

RECONSTRUÇÃO MINERALÓGICA DE UM CALCÁRIO DOLOMÍTICO

E. Santana¹, P. Adamiec², P.A. Andréani², C.H. Sampaio¹, A. Benhassaine²

1 – Laboratório de Processamento Mineral – Centro de Tecnologia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
– Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre (RS) – Brasil – Caixa Postal: 15021 – Fax: 0xx 51 33-16 7116
E-mail: edu@ct.ufrgs.br.

2 – Centre de Matériaux e Grande Diffusion, École des Mines D’Alès, 6 Avenue de Clavières, 30319 – Alès
Cédex– France
E-mail : Pierre.Adamiec@ema.fr.

RESUMO

Os minerais passam freqüentemente um por tratamento térmico visando uma aplicação específica. A calcita, por exemplo, é calcinada para obtenção da cal extinta. A ustulação também é outro processo térmico cujo objetivo é oxidação de minérios de ferro encontrados regularmente na forma de sulfetos, arsenietos, antimonietos, carbonatos, etc. O conhecimento da constituição mineralógica ajuda a compreender ou estimar o comportamento de um dado mineral frente ao tratamento térmico.

Portanto, a reconstrução mineralógica de um dado material consiste em determinar os minerais que o compõem e em que proporção. É uma tarefa interessante, nem sempre fácil e que exige uma conjunção de várias técnicas de caracterização. No presente caso, o material analisado é um calcário dolomítico utilizado para dessulfuração do carvão. Assim, este trabalho teve por objetivo reconstruir a composição mineralógica deste calcário.

A estequiometria, fluorescência e a difração de raios X permitiram estabelecer a constituição do calcário. A termogravimetria e a calcimetria foram utilizadas para determinar a quantidade de CO₂ liberada pelo calcário sob ataque ácido (HCl). Este resultado foi confrontado com o previsto pela reconstrução mineralógica e corroborou as análises anteriores.

Em seguida, a análise de lâminas em microscópio ótico (Orthoplan), sob luz transmitida, revelou as “maclas”, estruturas típicas dos calcários. A composição mineralógica destas foi confirmada através de microanálise (EDS) efetuada em microscópio eletrônico (Jeol JSM – 35 CF).

Os resultados indicaram que este calcário é constituído por 42,8% de calcita, 34,1% de antigorita, 11,7% de magnetita, 10,7% de dolomita, 3% de flogopita, 1,8% de caulinita e 0,7% de quartzo.

A reconstrução mineralógica é uma técnica interessante que pode ser empregada para qualquer mineral. Utilizou-se esta mesma linha de raciocínio, com sucesso, para reconstrução de um carvão, um calcário calcítico e um caulim. Outras metodologias como a termogravimetria, por exemplo, podem ser empregadas para ratificar a reconstrução.

PALAVRAS-CHAVE: reconstrução mineralógica; caracterização; minerais; calcário dolomítico.

1. INTRODUÇÃO

Neste mesmo congresso está sendo apresentado um artigo sobre a importância da análise granulométrica e deconvolução para caracterização, como exemplo, de um calcário dolomítico. Aliás, a caracterização deste calcário é parte de um projeto maior onde este é empregado como agente dessulfurante dos gases gerados na combustão do carvão. O calcário calcinado captura o enxofre que fica retido nas cinzas na forma de anidrita (CaSO₄). Como conseqüência, obtêm-se cinzas sulfatadas que são completamente distintas das tradicionais e precisam ser caracterizadas a fim de serem utilizadas. Usualmente, os calcários são utilizados na indústria de cimento, na agricultura, para produção de ração e na produção de cal. Assim, o emprego de calcários para dessulfuração abre um novo nicho no mercado para este material. Por sua vez, o desenvolvimento do emprego de cinzas sulfatadas, obtidas a partir de carvão e calcário, também pode ter um papel estimulante neste mercado. Segundo Glasser (1996-b), as chaves do sucesso para reaproveitamento de cinzas são: caracterização, performance e educação. A caracterização é uma etapa prévia necessária antes da utilização de qualquer material. A performance implica no estudo da viabilidade do material para uma dada aplicação. A educação é necessária para criar oportunidade de utilização do resíduo em questão. Além disto, é importante integrar os interesses ambientais, comerciais e científicos para assegurar um progresso rápido e regular na utilização de resíduos ou qualquer material.

As propriedades das cinzas sulfatadas, pouco estudadas no Brasil, são intrinsecamente correlacionadas aos materiais que as originaram, isto é, o carvão e calcário. Daí a importância da caracterização destes materiais o que compreende um estudo físico-químico e mineralógico. No artigo anterior salientou-se que, em sua maioria, os materiais não são monomodais e que um estudo de suas subpopulações granulométricas pode ser muito interessante. Assim, determinadas propriedades de interesse podem se concentrar em uma ou mais classes granulares específicas e podem ser isoladas.

