

ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DA BAUXITA MARGINAL DO NORDESTE DO PARÁ COM ELEVADO TEOR DE FERRO

SANTOS, P.H.C.^{2,3}, MEDEIROS, M.E.¹, GARRIDO, F.M.S.¹, SAMPAIO, J.A.², SILVA, F.A.N.G.¹

¹Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro. fnogueira@iq.ufrj.br; chico@iq.ufrj.br; martam@iq.ufrj.br

²Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI). jsampaio@cetem.gov.br

³Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro. phsantos@cetem.gov.br

RESUMO

A bauxita é composta por uma mistura impura de minerais de alumínio. As proporções destes minerais variam muito entre os depósitos, bem como o tipo e a quantidade de impurezas do minério. Neste trabalho é proposto um estudo de caracterização tecnológica da camada nodular (BN) com foco nos processos de beneficiamento, que tornará parte deste bem mineral economicamente aproveitável pelo processo Bayer. A preparação da amostra envolveu o processo convencional de beneficiamento da bauxita, que consiste em etapas de britagem seguida da remoção da lama natural (<37µm) por peneiramento a úmido. As técnicas de caracterização aplicadas neste estudo foram a análise química por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional no infravermelho (IV). Os resultados mostraram que esta bauxita é essencialmente gibbsítica e encontra-se associada aos minerais caulinita e hematita. As frações mais grossas (>208 µm) apresentam maior teor de alumina enquanto as mais finas (<104 µm) maiores teores de sílica. O teor de Fe₂O₃ varia pouco entre as frações, indicando que a hematita, possivelmente, encontra-se associada aos minerais gibbsita e caulinita.

PALAVRAS-CHAVE: bauxita; caracterização; ferro.

ABSTRACT

Bauxite is composed by an impure mixture of aluminum minerals. The proportions of these minerals vary greatly through the deposits, so does the type and the quantity of impurity in the ore. This work proposes a study of technologic characterization of the nodular bauxite (NB) focusing on the ore dressing processes, in order to make part of this ore economically applicable on the Bayer process. The samples were prepared by following the conventional bauxite ore dress, which consists on stages of crushing followed by the removal of the natural sludge (<37µm) through wet screening. The characterization techniques applied in this study were chemical analysis by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR). The results revealed that nodular bauxite contains mostly gibbsite, which is associated with kaolinite and hematite. The coarse fractions (>208 µm) showed a higher content of alumina, while the finer ones (<104 µm) showed higher contents of silica. The content of iron hardly varied through the fractions, indicating that hematite is possibly linked to the minerals gibbsite and kaolinite.

KEYWORDS: bauxite; characterization; iron.

1. INTRODUÇÃO

A rocha bauxita compõe-se de uma mistura impura de minerais de alumínio, onde os mais importantes são os oxi-hidróxidos gibbsita $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, diásporo $\gamma\text{-AlO(OH)}$ e boehmita $\alpha\text{-AlO(OH)}$. A principal diferença entre a boehmita e o diásporo, em relação à gibbsita, está na estrutura cristalina. A maioria das bauxitas economicamente aproveitáveis possui um conteúdo de alumina (Al_2O_3) entre 50 e 55%, e o teor mínimo para que ela seja aproveitável é da ordem de 30%. A depender do depósito de bauxita e conseqüentemente de sua composição, a bauxita pode ser explorada para fins metalúrgicos ou não metalúrgicos. Observa-se que a diferença mais relevante entre esses dois tipos de bauxita é o teor de Fe_2O_3 , onde se considera que a bauxita refratária deve conter mais alumina e menos impurezas (CONSTANTINO *et al.*, 2002, RIBEIRO *et al.*, 2008, BRAY, 2009, SAMPAIO *et al.*, 2009, SILVA, 2011).

