

CARACTERIZAÇÃO DA DIATOMITA DE RIO DO FOGO – RN - BRASIL

Paula Luciana Bezerra da Silva

Tecnóloga em Materiais pelo IFRN e Mestranda em Engenharia de Minas, Materiais e Metalúrgica pela UFRGS.
paulalucyana@yahoo.com.br

Lídia Dely Alves de Sousa

Tecnóloga em Materiais pelo IFRN e mestranda em Engenharia Mineral pela UFPE.
lidiadely@yahoo.com.br

Viviane da Silva Pinheiro

Tecnóloga em Materiais pelo IFRN e Mestranda em Engenharia Mineral pela UFPE.
viviane_vsp@yahoo.com.br

Eiji Harima

Doutor em Engenharia de Materiais pela UFSCar – Prof. do IFRN.
eharima@cefetrn.br

José Yvan Pereira Leite

Prof. do Instituto Federal do Rio Grande do Norte – Lab. de Processamento Mineral
leite@cefetrn.br

RESUMO

A diatomita é uma substância amorfa oriunda de carapaças de algas diatomáceas Possui uma grande variedade de aplicações devido as suas propriedades físicas e químicas sendo usado como auxiliar filtrante, isolante acústico, carga industrial, abrasivo e outros. O presente trabalho mostra resultados de caracterização de duas amostras de diatomita do município de Rio do Fogo em Barra de Punaú, no Estado do Rio Grande do Norte, apresentando cor branca e creme após calcinação. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C, apresentam resultados de Difração de Raios-X, análise química, densidade aparente, BET e MEV. A diatomita creme apresentou maior densidade aparente com 0,4 g/cm³, enquanto que a de cor branca apresenta 0,3 g/cm³. Para o resultado de perda ao fogo a diatomita creme possui maior porcentagem de perda em relação à branca. O ensaio BET demonstrou uma redução significativa da área específica com aumento de temperatura, sendo que a amostra branca teve maior redução. Com os resultados apresentados é possível identificar a pontencialidade deste mineral no Estado e buscar novas aplicações.

PALAVRAS-CHAVE: diatomita, caracterização, calcinação.

CHARACTERIZATION OF DIATOMITA AT RIO DO FOGO – RN - BRASIL

ABSTRACT

The diatomite is a substance amorphous obtained from shells or skeletons sediment of algae diatomaceous. The diatomite has a great variety of applications due to its physical and chemical properties being used as auxiliary filter, acoustic insulation, cargo industry, abrasive and others. This work presents results of characterization of two diatomite samples, from Rio do Fogo in Barra de Punaú town in Rio Grande do Norte, that presented the colors white and cream after calcination. The samples were calcined at temperatures of 900 ° C, 950 ° C and 1000 ° C. The samples presented results of X-ray diffraction, chemical analysis, bulk density and scanning electron microscopy (SEM). The cream diatomite presented higher apparent density with 0.4 g / cm³, while the white diatomite 0.3 g / cm³. For results of loss to fire showed that cream diatomite has a great percentage of loss in relation to white. With this results is possible to identify the potentiality of this mineral in state and seek new applications.

KEY-WORDS: diatomite, characterization e calcination.

INTRODUÇÃO

A diatomita é uma rocha sedimentar constituída de acumulação de carapaças de algas diatomáceas microscópicas, que se fossilizaram desde o período Pré-cambriano, e são encontradas principalmente em água doce.

Suas microestruturas são formadas de sílica amorfa hidratada ou opalina e impurezas como quartzo, óxidos de ferro, alumínio, sódio potássio, cálcio, magnésio, titânio, matéria orgânica, entre outros. A diatomita se caracteriza por apresentar baixa densidade aparente, pulverulento, alta abrasividade, propriedades isolantes, apresentando no estado bruto cores variadas do branco ao cinza, de acordo com o teor de matéria orgânica. Suas características e propriedades físico-químicas permitem uma variedade de aplicações em diferentes segmentos industriais desde agente filtrante a isolante, agente de carga industrial ou enchimento (fabricação de tintas, papel e borrachas), como também agente de suporte absorvente na fabricação de fertilizantes, inseticidas, herbicidas, pilhas elétricas e dinamites, aplicado também como agente abrasivo quando isento de grãos de quartzo⁽¹⁾.

