1500°C, por 2:00 h, apresentando-se totalmente fundida, resultando assim em um vidro de coloração verde claro bem homogêneo, devido a presença do óxido de ferro no resíduo, que atua como colorante, apresentado na Figura 2. O vidro não apresentava bolhas aprisionadas em sua espessura nem nas interfaces com o cadinho, porém apresentava trincas propagadas pelo resfriamento rápido.

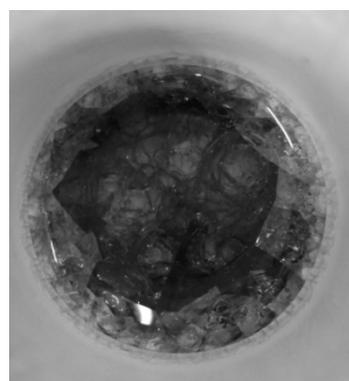


Figura 1: Imagem da mistura preparada (Resíduo de quartzito, carbonato de sódio e carbonato de cálcio).

Figura 2: Imagem do vidro de quartzito.

O difratograma de DRX (Figura 3) não apresenta nenhum pico de cristalização, mostrando um material completamente amorfo, indicando assim que foi obtida a vitrificação total da composição, pois diferente dos cristais, os vidros não possuem arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes, por isso são referenciados como materiais amorfos (significando, literalmente, sem forma).

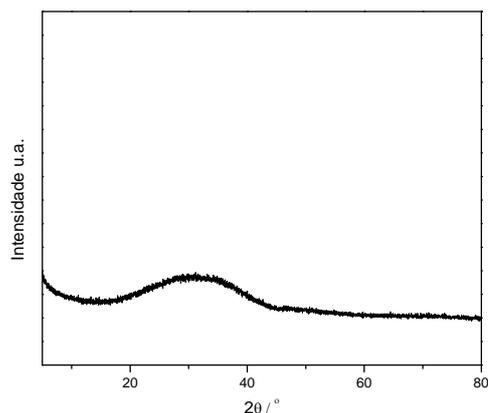


Figura 3: Difratograma de raios-x do vidro produzido.

O vidro apresentou uma densidade de $2,51 \text{ g/cm}^3$ que é compatível com o valor citado na literatura. A densidade dos vidros é controlada pelo volume livre da rede vítrea e pelas massas dos íons presentes. Geralmente, a adição de espécies que entram nos interstícios da rede vítrea tenderá a aumentar a densidade, reduzindo o volume livre, portanto devido à presença dos óxidos modificadores de rede, os vidros sodo-cálcicos têm densidade nominal de $2,5 \text{ g/cm}^3$.

4. CONCLUSÕES

A análise de caracterização tecnológica do resíduo de quartzito confirmou que a sílica (SiO_2) é o óxido majoritário em sua composição.

Este trabalho alcançou seu objetivo de desenvolver um vidro do tipo sodo-cálcico utilizando resíduo de quartzito como única fonte de sílica na mistura. A composição preparada resultou em um vidro completamente amorfo. O vidro produzido apresentou densidade equivalente a de vidros sodo-cálcicos.

Observou-se que estes resíduos têm grande potencial de aplicação neste tipo de material, o que contribui ambientalmente em dois fatores, encontrando destinação aos resíduos que poluem ao serem lançados diretamente na natureza e também diminuindo a extração de areia para agregado da construção civil.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKERMAN, Mauro, Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS - ABIROCHAS. Rochas Ornamentais no Século XXI. Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br/br/index.html>>. Acesso em: 29 out. 2008.
- BABISK, M. P. Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2009.
- CALLISTER, Willian D.. Ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada. 2 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2006.
- CARVALHO, E. A. ; Campos, A. R. ; Peiter, C. C. ; Rocha, J. C.. Aproveitamentos dos resíduos finos das serrarias de Santo Antônio de Pádua. III SRON – Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Recife, PE, 2002.
- GONÇALVES, J. P. Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.
- HELMENSTINE, A. M.. Colored Glass Chemistry. About: Chemistry. Disponível em: <http://chemistry.about.com/cs/inorganic/a/aa032503a.htm> (capturado em 15 jun. 2009).
- MELLO, R. M. Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granitos como matéria-prima em cerâmica vermelha. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.
- MENEZES, R. R.; H. S. Ferreira; G. de A. Neves; H. C. Ferreira. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. Cerâmica 48 (306) Abr/Mai/Jun 2002
- SAINT GOBAIN. Propriedade e funções do vidro. Disponível: www.saint-gobain.com.br (capturado em 9 fev. 2009)
- SHELBY, J. E.; Lacourse, W. C. ; Clare, A. G.. Ceramics and Glasses. New York State College of Ceramics, Alfred University. In: Engineered materials Handbook. Engineering properties of oxide glasses and other inorganic glasses, vol 4, pág 845 a 857.
- SICHIERI, E. P. ; Caram, R. ; Santos J. C. P.. Vidros na construção Civil. In: Isaia, Geraldo C. Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais, vol 1, IBRACON 2007.
- SOUZA, E. T. A. de; Monteiro, S. N. ; Vieira, C. M. F.. Revestimento cerâmico com granito e argila caulínica. E.T. A. de Souza et al. / Cerâmica 50 (2004) 122-127

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE ESFOLIAÇÃO TÉRMICA DAS VERMICULITAS DO NORDESTE BRASILEIRO

Elbert Valdiviezo Viera¹, Marcondes Mendes de Souza²

RESUMO

Este trabalho objetivou a caracterização tecnológica de amostras de minérios de vermiculita do Nordeste brasileiro, em termos de composição química e mineralógica, com destaque para o processo de esfoliação térmica. As amostras selecionadas para o presente estudo procedem da jazida de vermiculita de Santa Luzia-PB e de Queimada Nova-PI. Na esfoliação, foi estudada a influência de algumas variáveis relevantes ao processo, tais como: granulometria do material, tempo de residência e temperatura. Os resultados de esfoliação mostraram, como era esperado, que para a otimização do processo é necessário o controle simultâneo da granulometria do material, temperatura do forno e do tempo de permanência das partículas no forno. Foi constatado que a vermiculita de Santa Luzia apresentou-se inferior em termos de capacidade de esfoliação, em comparação à vermiculita de Queimada Nova. Essas diferenças devem-se a variação na composição química e mineralógica assim como ao grau de interstratificação de vermiculita e biotita.

Palavras-chave: vermiculita, esfoliação térmica, mica, processamento mineral, piroexpansão, minerais industriais.

ABSTRACT

This paper aims at the technological characterization of samples of vermiculite ore from the Brazilian Northeast, in terms of chemical and mineralogical composition, especially the thermal process of exfoliation. The samples selected for study originate from the deposit of vermiculite from Santa Luzia-PB and Queimada Nova-PI. In exfoliation process, were studied the influence of variables relevant to the process, such as particle size, residence time and temperature. The results showed exfoliation, as expected, that for the process optimization is necessary for the simultaneous control of particle, the furnace temperature and residence time. It was found that the vermiculite from Santa Luzia presented below in terms of capacity of exfoliation in comparison to Queimada Nova. These differences are due to variation in chemical and mineralogical composition as well as the degree of interstratified vermiculite and biotite.

Key-words: vermiculite, thermal exfoliation, mica, mineral processing, industrial minerals.

¹ UFCG - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Departamento de Mineração e Geologia. Rua Aprígio Veloso, 882, Cidade Universitária, CEP: 58.109-970, Campina Grande, PB, Brasil. E-mail: elbertvaldiviezohotmail.com

² IFRN – Instituto Federal de Tecnologia do Rio Grande do Norte, Departamento de Recursos Naturais. Av. Senador Salgado Filho, 1599 - Tirol, CEP: 59015-000, Natal/RN – Brasil

1. INTRODUÇÃO

A vermiculita é um mineral semelhante às micas (filossilicatos), constituída de silício, alumínio, magnésio, ferro e água, em proporções variáveis (Valdiviezo et al, 2003). Este mineral apresenta clivagem basal paralela e ocorre em placas constituídas por finíssimas lamínulas superpostas com espessuras em torno de 9,3 Å (Amgstrons). Para ser atingida uma espessura de 1 mm são necessárias mais de 1 milhão dessas placas. O espessamento entre as lamínulas é variável e, na maioria das vezes, depende da natureza e tipo de moléculas localadas na região de separação entre elas (Leitão, 2003).

No estado natural, os espaços interlamelares ocupados por água são da ordem de 14,2 Å. Essa água interlamelar não está submetida a ligações fortes podendo ser quase ou totalmente removida através de aquecimento moderado. Quando há total remoção da água o espessamento se retrai para cerca de 9,3 Å, que corresponde a espessura de uma lamínula (Grim, 1962; Santos, 1989; Valdiviezo, 2003).

A principal característica que a diferencia de outras micas, como a moscovita, é que quando as placas de vermiculita são submetidas a temperaturas acima de 900 °C, a água de hidratação contida entre as suas milhares de lâminas se transforma em vapor, expulsando-a de modo irreversível, constituindo flocos. A esfoliação ou piroexpansão ocorre na direção perpendicular ao plano basal e provoca um aumento de até 30 vezes o volume inicial. Esses flocos, denominados de vermiculita esfoliada ou expandida, apresentam uma elevada área superficial específica e pequena massa, em comparação com a vermiculita natural (Castro, 1996).

A vermiculita possui uma cela unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica entre elas. As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros do silício (SiO_4), onde ocasionalmente o silício pode ser substituído isomorficamente pelo alumínio. As folhas octaédricas são formadas de átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, compondo $\text{Al}(\text{OH})_6$, onde o alumínio pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou por outros elementos. As camadas T-O-T (tetraedro-octaedro-tetraedro) são separadas por duas ou mais camadas de moléculas de água arranjadas em formato ou estrutura hexagonal, onde os cátions trocáveis, principalmente Mg^{2+} , e também Ca^{2+} e Na^+ , encontram-se localizados entre as folhas de moléculas de água (Valdiviezo et al., 2002; Santos, 1989).

A origem da vermiculita é assumida como sendo proveniente da ação do intemperismo sobre os minerais biotita e flogopita. Os piroxênios, anfibólios e olivinas, minerais componentes de rochas ultramáficas (ígneas) e metamórficas, bem como sienitos, carbonatitos, foram primeiro alterados para formar biotita, flogopita, serpentina e clorita. A alteração supergênica deu-se pela circulação de água, que removeu álcalis, redistribuiu o magnésio e acrescentou água, a qual foi intercalada nas camadas intercristalinas, para formar vermiculita (Castro, 1996).

Em relação à geologia de depósitos brasileiros, a jazida de Queimada Nova - PI, esta é constituída por rochas básicas e ultrabásicas, compondo um corpo de forma aproximadamente elíptica. A vermiculita ocorre na rocha básica, provavelmente um lamprófiro com granulação fina e disseminada na mesma, constituída de biotita (vermiculita 50 %), clinopiroxênio (25 %), álcali-

feldspato (12 %), anfíbólio (8 %) e apatita (5 %), além de alguns minerais acessórios em quantidade pequena como titanita e calcita (Hennies e Stellin, 1976).

A especial propriedade de esfoliação térmica concede ao mineral uma grande importância industrial em decorrência da diversidade de aplicações, seja como isolante térmico e acústico, na purificação de águas ricas em sais dissolvidos e na remoção de camadas poluentes de petróleo na superfície de águas oceânicas, entre muitas outras (Leitão, 2003).

Este trabalho objetivou: (a) caracterização tecnológica das vermiculitas do Nordeste visando aplicações convencionais e, eventualmente, aplicações não convencionais; (b) obter subsídios que propiciem um melhor conhecimento dos minérios e a maximização do seu aproveitamento, com destaque para o processo de esfoliação térmica; (c) estudar a influência de algumas variáveis (granulometria, tempo de residência e temperatura) relacionadas ao processo de esfoliação, visando fornecer informações para melhorar a compreensão dos fatores determinantes do processo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostras

Nesta etapa foram coletadas amostras dos minérios. Os depósitos selecionados para o presente estudo pertencem às empresas: União Brasileira de Mineração – UBM, localizada no município de Santa Luzia - PB e à Eucatex S.A, localizada no município de Queimada Nova – PI. As amostras retiradas para os ensaios tecnológicos consistiram de amostras de minérios extraídas diretamente na mina "r.o.m.". Este era o minério que alimentava a usina de beneficiamento. Amostras do rejeito da usina foram também retiradas bem como dos produtos concentrados.

2.2. Ensaios de Caracterização

Algumas das frações granulométricas foram selecionadas para os ensaios de caracterização que consistiram de: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica diferencial (ATD) e termo gravimétrica (TG), fluorescência de raios-X (FRX). Ainda foram efetuados ensaios de afunda/flutua para se determinar a porcentagem de material expansível ou teor de vermiculita, no minério e nos concentrados.

2.3. Ensaios de Esfoliação Térmica

Os ensaios de esfoliação foram realizados com amostras de concentrados de vermiculita de Santa Luzia em diferentes frações granulométricas e com amostras do minério de Santa Luzia e de Queimada Nova, separados por faixas granulométricas. Os testes foram efetuados empregando-se um forno mufla marca Quimis, modelo Q – 318D24 de 4000 W, com termopar de NiCrNi e controlador digital de temperatura.

O material, 50 g por teste, era subdividido em 5 frações de 10 g e colocado em um cadinho de aço inoxidável durante um determinado tempo e temperatura. As dimensões dos cadinhos foram de 15x10x2,5 cm e eram providos de uma haste de 50 cm de comprimento, cuja função era

de agitação do material dentro da câmara e com isso garantir que todas as partículas sejam aquecidas e sujeitas a um regime de turbulência.

O material esfoliado era coletado em recipientes de alumínio e o mesmo era analisado quanto ao teor de vermiculita, massa específica aparente (MEA), e rendimento volumétrico de esfoliação (η). A determinação desses índices foi efetuada com base nas metodologias recomendadas pela "The Vermiculite Association", instituição americana que padronizou as normas técnicas referentes a vermiculita e seus produtos (www.vermiculate.org.2002). Os estudos de esfoliação foram realizados com variação da temperatura cujos valores foram: 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950 e 1000 °C. A variação do tempo foi de 2, 5, 30, 60 e 120 segundos.

A metodologia adotada para a determinação da MEA foi a seguinte. Uma quantidade de vermiculita (natural ou esfoliada) era pesada em uma balança com 0,01 g de precisão. Colocava-se o material em um funil, fechado com uma rolha na saída inferior.