A bauxita é formada segundo processos de intemperismo ao qual a superfície da crosta terrestre está submetida. A concentração residual dos minerais constituintes da bauxita depende de distintos fatores, tais como clima e condições tectônicas (ARENARE, 2008). Desse modo, dentre as impurezas que compõem a rocha, destacam-se a caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), o quartzo (SiO_2), a hematita (Fe_2O_3), a goethita (FeOOH), a alumino-goethita ($\gamma(\text{Al-Fe})\text{OOH}$), a ilmenita ($\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$), o rutilo e o anatásio (TiO_2). Essas impurezas variam com a região de origem e causam alterações no aspecto físico da rocha, que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme (KIRK-OTHMER, 1992).

O Brasil ocupa a quarta posição na classificação mundial de reservas de bauxita. Das reservas brasileiras, o Estado do Pará detém cerca de 90% (BRAY, 2009). O perfil geológico da bauxita do nordeste do Pará é constituído pelas camadas nodular (BN), nodular cristalizada (BNC), cristalizada (BC), cristalizada amorfa (BCA) e amorfa (BA). Em princípio, somente a camada BC, que corresponde a 30% do perfil geológico é explorada comercialmente. As camadas ditas marginais – nodular, nodular cristalizada, cristalizada amorfa e amorfa – possuem elevado teor de impurezas e seu aproveitamento carece de tecnologias especiais (KRONBERG *et al.*, 1982 e KOTSCHOUBEY *et al.*, 2005).

O processo convencional de beneficiamento de bauxita consiste na remoção da lama natural, que se inicia com as etapas de britagem, seguida da remoção da fração fina ($<37\mu\text{m}$) por peneiramento ou classificação. Todavia, este processo não remove todo o ferro nem a sílica reativa, caulinita (SAMPAIO *et al.*, 2009 e SMITH, 2009). Neste trabalho propõe-se um estudo de caracterização da camada de bauxita nodular do Nordeste do Pará, que possui elevados conteúdos de minerais de ferro e de sílica reativa, aliado ao desenvolvimento de um processo de beneficiamento, que torne grande parte desse bem mineral economicamente aproveitável pelo processo Bayer.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da Amostra

A amostra global, *run of mine*, da camada nodular (BN) foi preparada de acordo com as especificações do processo Bayer seguindo dois estágios. Inicialmente, foi realizada britagem primária em britador de mandíbulas seguido de classificação por peneiramento (3,3 mm).

O segundo estágio envolveu uma segunda classificação (1,68 mm), na qual a fração abaixo de 1,68 mm foi então peneirada a úmido ($37\mu\text{m}$) para remoção da fração fina. A fração acima de 1,68 mm passou por britagem secundária em britador de rolos liso (operando em circuito fechado) até total classificação abaixo de 1,68 mm. As frações acima de $37\mu\text{m}$ foram somadas e a amostra resultante

foi homogeneizada em pilha prismática e quarteada. Na Figura 1 encontra-se o diagrama de blocos referente as etapas de preparação da amostra.