No Brasil a produção teve início a partir de 1937, no estado de Pernambuco com a fundação da Mineração e Indústria Kieselguhr Nacional, na cidade de Recife e no Ceará em 1938, foi criada a Diatomita Industrial Ltda na cidade de Fortaleza. A primeira tinha como finalidade lavar depósitos diatomíferos descobertos no município de Dois Irmãos, os quais encontram exauridos desde 1968. Enquanto a segunda tinha a finalidade de explorar depósitos de diatomita existentes nas lagoas nos arredores de Fortaleza, que se encontra parcialmente paralisada⁽²⁾.

As primeiras descobertas dos depósitos de diatomita no estado do Rio Grande do Norte foram registradas na década de 1930, nos municípios de Ceará - Mirim, Macaíba e São José de Mipibu, mas somente em 1940 surge o Grupo Sinval Duarte Pereira S.A. – Agro Indústria e Mineração, constituindo-se no maior produtor nacional já que apresentava produtos de boa qualidade embora hoje possua suas atividades paralisadas⁽²⁾.

As paralisações dessas empresas na época foram devido à queda da oferta interna destinada principalmente para a fabricação de tintas, onde a diatomita era bastante utilizada, além de uma suposta má qualidade dos produtos fabricados o que provocou a crise no setor ⁽³⁾.

Atualmente a produção interna de diatomita no Brasil tem como seus principais produtores os estados da Bahia e do Rio Grande do Norte. A atividade produtiva desses estados está relacionada à comercialização de filtros (utilizados nas indústrias de bebidas), como agente de carga, sendo utilizadas nas indústrias de tintas, vernizes e esmaltes, na fabricação de polidores para pintura, vidros, metais e jóias. Também pode ser utilizada como agente anti-empredrante, nas usinas de fertilizante e pesticida, seguido pelo setor de graxas e lubrificantes ^(5,6).

A tabela I a seguir apresenta o desenvolvimento de produção desses estados entre os anos de 2004 e 2007.

Tabela I. Produção interna da diatomita ⁽⁵⁾.

PRODUÇÃO INTERNA	2004	2005	2006	2007
Bahia	82,8%	81%	99%	95%
Rio Grande do Norte	17,2%	19%	<0,5%	5%
Finalidade	Agente de carga, filtração e isolante	Filtração	Filtração	Filtração

A produção de diatomita consiste em três etapas distintas: lavra, beneficiamento e calcinação. Os depósitos diatomíticos são formados por terraços secos e submersos (em lagoas, estuários, baías fechadas), existindo lavras a céu aberto, dragagens e túneis. A lavra é feita com a remoção de matéria orgânica e vegetação, presente na superfície da mina. A diatomita é lavrada e depositada em tanque com água para a que ocorra a formação de uma polpa e em seguida ser levada para tanques de decantação onde ocorrerá a separação da argila. ⁽²⁾.

No Brasil a exploração é muito rudimentar, devido ao difícil acesso às jazidas que dificulta a sua mecanização, por esse motivo são utilizadas pás e enxadas para a remoção do material. A figura 1 apresenta um fluxograma de beneficiamento de diatomita no CETEM ⁽⁷⁾.