Neste artigo, por uma questão de praticidade, dar-se-á ênfase à combinação de técnicas de análise para reconstruir a mineralogia global do calcário estudado. Isto é, a mineralogia deste calcário dolomítico será reconstruída como um todo. Contudo, os mesmos procedimentos podem e devem ser aplicados em subpopulações individuais as quais devem ser determinadas e isoladas previamente.

Portanto, na etapa de caracterização é preciso questionar quais as fases químicas presentes e qual é sua distribuição mineralógica. Para tanto é necessário cruzar metodologias tais como fluorescência e difração de raios X, microscopia ótica e eletrônica, calcimetria, termogravimetria, etc. Como mencionado anteriormente, estes procedimentos não se restringem a amostra global e devem ser aplicados para a caracterização de subpopulações no caso de um estudo mais profundo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O calcário dolomítico foi cedido pela empresa Unical localizada no município de Pantano Grande (RS).

A fluorescência de raios X foi utilizada para determinação da composição química do calcário. O equipamento empregado é da marca Philips, modelo PW 1400.

A difração de raios X foi utilizada para caracterização mineralógica, sendo que o aparelho empregado foi um Philips PW 1729 com uma varredura de 3 a 63 graus (2θ).

Para determinação de SiO_2 presente na forma de sílica neste calcário foi utilizado o método dos ajustes dosados também conhecido por adição padrão. A análise de materiais particulados necessita a eliminação ou compensação dos efeitos de matriz (Hoenig, 1998). Este método permite eliminar, além dos efeitos interelementos e de matriz, interferências espectrais (Agudo et al., 1995; Luan et al., 1995). Esta técnica baseia-se na adição de quantidades sucessivas do constituinte de interesse sobre a amostra original. Isto permite estabelecer uma relação linear entre a massa adicionada e o sinal obtido (cromatografia, difração X, fluorescência X etc.). Os resultados são confiáveis se existe uma correlação linear significativa e, em algumas condições específicas, mesmo intervalos não lineares podem ser aceitáveis (Kościelniak, 1999). A intersecção da reta com o eixo das abscissas possibilita quantificar a concentração do constituinte de interesse. Ferrand (1998) obteve resultados positivos com esta técnica para determinação de sílica em cinzas volantes. Assim, esta mesma técnica foi utilizada para dosagem de sílica no calcário dolomítico. Neste caso, o método dos ajustes dosados foi conjugado à difração de raios X. Logo, a amostra sofreu adições sucessivas de sílica (2 a 24%) e estas concentrações foram associadas com a altura do pico principal da sílica ($2\theta = 26,63$). Obteve-se um coeficiente de correlação linear igual a 1. Portanto, a sílica presente neste calcário foi determinada por extrapolação.

Para facilitar a reconstrução, determinou-se por termogravimetria o CO_2 liberado correspondente a magnesita constituinte da amostra.

A microscopia foi utilizada para confirmação da presença de algumas das espécies mineralógicas do calcário. Para tanto, se utilizou um microscópio com luz transmitida da Leitz. O microscópio eletrônico utilizado para identificação de algumas espécies mineralógicas foi um Jeol JSM – 35 CF. Ambos microscópios possuíam um sistema de aquisição de imagens.

A calcimetria, metodologia que se aplica a rochas carbonatadas, concretos e argamassas, foi empregada para determinação do teor de CO_2 da amostra. O calcário é colocado em contato com HCl concentrado. Por decomposição, o CO_2 é liberado e seu volume é determinado pelo deslocamento de uma coluna de água inserida em uma coluna com graduação volumétrica. Por estequiometria, o volume de CO_2 pode ser relacionado aos teores de carbonatos da amostra. Esta técnica foi empregada para validar os resultados obtidos pela reconstrução mineralógica. Mais detalhes desta técnica podem ser obtidos na norma francesa NF P94 048 de outubro de 1996.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise Química e Mineralógica

A tabela I exibe a composição química determinada através da fluorescência de raios X. A umidade e perda ao fogo também são apresentadas na mesma tabela.

Tabela I - Umidade, perda ao fogo e composição química do calcário dolomítico.

Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%
SiO ₂	17,76	MgO	24,16	Na ₂ O	0,06	P ₂ O ₅	0,02
Al ₂ O ₃	1,09	MnO	0,03	K ₂ O	0,34	Cr ₂ O ₃	0
Fe ₂ O ₃	1,01	CaO	25,36	TiO ₂	0,06	Total	69,90
Umidade	3,42	Perda ao fogo (%)	29,05				

A análise mineralógica é apresentada na figura 1:

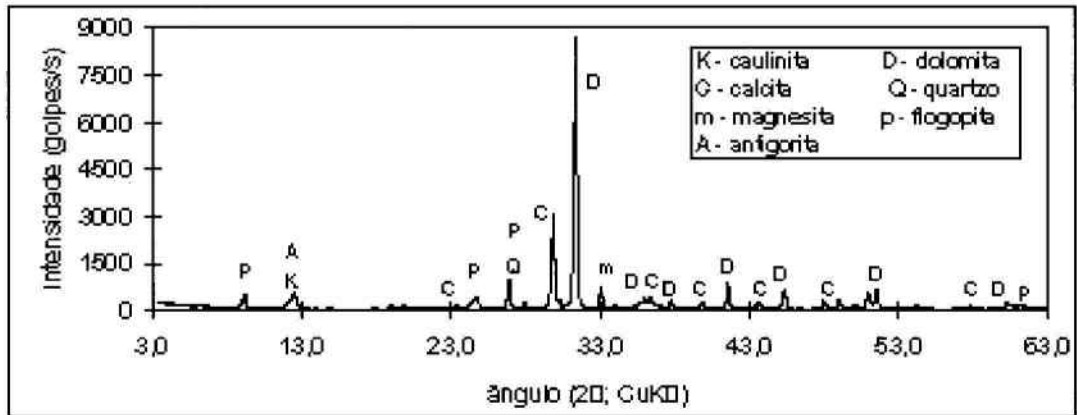


Figura 1 - Análise mineralógica do calcário dolomítico (difração de raios X).

Portanto, este calcário poderia ser representado em um sistema de ternários no esquema a seguir:

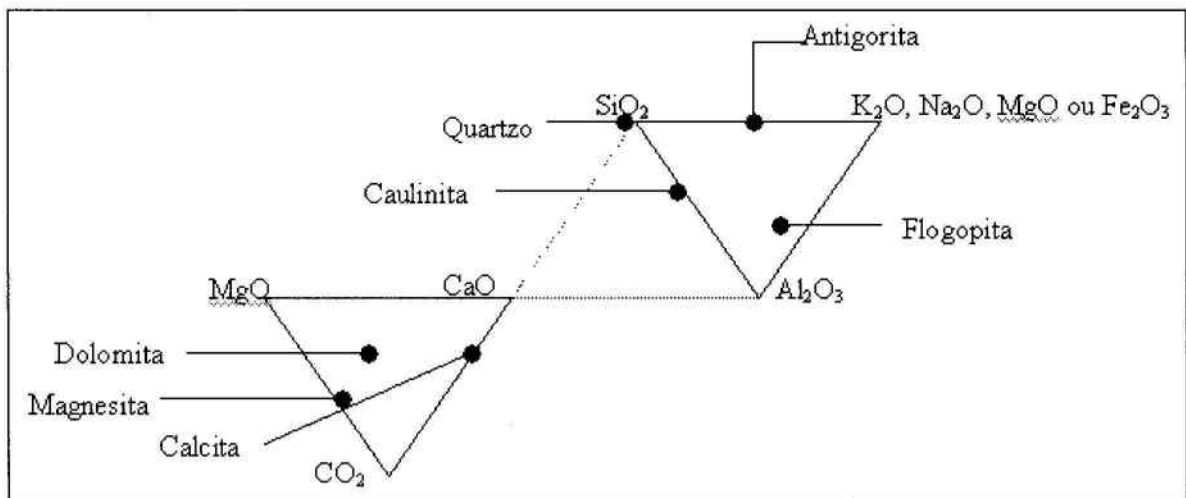


Figura 2 - Conjunto de ternários nos quais o calcário dolomítico se insere.

O número de variáveis independentes, também conhecido como o número de graus de liberdade ou variância de Gibbs (v), é dado pela seguinte relação:

$$v = n + 2 - \phi, \text{ sendo:}$$

- v – variância de Gibbs;
- n – número de componentes do(s) sistema(s) ternário e
- ϕ - número de fases presentes.

Neste caso, o sistema de ternários anteriormente ilustrado apresenta, ao menos, 6 componentes ($n = 6$). Isto basta para denotar a complexidade do sistema deste calcário.

3.2. Reconstrução, Microscopia e Calcimetria

A combinação de estequiometria, de fluorescência, difração de raios X e demais técnicas permitiu reconstituir este material. É um “quebra-cabeça” mineralógico que exige paciência.

