

DIFERENÇA ENTRE OS LÍQUIDOS DENSOS E A SEPARAÇÃO DENSITÁRIA DA GRAFITA

C. CASAGRANDE.¹; A.M.MIRANDA¹; I. CISNEROS¹

(1) Nacional de Grafite Ltda – Pesquisas Técnicas – Rod. MG 164 Km04 – Bairro Água Limpa Cx. Postal – 35500-000 – Itapeçerica – MG.
catia@grafite.com; pesquisa@grafite.com; ivancisneros@grafite.com.

A Nacional de Grafite Ltda (NGL), produtora de grafite natural cristalino, tem sua unidade administrativa e de marketing em São Paulo e suas minas e unidades industriais encontram-se em Itapeçerica, Pedra Azul e Salto da Divisa, no Estado de Minas Gerais. O minério grafitoso explorado pela NGL possui a presença de alguns minerais, tais como grafita, quartzo, moscovita, biotita, goethita, limonita e caulinita. O teor do minério difere entre as localidades das minas, variando entre 4 a 20% de carbono. O processo de concentração mecânica da grafita é eficiente, visto que o teor de carbono atinge valores próximos a 97%. Mesmo com esse valor alto de concentração de carbono é importante identificar os minerais contaminantes. Com este intuito é realizada a separação densitária que consiste na separação dos minerais através de suas densidades. A separação densitária tem como objetivo identificar os minerais presentes na amostra sucintamente, simular o jigge e liberar os minerais, entre outras. Um produto que contém teor de carbono elevado dificulta a identificação dos minerais considerados contaminantes, principalmente quando a análise é realizada pela difração de raios-X. Os picos da grafita são considerados muito intensos devido ao alto grau de pureza e o coeficiente de absorção baixo. Assim, os picos dos minerais contaminantes diminuem consideravelmente, tornando a identificação dos mesmos incompleta. Além disso, o quartzo é o principal mineral contaminante do minério grafitoso, cujos picos possuem posições angulares próximas dos picos da grafita. A separação densitária é realizada na NGL para separar a grafita do quartzo e identificar os outros minerais contaminantes no concentrado. Diversos líquidos densos podem ser utilizados nesta técnica. O mais comum deles é o bromofórmio. Porém, ele apresenta características de toxicidade e riscos ao meio ambiente que dificultam a sua manipulação e tratamento e/ou estocagem após a utilização. Novos produtos, heterotungstato de lítio e metatungstato de sódio, foram utilizados para substituir o bromofórmio, sem os inconvenientes citados anteriormente e com a vantagem da reciclagem dos mesmos. Além da separação entre os minerais grafita e quartzo, o trabalho também mostra a diferença entre estes três líquidos densos em relação à toxicidade do produto e reciclagem dos mesmos. O líquido utilizado para a separação por meio denso da grafita foi o heterotungstato de lítio.

Palavras-chaves: grafita, separação densitária, bromofórmio e heterotungstato de lítio.

Área Temática: Caracterização de Minérios

INTRODUÇÃO

A Nacional de Grafite Ltda explora a grafita como matéria prima para várias aplicações, tais como fabricação de refratários, carburantes, pilhas, baterias, escovas elétricas, recobrimentos condutivos e lubrificantes.

O minério grafitoso é beneficiado com teor de pureza de acordo com suas aplicações. Os minerais encontrados nos minérios grafitosos são grafita, quartzo, moscovita, biotita, goethita, limonita, caulinita, além de sillimanita, rutilo, magnetita, feldspato e anfíbólio. Alguns desses minerais contaminantes após a concentração são eliminados, e alguns ainda continuam associados e/ou liberados com partículas de grafita.

Uma das técnicas utilizadas para identificação de fases mineralógicas é a difração de raios-X. Este método se aplica para todas substâncias cristalinas. O fato dos cristais funcionarem como rede de difração para os raios-X faz com que eles possam ser identificados pela mencionada radiação (Santos, 1997). Alguns minerais possuem picos que são próximos uns dos outros, dificultando as suas identificações, caso que ocorre na NGL principalmente com o mineral quartzo e grafita.

A finalidade da separação densitária para o presente trabalho é a identificação dos minerais contaminantes da amostra de flakes do produto da NGL classificado como Graflake 8780 com alto teor acima de 89%C. Para realizar a separação dos minerais contaminantes da grafita é utilizado um líquido denso, heterotungstato de lítio (LST), separando esses minerais através de suas densidades.

No presente estudo utilizamos as seguintes análises instrumentais: distribuição granulométrica, termoquímicas, emissão ótica por plasma, difração de raios-X e microscopia estereoscópica. Esta ultima técnica foi realizada antes e depois da separação densitária.