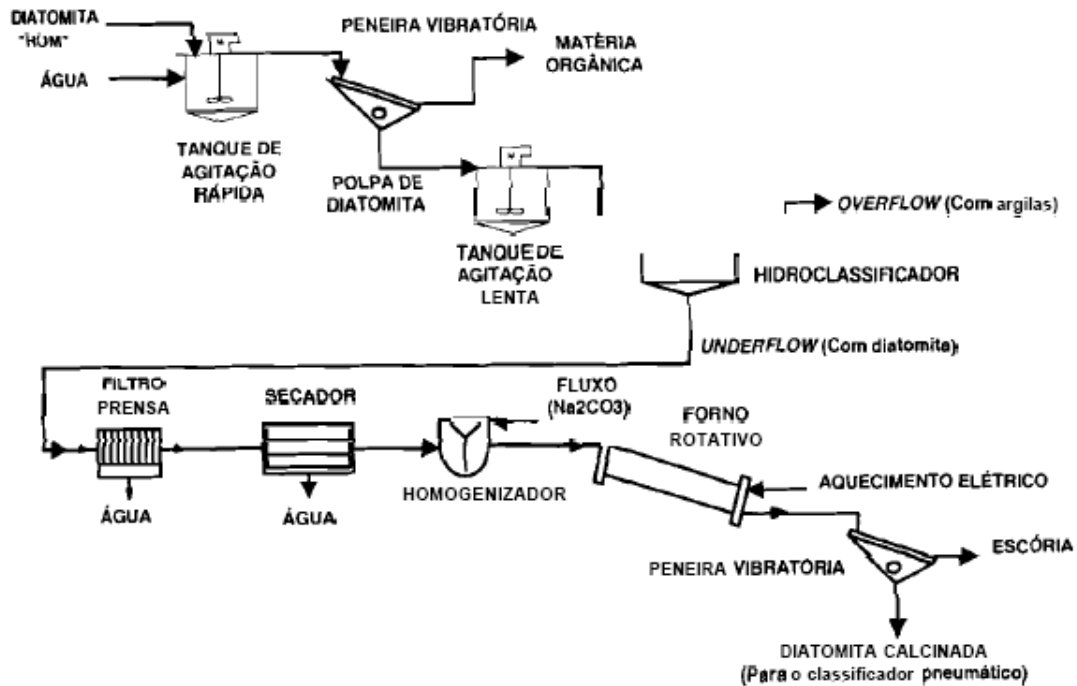


Figura 1 – Fluxograma da usina piloto de beneficiamento de diatomita, CETEM.

A calcinação da diatomita é feita com adição de um fundente que tem como função auxiliar na aglomeração das partículas e na escorificação das impurezas. Essa mistura é encaminhada ao forno de calcinação cuja temperatura varia de acordo com o teor de matéria orgânica na diatomita. Depois de calcinada a diatomita é resfriada e desagregada. Os produtos obtidos são submetidos a ensaios específicos de acordo com a finalidade de sua futura aplicação.

No mercado são oferecidos três tipos de produtos de diatomito: o natural, com mais de 60% de umidade, é seco ao sol, moído e classificado em ciclones; esse produto quando calcinado em temperaturas elevadas (950°C) é comercializado como produto calcinado e possui ainda o produto calcinado com fundente (Na_2CO_3 , NaCl , NaOH)⁽¹⁾.

O Estado de São Paulo é o maior centro consumidor de diatomita beneficiada do Brasil. As indústrias de tintas, esmaltes e vernizes são os principais consumidores de agente de carga e as indústrias de bebidas são as principais consumidoras de agente de filtração, seguido pelo setor de graxas e lubrificantes⁽⁵⁾.

O presente trabalho apresenta um estudo de caracterização de dois tipos de diatomita, branca e creme, presentes no município de Rio do Fogo em Barra de Punaú, no estado do Rio Grande do Norte. As amostras analisadas foram submetidas a ensaios de Raios-X, análise química, densidade aparente e MEV. Com a finalidade de estudar suas características visando novas formas de uso e aplicações tecnológicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de diatomita branca e creme, provenientes da cidade de Rio do Fogo/RN, foram caracterizadas de acordo com a figura 2 no fluxograma abaixo:

