

Caracterização da Barita para Uso em Massa Cerâmica de Blocos de Vedação

P. C. A. Gondim^{a*}, R. F. de S. Lima^b, U. U. Gomes^a, L. C. de Souza^b

^aPrograma de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais,
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN,

Campus Universitário s/n, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal - RN, Brasil

^bDepartamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN,

Campus Universitário s/n, Lagoa Nova CEP 59072-970, Natal - RN, Brasil

*e-mail: prilla@digi.com.br

Resumo: No estado do Rio Grande do Norte existem várias ocorrências de barita (BaSO_4), distribuídas nos municípios de Caicó, Cerro Corá, Equador, Lajes, Ouro Branco, Parelhas, Pedro Avelino e São Rafael. Este trabalho apresenta os resultados da caracterização química e mineralógica realizada em amostras de três ocorrências (Fazendas Alive, Jurema e Juazeiro) localizadas no município de Lajes no estado do Rio Grande do Norte, com o objetivo de definir suas propriedades para emprego na fabricação de blocos cerâmicos para utilização em proteção radiológica em consultórios dentários e hospitais. A caracterização foi realizada através de análises semi-quantitativas por espectrometria de fluorescência de raios X (EFRX), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), dilatométrica, difração de raios X (DRX) e descrição das propriedades óticas ao microscópio de luz transmitida. Com base no resultado das análises, verifica-se que as três amostras são barititos granoblásticos, sendo que a da fazenda Juazeiro apresenta maior quantidade de quartzo; a composição química é variada, e os exemplares apresentam perdas de massa diferenciadas. A amostra que apresenta maior perda de massa no aquecimento, com menor quantidade de quartzo e um percentual de bário maior que as outras amostras, constitui provavelmente a melhor matéria prima para o estudo da viabilidade da fabricação de um bloco cerâmico, com propriedades de atenuação de radiação ionizante.

Palavras-chave: caracterização química e mineralógica, barita, cerâmica.

1. Introdução

O nome barita (sulfato de bário - BaSO_4) advém do grego *barys* que significa pesado. A barita é a principal fonte de bário, ocorrendo geralmente como mineral ganga nos filões metálicos, associada especialmente com minérios de prata, chumbo, cobre, cobalto, manganês e antimônio. É encontrada em veios no calcário, junto à calcita, ou como massas residuais na argila que recobre o calcário².

Conforme Nesi⁴, no estado do Rio Grande do Norte existem várias ocorrências de barita, distribuídas nos municípios de Caicó, Cerro Corá, Equador, Lajes, Ouro Branco, Parelhas, Pedro Avelino e São Rafael. As três ocorrências estudadas são provenientes de fazendas localizadas nos municípios de Lajes, e seus veios encontram-se encaixadas com xistos e gnaisses, com orientação Leste-Oeste. No tocante aos depósitos geológicos no estado do Rio Grande do Norte, existe um total de 218.400 toneladas de minério de barita com teor de 81,20% de BaSO_4 e densidade média de 4,22 toneladas por metro cúbico. Verificou-se uma ocorrência de barita de alta pureza (densidade – 4,35 g/cm³, BaO – 62,31% e BaSO_4 – 94,84%), posicionada no contato do arenito da Formação Açu com o calcário da formação Jandaíra, do grupo Apodi, em Upanema.

A barita tem uma ampla distribuição geológica e geográfica, e possui diversas características como: inércia química, alta densidade, abundância relativa e baixos custos de extração e beneficiamento. Estas propriedades conferem-lhe intensiva utilização na indústria química, na atividade de perfuração e produção de óleo e gás além de outros segmentos industriais como: fabricação de borracha, tintas, plásticos, papéis, medicamentos, vidros, e em substituição de placas de chumbo utilizadas em salas radiológicas, radioterapia, consultórios dentários, depósitos de lixo atômico, ou seja, em lugares que necessitem de um isolamento contra radiações³.

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar três ocorrências de barita localizadas no estado do Rio Grande do Norte, buscando a matéria-prima que obtenha as melhores propriedades para a fabricação de bloco cerâmico, economicamente viável e que possua a propriedade de blindagem contra a radiação X⁶.

