

Caracterização Tecnológica da Barita de Miguel Calmon - BA

Ricardo O. Gallart de Menezes

Bolsista de Inic. Científica, Geologia, UFRJ

Reiner Neumann

Orientador, Geólogo, D.Sc.

RESUMO

Este trabalho refere-se à caracterização tecnológica do concentrado de barita escura da QGN - Química Geral do Nordeste. Barita é um mineral muito utilizado nas lamas de perfuração de poços de óleo e gás em função de suas propriedades: limpa, não abrasiva, densa, quimicamente inerte e não expansiva. O minério é composto basicamente por barita (87,3%), o

principal contaminante quartzo (10,6%), hialofânio (1,6%) e óxidos/hidróxidos de ferro (0,4%). O teor de barita é superior ao de $BaSO_4$, pois incorpora até 1% de SrO .

A liberação da ganga em relação à barita é boa a partir de 208 μm , mas a barita não é totalmente liberada de sua ganga até 53 μm .

1. INTRODUÇÃO

A barita pura contém aproximadamente 58,8% de Ba (65,7% BaO e 34,3% SO_3), densidade de 4,5 e uma dureza que varia de 2,5 a 3,5 na escala de Mohs. O principal uso da barita como mineral destina-se à indústria do petróleo, onde é utilizado nas lamas de perfuração de poços de óleo e gás em função de suas propriedades: limpa, não abrasiva, densa, quimicamente inerte e não expansiva. A barita, como mineral industrial, é ainda utilizada na indústria de papel, borracha, plásticos, asfalto, concretos especiais, pigmentos, cerâmicas e vidros

O depósito de barita de Miguel Calmon localiza-se na fazenda de Altamira, 1 km a sul da vila de Itapura, município de Miguel Calmon, Bahia. Predominam na área quartzitos, biotita-clorita xistos, gnaisses, pegmatitos e anfíbolitos pertencentes ao Greenstone Belt Novo Mundo. Os veios de barita

encontram-se encaixados em quartzitos da Serra do Mocambo, controlados preferencialmente por falhas nos sentidos NE-SW e NW-SE. A mina de barita de Altamira está inserida na Unidade Itapura (DNPM, 1981) que foi incorporada ao Greenstone Belt Novo Mundo como Unidade Metassedimentar. Constitui uma importante jazida deste bem mineral, com reserva medida da ordem de 364.000 toneladas e teor médio em torno de 85,72% de BaSO₄. Segundo relatório da DNPM, as mineralizações de barita de Itapura sugerem, em parte, uma origem exalativa relacionada às fases finais de ciclos vulcânicos.

2. OBJETIVO

Caracterizar tecnologicamente uma amostra de barita escura da QGN - Química Geral do Nordeste, da região de Miguel Calmon, como subsídio aos testes de purificação para obtenção de um produto com maior densidade e menor abrasividade, adequado para utilização em fluidos de perfuração de petróleo e gás. A barita escura é a de pior qualidade das obtidas pela QGN, que ainda produz as denominadas clara e forno, por seleção manual.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de 5 kg a ser analisada foi classificada em peneiras de 1168, 833, 589, 417, 295, 208, 147, 104, 74 e 53 µm (14 a 270 malhas, seguindo série Tyler). Uma alíquota de cada fração foi embutida em resina epoxy, debastada e polida com diamante para análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV), equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia (EDS). Foram também executadas análises semi-quantitativas por EDS, utilizando perfis dos elementos obtidos no mesmo equipamento e condições analíticas em que foram executadas as análises. Oxigênio não foi analisado, e sim calculado por estequiometria para os outros elementos, e as análises foram recalculadas para 100%. Os óxidos efetivamente medidos, no entanto, tiveram fechamento entre 98 e 102%, e apesar de considerados semi-quantitativos, são bons e coerentes com o esperado.

O espectro de liberação da barita em relação aos minerais de ganga foi executado através de análise de imagens digital com correção estereológica. Para tanto, foram adquiridas por volta de 60 imagens de elétrons retro-espalhados (BSD) ao MEV, para cada classe de tamanho de partícula, cujos

níveis de cinza são proporcionais ao peso atômico médio do material analisado; assim, quanto maior o seu peso atômico, mais claras as fases aparecem na imagem.

As imagens foram processadas com o software MMIA (Mineralogical e Metallurgical Image Analysis). O fluxograma abaixo resume o procedimento de caracterização (Fig. 1).