As dimensões do funil utilizado foram de 200 mm de diâmetro superior, 50 mm de diâmetro inferior e 250 mm de altura. Abria-se o orifício do funil, tirando a rolha, e descarregando o material numa proveta graduada de 2000 mL. Media-se o volume do material, em mL. A distância entre a saída do funil e a proveta deve ser de 5 cm. Na Figura 1, se apresentam detalhes na realização de um ensaio de determinação da MEA.

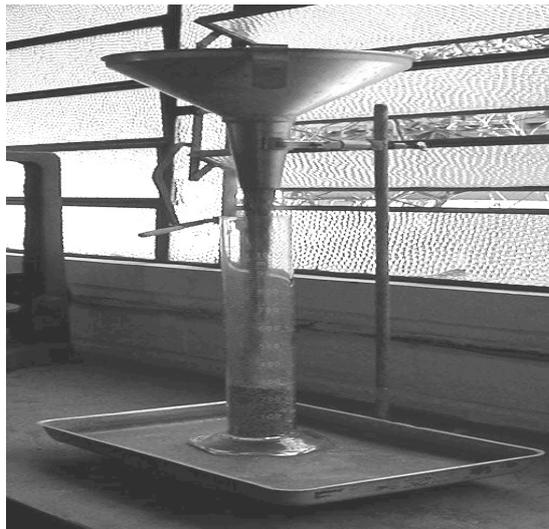


Figura 1 – Fotografia mostrando detalhes para determinação da MEA.

A MEA foi calculada através da seguinte relação:

$$\text{M.E.A} = \frac{\text{Massa da amostra, g}}{\text{Volume da amostra, mL}} \times 1000 \quad (1)$$

Para determinar a MEA da vermiculita esfoliada, utiliza-se essa mesma relação, substituindo a massa e o volume pelos seus valores obtidos após a esfoliação.

O rendimento volumétrico da esfoliação (η) foi determinado, usando-se a seguinte metodologia. A mufla era aquecida a 950 °C. Pesava-se 50 g de amostra, colocava-se em embalagens de 10 g.

Colocava-se no cadinho 10 g do material e agitava-se dentro do forno em intervalos constantes de tempo. Após esfoliação, retirava-se o material do cadinho e colocava-se no funil. Repeti-se este procedimento até esfoliar as 50 g de amostra. Este índice foi calculado através da seguinte expressão:

$$\eta = \frac{\text{Volume do material após a esfoliação, mL}}{\text{Massa do material antes da esfoliação, g}} \quad (2)$$

A porcentagem de material expansível (%) no minério ou no concentrado foi determinada através da seguinte metodologia. Com o material retirado da mufla, foi realizado um ensaio de afunda e flutua. Para isso, o material esfoliado foi colocado no funil, onde previamente foram colocados 2 L de água, 2 mL de detergente, para reduzir a tensão superficial da água, e agitando durante 15 segundos. O tempo de contato do material com a solução foi de 30 segundos. A seguir, procedeu-se à remoção do material afundado, o qual foi coletado em recipientes. O material afundado foi secado na estufa a uma temperatura de 60 °C e em seguida foi pesado. Na FIGURA 3.3, observa-se uma vista de cima do funil durante a realização de um ensaio de afunda e flutua.

A porcentagem de material expansível corresponde ao teor de vermiculita e foi determinado através da seguinte relação.

$$\% \text{ Vermiculita} = \frac{\text{Massa da amostra (g)} - \text{Massa do material afundado (g)}}{\text{Massa total da amostra (g)}} \times 100 \quad (3)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

No minério de vermiculita de Santa Luzia foram identificados através de DRX os filossilicatos: vermiculita como mineral principal, hidrobiotita, biotita, talco e serpentina. O piroxênio detectado foi o diopsídio. Entre os anfibólios, a honblenda. Nessa amostra também foram identificados o feldspato microclínio e os carbonatos: calcita e dolomita. Existem também pequenas proporções de óxidos de ferro: goethita. A vermiculita de Queimada Nova é composta de biotita (vermiculita 50%), clinopiroxênio (25%), álcali-feldspato (12%), anfibólio (8%) e apatita (5%), além de alguns minerais acessórios em quantidade pequena como: titanita e calcita.

Os resultados de MEV mostraram que, as placas de vermiculita de Santa Luzia apresentam superfícies em elevado grau de alteração e pouca uniformidade mineralógica. Verificou-se frequentemente as placas compondo estruturas semelhantes a agregados. Essa denominação de mica em agregados foi dada devido à textura das placas, que apresentam marcados estados de alteração mineralógica.

Segundo De la Calle e Suquet, citados por Machado (2000), o processo de alteração ocorre na seqüência de transformação seguinte: mica (biotita ou flogopita) → vermiculita → esmectita. No caso de jazida de Santa Luzia, a vermiculita co-existiria simultaneamente com as outras fases existentes, ou seja, haveria vermiculita pura, vermiculita associada com biotita, biotita pura, vermiculita transformando-se para esmectita, e esmectita pura. Outra característica do mineral é

que apresenta grande quantidade de finos, provavelmente, por ser muito friável e possuir uma textura pouco uniforme.

Os resultados de ATD e TG mostraram um comportamento muito semelhante entre a vermiculita de Santa Luzia e a vermiculita de Queimada Nova (Valdiviezo et al., 2002).

Os resultados de FRX obtidos para as amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e minério de Queimada Nova encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados de análise química por FRX de amostras de vermiculita de Santa Luzia e Queimada Nova.

AMOSTRA	TEOR (%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	H ₂ O	TOTAL
Santa Luzia	39,43	10,95	25,73	0,51	0,39	9,89	0,77	0,09	0,03	n.d.	12,09	99,88
Queimada Nova	45,10	10,20	23,60	3,80	0,50	5,80	0,70	n.d.	n.d.	n.d.	10,20	99,98

n.d. = não detectado; P.F. = Perda ao fogo a 950 °C; Limite de detecção = 0,01%.

Conforme observa-se na Tabela 1, os teores dos elementos principais da composição química da amostra de Santa Luzia que são: SiO₂, Al₂O₃, MgO, H₂O e outros voláteis, encontram-se dentro dos valores atribuídos às vermiculitas comerciais. Os outros teores, como K₂O, TiO₂ e CaO, apresentam valores ligeiramente inferiores aos valores comerciais; porém, devido às baixas concentrações em que eles se apresentam, não afetam a qualidade do produto esfoliado de vermiculita.

3.2. Esfoliação Térmica

3.2.1. Efeito da Granulometria

Os resultados dos ensaios de esfoliação térmica encontram-se apresentados na Figuras 2 e 3. Os resultados de MEA representados na Figura 2 mostraram que, após a esfoliação, a amostra de vermiculita Santa Luzia apresentou maiores valores de MEA, em todas as frações granulométricas, em relação à amostra de Queimada Nova. Este comportamento deve-se, possivelmente, às diferenças na composição mineralógica nessas amostras.

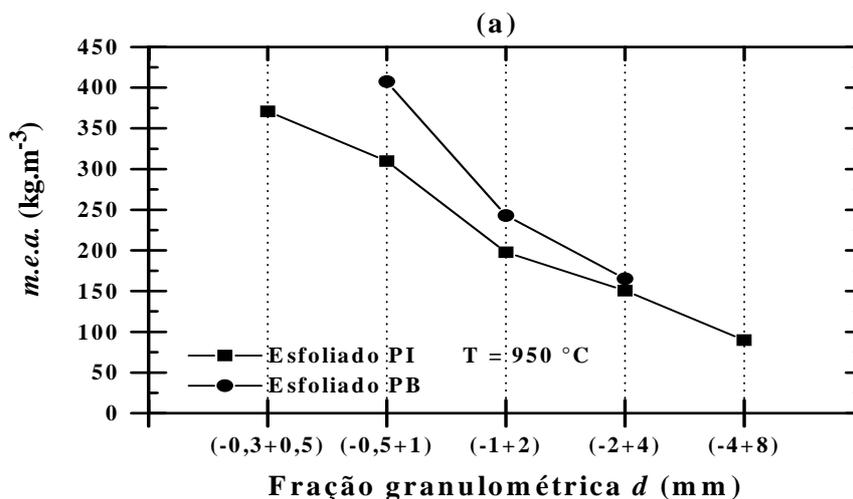


Figura 2 - Efeito da granulometria sobre a MEA de amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e de Queimada Nova.

As diferenças na mineralogia referem-se ao grau de interestratificação de vermiculita+biotita que deve ser mais acentuada na amostra de Queimada Nova. Quanto maior essa interestratificação, maior será a dificuldade de difusão das moléculas de água. As moléculas de água, em estado de vapor, exercem uma maior pressão sobre as camadas T-O-T e saem de uma forma mais explosiva, conduzindo ao aumento da esfoliação (Machado, 2000).

Os ensaios foram efetuados à temperatura de 950 °C e os tempos de residências foram diferenciados para cada fração granulométrica, e foram de: 6 s (-8+4)mm, 5 s (-4+2) mm e (-2+1) mm e 4 s (-1+0,5) mm e (-0,5+0,3) mm. Os tempos de residências foram selecionados com base na metodologia utilizada pela Eucatex.

Por outro lado, a MEA decresce com o aumento da granulometria. A fração (-8+4) mm da amostra de vermiculita de Queimada Nova possui o menor valor de MEA, em comparação às outras granulometrias. Esse comportamento deve-se a que nas placas de maiores tamanhos, as moléculas de água têm de se deslocar a maiores distâncias; isto é, as barreiras estruturais são maiores para saírem de dentro do espaço intercamada (Santos e Navajas, 1981). Com isso, aumentando-se a granulometria das placas, aumenta-se a velocidade de rompimento da camada de água, gerando-se flocos mais esfoliados.

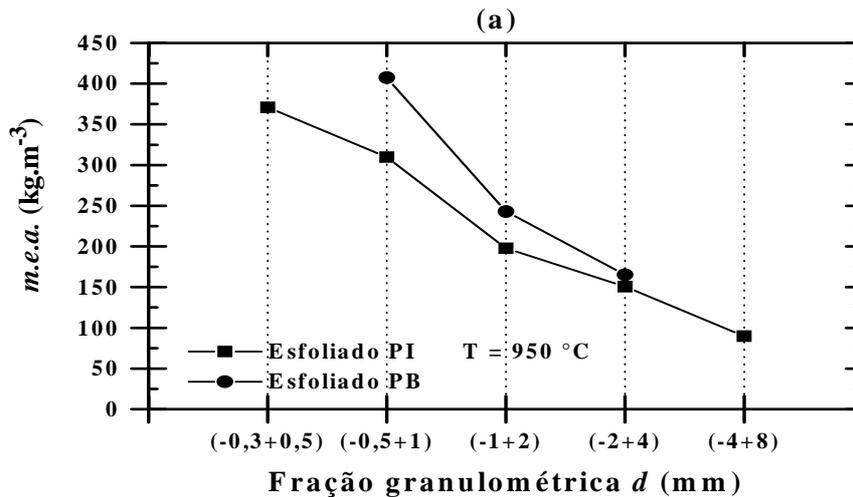


Figura 3. Efeito de granulometria sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η) de amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e Queimada Nova.

O rendimento volumétrico da esfoliação quantifica o volume de material esfoliado em mL por cada grama de concentrado ou de minério. A Figura 3 representa a variação de η em função da granulometria do material. Essa figura mostra que a vermiculita de Santa Luzia apresentou menores valores de η em relação à vermiculita de Queimada Nova. Para ambas as amostras, observa-se um aumento do valor de η com o aumento da granulometria. A menor esfoliação da vermiculita de Santa Luzia deve-se, provavelmente, às variações na composição mineralógica, ou seja, a interstratificação de vermiculita+biotita é menor nessa amostra. Esses resultados, tanto de MEA quanto de η , permitiram constatar que melhores resultados de esfoliação foram obtidos com a vermiculita de Queimada Nova.

3.2.2. Efeito da Temperatura

Na Figura 4 está representado o efeito da temperatura sobre o rendimento volumétrico da esfoliação. A Figura 4 mostra que, para ambas as amostras, com o aumento da temperatura há um aumento do valor de η . O maior valor de η , que foi de 5,9 e de 6,4 para a amostra de Santa Luzia e de Queimada Nova, respectivamente, foi alcançado com 950 °C. Os ensaios foram realizados com concentrados de granulometria (-4+2) mm e tempo de residência de 5s. O aumento da temperatura influenciou diretamente na MEA e rendimento volumétrico da esfoliação. Nesta temperatura, foram obtidos os menores valores de MEA e maiores valores de η de vermiculita.

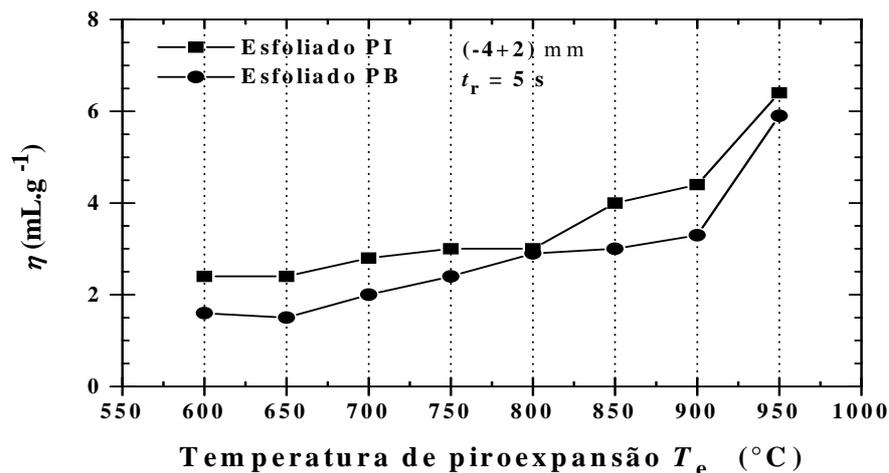


Figura 4. Efeito da temperatura T_e sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η) de amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e Queimada Nova.

É bastante provável que aumentado-se a temperatura para valores acima de 1000 °C e tempos de residência maiores de 60 s, os valores de η diminuam e os da MEA aumentem, devido às reações internas e à formação de novas fases minerais que conduziram à obtenção de um material muito mais denso e muito mais friável (Machado, 2000).