Para utilização do LST foi preciso fazer uma comparação entre os outros líquidos densos comercializados, o bromofórmio, considerado o mais comum dos líquidos densitários e o metatungstato de sódio (SPT). O presente trabalho mostra a comparação entre esses três líquidos densos.

DESENVOLVIMENTO

Para o desenvolvimento do trabalho foram realizadas algumas caracterizações na amostra Graflake 8780 com objetivo de identificar os minerais presentes no material, suas características físicas, além de auxiliar na separação densitária.

1. Análise de distribuição por tamanhos de partículas

Para a análise do tamanho das partículas foi usado o aparelho Malvern, modelo Macrosizer Microplus, que tem como princípio à difração de Fraunhofer com feixe de laser. O aparelho consegue medir partículas com tamanhos variando de 0,05 a 500µm.

2. Análise termoquímica

A análise termoquímica é usada de forma eficiente para determinação dos teores de carbono, cinza e umidade.

Na NGL esta técnica é realizada através da queima da amostra a uma temperatura de 950°C, com o tempo variando de acordo com o teor. Após a queima do material, em um forno tipo *Lavoisier*, a quantidade de cinza é pesada e posteriormente calculado o teor de carbono, cinza e umidade.

3. Análise de emissão ótica por plasma

A espectroscopia de emissão de plasma é considerada um método sensível e eficiente para a determinação de metais em meio aquoso. Essa técnica consiste em uma tocha de gás argônio ionizado por aplicação de um campo de radio frequência (plasma).

A amostra é levada ao plasma onde é atomizada à temperatura de 6000 a 8000°K. Dessa forma os elementos presentes emitem radiação em comprimento de onda característico, sendo posteriormente detectados por um monocromador.

Os elementos químicos analisados por esta técnica foram analisados em equipamento da Spectro, modelo Espectroflame Modula-E.

4. Análises mineralógicas

Para caracterização das fases mineralógicas foram realizadas inicialmente duas técnicas: difração de raios-X e microscopia estereoscópica.

4.1. Difração de raios-X

As análises foram realizadas em um difratômetro de pó Rigaku Corp., modelo Dmax 2100 Ultima⁺, utilizando-se radiação Cu K α com monocromador de grafite no feixe secundário.

Os difratogramas foram obtidos em um intervalo angular $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$ em passos de 0,1° e analisados através do software Jade, versão 5.0.

4.2. Microscopia estereoscópica

A lupa é considerada uma técnica de caracterização muito importante em relação à análise mineralógica do material. Possibilita a identificação das características físicas do mineral, levando possivelmente a identificação do mesmo. Os minerais foram identificados em uma lupa estereoscópica da marca Heerbrugg, modelo M5-26046.

5. Separação densitária

Atualmente, o método de separação dos minerais através de líquido denso está bem consolidado na bibliografia. Várias mineradoras adotam este tipo de separação tendo em vista a sua aplicabilidade.

A separação em meio denso se refere a separações em função da densidade dos minerais, as quais se apóiam na capacidade ou não da sedimentação das partículas quando imersas em líquido de uma dada densidade (Kahn, 2002).

Separações usando líquidos densos constituem-se em uma técnica tradicional de mineralogia e sedimentologia, sendo que os líquidos conhecidos cobrem a faixa de densidade de 1.6 a 4 g/cm³. Para a realização da separação dos minerais presentes na amostra o heterotungstato de Lítio (LST) foi diluído em água desmineralizada até obter a densidade de 2.5 g/cm³. A tabela 01 apresenta a descrição dos minerais identificados em maior quantidade na amostra com suas respectivas densidades, incluindo o LST.

Tabela 01. Descrição dos minerais presentes na amostra GRAFLAKE com suas densidades.

Minerais	Grafita	Quartzo	Moscovita	Biotita	Goethita	Limonita	Caulinita	LST
Densidade (g/cm ³)	2.3 - 2.4	2.65	2.7 - 2.88	2.7 - 3.3	~4.3	2.7 - 4.3	2.61 - 2.68	2.55

Os desenhos esquemáticos mostram como é realizada a separação por meio denso (Fig. 01) e a reciclagem do líquido LST (Fig. 02).



Figura 01. Desenho esquemático da separação por meio denso.



Figura 02. Desenho esquemático da reciclagem do líquido denso LST.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. Análise de distribuição por tamanhos de partículas

A análise granulométrica mostrou a distribuição dos tamanhos das partículas dos minerais presentes na amostra Graflake (figura 04), auxiliando na escolha da fração granulométrica para realização da separação densitária. A faixa granulométrica utilizada para separação densitária indicada foi de 106 a 180 micrometros.