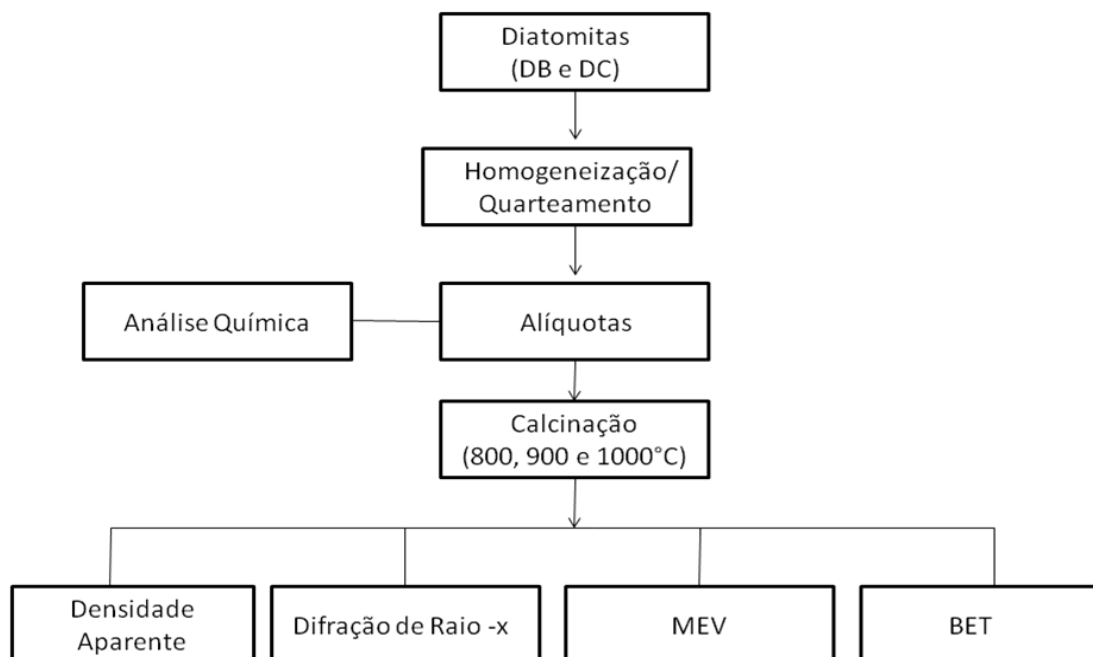


Figura 2 – Fluxograma do processo de caracterização da diatomita branca e creme.

Preparação das amostras

Com o objetivo de obter uma amostragem homogênea, as amostras de diatomita branca (DB) e diatomita creme (DC) foram homogeneizadas e quarteadas, separadas alíquotas para ensaios e secas por 24 h a 110 °C em estufa.

Após secagem, as amostras de diatomita bruta foram moídas e passadas na peneira de 325 mesh para realização do ensaio de análise química por espectrometria de Fluorescência de Raios X. Com o resultado deste ensaio é possível identificar a porcentagem dos óxidos presente nas amostras de DB e DC.

Neste trabalho foi feita a calcinação sem o uso de fluxo (fundente), para promover a remoção de água estrutural, carbonatos e, principalmente, a matéria orgânica contida no mineral, tornando-o mais pura, pois a diatomita natural apresenta coloração escura.

Para realizar o ensaio de BET e de densidade aparente, as amostras foram calcinadas em um forno elétrico nas temperaturas de 800 °C, 900 °C e 1000 °C, com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para o ensaio microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram preparadas amostras de DB e DC calcinadas apenas na temperatura de 1000 °C, já para o ensaio de difração de Raios – X, as amostras, nessa temperatura, foram moídas e passadas na peneira de 325 mesh.

O ensaio de densidade aparente foi realizado utilizando a metodologia referenciada por Melo ⁽¹⁾, onde coloca-se 5 g de material dentro de um cilindro fechado e deixa cair livremente de uma altura de 15 cm sobre uma plataforma de isopor com 2 cm de espessura e após 150 quedas são feitas leituras do volume compactado. Verificado o volume, o valor da densidade foi encontrado de acordo com a Equação 1:

$$D = \frac{M}{V} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

D: densidade (g/cm³);

M: massa (g);

V: volume (cm³).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise química

Nas temperaturas analisadas as amostras não apresentaram alteração de cor. Na tabela II é mostrado o resultado de análise química das amostras DB e DC.