3.2.3. Efeito de Tempo de Residência

Na figura 5 está representado o efeito do tempo de residência sobre o rendimento volumétrico da esfoliação. Em relação ao efeito do tempo de residência, foi observado um aumento muito mais acentuado de η entre 2 e 10 s. Entre 10 e 60 s o valor de η manteve-se em um patamar. O aumento do tempo de residência também influenciou na MEA e no teor de vermiculita. Uma diminuição da MEA e um aumento do teor de vermiculita foi constatado ser mais pronunciado entre 2 e 10 s, alcançando uma estabilização acima de 10 e até 60 s. Os ensaios foram realizados com concentrados de granulometria (-4+2) mm e temperatura de 950 °C.

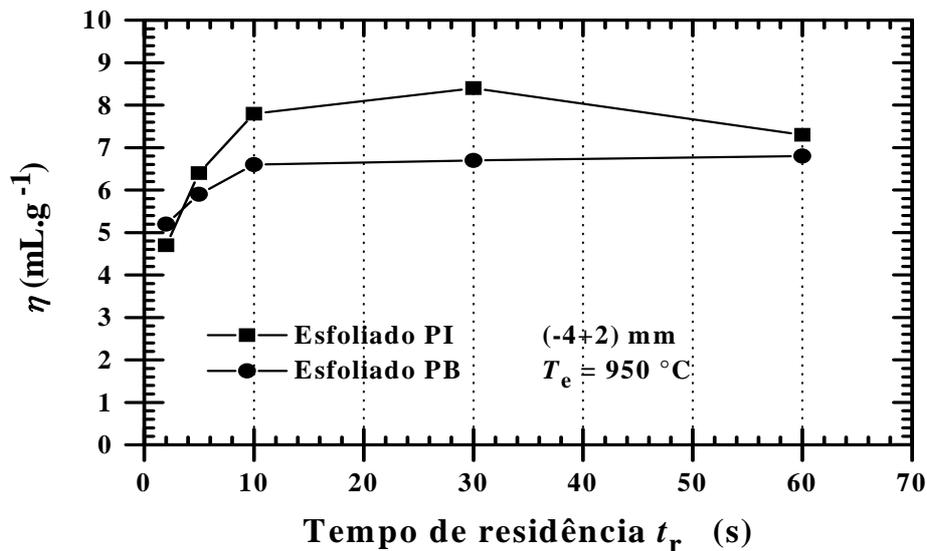


Figura 5. Influência do tempo de residência t_r sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η) de amostras de concentrado de vermiculita de Santa Luzia e de Queimada Nova.

4. CONCLUSÃO

Ambas as amostras dos minérios estudados apresentam diferenças na composição mineralógica e química. No minério de Santa Luzia, a vermiculita foi identificada em placas ou partículas bem como compondo placas com interestratificações de vermiculita + biotita.

A vermiculita de Santa Luzia não apresenta uniformidade mineralógica na superfície exposta dos planos. Na amostra de Santa Luzia, as placas apresentam um maior estado de alteração mineralógica, em relação à amostra de Queimada Nova.

Foi verificado que com o aumento da granulometria, ocorre um aumento da esfoliação, provavelmente em função do aumento da velocidade de rompimento da camada de água no espaço interlamelar.

Para ambas as amostras, de Santa Luzia e Queimada Nova na granulometria -4+2 mm, a melhor esfoliação foi observada a 950°C de temperatura e a um tempo de residência de, no mínimo, 10 segundos.

Os resultados de esfoliação indicaram que a vermiculita de Santa Luzia apresentou algumas diferenças em relação à amostra de Queimada Nova. A vermiculita de Santa Luzia apresentou maiores valores do MEA e menor valor do rendimento volumétrico de esfoliação (η), quando determinados em função da variação granulométrica, da temperatura e do tempo de residência. As diferenças nas propriedades de esfoliação entre as amostras deveu-se às variações de composição mineralógica e/ou ao grau de interestratificação, de vermiculita + biotita.

5. AGRADECIMENTO

Ao CNPq pelo apoio financeiro. Aos colegas e professores da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia da UFCG.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- VALDIVIEZO, E. V. Caracterização tecnológica de insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo – Sub-projeto: Estudo de caracterização e processamento de vermiculitas para aplicações em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Relatório Final, FINEP-CTPETRO/FADE, Campina Grande, Brasil, 22p, 2003.
- LEITÃO, T.J.V. A Intercalação de cátions metálicos e seu efeito sobre as propriedades de esfoliação e inchamento da vermiculita de Santa Luzia-PB. Dissertação de Mestrado. Departamento de Mineração e Geologia -UFPB, Campina Grande-PB, Brasil, 95p, 2003.
- GRIM, R. E. Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, USA, 422p., 1962.
- SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. E. Blucher, 2ª edição, v.3. São Paulo, Brasil, 1989.
- CASTRO, O.G. A vermiculita e suas aplicações. Relatório Técnico: Aporte Consultores e Associados Ltda., São Paulo, Brasil, 54p, 1996.
- VALDIVIEZO, E. V.; SOUZA, M. M.; LEITÃO, T. J. V.; GUERRA, E. A. Caracterização e esfoliação térmica de vermiculitas dos estados da Paraíba e do Piauí. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, Recife, Brasil, p.562-569, 2002.
- HENNIES, W. T.; STELLIN Jr., A. Testes de piroexpansibilidade em vermiculitas brasileiras. Geologia e Metalurgia, Nº 40, São Paulo, Brasil, p.433-445, 1976.
- VERMICULITE ASSOCIATION. Vermiculite, 2002. Disponível em: <<http://www.vermiculite.org>>. Acesso em: 10 de setembro de 2002.
- MACHADO, L.C.R. Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas. Dissertação de Mestrado. Departamento de Geologia - UFOP, Ouro Preto - MG, Brasil, 150p, 2000.

PARTE V - OUTROS

EFEITO RETARDANTE DO CMC NO GESSO ALFA

Leila M. Baltar¹, Carlos A.M.Baltar¹.

RESUMO

O gesso é um produto obtido a partir da calcinação da gipsita e possui a propriedade de se hidratar em contato com a água, passando por etapas de dissolução, nucleação e recristalização, adquirindo resistência mecânica depois de um determinado tempo. São conhecidos dois tipos de gesso: alfa e beta. A qualidade do gesso produzido depende do processo de calcinação e do tipo de gipsita utilizados. O gesso alfa é um produto obtido a partir da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) calcinada sob condições de temperatura entre 125-180°C e pressão acima da atmosférica. A estrutura cristalina formada influenciará as propriedades físicas do produto endurecido. O uso de aditivos permite modificar a estrutura cristalina a fim de se obter produtos melhorados. A partir do gesso alfa, é possível chegar a produtos nobres, com maior valor agregado, como o gesso dental e o gesso ortopédico. Neste trabalho foi estudada a influência da adição de carboximetilcelulose de sódio (CMC) ao gesso alfa. Foram feitos testes de tempo de pega, consistência, calor de hidratação e resistência à compressão. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar as modificações ocorridas nos cristais formados em presença do polissacarídeo. O CMC apresentou influência significativa no tempo de pega da pasta de gesso. A adição de 0,025% de carboximetilcelulose de sódio provocou o aumento no tempo de pega inicial e final de 4,2 e 6,7 para 4,7 e 10,2 minutos, respectivamente. Na concentração de 0,1%, o tempo de pega inicial e final passou para 83 e 103,5 minutos. O efeito retardante do CMC é atribuído à facilidade de interação do grupo $-\text{COO}$ com o cálcio originado da dissolução do hemidrato para a formação do carboxilato de cálcio.

Palavras-chave: gesso alfa, polissacarídeo, aditivo, processo de hidratação, tempo de pega, retardante.

ABSTRACT

Plaster is a product obtained from the calcination of gypsum and has the property to rehydrate in contact with water, passing through stages of dissolution, nucleation and crystallization, acquiring mechanical strength after a certain time. Are known two types of plaster: alpha and beta. The quality of plaster produced depends on the calcination process and the type of gypsum used. The alpha plaster is a product obtained from the gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) calcined under conditions of temperature between 125-180 ° C and pressure above atmospheric. The crystal structure formed will influence the physical properties of the hardened product. The use of additives can modify the crystalline structure in order to obtain improved products. From the alpha plaster, you can reach noble products with higher added value, such as dental plaster and orthopedics. Tests of setting

¹ UFPE - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia de Minas. Rua Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, CEP: 50.740-530, Recife, PE, Brasil. E-mail: lmb@ufpe.br

time, consistency, heat of hydration and compressive strength there were done to appraise the effect of sodium carboxymethylcellulose (CMC) added. The scanning electron microscopy was used to observe the changes occurring in the crystals formed in the presence of polysaccharide. The CMC had significant influence on setting time of the pulp plaster. The addition of 0.025% carboxymethylcellulose sodium caused an increase in the initial and final setting time of 4.2 and 6.7 to 4.7 and 10.2 minutes, respectively. At 0.1%, the initial and final setting time rose to 83 and 103.5 minutes. The retardant effect of CMC is attributed to the ease of interaction between the group-COO-and calcium from the dissolution of hemidrato for the formation of calcium carboxylate.

Key-words: Alpha plaster, polysaccharide, additive, hydration process, setting time, retardant.

1. INTRODUÇÃO

O Pólo gesso do Araripe é responsável por 91,7% da produção de gipsita e 87% da produção nacional de gesso (LYRA SOBRINHO e DANTAS, 2008). O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) é obtido a partir da calcinação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). No processo de calcinação, a gipsita perde uma e meia molécula de água de cristalização e forma o hemidrato. O gesso pode ser utilizado em diversas áreas, tais como na construção civil; na indústria química; na área de saúde, etc. O gesso alfa é um produto da calcinação da gipsita em autoclave, em condições de pressão acima da atmosférica. Suas características especiais fazem com que ele possa ser utilizado para obtenção de produtos mais nobres, como o gesso ortopédico e o gesso dental.

O hemidrato possui a propriedade de se hidratar, em contato com a água. Após um determinado tempo, cristaliza e solidifica, adquirindo resistência mecânica. A quantidade de água necessária para obter uma boa trabalhabilidade excede a quantidade requerida estequiometricamente (que é de 18,6g para cada 100g de gesso). Este excesso de água utilizado provoca o surgimento de poros que diminuem a resistência mecânica do gesso no estado endurecido.

O uso de aditivos é uma prática usada para melhorar as características do gesso no estado fresco e no estado endurecido. Diversos aditivos costumam ser utilizados como modificadores do tempo de pega (BALTAR *et al.*, 2005; DOMINGUEZ e SANTOS, 2001; PERES *et al.*, 2008): Os sulfatos de potássio e de cálcio são citados como aceleradores de pega (LEINFELDER e LEMONF, 1989), enquanto, ácido cítrico e seu sal de sódio, acetatos e bórax, entre outros, são conhecidos como retardadores de pega (HENAO e CINCOTTO, 1997; HINCAPIE e CINCOTTO, 1997; PERES *et al.*, 2008; LÓPEZ, 1997).

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito retardante do CMC nas pastas de gesso alfa. Além da determinação do tempo de pega, foram realizados testes para monitorar o calor liberado durante as reações de hidratação do hemidrato, a consistência da pasta e a resistência mecânica do gesso endurecido. As modificações ocorridas nos cristais formados em presença do polissacarídeo foram observadas através da microscopia eletrônica de varredura

O CMC é um polissacarídeo derivado sintético da celulose, obtido a partir do tratamento químico da celulose com hidróxido de sódio e monocloroacetato de sódio. Outros polissacarídeos foram

testados, anteriormente, como aditivos para o gesso alfa tais como: A celulose, o amido e a dextrina (BALTAR, 2009).

2. EXPERIMENTAL

2.1. A amostra

Foi utilizado um gesso alfa produzido e fornecido pela Mineradora São Jorge (MSJ). A amostra apresentou tamanho médio das partículas igual a 14,3 μm . A distribuição granulométrica da amostra está representada na Figura 1.

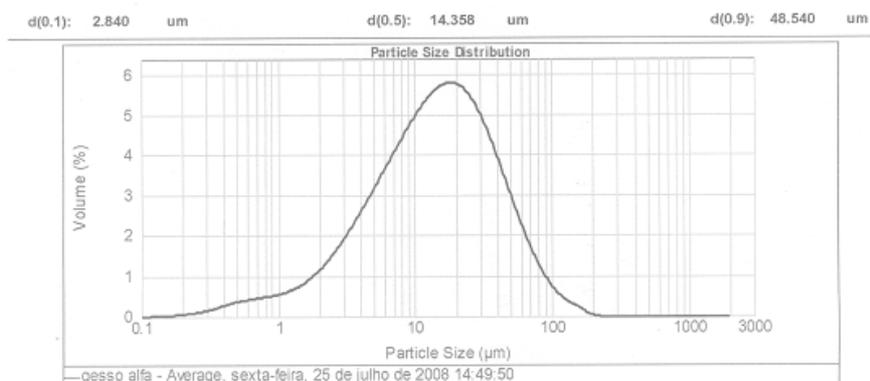


Figura 1 – Distribuição granulométrica da amostra de gesso alfa utilizado no estudo.

2.2. Os Equipamentos

Os seguintes Equipamentos foram utilizados no estudo:

- Agitador Mecânico IKA / Eurostar microcontrolado;
- Aparelho de Vicat, da Solotest;
- Prensa Hidráulica Manual, com capacidade para 20 t, com indicador digital de força sensível a 1 kg;
- Balança Analítica H80, da Mettler;
- Balança semi-analítica, Marte-AS2000C;
- Sistema Pseudo-adiabático, com multímetro e termopar acoplado;
- Mesa de Adensamento por Choque, com contador de golpes digital, da Solotest;
- Forno Elektro Therm.
- Microscópio Eletrônico de Varredura – da FEI – Modelo QUANTA 200F;
- Granulômetro a Laser, modelo Mastersizer 2000, da Malvern.

2.3. Os Reagentes

Usou-se um carboximetilcelulose de sódio (CMC), da SIGMA ALDRICH. Um citrato de sódio comercial também foi utilizado nos ensaios de consistência.

2.4. Metodologia Experimental

A homogeneização do gesso com o CMC, em todos os testes foi feita, manualmente, em sacos plásticos, por um período de 2 minutos. Em todos os testes foi mantida a relação água/gesso igual a 0,4.

Na preparação das pastas, utilizou-se agitação mecânica com rotação de 250rpm.

2.4.1. Determinação do Tempo de Pega

Dois tempos de pega são associados ao endurecimento do gesso: O tempo de pega inicial e o final. De acordo com a Norma MB-3469 (1991), o tempo de pega inicial é definido como o "tempo decorrido a partir do momento em que o gesso tomou contato com a água, até o instante em que a agulha do aparelho de Vicat não penetrar mais no fundo da pasta, isto é, aproximadamente 1 milímetro acima da base". Seguindo a mesma Norma, o tempo de pega final é o "tempo decorrido a partir do momento em que o gesso entrou em contato com a água, até o instante em que a agulha do aparelho de Vicat não mais deixar impressão na superfície da pasta", indicando o seu endurecimento.