A curva da análise termogravimétrica (ATG/ATD), não apresentada neste artigo, revelou o pico endotérmico característico da magnesita ($MgCO_3$), em torno de 615 °C (Smykatz-Kloss, 1974). A perda de massa então registrada foi de 6,1% a qual é atribuída ao CO_2 liberado devido à decomposição do $MgCO_3$. Por consequência, o MgO associado a este mineral pôde ser determinado.

Em seguida, o potássio presente só poderia ser associado à flogopita ($3SiO_2 \cdot 1/2Al_2O_3 \cdot 3MgO \cdot 1/2K_2O \cdot H_2O$) o que permitiu, por estequiometria, determinar a proporção de seus demais constituintes. O SiO_2 presente na forma de sílica foi dosado pelo método dos ajustes dosados conforme descrito no item 2.

O Al_2O_3 foi associado ao caulim e, por estequiometria, o SiO_2 correspondente foi determinado. O SiO_2 , MgO e CaO, restantes e nesta ordem, somente podem ser atribuídos, respectivamente, a antigorita ($2SiO_2 \cdot 3MgO \cdot 2H_2O$), a dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) e calcita ($CaCO_3$).

Como se vê, este calcário revelou uma composição bastante diversificada, a figura 3 apresenta os resultados encontrados:

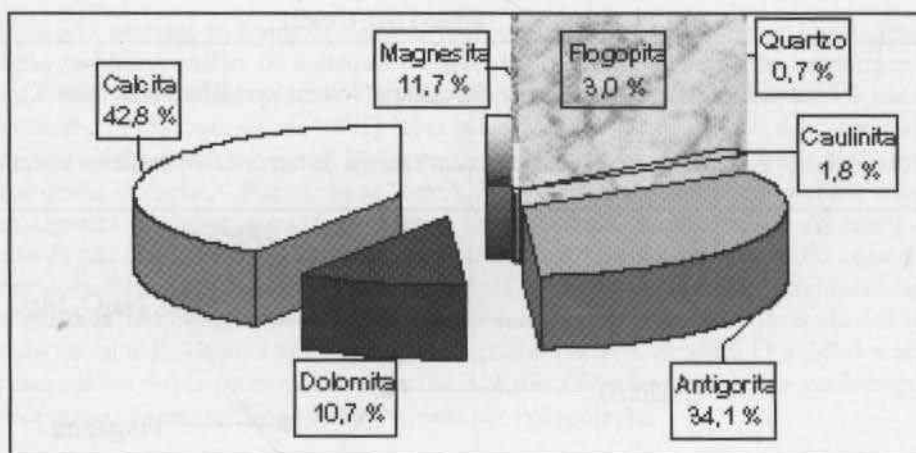


Figura 3 – Constituição mineralógica do calcário dolomítico obtido por reconstrução.

A microscopia foi uma ferramenta utilizada para ratificar e melhorar a qualidade dos resultados. Assim, foram feitas algumas fotos de lâminas desta amostra em um microscópio ótico com luz transmitida (MOP). A identificação química de algumas fases foi realizada através de microanálise (EDS) em microscópio eletrônico. Pôde-se verificar uma estrutura típica dos calcários, com grãos bem intrincados. Além disto, identifica-se claramente as maclas, “traços” também característicos dos calcários.

A antigorita também foi identificada da mesma forma em outras microfotos, não presentes neste artigo.

A calcimetria, como mencionado anteriormente, consiste em determinar o volume de CO_2 desprendido de uma amostra de calcário sob ataque ácido (HCl). Esta medida indireta permite verificar se a concentração de CO_2 , determinada por termogravimetria e estimada pela reconstrução a partir dos carbonatos presentes, coincidem. Foram realizados 3 ensaios de calcimetria com 0,82 grama de amostra, o que foi equivalente a um volume médio de CO_2 liberado de 142,30 ml. Este volume, em relação à amostra original, corresponde a um teor de CO_2 de 34%. Este valor é muito próximo daquele previsto através da reconstrução mineralógica (31%) e análise termogravimétrica (31,2%). Assim, esta técnica serviu para corroborar os resultados obtidos e validar a metodologia de reconstrução.