Tabela II. Análise química das amostras de diatomitas.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	PF
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
DB	88,01	4,07	0,16	0,05	0,25	-	0,18	0,39	0,09	8,44
DC	82,35	8,71	0,11	0,02	1,49	0,01	0,59	0,09	0,08	9,08

As amostras apresentam alto teor de SiO₂ (total). De acordo com Dantas ⁽⁴⁾ as amostras são classificadas como da classe A por apresentarem teor de sílica superior a 60% e uma porcentagem inferior a 15% de matéria orgânica.

As diatomitas estudadas apresentaram cor branca e creme após calcinação. De acordo com Santos ⁽⁸⁾ a presença do óxido de ferro acima de 1% faz com que ocorra uma alteração de cor. A amostra DC apresenta-se de cor creme após a calcinação devido a presença de mais de 2,0 % de Fe₂O₃ e TiO₂. Esta amostra ainda apresenta uma perda ao fogo ligeiramente maior em relação ao DB, com 9,08%, possivelmente pela presença de impurezas em maior quantidade e/ou matéria orgânica.

Na indústria de filtração é necessário que a diatomita apresente alto teor de sílica e baixo de Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO e demais impurezas. A alumina não deve ultrapassar 4% para não interferir na velocidade da filtração, assim como os óxidos Fe₂O₃, CaO e MgO devem apresentar baixa porcentagem para não alterar o pH dos líquidos na etapa de filtragem. Para essa finalidade, a amostra DB é mais apropriada.

Como observado na tabela II, ambas as amostras podem ser utilizadas como finalidade de isolante térmico, pois a massa total da diatomita é superior a 75% ⁽²⁾.

Densidade aparente

A diatomita, de modo geral, apresenta densidade aparente variando de 0,12 g/cm³ a 0,5 g/cm³ após calcinação. Nas amostras analisadas, DB e DC, apresentam respectivamente 0,33 g/cm³ e 0,40 g/cm³ na temperatura de 1000°C, enquanto que nas temperaturas de 800°C e 900°C apresentaram valores entre 0,21 g/cm³ e 0,28 g/cm³ para ambas as amostras.

Quando aplicada como auxiliar de filtro para altas vazões a diatomita calcinada deve apresentar uma densidade de 0,2 g/cm³ e para uso como carga industrial deve apresentar em torno de 0,22 g/cm³ ⁽⁶⁾. Portanto, as diatomitas analisadas, tanto a creme como a branca, quando calcinadas entre 800°C e 900 °C podem ser utilizadas para essas finalidades.

Difração de Raios-X

As figuras 3 e 4 mostram os resultados de difração de raios-X das amostras naturais de diatomitas, apresentando picos significativos de quartzo. A amostra DC apresentou maior intensidade de quartzo em relação a DB. Ainda observa-se a presença de pequenas quantidades de caulinita em ambas as amostras proveniente do material argiloso assim como uma grande barriga correspondente ao material amorfo presente nas duas amostras.