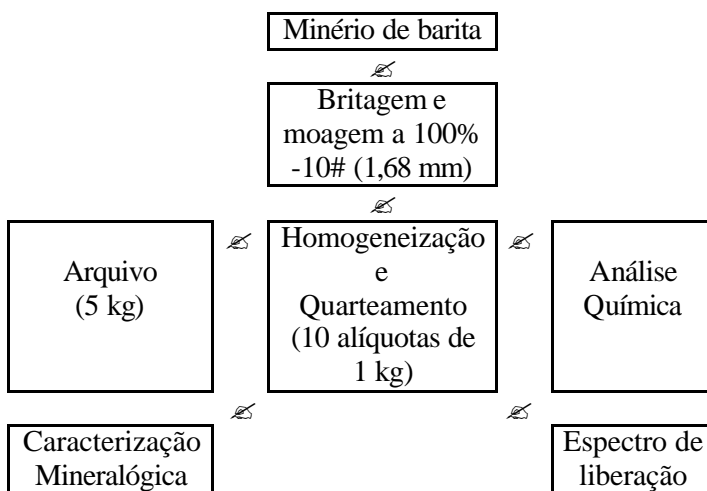


Figura 1: Fluxograma mostrando o procedimento de caracterização.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química da barita caracterizada está na Tabela 1. A análise foi executada pela Lakefield Geosol Ltda, por fluorescência de raios X em pastilhas fundidas com tetraborato de lítio, e BaSO_4 foi calculado a partir do Ba analisado, segundo procedimentos do laboratório. Na Tabela 2 temos a análise granulométrica de uma amostra representativa do minério.

Tabela 1 - Composição química da amostra de cabeça da barita da QGN.

óxidos	% massa
BaSO ₄	86,6
SrO	0,67
Al ₂ O ₃	0,36
Fe ₂ O ₃ (total)	0,4
CaO	0,04
K ₂ O	0,04
MgO	< 0,10
Na ₂ O	< 0,10
SiO ₂	11,4
P.F.	0,0
Total	99,51

Observa-se que o teor de barita já é bastante elevado, e que o contaminante principal é sílica. Como a perda ao fogo de 0,0% é questionável, pois indica ausência de minerais hidratados (anfíbios, micas, caolinitas, estes dois últimos raros, porém observados na amostra) e de carbonatos, foi realizada uma análise termodiferencial e termogravimétrica. A perda de massa entre 200° C e 1000° C foi de 0,9 %, e a análise termogravimétrica e a sua primeira derivada estão reproduzidas na Figura 2 (abaixo).

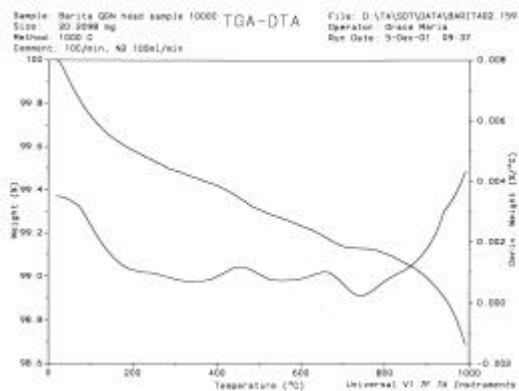


Figura 2 - Análise termogravimétrica (TG) da barita, e primeira derivada da perda de massa com a temperatura.

Tabela 2 - Distribuição granulométrica da barita (% massa).

Peneira (micra)	Passante	Retido Acumulado	Passante acumulado
1168	8,76	8,76	91,24
833	11,47	20,23	79,77
589	8,45	28,68	71,32
417	12,07	40,76	59,24
295	9,19	49,95	50,05
208	10,29	60,24	39,76
147	9,71	69,95	30,05
104	6,73	76,68	23,32
74	5,18	81,87	18,13
53	4,24	86,11	13,89
44	13,89	100,00	0,00
Total	100	---	---

A composição mineralógica da amostra analisada é, basicamente, barita, quartzo, feldspato rico em bário, e eventualmente alguns óxidos/hidróxidos de ferro, caolinita e mica. Óxidos/hidróxidos de Fe, caolinita e micas são raras. A mineralogia independe da classe granulométrica estudada. A imagem da Figura 3 apresenta um visão geral do minério, com a barita predominante e alguns minerais de ganga.