Este trabalho apresenta os resultados da caracterização química e mineralógica realizada em amostras de barita do município de Lajes no Estado do Rio Grande do Norte. A caracterização foi realizada através de análises semi-quantitativas por espectrometria de fluorescência de raios X (EFRX), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X, dilatação térmica e descrição petrográfica em seções delgadas.

2. Materiais e Métodos

A matéria prima foi obtida em três ocorrências no estado do Rio Grande do Norte. As amostras 1 e 2 foram coletadas em veios portadores de barita encaixados em xistos, enquanto que no caso da amostra 03, a rocha encaixante trata-se de gnaisse.

Seções delgadas (espessura de 30 μm), preparadas a partir de amostras de mão, foram preparadas no Departamento de Geologia da UFRN, objetivando a análise e descrição das propriedades óticas dos minerais constituintes ao microscópio de luz transmitida.

Foram coletadas amostras de 8 kg para amostragem e realização de ensaios de caracterização da matéria-prima. As amostras foram fragmentadas em britador de mandíbulas e em seguida foram moídas em moinho de bolas de alumina por um período de 2 horas. Em seguida, utilizou-se um agitador mecânico de peneiras, marca Produtest, com peneiras de 850/300/180/106/74 μm (20/48/80/150 e 200 Mesh, seguindo série Tyler), para a redução do tamanho de grão,

utilizando para as análises o passante na peneira 200#. Para classificação granulométrica utilizou-se um granulômetro a Laser marca Cilas, modelo 920 L. O fluxograma abaixo resume o procedimento de caracterização (Figura 1).

O material pulverizado foi submetido a análise química semi-quantitativa por EFRX, e DRX pelo método do pó tendo sido as mesmas realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em equipamento marca PHILIPS, modelo PW 2400-00. Este equipamento apresenta uma opção complementar para análise semi-quantitativa, através do software SEMIQ. O equipamento utilizado para a análise por DRX é da marca Shimadzu, modelo XRD-6000. A princípio, a curva de calibração para cada elemento químico é preparada com apenas um material de referência fornecido pelo fabricante, podendo ser acrescentadas outras amostras, se necessário. Esta opção destaca-se como uma poderosa ferramenta auxiliar às técnicas de caracterização de matérias primas minerais em geral.

A dilatométrica foi realizada em equipamento da BP Engenharia RB-115, utilizando corpo de prova cilíndricos crus de 10 x 10 mm, compactados em prensa, com massa de pó de 2,0 gramas, na pressão de 30 MPa e umidade de (6,5 ± 0,1)%. A amostra foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1.200 °C, utilizando uma atmosfera de ar atmosférico a uma vazão de 50 mL/min. Os resultados de TGA e DTA foram obtidos em laboratório do Centro de Tecnologia do Gás (CTGás), utilizando um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo 3700 Data Station, com rampa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera normal.

3. Resultados e Discussão

3.1. Petrografia

A amostra 1, denominada de baritito granoblástico, é constituída essencialmente por barita (97%). Os acessórios são quartzo (2%) e opacos (<1%). A barita é ripiforme, prismática a xenoblástica, milimétrica a centimétrica, possuindo fissuras preenchidas por quartzo. O quartzo, por sua vez, é xenoblástico, granular a fibroso, intersticial, às vezes venular, sendo por vezes acompanhado por opacos transformados em hidróxidos de ferro. Cristais milimétricos de barita tabular em amostra de mão são observados na Figura 2.

A amostra 2 corresponde a um baritito granoblástico com barita (97%), quartzo (2%) e opacos (<<1%). A barita é granoblástica, uniforme a prismática, com extinção ondulante forte a moderada, sendo sua granulometria inferior a 1,0 cm. Localmente sofre cataclase, com forte fragmentação. O quartzo é xenoblástico, granular a fibroso, submilimétrico, intersticial e mais raramente ocorrendo como veios, formando agregados granoblásticos. Os opacos são raros, intersticiais e submilimétricos.