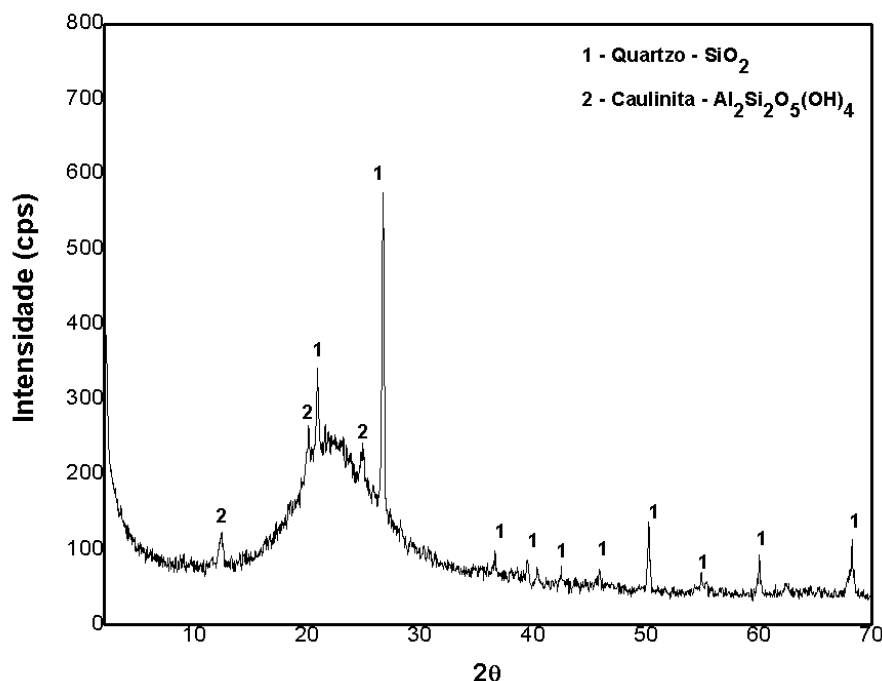


Figura 3 – Difração de Raios-X da amostra DB.

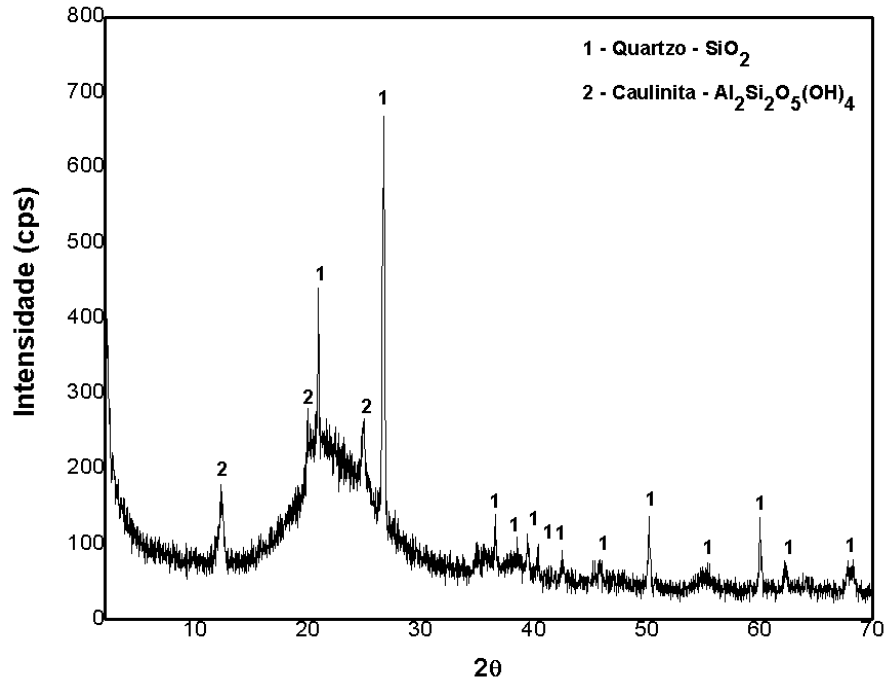
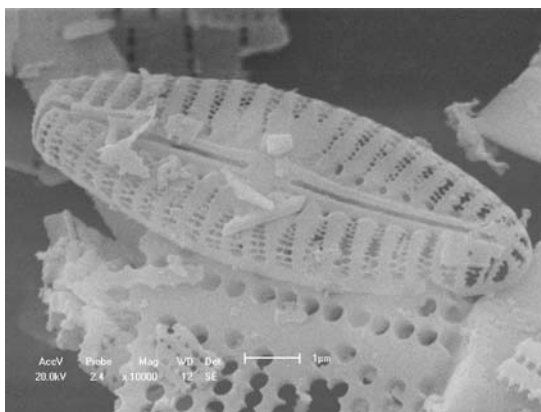


Figura 4 – Difração de Raios-X da amostra DC.