O tempo de pega é um parâmetro importante para o operador uma vez que determinará quanto tempo terá disponível para manusear a pasta de gesso antes do endurecimento. O tempo de pega foi determinado através do aparelho de Vicat, que consiste de um suporte que sustenta uma haste móvel, com uma agulha de um milímetro de diâmetro e cinquenta milímetros de comprimento, em uma das extremidades, tendo uma massa total igual a 300g. A haste pode ser mantida na altura desejada por meio de um parafuso e possui um indicador ajustável que se move sobre a escala graduada, em milímetros, presa ao suporte (MB-3469/1991).

Cada pasta foi preparada polvilhando-se a mistura: gesso (20g) e CMC (em concentrações pré-estabelecidas) em 8 ml de água destilada durante 10 segundos. A mistura ficou em repouso para hidratar por um período de 15 segundos. A homogeneização da pasta foi feita através de agitação mecânica, a 250 rpm, durante 15 segundos. Em seguida, a pasta foi, rapidamente, transferida para a forma e, após perder o brilho, seu excesso foi retirado com uma espátula. O conjunto forma/pasta foi virado e, então, foi feita a leitura da penetração da agulha do aparelho de Vicat.

2.4.2. Determinação do calor de hidratação

A hidratação do gesso ocorre através de uma reação exotérmica, ou seja, durante a hidratação há a liberação de energia em forma de calor. O acompanhamento desse calor liberado, em função do tempo, foi feito através de um sistema pseudo-adiabático. O sistema montado consta de um recipiente de plástico (onde foi colocada a pasta do gesso), um suporte de isopor com tampa (onde foi colocado o recipiente de plástico contendo a amostra) e um termopar que foi introduzido

à pasta através de um orifício existente na tampa do recipiente de isopor, envolto em um fino tubo de vidro.

A mistura de gesso (100g) e de aditivo (nas concentrações pré-determinadas) foi polvilhada em 40 ml de água destilada, num intervalo de 10 segundos; Ficou em repouso para hidratação por um período de 15 segundos e, em seguida, foi homogeneizada sob agitação mecânica, à 250rpm. Homogeneizada, a pasta foi rapidamente transferida para o sistema pseudo-adiabático onde, a cada minuto, foi feita a leitura do calor liberado durante a reação de hidratação.

2.4.3. Determinação da consistência da pasta

A consistência da pasta está diretamente relacionada à sua trabalhabilidade. Cincotto et al., (1995) definem a consistência como sendo a propriedade pela qual a pasta tende a resistir às deformações que lhes são impostas.

Nos ensaios de consistência foi utilizado o Aparelho de Vicat Modificado, com uma haste móvel de diâmetro e comprimento compatível com o suporte, e com uma sonda cônica acoplada na extremidade inferior. Esta sonda cônica, em alumínio, apresenta ângulo de ápice 53°08' e altura de 45 mm. A haste e a sonda pesam, juntas, 35g.

Adotou-se uma metodologia baseada na Norma Americana/ Associação Dental Americana, Especificação N°25, para produtos de Gesso Dental (1987), com alguns ajustes. Seguiu-se o seguinte procedimento: (1) a mistura do gesso (200g) com o CMC (0-1%) foi polvilhada em 120 ml de uma solução de citrato de sódio (a 1%), durante 10 segundos. Aguardou-se um intervalo de tempo de 20 segundos, para ocorrer a hidratação. Em seguida, foi feita a homogeneização da mistura sob agitação mecânica, a 250 rpm. (2) A pasta foi colocada no molde e (3) Foram feitas as leituras da penetração da sonda cônica aos 7, 8 e 9 minutos contados a partir do início da mistura.

2.4.4. Determinação da resistência à compressão

A influência da adição do CMC nas propriedades mecânicas do gesso endurecido foi monitorada através da determinação da resistência à compressão, que é a tensão máxima exigida para fraturar a estrutura por esmagamento.

Utilizou-se uma mesa de adensamento por choque para confecção dos corpos de prova, e uma prensa hidráulica manual para os testes de resistência à compressão.

As pastas preparadas para confecção dos corpos de prova foram feitas a partir de 600g de gesso e CMC (em concentrações pré-estabelecidas) polvilhados sobre a água destilada, durante 20 segundos. Após um intervalo de 20 segundos para hidratação, foi feita a homogeneização da pasta com agitação mecânica, a 250 rpm, durante 40 segundos. As pastas preparadas foram adicionadas aos moldes e adensadas em mesa de adensamento por choque com 30 golpes, para confecção dos corpos de prova com dimensões de (50x50x50)mm. Após o endurecimento da pasta, os corpos de prova foram desmoldados e secos a 45°C por 72 horas. Em seguida, ficaram em dessecador por mais 24 horas. Antes do rompimento, as faces dos corpos de prova que receberam o esforço foram medidas com um paquímetro. Em seguida, os corpos de prova foram rompidos por compressão na prensa hidráulica.

2.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O acompanhamento das modificações ocorridas nos cristais provocadas pela adição do CMC foi feito utilizando-se pequenas frações dos corpos de prova que haviam sido rompidos por compressão através de um microscópio eletrônico de varredura da FEI – Modelo QUANTA 200F, à baixo vácuo. As amostras foram colocadas nos porta-amostra e envolvidas por uma fita dupla-face de carbono, antes de serem analisadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação do tempo de pega

Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que o tempo de pega aumenta significativamente com o aumento da concentração do CMC. A adição de apenas 0,025% provocou um aumento dos tempos de pega, inicial e final, de 4,2 e 6,7 minutos para 4,7 e 10,2 minutos, respectivamente. Com 0,1% de CMC, os tempos de pega aumentaram para 83,0 minutos (inicial) e 103,5 minutos (final). Adições a partir de 0,075% geraram amostras quebradiças.

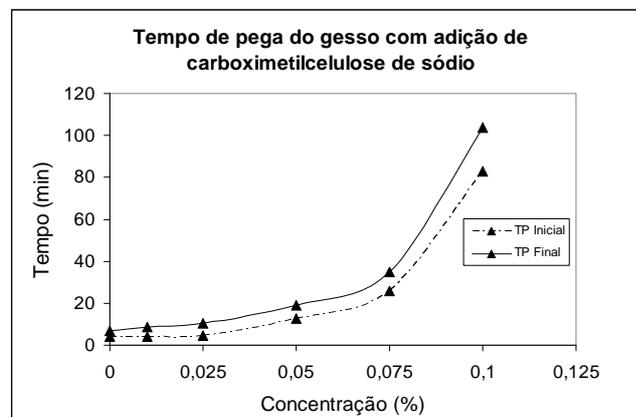


Figura 3 – Determinação do Tempo de pega do gesso com adições de CMC.

3.2. Determinação do calor de hidratação

As curvas de liberação de calor durante a reação de hidratação do gesso com adição de CMC são mostradas na Figura 4.

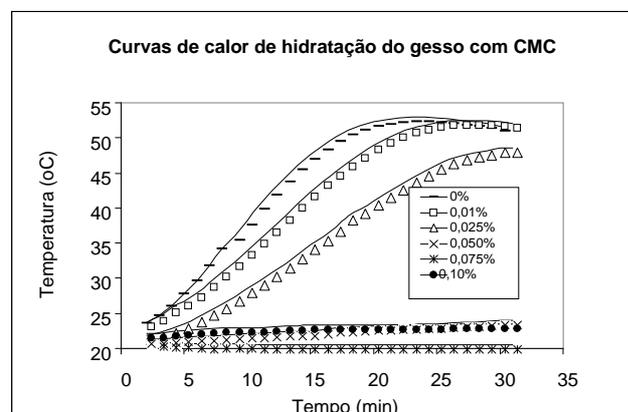


Figura 4 – Calor liberado durante a reação de hidratação do gesso com adição de CMC.

O final da reação de hidratação ocorre quando a curva atinge o valor de temperatura máximo. Os resultados mostram que o calor liberado diminui à medida que aumenta a concentração do CMC e que a temperatura máxima é atingida mais rapidamente no teste sem aditivo, indicando claramente o efeito retardante do CMC. O fato de, praticamente, não ter sido registrada reação de hidratação do hemidrato quando utilizadas concentrações mais altas do CMC explica a fragilidade das amostras obtidas com concentrações mais elevadas do aditivo.

O efeito retardante do CMC é atribuído à presença dos grupos metil carboxílicos de sódio que reagem com os íons de cálcio resultantes da dissolução do hemidrato, formando um carboxilato que diminui a disponibilidade do cálcio no meio, provocando o retardo na etapa de cristalização, aumentando o tempo de pega. Ludwig e Sing (1979), ao estudarem a adição de metilcelulose ao gesso, atribuíram os resultados obtidos à formação de um gel em torno do hemidrato que dificulta o contato do hemidrato com a água, alterando o processo de dissolução/cristalização e, conseqüentemente, retardando a pega.

3.3. Determinação da consistência da pasta:

A influência da adição de CMC na consistência da pasta foi analisada através da penetração da sonda cônica do aparelho de Vicat. A penetração da sonda na pasta é inversamente proporcional a sua consistência. A concentração do CMC variou até 0,1%. As adições acima de 0,1% tornaram as pastas muito secas, dificultando a espatulação.

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos. Observa-se um aumento da consistência da pasta para concentrações de até 0,05% de CMC. A partir dessa concentração, a consistência diminui aumentando a penetração da sonda. Os resultados obtidos com as concentrações mais elevadas de CMC sugerem a possibilidade de se usar uma menor relação água-gesso.

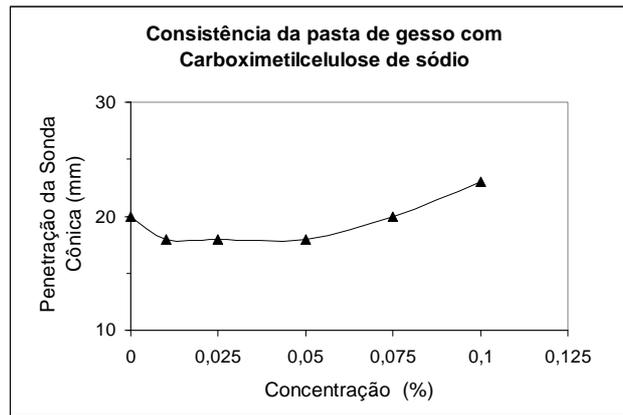


Figura 2 - Influência da adição de CMC na consistência da pasta de gesso.

3.4. Determinação da resistência à compressão

A influência da adição do CMC na resistência à compressão do gesso endurecido é mostrada na Figura 5. Observa-se uma diminuição da resistência para concentrações acima de 0,025%. A resistência à compressão baixou de 25,2 para 19,4 MPa, com 1% de adição, o que pode ser explicado pela redução da reação de hidratação mencionada anteriormente e, também, pelo aumento provocado pelo aditivo no tempo de pega, o que interferiu na formação do cristal e, conseqüentemente, na sua resistência mecânica.

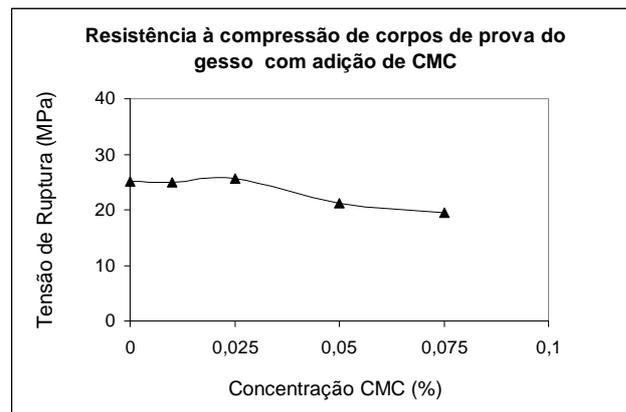


Figura 5 – Influência da concentração de CMC na resistência à compressão do gesso endurecido.

Com a adição de 0,075% de CMC, foi necessário um tempo de aproximadamente 3 horas para desenformar os corpos de prova, isso ocorreu devido ao prolongamento provocado no tempo de pega.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Amostras de corpos de prova rompidos por compressão foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura e imagens da estrutura cristalina do gesso com e sem a adição do CMC estão representados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Através do MEV foi possível observar as modificações ocorridas na estrutura cristalina do gesso após a adição do CMC e associar às micrografias os resultados obtidos nos testes de resistência mecânica.

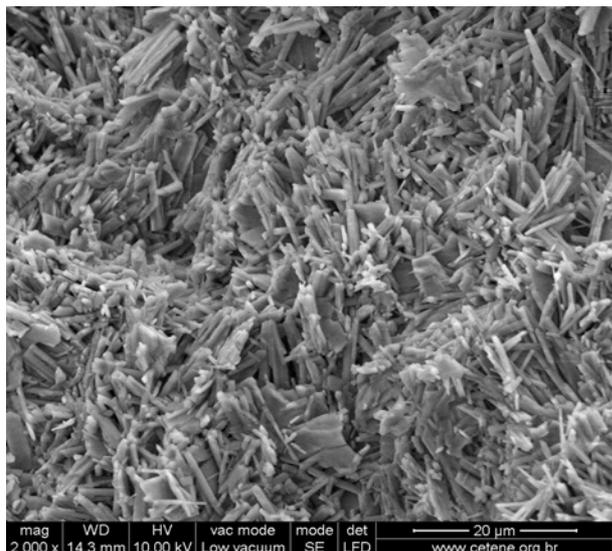


Figura 6 – Microestrutura do dihidrato sem aditivo (ampliação de 2.000 x).

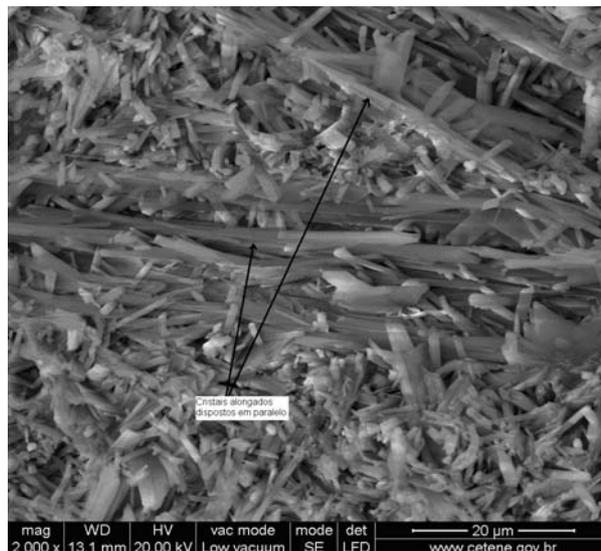


Figura 7 - Microestrutura do dihidrato com adição de 0,025% de CMC (ampliação 2.000 x).