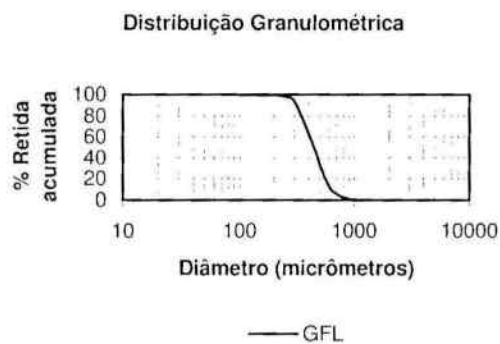


Figura 04. Distribuição granulométrica da amostra Graflake.

2. Análise termoquímica

Esta análise foi realizada em duas amostras, classificadas como global e leve (fração após separação densitária). Nota-se na tabela 03 que o teor de carbono na fração global é menor que a fração leve, comprovando o resultado positivo da separação densitária com o LST.

Na fase leve os minerais contaminantes encontram-se associados a partículas de grafita, porém em quantidade menor.

Na fração pesada encontra-se 7.04%C, podendo ser observado através da microscopia estereoscópica a presença de partículas de grafita não liberadas e cristais liberados de quartzo e goethita.

Tabela 03. Análises termoquímicas da amostra global e fração leve.

Frações	Global	Leve
Carbono (%C)	89.56	92.96
Cinzas (%)	10.44	7.04
Voláteis (%)	0.18	0.16
Umidade (%)	1.16	1.06

3. Análise de emissão ótica por plasma

Os elementos químicos Si, Al e Fe foram analisados através do espectrômetro de emissão ótica por plasma através da amostra em estudo. Pode ser observada na tabela 04 que o elemento silício possui maior proporção em relação ao ferro e ao alumínio. Através desta técnica foi possível verificar a maior quantidade de sílica nesta amostra, comprovando a análise mineralógica por estereoscopia.

Tabela 04. Porcentagem dos principais contaminantes da amostra Graflake através da emissão ótica por plasma.

Elementos químicos	Graflake
Si (%)	2.67
Al (%)	1.13
Fe (%)	1.09

4. Análise Mineralógica

4.1. Difração de Raios-X

Inicialmente foi realizada análise de difração de raios-X na amostra global. Devido à elevada quantidade de grafita na amostra, os minerais contaminantes não foram confirmados. Por isso foi realizada a separação densitária através do LST. Após separação por meio denso foi possível identificar claramente a presença do quartzo e da goethita (figura 05).

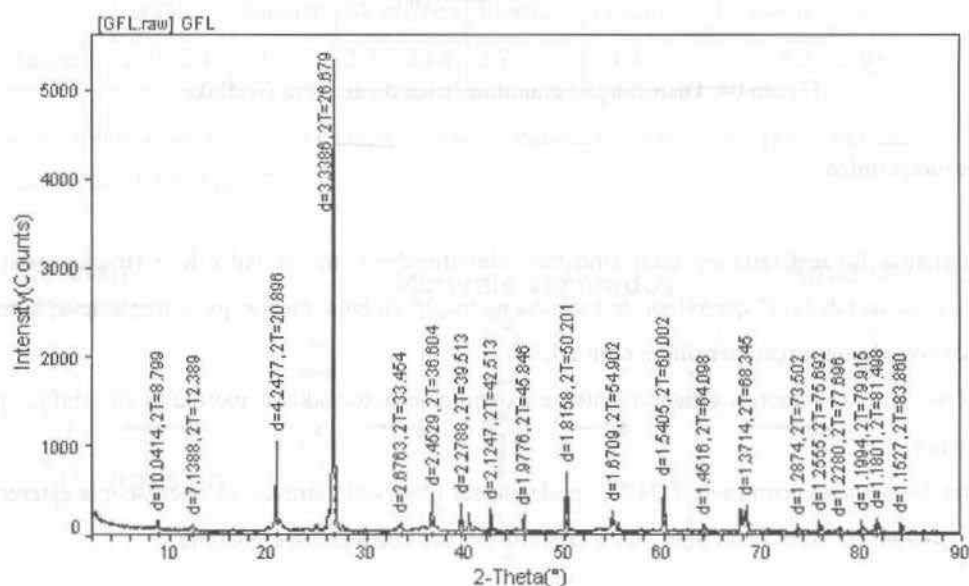


Figura 05. Difratograma da amostra Graflake apresentando os minerais quartzo, goethita e grafita.