A rocha da amostra 3 trata-se de um quartzo-baritito granoblástico, e é formada principalmente por barita (74%), quartzo (25%), raros opacos com hidróxido de ferro (<<1%) e turmalina (<1%). A barita é xenoblástica, com granulometria milimétrica a centimétrica,

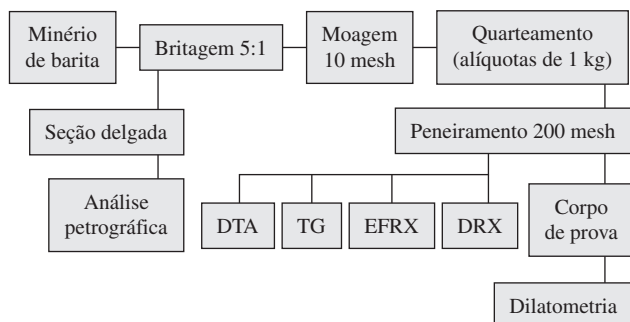


Figura 1. Fluxograma do procedimento de caracterização

forte extinção ondulante e fissuramento freqüente, por vezes com inclusões de quartzo. Este último é xenoblástico, com forte extinção ondulante, fissuramento com recristalização dinâmica em subgrãos, ocorrendo como agregados em bolsões englobando a barita, nos interstícios minerais e mais raramente como inclusões. A rocha exibe textura granoblástica e localmente cataclástica.

Nas três amostras estudadas as inclusões fluidas são primárias, abundantes, mono e bifásicas, com tamanho inferior a 5 µm, ocorrendo tanto em barita quanto em quartzo. As inclusões fluidas em quartzo na amostra 03 são mais abundantes com relação àquelas aprisionadas em barita.

3.2. Espectrometria de fluorescência de raios X (EFRX)

As composições químicas semi-quantitativas das três amostras, determinadas por EFRX, se encontram na Tabela 1. Encontram-se listados apenas os elementos detectados na análise semi-quantitativa.

A partir do resultado desta análise, verifica-se que as amostras 2 e 3 provavelmente apresentam minerais portadores de cálcio e potássio, enquanto que a amostra 1 possui maior quantidade de Fe₂O₃.

Observa-se que a composição mineralógica da amostra barita analisada é, basicamente, bário e enxofre e eventualmente alguns óxidos de ferro, cálcio, sílica, alumínio e potássio, resultando uma cor alaranjada nas amostras. Nenhum dos teores dos elementos, que poderiam ser considerados contaminantes, desabona a matéria-prima enquanto parcelas da composição de partida de massa cerâmica para a obtenção de blocos de vedação.

3.3. Difração de raio X

Os resultados gerados, representadas pelas fases mineralógicas das amostras, foram analisadas por comparação entre os picos gerados com as cartas padrões do software ICPDF cadastradas no ICDDA (International Curter for Diffraction Data). A Figura 3 contém os difratogramas das três matérias-primas do mineral barita, neste observa-se que a barita 1 possui presente somente sulfato de bário,

Tabela 1. Composição química da barita em estudo (% em peso).

Amostras	Composição química (%)						
	Al	Si	S	Fe	Ba	K	Ca
1	0,04	0,41	23,40	0,38	40,05	n.d.	n.d.
2	0,02	0,04	23,21	0,06	40,82	0,04	0,06
3	0,11	0,65	22,64	0,08	41,36	0,14	0,14