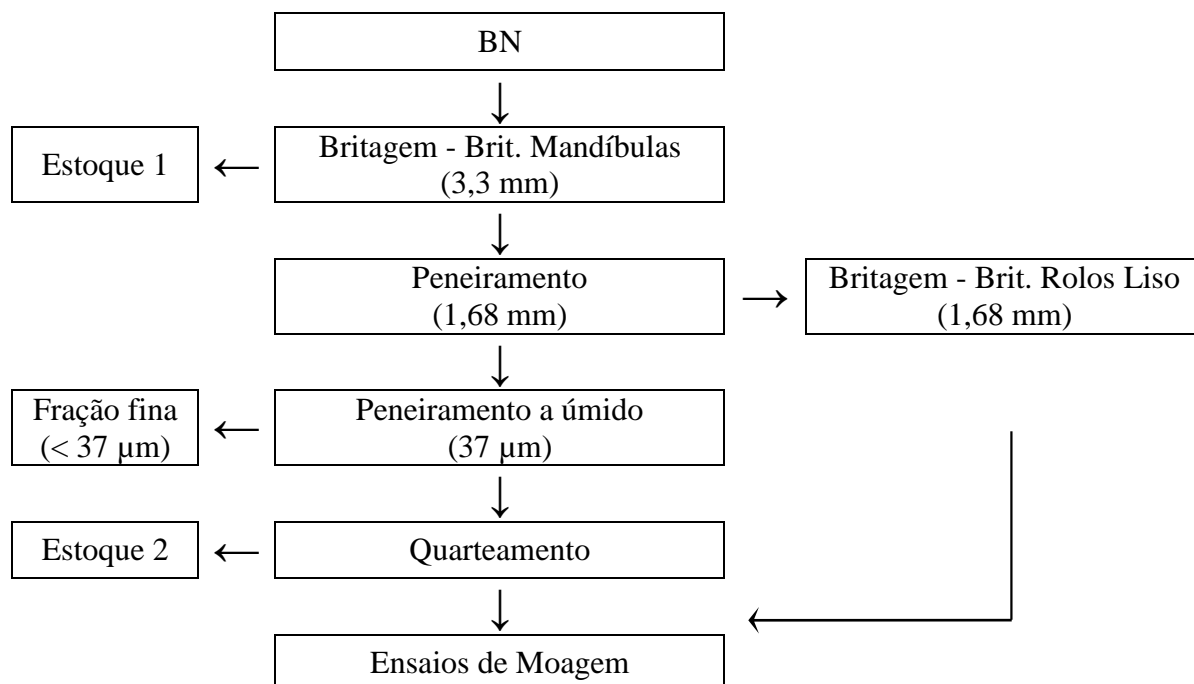


Figura 1. Diagrama de blocos referente as etapas de preparação da amostra.

Amostras de 1 kg proveniente do produto final da preparação foram submetidas a ensaios de moagem, nos quais foi utilizado um moinho de barras de aço inoxidável, contendo 10 barras de 20 mm de diâmetro, com 1 l de água, operando a 75 rpm. Nesta etapa, variou-se o tempo de moagem de 0 a 25 minutos. Após cada ensaio de moagem, foram realizados ensaios de análise granulométrica a úmido utilizando-se peneiras de abertura desde 1.200 µm até 37 µm, segundo a série Tyler em peneirador vibratório suspenso operando a 684,5 rpm.

2.2 Caracterização

A amostra global (BN) foi submetida a caracterização mineralógica com o uso das técnicas de difração de raios X, espectroscopia vibracional no infravermelho e fluorescência de raios X.

Durante os ensaios de preparação, foram obtidas diferentes amostras: a amostra de trabalho (BNT), obtida após as etapas de britagem, algumas de suas frações com granulometria compreendida entre 1,68 e 37 µm e a amostra preparada para o processo Bayer (BNPB). Estas amostras foram submetidas às mesmas técnicas de caracterização da amostra bruta.

2.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos pelo método do pó, no equipamento Bruker-AXS D5005, radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° (2 θ) por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° (2 θ).

2.2.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)

A análise por espectroscopia vibracional no infravermelho foi realizada no espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca *Nicolet Magna*, com registros de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

2.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

As amostras foram preparadas por fusão do material, a 1.1000C, utilizando como fundente tetraborato de sódio na razão 1:6 (amostra:fundente). A pérola fundida foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (*BRUKER-AXS modelo S4-Explorer*), equipado com tubo de Rh. Para obtenção da análise química semiquantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo *software Spectra plus v.1.6*, no modo *standardless method*, sem curva de calibração específica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A bauxita nodular é composta por grânulos pisólitos ferruginosos associados à quantidade variável de bauxita fina de aspecto porcelanato. Os pisólitos possuem textura fina, dureza mediana e coloração avermelhada arroxeada e vermelho tijolo (KOTSCHOUBEY *et al.*, 2005). A amostra BN foi caracterizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX), Figura 2, e as fases mineralógicas que compõem esta rocha foram determinadas. Portanto, esta bauxita é essencialmente gibbsítica e encontra-se associada aos minerais caulinita e hematita.