4.2. Microscopia estereoscópica

Esta técnica analítica proporcionou a confirmação dos minerais existentes na amostra. Através da figura 06 (fração pesada) podem ser observados os minerais contaminantes e a grafita associada. A figura 07 mostra a quantidade elevada de grafita na fração leve.

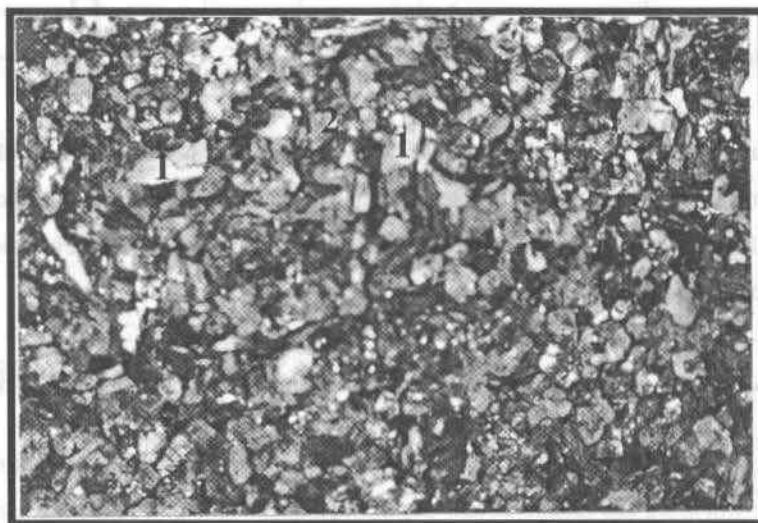


Figura 06. Cristais de quartzo com varias colorações (1) e goethita (2) e grafita associada com quartzo (3) evidenciando a amostra da fração pesada.

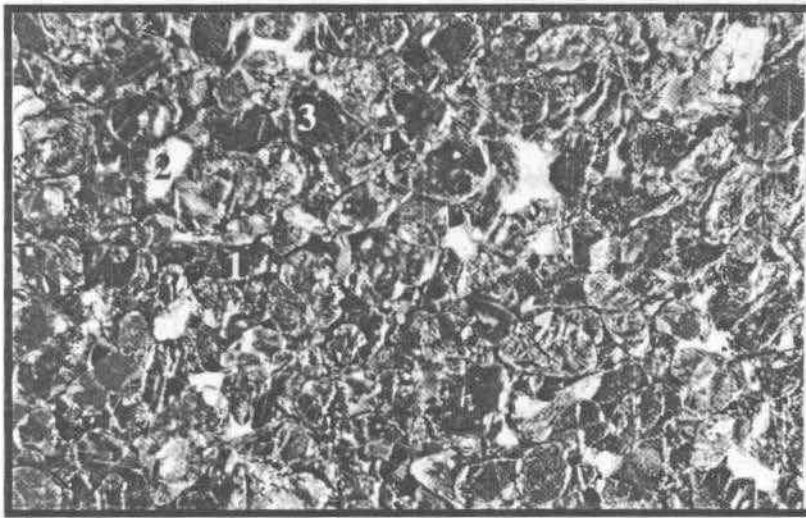


Figura 07. Microfotografia evidenciando a presença de grafita associada com goethita (1), quartzo (2) e liberada (3) na amostra da fração leve.

5. Estudo comparativo entre os líquidos densos

Este estudo foi realizado para diferenciar os líquidos em relação a sua toxicidade e reciclagem, além do seu manuseio, com a finalidade de ser utilizado na Nacional de Grafite Ltda.

Os três líquidos densos submetidos ao estudo foram o bromofórmio, sendo considerado como líquido orgânico de fórmula CHBr_3 , o LST (heterotungstato de lítio) cuja fórmula é $3\text{LiWO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o SPT (metatungstato de sódio), $3\text{NaWO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A tabela 02 apresenta as diferenças gerais entre os líquidos densos. Os dados característicos do SPT para o estudo foram somente os enviados pelo fornecedor, pois não foi possível fazer testes de bancada.

Tabela 02. Diferença entre os líquidos densos submetidos ao estudo.

Classificação	Bromofórmio	LST	SPT
Densidade	2.84 g/ml	2.85 g/ml	2.85 g/ml
Viscosidade	1.8 cP	10 cP	20 cP
Toxicidade	muito alta	nenhuma	nenhuma
Líquido de diluição	álcool	água deionizada	água deionizada
Preço por litro	R\$ 457,00	US\$ 452,00	US\$ 590,00

OBS: A quantidade que o preço se refere é de 1 litro de líquido denso.