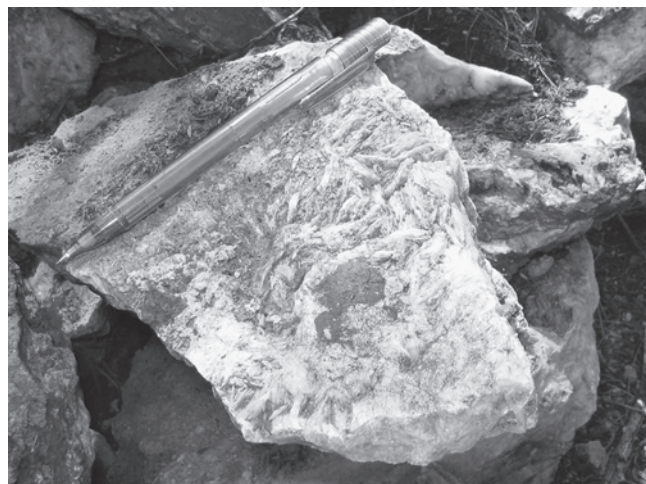


Figura 2. Amostra 1 – Baritito granoblástico com cristais tabulares de barita. A porção cinza escura na parte central da amostra corresponde a hidróxidos de ferro.

enquanto as de números 2 e 3, apresenta de forma majoritária o sulfato de bário e potássio.

3.4. Dilatometria

A variação dimensional com a temperatura das baritas está mostrada na Figura 4.

O comportamento da variação dimensional mostra que as baritas expandem linearmente até uma temperatura aproximada de 980 °C; após a temperatura de 1000 °C ocorre uma retração, continuando até quase a temperatura de 1200 °C; isso ocorre devido à calcinação, que implica em decomposição química, produção de óxidos e a consequente eliminação dos produtos voláteis.

3.5. Análises térmicas

Na Figura 5 é apresentado o resultado das análises termogravimétricas das matérias-primas estudadas.

A partir das curvas de análise termogravimétrica (TGA) pode-se observar que a maior perda de massa dentre os exemplares analisados ocorreu na amostra 1 (20,5%). Além disso, a perda de massa mais significativa nesta amostra está compreendida no intervalo de temperatura entre 350 e 500 °C, representado 17,50% do total de 20,50%. Os restantes 3,00% são liberados entre 500 e 750 °C. A maior perda de massa na amostra 2, analogamente a 1, está compreendida no intervalo de temperatura entre 350 e 500 °C, representado 11,00%

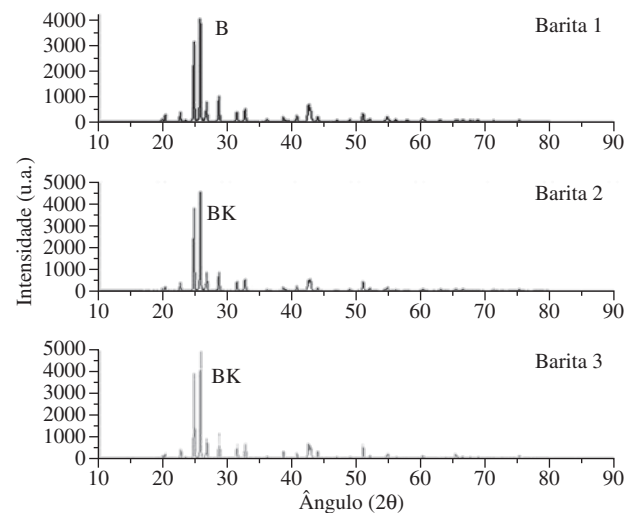


Figura 3. Difratogramas de raios X das baritas 01, 02 e 03. Legenda: B: BaSO₄ (24-1035); e BK: BaK x SO₄ (37-0803).

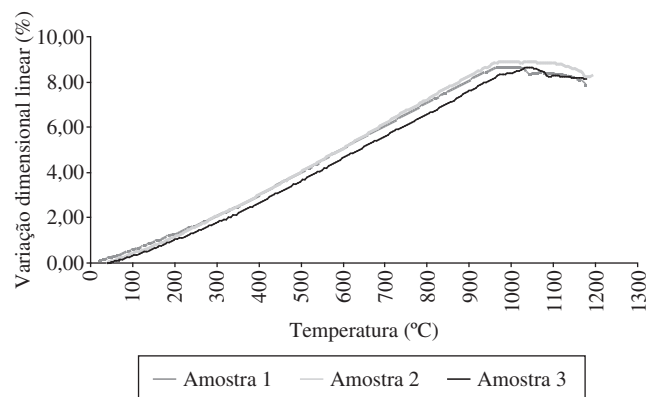


Figura 4. Variação dimensional da barita.

do total de 13,00%. A amostra que apresentou menor perda de massa foi a 3, com um valor de 6,16%.