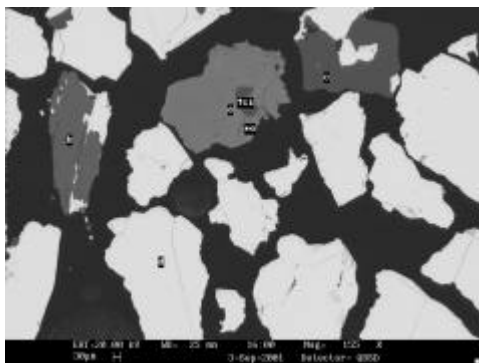


Figura 3 - Imagem do minério de barita, onde (a) - feldspato rico em bário, (b) e (e) - mica (provável biotita), (c) - quartzo e (d) - barita. MEV/BSD.

Barita é o mineral que predomina largamente no minério. A análise semiquantitativa de EDS de diversos pontos revela uma composição com

poucas variações, muita próxima à estequiométrica, como pode ser verificado na Tabela 3. Apesar de conter quase 1% de SrO, certamente pela substituição de Sr no sítio do Ba, determinou-se que a sua fórmula estrutural média é BaSO_{4,1}, com base em 1 enxôfre.

Tabela 3 - Composição química média, e valores mínimo e máximo analisados em 4 grãos de barita (% em massa). MEV/EDS.

Óxidos	Média	Varição
Al ₂ O ₃	0,1	0,0 a 0,2
SiO ₂	0,2	0,1 a 0,3
SO ₃	33,5	33,3 a 33,6
SrO	0,9	0,8 a 1,0
BaO	65,3	65,0 a 65,5

O principal mineral de ganga, e o único realmente importante, é o quartzo. Ocorre com muita frequência intercrescido e como inclusões na barita.

Feldspato é uma impureza acessória, de importância secundária no minério, mas como geralmente contém bário merece uma análise um pouco mais detalhada, uma vez que é carreador do elemento que controla a eficiência do processamento do minério, o que poderia gerar conclusões equivocadas. Além de feldspato potássico, foram identificados dois tipos de feldspato com bário: hialofânio e celsiana. No hialofânio, que é o feldspato mais comum identificado neste minério, ocorre uma substituição parcial de potássio pelo bário. A Tabela 4 apresenta os resultados de 3 análises pontuais de hialofânio, resultando na fórmula estrutural média, calculada para 8 oxigênios, (K_{0,6}Ba_{0,4})(Al_{0,7}Si_{0,3})₂Si₂O₈, em perfeita concordância com o apresentado na literatura.

A imagem da Figura 4 mostra um grão de hialofânio, e a da Figura 5 um intercrescimento de hialofânio, quartzo e barita com celsiana, um feldspato onde bário predomina largamente entre os elementos alcalinos ou alcalinos terrosos, e que não é comum no minério de Miguel Calmon. A sua composição, medida no corte apresentado na imagem da Figura 4, está na Tabela 5, e resulta numa fórmula estrutural, calculada para 8 oxigênios, de (Na_{0,1}K_{0,1}Ba_{0,9})Al₂Si₂O₈.

Tabela 4 - Composição química média, e valores mínimo e máximo analisados em 3 grãos de hialofânio (% em massa). MEV/EDS.

Óxidos	Média	Variação
Na ₂ O	1,7	1,2 a 2,0
Al ₂ O ₃	22,1	21,7 a 22,7
SiO ₂	48,8	47,7 a 50,2
SO ₃	0,1	0,1 a 0,2
K ₂ O	8,5	7,4 a 9,1
CaO	0,0	0,0 a 0,1
Fe ₂ O ₃ (total)	0,3	0,1 a 0,6
SrO	0,7	0,5 a 1,0
BaO	17,6	15,8 a 19,1

Tabela 5 - Composição química da celsiana (% em massa). MEV/EDS.

Óxidos	
Na ₂ O	1,1
Al ₂ O ₃	26,7
SiO ₂	31,9
SO ₃	0,2
K ₂ O	0,8
CaO	0,0
Fe ₂ O ₃	0,4
SrO	0,5
BaO	38,4

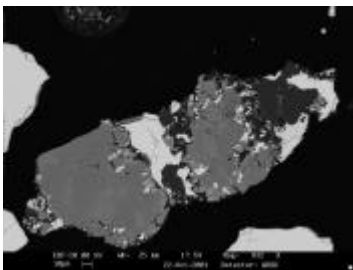


Figura 4 - Grão de feldspato potássico, com porções de cinza mais claro de hialofânio, intercrescido e com inclusões de barita (branca). MEV/BSD.