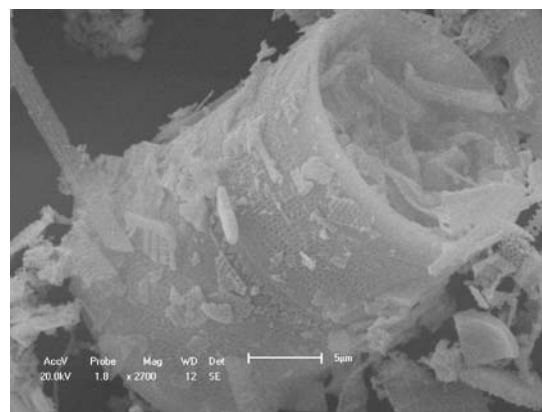
Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias tiradas de diatomitas calcinadas a 1000 °C revelaram a presença de esqueletos de diatomáceas de algumas espécies encontradas nas duas amostras, conforme mostradas nas Figuras 5 e 6.

A diatomácea (a), da Figura 5, possui formato navicular contendo orifícios circulares, que indica a propriedade filtrante destes materiais. Já a imagem (b), mostra o esqueleto de diatomita com formato tubular e com cavidades retangulares. Esse tipo de diatomita é encontrado em maior quantidade. Ambas as amostras são ricas em poros.



(a) formato navicular



(b) formato tubular

Figura 5 – Detalhe morfológico da diatomita.

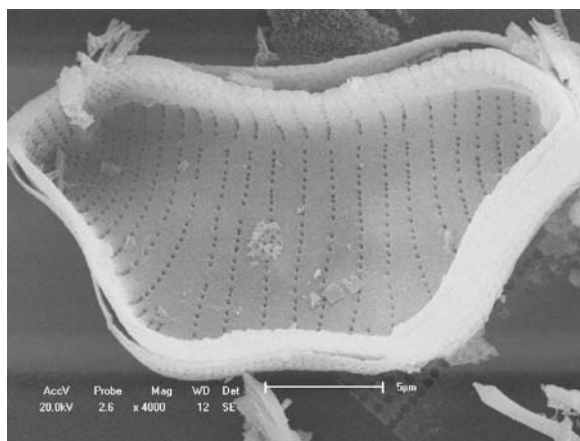


Figura 6 – Detalhe morfológico da diatomita.

A imagem da figura 6 apresenta um formato característico do gênero *Eunotia*, e é possível observar os orifícios ovais. Esse tipo de diatomácea foi observado nas imagens em menor quantidade que as naviculares e tubulares.

BET

A figura 7 mostra o resultado do BET nas diatomitas estudadas em relação as temperaturas de calcinação.

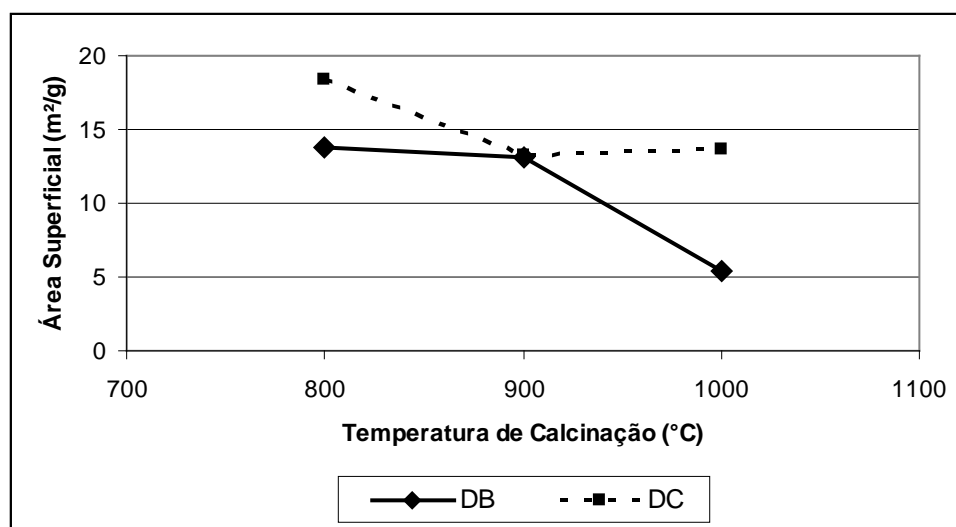


Figura 7 – Análise do BET nas amostras DB e DC.