Em relação à toxicidade do produto, o bromofórmio possui elevado grau, podendo causar danos ao analista, tais como, depressão no sistema nervoso central, irritação no tubo respiratório e digestivo, podendo ser absorvido pela pele. Estudos em animais comprovaram que este líquido pode causar câncer, dependendo da frequência do uso.

Os líquidos pesados têm algumas vantagens em relação ao bromofórmio tais como volatilidade baixa, recuperação e reciclagem, sendo estes itens importantes devido às razões ambientais. Quanto ao custo, os líquidos SPT e LST podem ser reciclados com eficiência e a vida útil passa a ser maior do que a do bromofórmio.

Um estudo comparativo também foi realizado entre os líquidos pesados, mostrando a diferença entre a sua viscosidade (figura 03). Este fato é importante devido à separação e filtragem dos minerais, além da temperatura de reciclagem do LST ser maior do que do SPT (120°C e 80°C respectivamente).

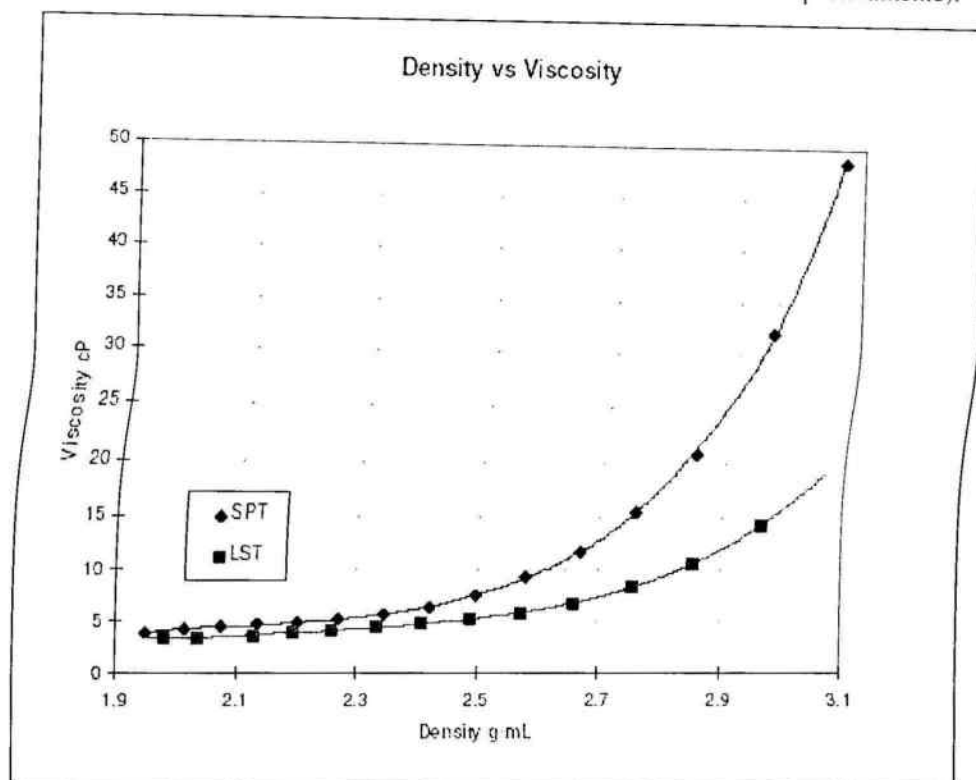


Figura 03. Relação entre a viscosidade do LST e SPT. Nota-se que os valores de viscosidade do SPT são maiores do que as do LST.

Pode-se notar que o LST é considerado o melhor líquido denso devido ser mais fluido do que o SPT e não gerar danos ao analista por sua toxicidade, além de ser 100% reciclado.

CONCLUSÕES

Através das comparações feitas entre os líquidos densos (LST, bromofórmio e SPT), a Nacional de Grafite Ltda escolheu o LST como o melhor líquido na separação densitória, devido ao manuseio e reciclagem, além de grande eficiência na sua aplicação.

A realização da separação densitória resultou na identificação dos minerais contaminantes, comprovando a existência do quartzo e goethita em uma amostra com mais de 93% de grafita.

A difração de raios-X torna-se uma técnica analítica ainda mais eficiente quando associa a outras técnicas instrumentais auxiliares, tais como a separação densitória e microscopia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KAHN, Henrique – **Caracterização Tecnológica de Matérias Primas Mineraias**. 1ª Ed. São Paulo: Editora Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.5: Separações Mineraias em Laboratório, 113-157.
- SANTOS, Luana – **Grafita da região de Pedra Azul – MG: Caracterização visando o uso em refratários**. Dissertação de mestrado, 1997, Belo Horizonte.