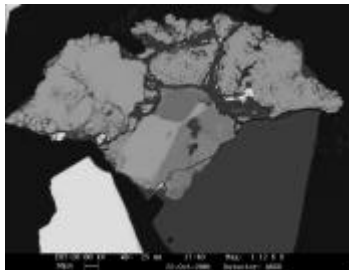


Figura 5 - Celsiana (cinza claro) intercrescido com quartzo (cinza escuro) e hialofânio (cinza intermediário), e com inclusões de barita (branca). MEV/BSD.

A liberação da barita de sua ganga, essencialmente quartzo, não é completa até 53 μm , como pode ser observado no gráfico da Figura 8, apesar do alto teor de partida do minério, com quase 90% de barita. Este gráfico, com o espectro de liberação da barita obtido a partir da análise digital das imagens, mostra que a ganga torna-se bem liberada a partir de 208 μm , mas que predominam, entre as partículas ricas, aquelas que ainda contém entre 0 e 10% (vol) de ganga. A partir de 208 μm , a distribuição de composição das partículas varia muito pouco, e até torna-se pior na classe mais fina analisada, de 53 a 74 μm . É possível que esta piora indique uma tendência de liberação destas inclusões em partículas mais finas, mas em termos de processamento de minério isto seria inócua.

Esta peculiaridade do minério de barita da QGN, em termos de liberação, deve-se a finas inclusões de quartzo na barita, cuja importância aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, e conseqüentemente com a necessidade de maiores magnificações para gerar as imagens. As imagens da Figura 7, selecionadas entre as efetivamente processadas para quantificar liberação, referem-se às frações 589 a 833 μm (esquerda) e 53 a 74 μm (direita). Observa-se uma grande variação de composição das partículas grossas, que obviamente se reflete na má liberação aferida para a classe de tamanho. Por outro lado, nas partículas finas a liberação é consideravelmente melhor, mas são observadas ainda inclusões,

notadamente de quartzo na barita, justamente a causa da não-liberação comentada anteriormente.

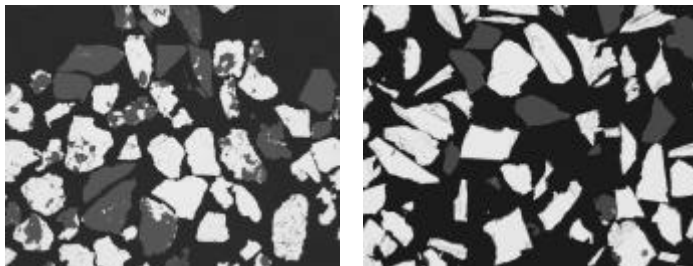


Figura 7 - Imagens de diferentes classes de tamanho da barita: frações 589 a 833 μ m (esquerda) e 53 a 74 μ m (direita), mostrando a relação entre o quartzo (mais escuro) e a barita (mais clara). MEV/BSD.

A Figura 8 representa o espectro de liberação natural bivariado teor/tamanho; onde todas as classes de tamanho e teor somam 100%, considerando-se a distribuição por classe de tamanho de partícula efetivamente medida (Tabela 2, recalculados para a soma dos tamanhos considerados = 100%).

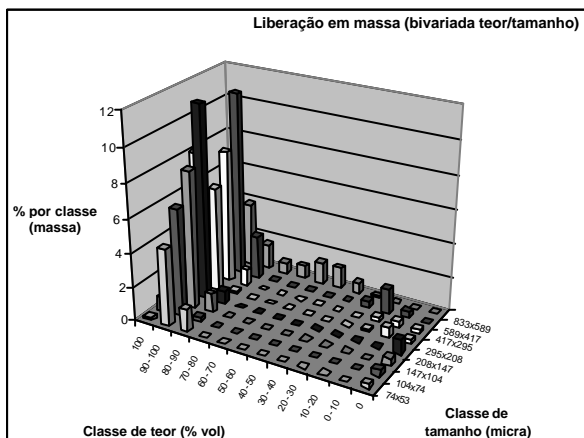


Figura 8 - Liberação em massa, bivariada teor/tamanho, do minério de barita da QGN, de Miguel Calmon

A partir dos dados apresentados nos gráficos acima, foram efetuadas algumas simulações para previsão de teores em concentrados, recuperação de barita e descarte de massa, pressupondo-se um processo com separação ideal, e assumindo-se os valores médios das respectivas classes de teor (ou seja, 0, 5, 15, ..., 85, 95, 100% em volume de barita). Em termos de distribuição de tamanho, a amostra para simulação foi considerada 100% abaixo de 208 μ m, quando pelo menos a ganga está bem liberada, e para os finos abaixo de 53 μ m, para os quais não há liberação medida, foram usados os dados da fração 74x53 μ m.