A Figura 6 apresenta a microestrutura do dihidrato formado sem a presença de aditivo. É possível observar os cristais entrelaçados em forma de agulhas; a presença de algumas placas e de espaços vazios entre os cristais, ocasionados pela perda do excesso de água de amassamento que é utilizada para obter condições de trabalhabilidade.

A Figura 7 representa a microestrutura do dihidrato com as modificações provocadas pela presença do CMC (0,025%) na preparação da pasta. A estrutura apresenta-se densa, aparentemente com menos vazios do que o corpo de prova de referência, com os cristais menores entrelaçados, mas também apresentando cristais longos paralelos uns aos outros, alguns cristais mal formados e a presença de placas, que podem prejudicar a resistência mecânica do corpo de prova.

As modificações observadas na estrutura cristalina do gesso, com a adição do CMC ajudam a entender os efeitos observados nos testes de tempo de pega e resistência à compressão. A presença de cristais alongados é típica de uma estrutura cristalina que teve mais tempo para se desenvolver, ou seja, teve o tempo de pega prolongado. A disposição em paralelo dos cristais alongados justifica a diminuição da resistência mecânica da estrutura.

4. CONCLUSÕES

Estudou-se a influência do CMC no tempo de pega do gesso e se verificou as conseqüências desse aditivo na consistência e na resistência mecânica da peça endurecida.

O CMC mostrou forte efeito retardante sobre o tempo de pega do gesso. O tempo de pega aumenta com a concentração do aditivo. Uma solução com apenas 0,025% provocou um aumento nos tempos de pega inicial e final de, aproximadamente, 12% e 52%, respectivamente. O calor liberado na reação de rehidratação diminui à medida que aumenta a concentração do CMC. Concentrações elevadas de CMC inibem a reação de rehidratação do gesso.

O efeito retardante do CMC é atribuído à formação de carboxilato de cálcio, que resulta em uma redução da quantidade de cálcio disponível acarretando um retardo na etapa de cristalização e, conseqüentemente, do tempo de pega.

A penetração da sonda diminui com adições de até 0,05% de CMC. A partir dessa concentração, a consistência diminui, sugerindo a possibilidade de se usar uma menor relação água-gesso. No entanto, concentrações de CMC acima de 0,025% provocam uma diminuição da resistência mecânica do gesso endurecido.

As análises realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura mostraram a presença de cristais alongados, típicos de uma estrutura cristalina que teve mais tempo para se desenvolver, o que confirma o efeito retardante do CMC.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American National Standards. **Dental gypsum products**: specification n. 25. Chicago: American Dental Association Institute, [1987].
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB-3469**: gesso para construção: determinação das propriedades físicas da pasta. Brasília, DF, 1991. 3p.
- Baltar, C.A.M.; Bastos, F. de F.; Luz, A.B.da. Gipsita. In: Luz, A.B.; Lins, F.F. (ed.). **Rochas & Minerais Industriais**. 2ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. v.1, p. 505-526.
- Baltar, L.M. **Influência da adição de polissacarídeos nas propriedades físicas do gesso alfa**. 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- Cincotto, M.A.; Silva, M.A. C.; Carasek, H. Argamassas de revestimentos: características, propriedades e métodos de ensaio. São Paulo: IPT, 1995.
- Domínguez, L.V.; Santos, A.G. **Manual del yeso**. Madrid: Asociación Técnica y Empresarial del Yeso -ATEDT, 2001. p.67.
- Henao, A.H.; Cincotto, M.A., **Seleção de substâncias retardadoras do tempo de pega do gesso de construção**. São Paulo: Escola Politécnica, USP, 1997. (Boletim Técnico).

- Hincapie, A. M.; Cincotto, M.A. . Efeito de retardadores de pega no mecanismo de hidratação e na microestrutura do gesso de construção. **Ambiente Construído**, São Paulo, v.1, p. 7-16, jul./dez. 1997.
- Leinfelder, Karl F.; Lemonf, Jack E. **Clínica Restauradora**: materiais e técnicas. São Paulo: Santos, 1989. 380p.
- Lyra Sobrinho, A.C.P. de; Dantas, J.O.C. Gipsita. In: BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral**. Brasília: DIDEM, 2009. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=4370 >. Acesso em: 20 ago. 2010.
- López, M.M. Influencia de los aditivos em las características específicas de las formulaciones base yeso. In: GYPSUM FAIR97, 1997, Olinda. **Anais...** Olinda: FINEP/Sectma, Itep, 1997.
- Ludwig, U.; Singh, N. Effect of temperature and methylcellulose on the hydratation of gypsum II hemihydrate. **IL Cemento**, Milano, n.1, p.39-50, 1979.
- Peres, L.; Benachour, M.; Santos, V. A. dos. **O gesso**: produção e utilização na construção civil. Recife: Sebrae, 2008. 119 p.

ESTUDO DA ATAPULGITA DO PIAUÍ PARA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS

Salvador L. M. Almeida¹, Marcelo Corrêa de Andrade¹ & Adão B. da Luz¹.

RESUMO

Há no município de Guadalupe-PI, vários depósitos de atapulgita até então muito pouco utilizada na indústria, por falta de processo tecnológico adequado para sua comercialização. Essa matéria prima mineral tem potencial para um vasto campo de aplicações industriais, e, neste trabalho, direcionamos os estudos para o uso em clarificação de óleos. Existe, no nordeste brasileiro, um mercado significativo para descoramento de óleos vegetais, minerais e animais, para o qual, segundo dados da literatura, é oferecido apenas um produto nacional (argila Taubaté-SP). Esta argila, devido à distância do mercado consumidor, torna seu uso pouco atrativo, fazendo com que muitas indústrias de óleos da região nordeste, venham a optar por um produto importado (tipo "Tonsil"), aumentando ainda mais, o custo dos óleos processados e onerando a balança de pagamento. São apresentados os resultados de ensaios de laboratório realizados no CETEM, com duas amostras de atapulgita provenientes de diferentes depósitos situados em Guadalupe-PI, relativos à sua caracterização tecnológica e ao processamento dessas, para descoramento de óleos vegetais e minerais. Os estudos de caracterização mineralógica mostraram que, de uma maneira geral, todas as duas amostras apresentaram certa homogeneidade e são constituídas, essencialmente, por atapulgita, quartzo e caulinita. Todas duas amostras descoraram o óleo mineral no nível requerido (cor ASTM < 4,5), e apenas a atapulgita da mineração Coimbra descorou o óleo de milho.

Palavras-chave: atapulgita, descoramento de óleos, argila, palygorskita

ABSTRACT

There are, in the municipality of Guadalupe, Piauí State, several attapulgite (palygorskite) deposits, which have shown few industrial uses, so far. This clay mineral has not been studied yet, in order to obtain a product with specifications required by the oils clarification industry. The attapulgite has a potential to be used in different industrial applications, but this work is directed for using it in oil clarification. There is, in the Brazilian Northeastern, a significant demand for vegetable, mineral and animal oils clarification. According literature data, the market has offered only one national product (Taubaté-São Paulo Clay). Therefore, the distance from this clay mine to the North Eastern market, make its use uneconomic. In this context, the regional industry prefers to import one product (Tonsil) for using it in the oil clarification industry, but it certainly contributes to increase their operational costs and so, loading our payment balance. CETEM laboratory testwork results are presented with two attapulgite samples from Guadalupe-PI, These results are related to their technological and processing studies aiming the clarification of vegetable and mineral oils. This mineralogical characterization has shown that the two clay samples are similar and contain basically attapulgite, quartz and kaolinite. Both two clay samples

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ - Brasil
E-mail: salmeida@cetem.gov.br

have clarified the mineral oil according to the specifications required by the American Society for Testing Materials (ASTM < 4.5) and only the Coimbra Mining' attapulgitite has clarified the corn oil.

Key-words : attapulgitite, oil clarification, clay, palygorskite

1. INTRODUÇÃO

A atapulgita ou palygorskita é um silicato de magnésio hidratado, cuja fórmula mais aproximada de cada célula unitária é: $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_4$. Esse argilomineral foi descoberto, praticamente, na mesma época (1935), em Attapulgius-Goergia/EUA, daí o nome de atapulgita e em Palygorsk, província de Perm, URRSS (Ex-União soviética), e daí o nome de palygorskita. Depois de muito tempo, a comunidade científica internacional adotou o nome de palygorskita ao invés de atapulgita.

As características físico-químicas da atapulgita lhe conferem propriedades adequadas aos seus diferentes usos industriais, tais como: fluido de perfuração, descoramento de óleos vegetais, minerais e animais, absorventes de óleos e graxas, absorventes de dejetos de animais domésticos (pet litter), purificação de águas para consumo humano etc

No Brasil, atualmente, o descoramento de óleo mineral, usado em "carter" de motores de combustão, é feito com o uso da argila de Taubaté. As refinadoras do país processam diferentes tipos de óleos vegetais, tais como: soja, milho, algodão, babaçu, girassol etc. As argilas descorantes são classificadas em três tipos: "terra fuller", argilas ativadas e bauxitos ativados.

A atapulgita tem uma propriedade especial, qual seja ser usada em fluidos de perfuração que atravessem camadas de sais solúveis, sem perder as suas propriedades tixotrópicas ou ser usada em fluidos de perfuração preparados com a água do mar.

No mercado nacional de descoramento de óleos, a principal argila utilizada é a "terra fuller" (argila de Taubaté-SP), que não substitui integralmente as argilas ativadas importadas.

O presente trabalho é um estudo preliminar da viabilidade técnica de utilização das atapulgitas de Guadalupe-PI, no descoramento de óleos vegetais, minerais e animais, o qual foi estudado anteriormente pelo CETEM, no ano de 1986.

2. METODOLOGIA

2.1 Amostragem

Inicialmente foram realizadas, por técnico do CETEM, amostragens em diferentes depósitos de atapulgita localizados a cerca de 30 km da sede do município de Guadalupe-PI. As amostras de atapulgita foram coletadas dentro da área de exploração da Mineração Coimbra e de uma área de concessão da empresa Geomil. Todas as amostras coletadas foram enviadas para o Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, no Rio de Janeiro, onde se iniciou o trabalho de pesquisa, em escala de laboratório.

2.2. Caracterização da Amostra

As amostras de Atapulgita utilizadas neste estudo foram submetidas à caracterização química e mineralógica, usando várias técnicas, tais como: fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia estereoscópica.

2.2. Experimentos de Descoramento de Óleos

Os ensaios de descoramento de óleos tiveram como objetivo verificar a eficiência da atapulgita de Guadalupe-PI, comparando com resultados obtidos com a argila Taubaté. Nestes ensaios foram utilizados o óleo mineral fornecido pela empresa Tasa Lubrificantes Ltda e óleo vegetal de milho fornecido pela Indústria Granfino S/A, ambos situados no RJ.

Os ensaios de descoramentos foram realizados com atapulgita in natura e numa segunda etapa será estudada a eficiência do descoramento com a atapulgita ativada com ácido sulfúrico e/ou clorídrico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia Estereoscópica

As amostras foram estudadas por meio da lupa binocular visando identificar a distribuição mineralógica por faixa granulométrica e o grau de liberação do mineral de interesse. As Figuras 1a, 1b, 1c, 1d e 1e apresentam os resultados da descrição mineralógica interpretada através de lupa binocular da amostra de atapulgita da Mineração Coimbra, nas granulometrias +14, +35, +48, +100 e +200 malhas.

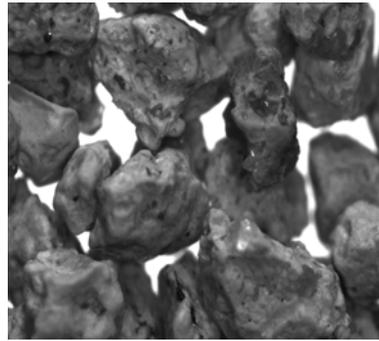


Figura 1a - Fração +14 malhas

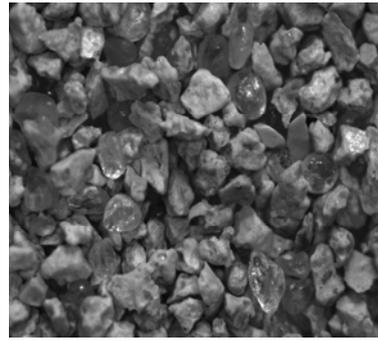


Figura 1b - Fração +35 malhas

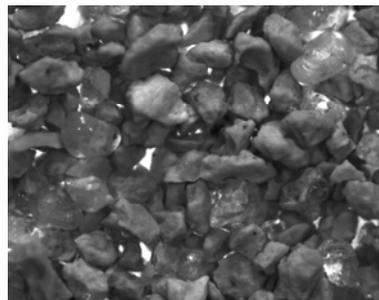


Figura 1c - Fração +48 malhas

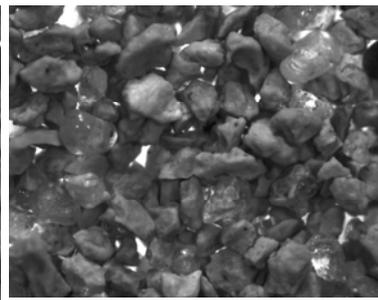


Figura 1d - Fração +100 malhas

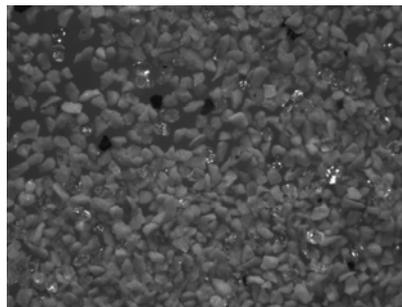


Figura 1e - Fração +200 malhas

Figura 1 – Imagens de lupa binocular estereoscópica das frações granulométricas.

As amostra de atapulgita estudadas fornecida pela Coimbra e pela Geomil são muito semelhantes, ambas são constituídas essencialmente por argilomineral palygorskita, quartzo e secundariamente por caulinita e óxidos de manganês (MnO_2). Nas frações mais grossas (14 a 48#) o mineral de interesse encontra-se associada ao quartzo. A partir da fração 100# observa-se que grande parte do mineral de interesse encontra-se liberado do quartzo. Quanto menor a granulometria do minério, maior o grau de liberação das partículas.