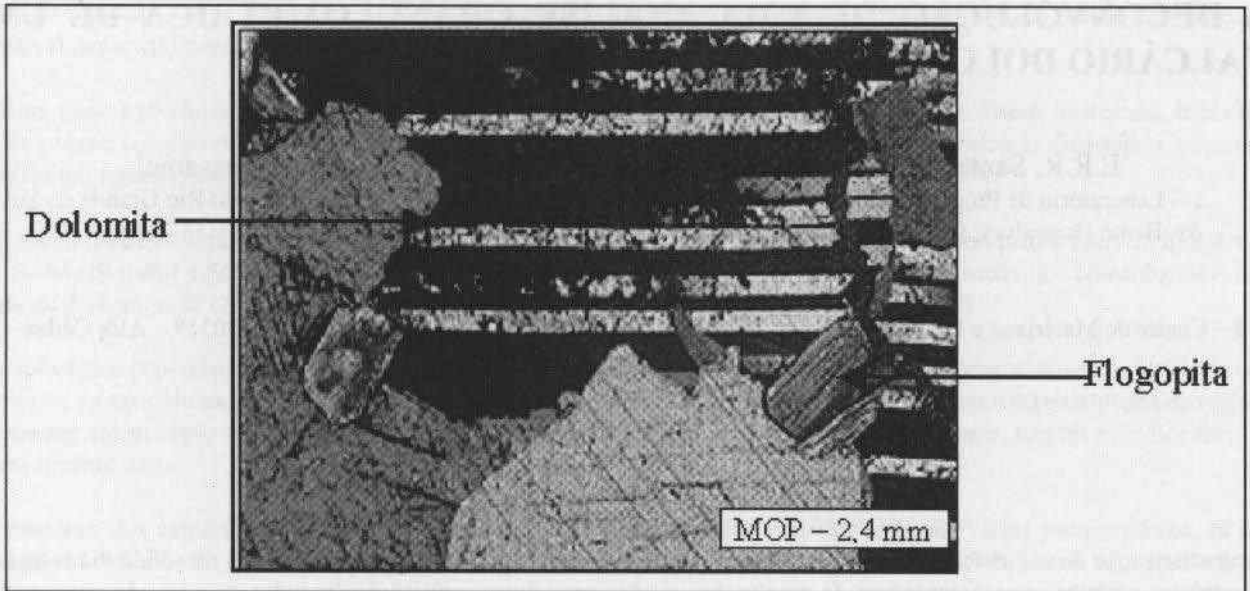


Figura 4 – Lâmina de rocha de calcário dolomítico analisada sob luz transmitida.

4. CONCLUSÕES

O procedimento adotado pode ser aplicado para reconstrução mineralógica de qualquer mineral. Aliás, estas ferramentas foram experimentadas com sucesso para reconstrução de outro calcário (calcítico), um caulim e o carvão de Candiota. Tais resultados serão apresentados em publicações posteriores.

De qualquer forma, fica claro que o cruzamento de das várias metodologias é extremamente útil para efetuar uma caracterização mais acurada. Um estudo mais profundo requer a determinação dos subconjuntos granulométricos constituintes da amostra e posterior cruzamento de métodos de análise. Uma ou mais propriedades de interesse podem se concentrar em diferentes subpopulações. O conhecimento de um dado material e de como se distribuem suas propriedades pode ser um importante fator de agregação de valor.

5. AGRADECIMENTOS

Cabe aqui o reconhecimento da Fundação CAPES cujo apoio financeiro permitiu a realização deste trabalho. Os autores agradecem também a École des Mines d'Alès que cedeu sua infra-estrutura para efetivação deste estudo. Merece também agradecimento a Universal de Calcários Ltda. (Unical), que mui gentilmente cedeu o calcário estudado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agudo, M. ; Ríos, A. ; Valcárcel, M. Automatic implementation of the method of standard additions in unsegmented flow systems. *Analytica Chimica Acta*, v.308, n.1-3, p.77-84, 1995.
- Ferrand, D. *Cendres volantes, Lits Fluidisés Circulants, Charbons. Cortèges Minéralogiques, traitement thermique et matériaux néoformés*. Montpellier, 1998. 273p. Thèse de Doctorat – Université Montpellier II.
- Glasser, F.P. Properties of cement waste composites. *Waste Management*, v.16, n.1-3, p.159-168, 1996b.
- Hoenig, M. Inorganic analysis of solid wastes: an analyst's view-point. *Trends in analytical chemistry*, v.17, n.5, p.272-276, 1998.
- Kościelniak, P. Nonlinear calibration by the standard addition method. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.47, n.2, p. 275-287, 1999.
- Luan, S.; Pang, H.M.; Houk, R. S. Application of generalized standard additions method to inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with an echelle spectrometer and segmented-array charge-coupled detectors. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.50, n. 8, p.791-801, Jul. 1995.
- Smykatz-Kloss, W. *Differential Thermal Analysis – Application and Results in Mineralogy*. Springer-Verlag – Berlin – Heidelberg – New York, 1974. 120p.