Na Figura 9 apresenta a previsão de teor possível de ser obtido num eventual concentrado, em função da recuperação global da barita para este concentrado. Na Figura 10 simula-se o teor de barita no concentrado com o descarte de massa para o rejeito, e na Figura 11, a recuperação de barita no concentrado em função do descarte de massa.

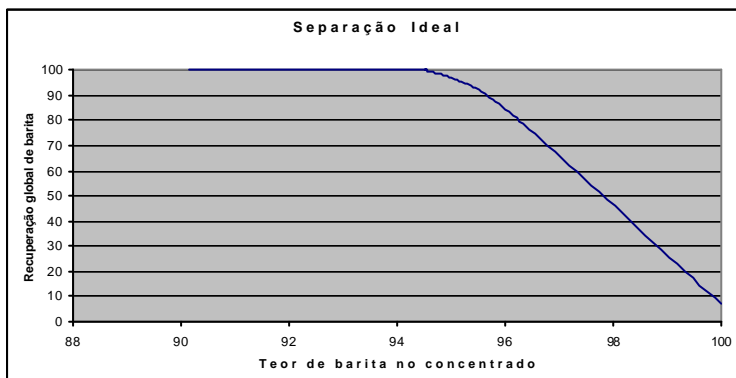


Figura 9 - Previsão de teor de barita no concentrado em função de sua recuperação global, supondo-se separação ideal, a partir dos dados de liberação obtidos por análise de imagens na amostra 100% <208 μ m.

As projeções a partir dos dados de análise de imagens indicam uma recuperação global da barita de 100% para teores de até 94,5% de barita no concentrado, consequência do alto teor do minério. A partir de um teor de 95% de barita no concentrado, a recuperação começa a declinar rapidamente, a 97% de teor recuperam-se apenas 65%, e um teor de 100% é teoricamente possível, mas recuperando-se menos de 7% do total da barita.

Em termos de descarte de massa, 94,5% de barita no concentrado representam descarte de 4,6% da massa, justamente as partículas de ganga liberadas. A partir de então, teores mais elevados implicam em descartes de massa elevados, mas com perda de barita considerável. A Figura 11 retrata o caráter linear da relação recuperação de barita - descarte de massa.

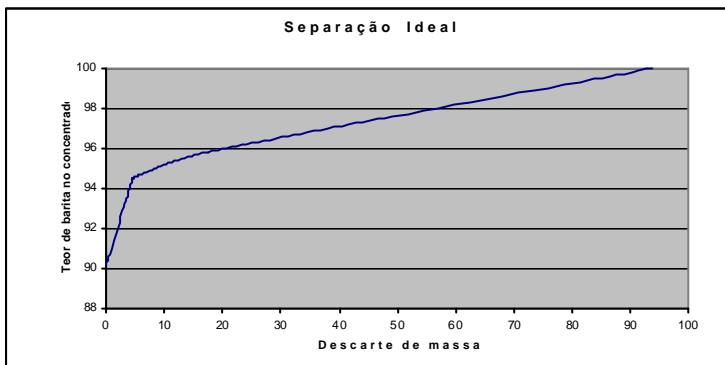


Figura 10 - Previsão de teor de barita no concentrado em função do descarte de massa nos rejeitos, supondo-se separação ideal, a partir dos dados de liberação obtidos por análise de imagens na amostra 100% <208? m.