3.2. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi a principal técnica utilizada na identificação mineralógica da amostra de atapulgita. As Figuras 2 e 3 apresentam os difratogramas de raios X obtidos para as amostras total das argilas da Coimbra e Gemil.

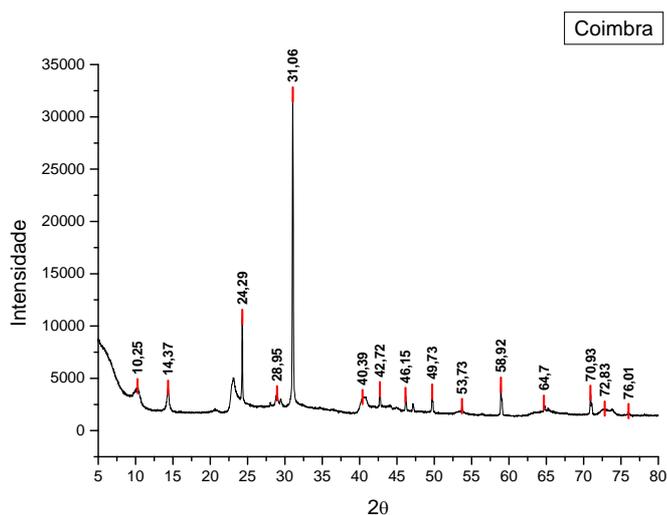


Figura 2 - Difratoograma de raios X da amostra Coimbra. Radiação Co K α (40 kV/40 mA). Minerais palygorskita, caulinita e quartzo.

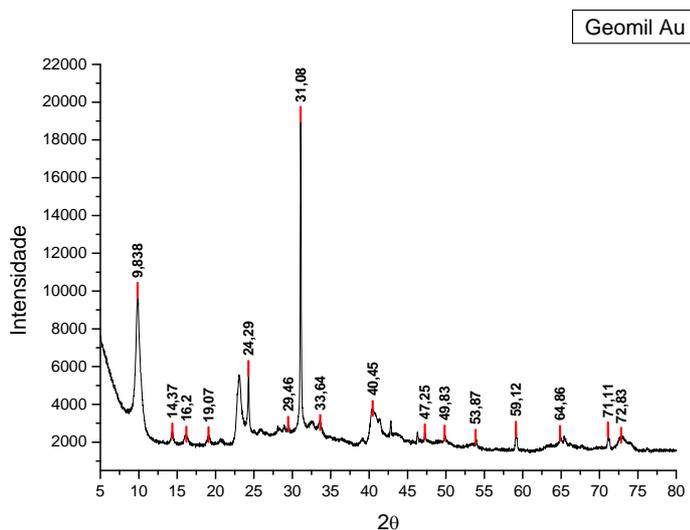


Figura 3 – Difratoograma de raios X da amostra Geomil. Radiação Co K α (40 kV/40 mA).

Segundo a avaliação dos resultados das Figuras 2 e 3, as amostras de atapulgita possuem picos característicos de minerais palygorskita, caulinita (baixo) e quartzo (baixo). Nota-se, também, picos característicos de talco, em menor quantidade.

3.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X é uma poderosa ferramenta na caracterização mineralógica de minérios podendo ser, por sua versatilidade, utilizada para análise de amostras sólidas ou líquidas. A seguir são apresentadas as composições químicas das amostras de atapulgitas obtida por FRX (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição química (em óxidos) da amostra de atapulgita.

Óxidos	Coimbra (%)	Geomil (%)	Óxidos	Coimbra (%)	Geomil (%)
Al ₂ O ₃	13,2	11,95	MgO	2,12	4,48
SiO ₂	69,2	61,9	MnO	0,27	1,60
BaO	0,064	6,4	Na ₂ O	0,05	0,064
CaO	0,14	0,14	P ₂ O ₅	0,02	0,047
Cr ₂ O ₃	0,01	0,017	SrO	0,01	0,006
Fe ₂ O ₃	5,84	7,02	TiO ₂	0,82	0,63
K ₂ O	2,08	2,51	Perda ao Fogo	5,54	7,67

3.4. Experimentos de Descoramento de Óleos

Todas as leituras do descoramento do óleo mineral foram realizadas com o colorímetro tipo *HELLIGE*, munido de discos com cores na escala ASTM. Teve-se como meta a obtenção de produtos com cor ASTM < 4,5 limite este estabelecido pelas normas da Petrobrás. O processo foi realizado em recipiente becker de 200 ml, com 100g de óleo mineral. Variou-se a quantidade de argila entre 20 e 30% (peso). Foi adicionado 3% (peso) de óxido de Cálcio (CaO) em relação ao óleo. Para agitação foi utilizado um agitador mecânico com velocidade de agitação de 170 rpm. O contato inicial da argila com o óleo foi a frio, sendo a seguir aquecido a uma temperatura de 150°C. A polpa de óleo e argila ficou em contato por 10 minutos, seguida por filtração utilizando *erlenmayer* e funil de vidro, foi utilizado como meio filtrante folhas de papel de filtro *Whatman* 40. Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de descoramento de óleo mineral, onde se verifica que todos os três produtos estão clarificados, com padrão de cor ASTM < 4,5.

Tabela 2 - Resultados do descoramento de óleo mineral com diferentes argilas.

Ensaio	Argila	Cor
1	Argila Taubaté	3,0
2	Atapulgita Coimbra	3,5
3	Atapulgita Geomil	3,5

*Padrão ASTM: (< 4,5), cor óleo natural > 8

A Figura 4 apresenta o óleo mineral enviado pela Tasa e os produtos após os ensaios de descoloramento.



Figura 4 – Amostras de óleo mineral in natura e descorado.

As leituras de cor do óleo vegetal (milho) foi realizada com colorímetro tintômetro com escala *Lovinbond* vermelho e amarelo, usando uma cubeta de vidro de 5 ¼" cúbicas de volume. Estes ensaios de descoloramento foram direcionados a obter um resultado de escala de cor vermelha < 3,5 e amarela < 35. Estes são limites de descoloramento recomendados pela maioria das refinadoras de óleo. O óleo de milho natural fornecido pela empresa Granfino apresentou um valor de 12 na escala vermelha e 40 na amarela. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos no descoloramento do óleo de milho.

Tabela 3 - Resultados nos ensaios de descoloramento do óleo de milho.

DESCORAMENTO ÓLEO VEGETAL (MILHO)			
Ensaio	Argila	Padrão de cor (ASTM)	
		Vermelha	Amarela
1	Argila Taubaté	3,5	18
2	Atapulgita Coimbra	3,5	21
3	Atapulgita Geomil	5,0	32

*Padrão ASTM: vermelha < 3,5 e amarela < 35; cor óleo natural: vermelha 12 e amarela 40

Na Figura 5 apresenta *erlenmayer* com óleo de milho fornecido pela Granfino e os produtos após os ensaios de descoloramento.



Figura 5 - Amostras de óleo vegetal in natura e descorado.

4. CONCLUSÃO

As amostras tanto da Coimbra quanto de Geomil são constituídas essencialmente por argilomineral palygorskita, quartzo e secundariamente por caulinita e óxidos de manganês (MnO_2). Nas frações mais grossas (14 a 48#) o mineral de interesse encontra-se associada ao quartzo. A partir da fração 100# observa-se que grande parte do mineral de interesse encontra-se liberado do quartzo. Os difratogramas de raios X indicaram que houve uma pequena mudança na intensidade relativa dos picos do quartzo e palygorskita. A análise química indicou que a amostra tem teores de SiO_2 (62-69%) e Al_2O_3 (12-13%), tendo portanto uma relação SiO_2/Al_2O_3 dentro dos níveis para atapulgita.

Nos ensaios de descoloramento realizados com óleo mineral, utilizando a argila Taubaté, atapulgita da Geomil e da Coimbra, os resultados ficaram dentro do padrão ASTM, com excelente resultado considerando que as argilas não são ativadas.

Nos ensaios realizados com óleo milho, a argila Taubaté e a atapulgita Coimbra apresentaram boa eficiência, atendendo os padrões de coloração vermelha e amarela recomendado pelas refinarias de óleos. No descoloramento de óleo de milho com a argila Geomil a cor vermelha ficou um pouco acima do nível requerido (3,5), porém com uma nova filtragem é possível ficar dentro deste padrão. Numa segunda etapa serão estudadas o descoloramento de outros óleos com o uso de atapulgita ativada com ácido, e comparado seu desempenho com o da argila importada "Tonsil".

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S. L. M. (1994). Usos industriais da atapulgita de Guadalupe-PI. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 63p., São Paulo-SP, 1994.

BALTAR, C. A. M; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H; BALTAR, L. M. (2003). Caracterização mineralógica e tecnológica de atapulgitas do Piauí. In: Insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo, Rio de Janeiro, UFPE/CETEM, 2003, p. 85-102.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M (2008), Capítulo 10: Argila - Atapulgita e Sepiolita. Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações (editores: Adão B. Luz e Fernando F. Lins, 2º edição), p.223-238, Rio de Janeiro, 2008.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M; RAMOS, L. T. S. (1988). Estudos tecnológicos para aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI, Série Tecnologia Mineral nº42, CETEM, 43p., Brasília, 1998.

SOUZA SANTOS, P.(1992), Tecnologia de argilas. São Paulo, editora Edigar Blucher Ltda, 1992, vol. 2, p. 687-716.

PANORAMA DA INDÚSTRIA DE LÍTIO NO BRASIL

Paulo F. A. Braga A.¹, Sílvia C. A. França A., Ronaldo L. C. dos Santos

RESUMO

A indústria do lítio no Brasil data do final dos anos 60, quando a empresa Orquima iniciou a produção de carbonato de lítio a partir do minério de amblygonita. Em 1967, a Nuclemon (sucessora da Orquima) paralisa a produção de sais de lítio, devido a dificuldades operacionais no suprimento regular de minério, bem como pela depreciação de suas instalações e, ainda, a problemas ambientais em suas instalações industriais.

Ao ser detectado, no Brasil, um crescimento acentuado nas importações de carbonato e hidróxido de lítio, foi constituída a Cia Brasileira de Lítio, em 1985, com objetivo de suprir o mercado nacional de derivados de lítio. Os principais fatores determinantes para a implantação de uma indústria de lítio totalmente verticalizada, isto é, partindo-se do minério de espodumênio até o carbonato e hidróxido de lítio, foram a disponibilidade da matéria-prima mineral, de insumos e a existência de um mercado promissor crescente.

Devido a sua utilização na área nuclear, as atividades de industrialização, importação e exportação de minérios e minerais de lítio, produtos químicos orgânicos e inorgânicos, lítio metálico e ligas de lítio estão sujeitas, no Brasil, a um regime de anuência prévia, supervisionado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), conforme Decreto nº 2.413, de 04/12/97.

Neste trabalho é apresentado um histórico da indústria de lítio no Brasil, incluindo as tecnologias empregadas na concentração de seus minerais, bem como na produção de carbonato e hidróxido de lítio e considerações finais sugerindo alternativas para a consolidação de uma indústria de lítio auto-sustentável.

Palavras Chaves: lítio, processamento de minerais, pegmatitos, espodumênio.

ABSTRACT

The lithium industry in Brazil exists since 1960, when the Orquima Chemicals began the production of lithium carbonate by processing the amblygonite ore. In 1967, the Nuclemon, which succeeded the Orquima Company, stopped the production of lithium salts, due to operational difficulties in supplying, regularly, the amblygonite ore, as well as by the depreciation of their industry installation, and the environmental problems in its industrial factory.

In 1985, it was established the Lithium Brazilian Company, motivated by the significant growing of the lithium hydroxide and carbonate importing, in order to supply the national market of lithium products. The factors which determine the construction of a lithium industry, totally vertical, for

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
E-mail: pbraga@cetem.gov.br

example, by processing the spodumene and obtain the lithium carbonate and hydroxide, can be attributed to the availability of the lithium ore, inputs and a promising growing market.

Due to its use in the nuclear area, the industrial activities, importing and exporting of lithium ore and minerals, organic and inorganic chemical derivatives, metallic lithium and lithium alloys depends, in Brazil, on a preview agreement supervised by the Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), according to the law 2413, published in April/2007.

In this paper is presented the history of lithium industry in Brazil, including the technology used for concentrating its minerals, as well as the production of lithium carbonate and hydroxide and the final considerations, suggesting the alternatives for consolidating a lithium industry in a sustainable way.

Key words: lithium, mineral processing, pegmatites, spodumene.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, as ocorrências de lítio estão associadas às rochas pegmatíticas localizadas nos estados de Minas Gerais, Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba. Os principais minerais pegmatíticos são a amblygonita, o espodumênio, a petalita e a lepidolita.

Os pegmatitos são rochas ígneas com granulometria grossa, que foram formadas pela cristalização de líquidos pós-magmáticos. Os pegmatitos estão associados, geneticamente, com seus vizinhos intrusivos. Quanto à mineralogia, os pegmatitos graníticos contêm feldspato, quartzo e mica, como os seus componentes principais, e uma variedade de elementos acessórios, como lítio, berílio, tântalo, estanho e céσιο, que podem ocorrer ou não em concentrações economicamente significativas (Luz *et al.*, 2003).

No Brasil, a Companhia Brasileira de Lítio – CBL faz a lavra subterrânea de minério de lítio, em pegmatitos, nos municípios de Araçuaí e Itinga-MG. O concentrado de lítio (espodumênio) produzido é transferido para a fábrica da CBL em Divisa Alegre, MG, onde é transformado em carbonato e hidróxido de lítio.

2. MINERAIS DE LÍTIO

Alguns pegmatitos já eram conhecidos no Brasil desde 1924, mas, só em 1942, iniciou-se a pesquisa e a lavra de alguns minerais de lítio. A exploração comercial começou em 1966, pelo pesquisador Khalil Afgouni, que encontrou corpos lenticulares de pegmatitos (espodumênio) em Araçuaí, Minas Gerais (Afgouni e Silva Sá, 1977).

Na década de 70, o Brasil já utilizava petalita, lepidolita e espodumênio, na fabricação de cerâmicas, esmaltes e vidros especiais. A amblygonita era utilizada na fabricação de sais de lítio, pela Nuclemon.