A Figura 6 apresenta os resultados da análise térmica diferencial das matérias-primas estudadas, correspondentes às amostras 1, 2 e 3.

A partir das análises térmicas diferenciais (DTA) observa-se que as amostras 1, 2 e 3 apresentaram um pico endotérmico (vale), nas temperaturas de 275 e 350 °C respectivamente. No intervalo de temperatura entre 420 e 580 °C é observado outro pico endotérmico, comum às três amostras.

Turcaniova et al.⁵ investigaram duas amostras de barita, uma primeira com 91,90% de barita, 1,99% de Fe e 2,49% de SiO₂; a outra amostra estudada apresentou teor de 46,80% de barita, 16,22% de Fe e 9,48% de SiO₂. Foi constatado que a amostra com mais SiO₂ (menor teor de barita) perdeu menos massa. Os autores, através de análises de TGA-DTA, explicam que no caso da amostra pura de barita, explosões intensas são obtidas e que elas estão conectadas com a redução de massa em temperaturas que são mais baixas que aquelas no caso das amostras de minerais misturados. Turcaniova et al.⁵ utilizam os dados de estudos em carbonatos efetuados por McCauley e Johnson (1991)⁷ para justificar que estas explosões mais intensas são causadas por moléculas de água presentes na estrutura do mineral, as quais na temperatura de crepitação (curva TGA) produziriam pressão de vapor de água similar à pressão necessária para romper grãos minerais. Este resultado de crepitação de carbonato pode ser usado para

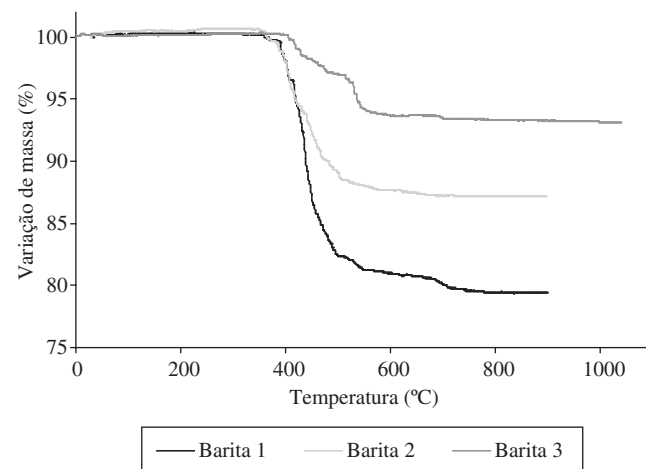


Figura 5. Análise termogravimétrica das matérias-primas: amostras 1, 2 e 3.

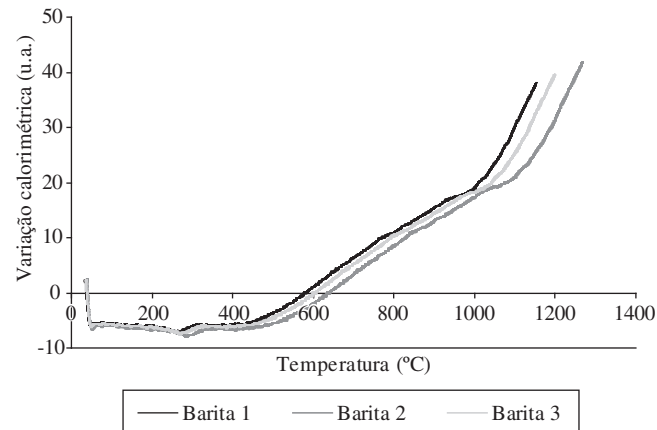


Figura 6. Análise térmica diferencial das matérias primas: amostras 1, 2 e 3.

outros minerais. Os autores apontam ainda que é necessário notar também que em temperaturas menores do que 350 °C o processo de desintegração dos materiais por crepitação espontânea é conduzido por ruptura do material das inclusões minerais.