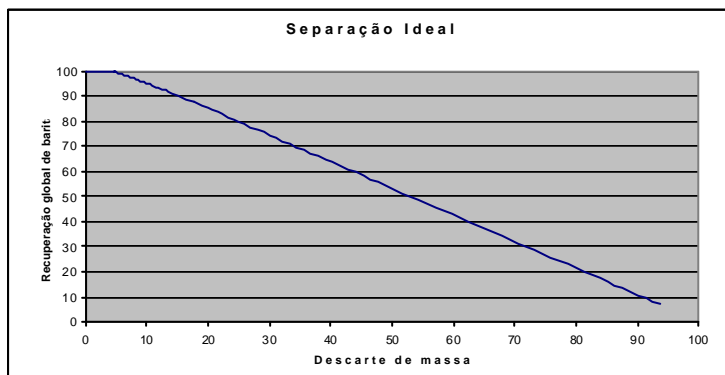


Figura 11 - Previsão da recuperação global da barita no concentrado em função do descarte de massa nos rejeitos, supondo-se separação ideal, a partir dos dados de liberação obtidos por análise de imagens na amostra 100% <208? m.

CONCLUSÕES

A barita escura proveniente da mina em Miguel Calmon da QGN - Química Geral do Nordeste contém 86,6% de $BaSO_4$, e a principal impureza é sílica, 11,4%. Outros contaminante são subordinados.

Além de barita, o minério é composto por quartzo e feldspatos (potássico, hialofânio e rara celsiana). Raras biotita, caolinita e óxidos/hidróxidos de ferro também foram observadas. A Tabela 6 apresenta a composição mineralógica quantitativa do minério, calculada a partir de sua análise química da Tabela 1 e das composições dos minerais.

Tabela 6 - Composição mineralógica do minério de barita escura da QGN (% massa).

minerais	%(em massa)
barita	87,3
quartzo	10,6
hialofânio	1,6
Óx/hidróx. de ferro	0,4

O teor de barita é superior ao de $BaSO_4$ pois o mineral incorpora até 1% de SrO. O feldspato predominante hialofânio, por outro lado, contém 17,6% de BaO, mas como a quantidade deste mineral no minério analisado é baixa, a perda do elemento em carreadores além da barita é reduzida. Seguindo este raciocínio, a celsiana, que contém teores bem mais elevados de BaO, mas está presente como traço, sequestra um montante desprezível do elemento. Como o controle de qualidade do minério e dos processos são baseados no teor de Ba, e não no do mineral, é importante ficar atento tanto ao teor de Sr quanto à presença de hialofânio ou celsiana.

A liberação da ganga em relação à barita é boa a partir de 208 μ m, mas a barita não está perfeitamente liberada até 53 μ m. A imagem de maior aumento da Figura 6 mostra pequenas inclusões de quartzo na barita, e qualitativamente podemos depreender que boa parte das partículas deve conter um pouco de quartzo; as classes de teor, no entanto, são de 10%, e enquanto houver pequenas inclusões de quartzo na barita, estas partículas

são enquadradas na classe de 90 a 100%, que correspondem a 95% em média (volume, equivalentes a 95,49% em massa) de barita, mesmo que na verdade sejam só 1 ou 2%. Esta é uma limitação do método, que perde precisão para teores naturalmente altos ou baixos, e que não pode ser contornada. Por outro lado, o erro gerado ainda é relativamente reduzido, e não compromete de forma alguma o resultado.

As projeções a partir dos dados de análise de imagens indicam uma recuperação global da barita de 100% para teores de até 94,5% de barita no concentrado, consequência do alto teor do minério. A partir de um teor de 95% de barita no concentrado, a recuperação começa a declinar rapidamente, e um teor de 100% é teoricamente possível, mas recuperando-se menos de 7% do total da barita. Em termos de descarte de massa, 94,5% de barita no concentrado representam descarte de 4,6% da massa, justamente as partículas de ganga liberadas. A partir de então, teores mais elevados implicam em descartes de massa elevados, associados a perda de barita considerável.

BIBLIOGRAFIA

- DNPM/CPRM, (1997). "PRINCIPAIS Depósitos Minerais do Brasil", vol. IV, parte B, p. 215-248.
- Gomes, O. F. M., Alcover Neto, A. & Neumann, R. (1999). "Otimização de Análise de Imagens com Dados Químicos do EDS", Anais da VI Jornada de Iniciação Científica do CETEM, p. 63-69.
- Rodrigues, L. H. O., Alcover Neto, A. & Neumann, R. (2000). "Caracterização química e mineralógica preliminar do minério de ferro rico em nióbio do complexo carbonatítico de seis lagos, AM", VII Jornada de Iniciação Científica do CETEM, inédito.