Atualmente, os minerais de lítio, como a petalita e o espodumênio, têm seu uso exclusivo como um mineral industrial, com aplicações específicas na indústria de vidros e cerâmicas, sendo

pouco utilizados na produção de compostos de lítio como o carbonato e o hidróxido (Braga e Sampaio, 2009). A Tabela 1 mostra os principais minerais de lítio encontrados no Brasil.

Tabela 1 – Principais minerais de lítio encontrados no Brasil

Minerais	Fórmula	Dureza	Densidade	%Li ₂ O	
				Teórica	Típica
Ambligonita	LiAl(PO ₃)(F,OH)	3	5,5 - 6	11,9	5
Lepidolita	K(Li,Al ₃)(Si,Al) ₂ O ₁₀ (F,OH) ₂	2,8 – 3,3	2,5 – 3	3,3 – 7,8	3,0 – 4,0
Petalita	LiAl(Si ₂ O ₆)	2,3 – 2,5	6 – 6,5	4,9	3,0 – 4,5
Espodumênio	LiAl(Si ₂ O ₆)	3 – 3,2	6,5 – 7,5	8	1,5 – 7,0

Fonte: Harben (2002)

3. A INDÚSTRIA DE LÍTIO

A indústria de lítio no Brasil teve início na década de 40, quando foi criada a Orquima Indústria Química, com o objetivo de beneficiar areia monazítica, rica em urânio. No final da década de 50, a Orquima foi adquirida pela CNEN- Comissão Nacional de Energia Nuclear, e passa a se chamar APM-Administração da Produção de Monazita. Em 1970 é criada a CBTN- Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear- vinculada a CNEN. A partir de 1975 a CBTN passa a se chamar Nuclebrás, vinculada à CNEN. A Orquima/APM passa a ser denominada Nuclemon, vinculada à Nuclebrás. Em 1988, a Nuclebrás é transformada em INB - Indústrias Nucleares do Brasil e a Nuclemon passa a ser reconhecida como USAM - Usina Santo Amaro (Nogueira, Barbosa e Filipone, 2009).

A USAM / Nuclemon era constituída de 4 unidades produtoras: TFM (Tratamento físico de minérios); TQM (Tratamento químico da monazita); TQA (Tratamento químico da ambligonita) e STR (Separação das terras raras).

A unidade produtora de sais de lítio, TQA, processava minério de ambligonita (LiAl(PO₃)(F,OH) contendo de 3,5 a 4,2% Li, por meio do suprimento efetuado por pequenas empresas (lavra por catação manual) ou por meio de garimpagem nos estados de Minas Gerais e Ceará. A TQA tinha capacidade para processar 120 t/mês de ambligonita e, geralmente, operava com 60% de sua capacidade.

Os principais produtos da TQA eram o carbonato, hidróxido, cloreto e fluoreto de lítio, o sulfato de sódio (sal de Glauber), aluminato de sódio e o fosfato trissódico. O diagrama em blocos da Figura 1 ilustra o fluxograma de produção da TQA da Nuclemon (Almeida, 1973).

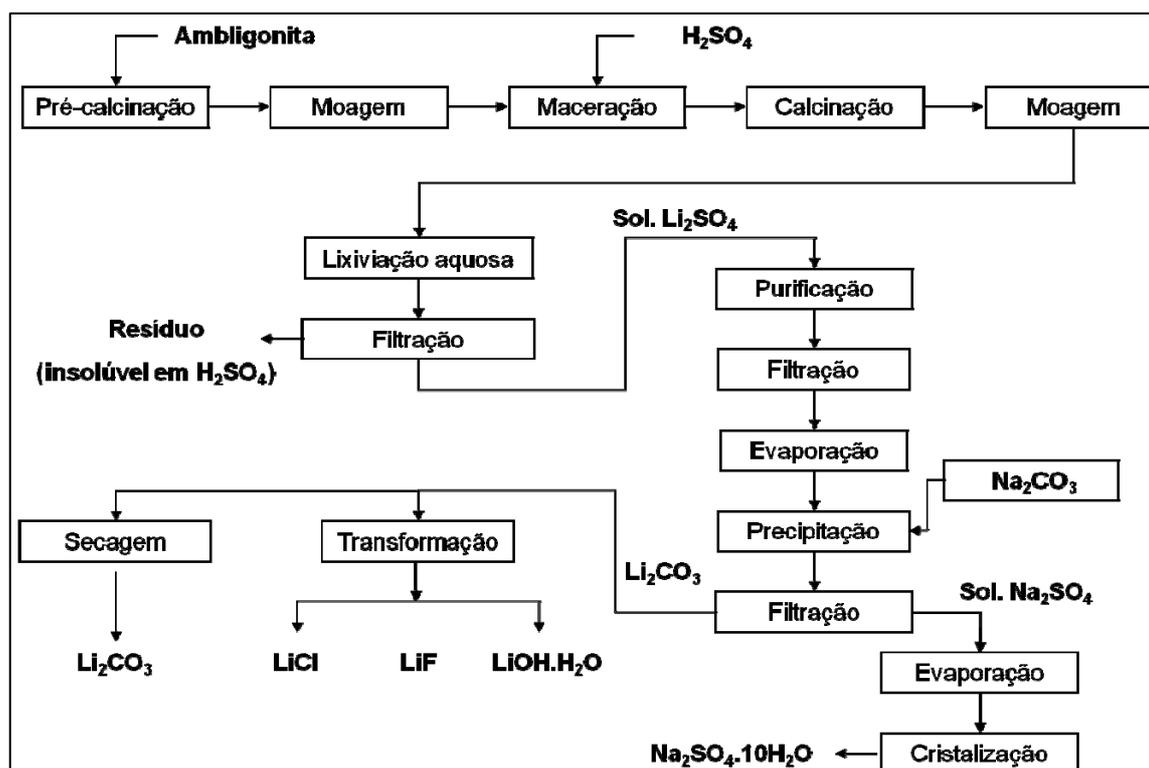


Figura 1 – Diagrama em blocos da unidade de TQA da Nuclemon

O gráfico da Figura 2 mostra o consumo aparente (produção + importação) de produtos de lítio no período de 1974 a 1995. Verifica-se que na década de 70, a Nuclemon produzia cerca de 100 t/ano de compostos de lítio e o Brasil importava 250 t/ano. Na década de 80, a produção nacional decaiu para 30 t/ano e as importações estavam superiores a 500 t/ano. Em 1987, a Nuclemon paralisa a produção de sais de lítio, devido a dificuldades operacionais para garantir o suprimento de minério de amblygonita (pequena e irregular), depreciação e problemas ambientais em sua usina em São Paulo

A CBL – Cia Brasileira de Lítio foi criada no final dos anos 80, após fechamento da Nuclemon, com o objetivo de produzir compostos de lítio e derivados. Os principais fatores que motivaram a criação da CBL foram: disponibilidade de matéria-prima (espodumênio); existência de mercado promissor, caracterizado pela dependência das importações; incentivos do Governo Federal e Estadual e oportunidade de investimento no setor produtivo, uma vez que, o setor especulativo financeiro estava paralisado (Plano Cruzado).

Em 1986, após acordos comerciais com a Arqueana Minérios e Metais, a CBL assume o controle da Mina da Cachoeira (espodumênio) e inicia o desenvolvimento do processo de concentração de minério de espodumênio, (flotação, separação magnética e em meio denso), optando, entretanto, por iniciar sua operação com minério concentrado (3% Li₂O) oriundo/proveniente de catação manual (*hand sorting*).

Na planta química, a CBL desenvolve sua própria tecnologia, escolhendo a rota ácida para extração do lítio do minério de espodumênio, realizando testes, em escala de bancada e piloto,

nas instalações industriais da Nuclemon, que se encontravam paralisadas. Por fim adquire por meio de licitação pública, toda a usina de carbonato de lítio da Nuclemon e a transfere para sua fábrica em Minas Gerais.

A CBL inicia a produção de compostos de lítio no ano de 1992, concomitantemente com a proibição e/ou restrição governamental à importação de compostos de lítio. Esses fatos permitiram que a produção aumentasse num curtíssimo prazo, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 2.

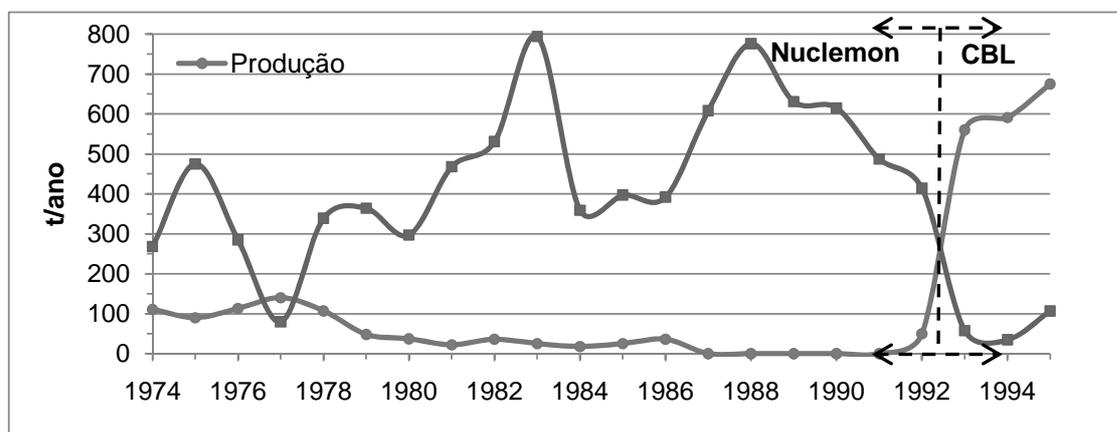


Figura 2 – Consumo aparente de produtos de lítio de 1974 – 1995

4. PROCESSAMENTO MINERAL DE LÍTIO NO BRASIL

O minério de espodumênio é lavrado na Mina da Cachoeira no município de Araçuaí, estado de Minas Gerais. A produção atual da CBL é de cerca de 84.000 t/ano de ROM. Atualmente está sendo lavrado minério do corpo 5 (principal) com mineralogia formada por 20% espodumênio, 40% feldspato, 30% quartzo e 10% moscovita.

O plano de lavra é o *sublevel-stoping* com galerias (+ 5 km) de dimensões 4x4 m (alt.x larg.) que permite o tráfego de máquinas e caminhões. As rampas possuem 12% de inclinação. Existe comunicação entre as galerias de níveis superiores e inferiores (Reis, 2004).

O processamento do minério lavrado inicia com as etapas de cominuição/ classificação realizadas com britadores de mandíbula e cônicos, sendo o fechamento do circuito realizado com peneiras vibratórias. A etapa de concentração mineral é realizada com minério (1,5% Li₂O) na granulometria de 6,35 a 19,05 mm, em um circuito usando ciclone de meio denso. O concentrado produzido contém cerca de 5% Li₂O, correspondendo a um enriquecimento de 3,3 vezes. O diagrama da Figura 3 mostra o circuito de beneficiamento mineral da CBL (Viana, 2004).

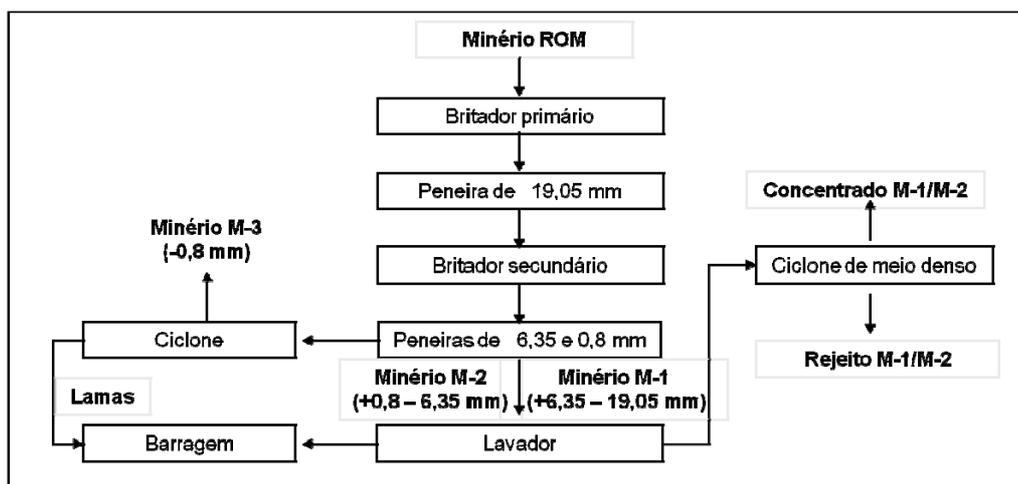


Figura 3 – Circuito de beneficiamento mineral da CBL

5. PRODUÇÃO DE CARBONATO E HIDRÓXIDO DE LÍTIO

A planta química da CBL está localizada em Divisa Alegre, a 180 km de Araçuaí, onde está localizada a mina. Processa cerca de 8.000 t/ano de minério com 5,4% Li_2O e produz cerca de 250 t/ano de Li_2CO_3 e 400 t/ano de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Ramos, 2008). O diagrama em blocos da Figura 4 mostra todas as etapas do processo ácido de produção de carbonato de lítio.