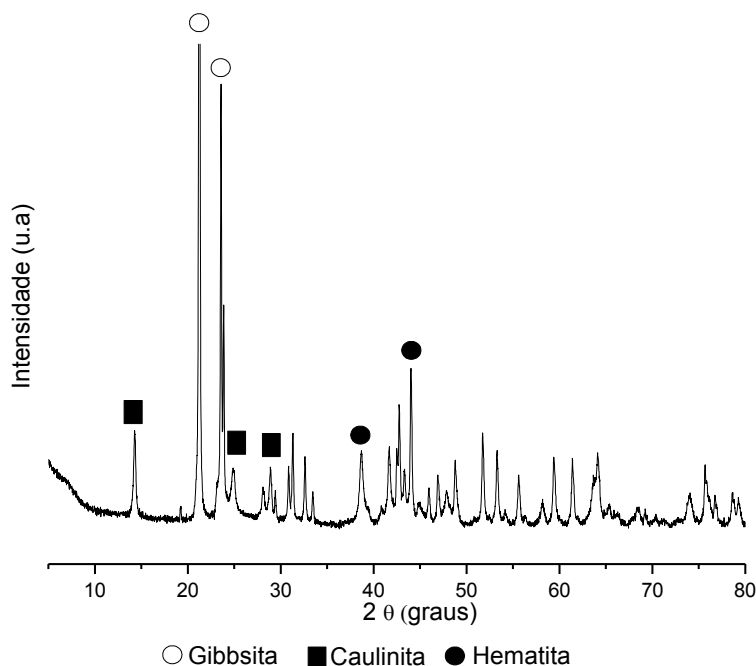


Figura 2. Difratograma de raios X da amostra BN.

As amostras BNAT e suas frações granulométricas foram caracterizadas por DRX cujo objetivo foi compreender a distribuição dos minerais que compõem esta rocha de acordo com a granulometria. A análise dos resultados evidenciou que as etapas de preparação não promovem mudanças mineralógicas ou alterações significativas na estrutura cristalina das fases desta bauxita, Figura 3, corroborando com outros trabalhos da literatura (ALEX *et al.*, 2008, SILVA *et al.*, 2009). Entretanto, observa-se que nas frações mais grossas os picos associados à gibbsita são mais intensos

quando comparados aos picos relacionados aos minerais caulinita e hematita, ressaltando que a intensidade dos picos dos minerais desta amostra foi padronizada com base no pico 23,62° (2θ) da gibbsita. A medida que a amostra vai se tornando mais fina a intensidade dos picos relacionados à caulinita aumentam significativamente. Já a intensidade dos picos relacionados à hematita varia pouco entre as frações, indicando que este mineral encontra-se distribuído por todas as frações granulométricas.

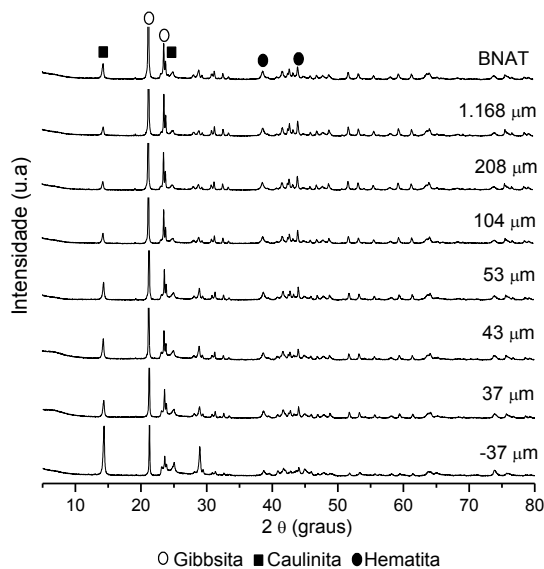


Figura 3. Difratogramas de raios X das amostras BNAT e de suas frações granulométricas.