Dentre as três amostras investigadas no presente estudo, a que apresentou maior perda de massa (20,5%) é a que apresenta maior teor de barita, conforme observado nas análises petrográficas. Estes resultados são consistentes com os dados de Turcaniova et al.⁵, que observaram que dentre duas amostras com diferentes teores de barita, a amostra com maior teor de barita foi a que apresentou maior perda de massa.

Por outro lado, no presente trabalho, a perda de massa mais significativa observada nas curvas de TGA das três amostras analisadas está compreendida no intervalo de temperatura entre 350-500 °C, valores mais elevados do que os considerados por Turcaniova et al.⁵ para a desintegração dos materiais por crepitação espontânea, que ocorre por ruptura do material das inclusões minerais. As temperaturas de 450 °C são correlatas às temperaturas medidas por microtermometria de inclusões fluidas em exsudados de quartzo co-genéticos aos filões de barita¹. A esta faixa de temperatura está associado o fraturamento hidráulico observado na região Seridó, ligado a atividade hidrotermal durante a fase final da orogênese brasileira¹ na região onde foram coletadas as amostras, nos filões hidrotermais de barita. Este fraturamento hidráulico é evidenciado pela intensa mobilização de exsudados de quartzo que são correspondentes aos filões de barita. Estudos realizados nessas exsudações de quartzo mostram que as temperaturas de aprisionamento das inclusões fluidas variam entre 200 e 450 °C. O aprisionamento se dá em uma determinada temperatura de cristalização do mineral hospedeiro da inclusão. Acima dessa temperatura, seja em condições de metamorfismo, seja em condições de laboratório, a rocha sofre fraturamento hidráulico, face à sobrepressão de fluidos das inclusões que sofrem crepitação, liberando fluidos (líquidos e gases), com consequente perda de massa do material.

4. Conclusão

Com base nos resultados verifica-se que as amostras estudadas possuem boas características para a incorporação da composição

de partida em massa cerâmica vermelha para a obtenção de blocos de vedação, mostrando ser uma alternativa viável para agregar uma nova utilização para a barita além de contribuir para o decréscimo do custo de produção nas indústrias cerâmicas, por diminuir o consumo de argila e utilizar um mineral abundante no Estado.

Agradecimentos

Ao CNPq, pelo financiamento e cooperação para a realização desta pesquisa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – PPGCEM e Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais – LMCME (Departamento de Física, UFRN).

Referências

1. Cunha de Souza, L. **Zoneographie metamorphique, chimie des minéraux, petrochimie, geochronologie 40Ar/39Ar et historie P-T-t des micaschistes englobant le massif gabro-granitique d'Acari (Brasilião), ceinture mobile du Seridó (Ne du Bresil)**. Tese (Doutorado em Ciências) - Laboratoire de Géologie et Mineralogie, Université Catholique de Louvain, 1996, 345 p.
2. Dana, J. D.; Hurlbut Jr., C. S. **Manual de Mineralogia**. 10 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986. 642 p.
3. **DNPM** - Departamento Nacional de Produção Mineral. 2004. Disponível em: < <http://www.dnpm.org.br>>. Acesso em: 5 de agosto de 2006.
3. Departamento Nacional de Produção de Mineral – **DNPM** (2004): <http://www.dnpm.org.br>
4. Nesi, J. R. **Minerais Industriais do Estado do Rio Grande do Norte**. 1 ed. Recife: CPRM, 1999.
5. Turcaniova, L.; Shimada, S.; Balaz, P.; Elias, K. Thermoanalytical Study of Baryte Decrepitation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, n. 3, p. 555-562, 2002.
6. Gondim, P.C.A. et al. **Caracterização Química e Mineralógica de Barita do Estado do Rio Grande do Norte**. In: ENTMMME, XXI., Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Natal/RN, nov. 2005.
7. McCauley R.A.; Johnson L.A. Decrepitation and thermal decomposition of dolomite. **Thermochimica Acta**, v.185, n. 22, p. 271-282, 1991.