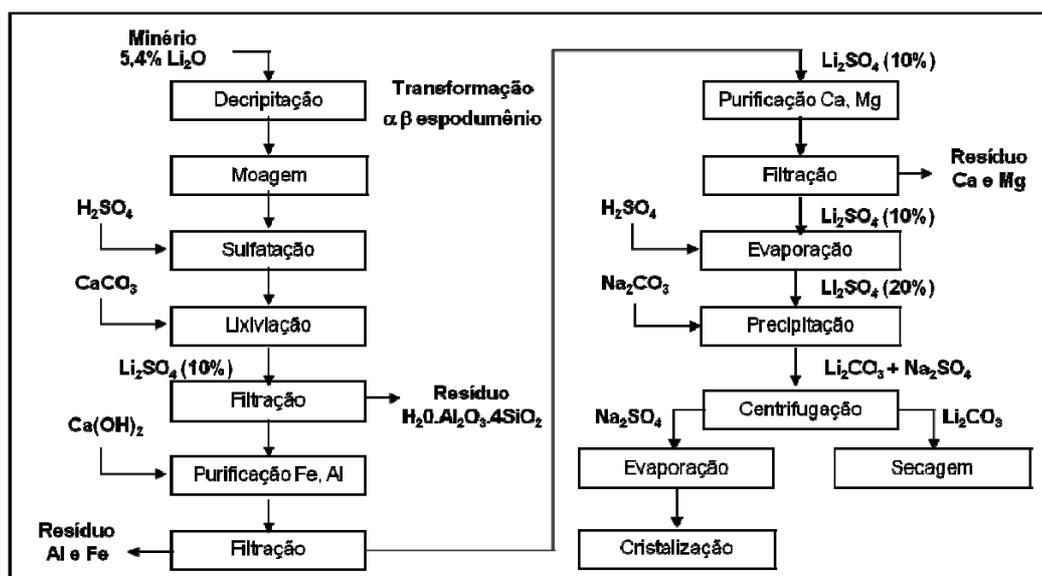
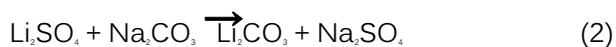


Figura 4 – Diagrama em blocos da unidade de carbonato de lítio da CBL

A obtenção do concentrado de lítio, com teor de 5,4% em Li_2O , requer uma etapa específica de tratamento térmico (decrepitação), em fornos calcinadores rotativos a 1000-1100°C, para conversão do α -espodumênio em β -espodumênio que é a forma menos densa e mais reativa do minério. A seguir, acontece a digestão do concentrado de espodumênio calcinado, que pode ser realizada com ácido ou álcali, sendo que o produto final obtido será um carbonato ou um hidróxido de lítio. No processo de digestão ácida, utiliza-se o ácido sulfúrico (98% p/p), em excesso (30%), como digestor, sendo a reação realizada a 250°C em fornos sulfatadores. O sulfato

de lítio formado é lixiviado com água, sendo, em seguida submetido a uma reação de precipitação com barrilha (Na_2CO_3), para obtenção do carbonato de lítio (Braga e Sampaio, 2009). As principais reações do processo ácido são:



O carbonato de lítio, que é o segundo produto de lítio mais consumido no Brasil, é usado diretamente na indústria de vidro e cerâmica e na indústria de alumínio primário.

O hidróxido de lítio é o produto de maior uso direto e é obtido a partir do carbonato de lítio ou diretamente de concentrados minerais. É utilizado na produção de graxas lubrificantes especiais para assegurar um maior índice de viscosidade em diferentes temperaturas e, na forma anidra, é um absorvente ideal para o gás carbônico.

O processo de caustificação do carbonato de lítio com cal hidratada, para a produção de hidróxido de lítio monohidratado, ocorre segundo a reação:



6. PRODUÇÃO NACIONAL E CONSUMO SETORIAL

No ano de 2008, foram produzidos 628 t de compostos químicos (235 t de carbonato de lítio e 393 t de hidróxido de lítio monohidratado). Por outro lado, no ano de 2009, foram produzidos 144 t de carbonato de lítio e 414 t de hidróxido de lítio monohidratado (Ramos, 2009). Conforme ilustrado na Figura 5, vê-se que ocorreu uma redução na produção de compostos de lítio, a qual se agravou em 2007, face à gradual diminuição da produção de alumínio primário pela Valesul, culminando com o encerramento de suas atividades em 2009. Ressalte-se que a Valesul era a única empresa nacional a utilizar o carbonato de lítio na produção de alumínio primário (Abiquim, 2009).

Por outro lado, a produção de hidróxido de lítio tem se mantido na faixa entre cerca de 400 e 500 t/ano, no período entre 2000 e 2009, mostrando que há um consumo razoavelmente estável desse insumo, em especial, pelo setor de óleos lubrificantes e graxas.

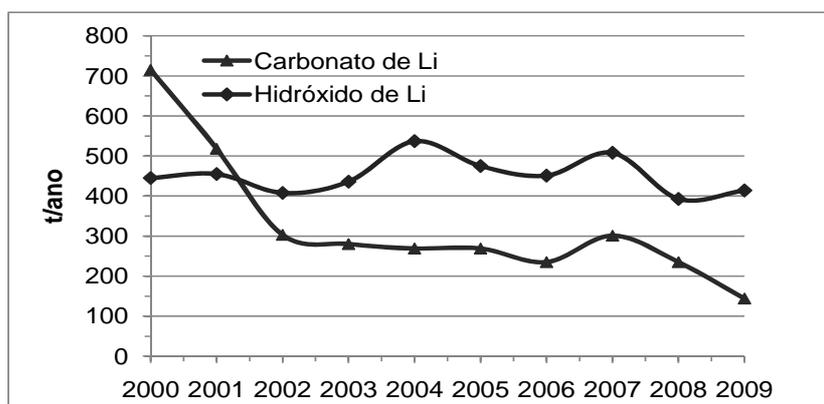


Figura 5- Produção de carbonato e hidróxido de lítio no período de 2000 a 2009

O consumo setorial do carbonato e do hidróxido de lítio no mercado brasileiro, no ano de 2008, encontra-se apresentado na Figura 6. A principal aplicação do carbonato de lítio reside na produção de alumínio primário, mediante a adição na proporção de 1-3% ao banho de criolita (Na_3AlF_6), reduzindo a temperatura do banho, diminuindo o consumo de energia por meio do aumento da condutividade elétrica, resultando, ainda, numa menor viscosidade do eletrólito (Chemetall, 2008).

Por outro lado, o hidróxido de lítio que tem uso majoritário na produção de graxas de lítio, proporcionando elevada resistência à umidade e à alta temperatura, resultando em produtos lubrificantes que apresentam viscosidades adequadas que justificam sua utilização em temperaturas de até 200°C.

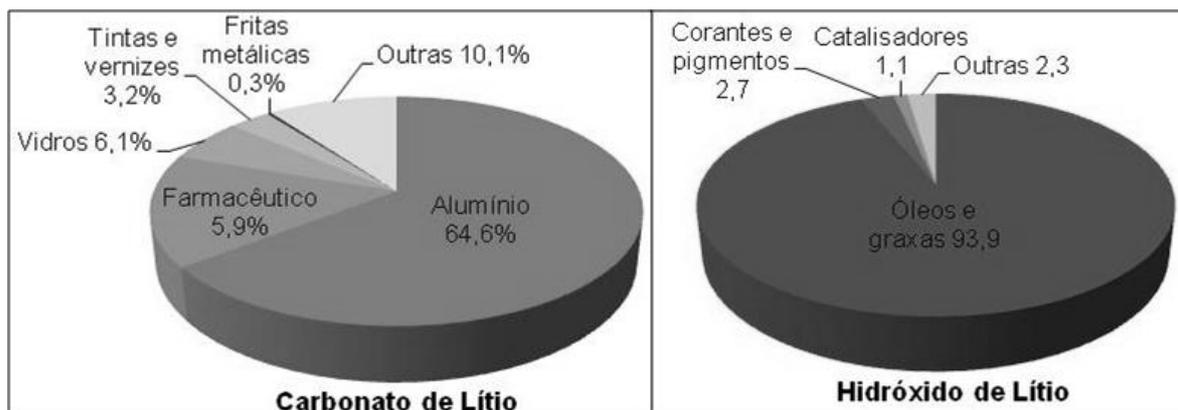


Figura 6 – Panorama setorial da utilização do carbonato e hidróxido de lítio

7. FORMAÇÃO DE PREÇOS DO CARBONATO E HIDRÓXIDO DE LÍTIO

A composição dos preços do carbonato e hidróxido de lítio praticados no mercado brasileiro, são indexados aos valores cotados no mercado internacional, atualmente, são de US\$ 5,0 e 6,40 /kg para o carbonato e hidróxido, respectivamente (ROSKILL (2009)). A Tabela 2 mostra como são formados os preços dos principais produtos de lítio produzidos no Brasil.

Tabela 2- Estrutura de preços do carbonato e hidróxido de lítio no Brasil

	Carbonato de lítio		Hidróxido de lítio	
preço/kg internacional US\$	5,00		6,40	
custo/kg de internacional US\$	1,25	25%	1,60	25%
BDI US\$	12,50	200%	16,00	200%
preço/kg final Brasil US\$	18,75		24,00	

Verifica-se, a partir da Tabela 2, que o preço final praticado no mercado brasileiro chega a alcançar valores superiores a 250%, em relação ao praticado no mercado internacional. Por outro lado, informações que foram coletadas junto à Valesul e indústrias de produção de graxas e óleos lubrificantes, mostraram que o carbonato e o hidróxido de lítio eram internalizados em suas

unidades fabris, ao preço de US\$ 19,40/kg (Li_2CO_3 , 2º semestre 2008) e US\$ 35,00/kg ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1º semestre 2009).

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando as restrições ainda existentes no Brasil, visando ao controle da exploração e comércio de lítio no Brasil, conforme o Decreto nº 2.413, de 04/12/97, publicado no Diário Oficial da União (DOU), em 05/12/97 e prorrogado pelo Decreto 5.473 de 21/06/2005 até 31/12/2020, entendemos ser pertinente apresentar algumas questões de modo a trazer o tema para um novo foro de discussão. O projeto Lítio no Brasil está atingindo a maioria (18 anos) e será que necessita de proteção governamental permanente? Será que esta proteção não está gerando uma comodidade empresarial?

Assim, nos cabe, pelo menos perguntar se as restrições anteriormente sancionadas ainda se impõem face as mais novas tecnologias do setor nuclear. Ainda, nos cabe questionar se essas questões são compatíveis com as perspectivas de aumento de consumo de lítio no Brasil e no mundo.

A concorrência no mundo globalizado está aberta, os mais ágeis e competentes permanecerão. O mercado de lítio apresenta novos *players* e as tecnologias são mundiais e estão disponíveis.

9. ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS

Uma das alternativas para o desenvolvimento auto-sustentável da indústria do lítio no Brasil seria o aproveitamento integral do minério pegmatítico, onde o lítio está presente na forma do concentrado de espodumênio. Esse produto pode ser utilizado diretamente na indústria de vidros e cerâmicas, bem como se propõe o aproveitamento dos concentrados de mica, quartzo e feldspato, em decorrência da obtenção do concentrado de espodumênio.

A concentração integral desse pegmatito envolveria processos clássicos gravíticos, tais como; flotação e separação magnética de alta intensidade.

No processo ácido, o produto final obtido é o carbonato de lítio, que é um produto de menor valor agregado e de menor consumo. Por outro lado, no processo alcalino o produto final é o hidróxido de lítio, que é um produto de maior valor agregado e com grande mercado. Uma mudança na rota de processamento, de ácida para alcalina, poderia aumentar a competitividade do produto nacional frente ao produto importado, que está disponível no mercado internacional, embora sendo esse produto importado proveniente de salmouras. As principais reações do processo alcalino são:



10. PERSPECTIVAS DE MERCADO

O consumo de lítio aumentou mais de 8% ao ano, entre 2003 e 2007. Entretanto, esse crescimento diminuiu em 2008 (4% ao ano) devido à crise mundial. Os grandes mercados consumidores de lítio como o de cerâmica, vidro, alumínio, graxas e borracha, se beneficiaram com as elevadas taxas de crescimento do PIB dos países emergentes. Contudo, a principal alavancagem no consumo de lítio, tem sido a sua utilização nas baterias recarregáveis. A procura de bens de consumo portátil em países desenvolvidos e em desenvolvimento, ocasionou um aumento de 25% na produção de pilhas secundárias de lítio, entre 2000 e 2007. Atualmente, o mercado de pilhas e baterias representa 20% do consumo total de lítio, quando no ano 2000 era de apenas 6% (Roskill, 2009).

O mercado brasileiro de produtos de lítio não está crescendo na mesma proporção que o mercado mundial, provavelmente, em função dos altos preços dos produtos (carbonato e hidróxido de lítio) praticados no mercado nacional, o que acaba inviabilizando novas demandas, não obstante o crescimento do PIB nacional.

As reservas brasileiras de minerais de lítio são abundantes e deve-se fomentar o uso de concentrados minerais de alta qualidade, pois o Brasil é o 5º produtor mundial de cerâmica de revestimento e tem o 2º mercado consumidor. A indústria de vidros no Brasil representa 3% da produção mundial. O Brasil é, ainda, o 5º maior produtor de automóveis no mundo e os cenários mais favoráveis apontam que em breve, os veículos elétricos e híbridos logo estarão disponíveis para oferta no Brasil

Em 2009, o Brasil produziu de 2,5 milhões de automóveis (5º produtor mundial) e em breve necessitará de baterias de lítio para os novos veículos híbridos e/ou elétricos (OICA, 2010).

A utilização de carbonato de lítio na indústria de alumínio encontra-se em declínio, em função do fechamento da VALESUL. O Brasil tem grandes reservas de bauxita e a maior refinaria de alumina do mundo. Em virtude do elevado custo da energia, a produção de alumínio primário no Brasil, muito provavelmente, tenderá a diminuir, a menos que se reverta à situação relativa a esse insumo. Assim, contrariamente ao observado para o setor automobilístico, se pode esperar a diminuição de compostos de lítio pelo setor de produção de alumínio no Brasil.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. Anuário da Indústria química Brasileira, 2009. São Paulo.
- AFGOUNI, K e SILVA SÁ, J. H. Minério de Lítio no Brasil. Mineração e Metalurgia, Rio de Janeiro, nº 392, nov, 1977.
- ALMEIDA, A. L. (1973). Lítio – Processos de obtenção, aplicações e perspectivas de produção no Brasil. São Paulo: Centro Técnico Aeroespacial. 40 p.

- BRAGA, P. F. A e SAMPAIO, J. A. Lítio. In: Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações, ed: LUZ, A. B. e LINS, F. A. F., 2ª edição, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2009.
- CHEMETALL, Lithium Division (2008). Applications. Disponível em <http://www.chemetallithium.com/>> Acessado em 09/06/2008.
- HARBEN, P. W. (2002). Lithium Minerals and Compounds. In: The Industrial Minerals HandyBook IV – A Guide to Markets, Specifications, & Prices, 4ª Edition, p.184-192.
- LUZ, A. B. et al. Pegmatitos do Nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. 49p.
- NOGUEIRA, E. B., BARBOSA, S., FILIPONE, S.M.N. Desafios para gestão socioambiental: o caso Nuclemon um passado no presente. V Congresso Nacional de Excelência em Gestão, jul 2009.
- RAMOS, L. J. (2008 e 2009). Lítio. Sumário Mineral - DNPM.
- REIS R. G. O Pioneirismo da CBL com o “Petróleo do Futuro”. *Brasil Mineral*, número 234, páginas 34-39, 2004.
- ROSKILL (2009). The Economics of Lithium. 11 ed. London: Roskill information Services Ltd, 255p.
- VIANA, P.R.M et al. Concentração de silicatos de lítio-uma revisão. In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2004, Santa Catarina v. 2. p. 325-332.
- <http://www.oica.net/> Organization Internationale des Constructeurs d'Automobiles.