Com o aumento da temperatura as diatomitas diminuíram a sua área superficial. As amostras na temperatura de 800°C apresentaram área superficial equivalente 13,73 m²/g para a diatomita branca e 18,34 m²/g para diatomita creme. Isso significa que o resultado da amostra DC na calcinação de 800°C apresenta uma estrutura com maior porosidade, o mesmo acontece com as amostra calcinada na temperatura de 900°C. A amostra DB apresentou maior redução da área superficial (5,44 m²/g) na temperatura de 1000°C, ocorrido possivelmente devido a maior quantidade de elementos fundentes como CaO e MgO, na forma de calcita e dolomita, que pode ter dado início a sinterização dessa amostra e a cristalização da sílica diatomácea. Resultados também observados em estudos realizados com diatomita por Wakeel⁽⁹⁾ em que a área superficial diminui para 30,46 m²/g

em temperaturas mais elevadas (1000°C) e em temperaturas inferiores apresenta um aumento de 55.66 a 64.80 m²/g.

CONCLUSÃO

Com o intuito de estudar a caracterização da diatomita do Município de Rio do Fogo/RN, em barra de Punaú, as amostras apresentaram resultados significativos para o desenvolvimento de novos estudos visando futuras aplicações deste material nos diversos setores industriais.

As amostras analisadas apresentaram alto teor de SiO₂ total (acima de 80%), característicos destes materiais. A presença de mais de 1% de óxido de ferro proporciona a mudança da coloração da amostra denominada DC.

O resultado de densidade aparente da amostra DB é menor que a DC nas temperaturas acima de 900°C com 0,33g/cm³ e 0,4g/cm³, respectivamente.

A difratograma de raios-X mostrou que as diatomitas analisadas são formadas essencialmente de quartzo e caulinita.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras apresentaram formato tubular, observadas em maior quantidade, porém também foram observadas a presença de diatomáceas naviculares e do gênero Eunotia em menores quantidades.

No ensaio BET foi observado que houve uma diminuição significativa da área superficial em temperaturas superiores a 900°C, especialmente na amostra DB devido ao início do processo de sinterização.

Os resultados mostraram que a diatomita do município em questão, possuem características que podem ser utilizadas como excelentes isoladores térmicos e, no caso da diatomita branca (DB), como auxiliar filtrante quando calcinada abaixo de 900 °C.

Para aprimorar o estudo deste material fica como sugestão a realização de ensaios como a análise granulométrica, para que se encontre um melhor resultado de acordo com a aplicação. Também é possível melhorar desde o processo de lavra a etapa de beneficiamento para resultar na obtenção de matéria prima de alta qualidade, possibilitando maior oferta de produtos e, conseqüentemente, o crescimento desta atividade no Estado.

REFERÊNCIAS

1. MELO, M. A. de F. **Estudo em escala de laboratório da calcinação com Na₂ CO₃ e NaCl de alguns diatomitos do Rio Grande do Norte para uso como auxiliar de filtração no refino de açúcar.** 1989, 164p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.
2. BATISTA, C. M. **Perfil analítico da diatomita.** DNPM. Brasília, 1983.
3. **Avaliação e diagnóstico do setor mineral no estado do Rio Grande do Norte.** p. 9 – 10 Disponível em : <http://migre.me/fx11> acesso em: 19 de julho de 2008.

4. DANTAS, E. R. **Classificação da Diatomita no RN**. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Civil, 1982.
5. KLEIN, S. L. **Diatomita**. Diatomita. DNPM/RN, 2007.
6. LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais**. CETEM/MTC, Rio de Janeiro, 2005.
7. FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B.. **Beneficiamento de diatomita da Bahia**. CETEM/MTC, Rio de Janeiro, 2002.
8. SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de argilas**. vol.1 São Paulo, 1989.
9. WAKEEL, A. M. **Characterization and process development of the Nile diatomaceous sediment**, Int. J. Miner Process. 92 p.128-136 (2009).