A espectroscopia vibracional no infravermelho foi utilizada como técnica complementar à DRX. A análise dos resultados (Figura 4) para as amostras referentes à distribuição granulométrica da BNAT revelou para as frações mais finas o aumento de intensidade nas bandas verificadas em 3.696 e 3.652 cm^{-1} , que são atribuídas ao modo de estiramento OH da caulinita, da banda em 1.035 cm^{-1} , característica do estiramento das ligações Si-O da caulinita, e da banda em 914 cm^{-1} , referente ao modo de deformação do grupo Al-O-H da caulinita. Já as bandas em 3.526, 3.460 e 3.390 cm^{-1} atribuídas ao estiramento O-H da gibbsita e as bandas observadas entre 1.100 e 1.030 cm^{-1} atribuídas à deformação do grupo O-H característico da gibbista são mais intensas e definidas nas frações mais grossas. A banda em 3.620 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H da gibbsita e da caulinita. As bandas observadas nas regiões próximas a 3.452, 750, 540 e 468 cm^{-1} com o mesmo perfil, no tocante intensidade, para todas as frações granulométricas analisadas são referentes ao estiramento O-H da hematita. (FISCHER AND SCHWERTMANN, 1975, MAREL AND BEUTELSPACHER, 1976, KLOPROGGE *et al.*, 2002, SILVA *et al.*, 2009).

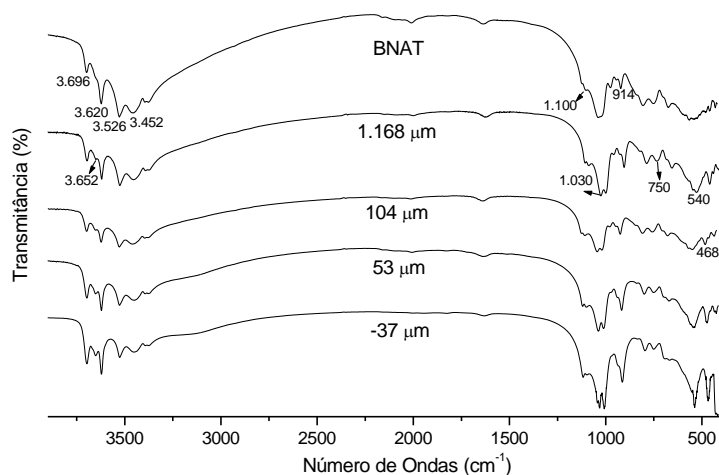


Figura 4. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras BNAT e de suas frações granulométricas.

Com o objetivo de determinar a composição química da bauxita nodular e de como os teores variam de acordo com as etapas de preparação da amostra, foi realizada a análise química por FRX, Tabela I. A análise dos resultados para a amostra de trabalho (BNAT) e de suas frações granulométricas denota que os teores de Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 , variam de 49,7 a 39,2; 6,2 a 25,8; e 15,9 a 20,2%, respectivamente, indicando que as frações mais grossas ($>208 \mu\text{m}$) possuem maior teor de alumina enquanto as mais finas ($<104 \mu\text{m}$) maiores teores de sílica. O teor de Fe_2O_3 varia pouco entre as frações, indicando que a hematita, possivelmente, encontra-se associada a gibbsita e a caulinita. Desse modo, os resultados obtidos por meio da DRX estão de acordo com os resultados adquiridos por FRX e IV.

Tabela I. Composição química elemental da amostra de bauxita e das frações de seu beneficiamento.

Amostras	(%)									
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	P_2O_5	SO_3	ZrO_2	Perda ao Fogo
BN	45,1	14,5	16,3	1,3	0,03	0,02	0,02	0,07	0,14	22,5
BNAT	45,6	11,2	17,7	1,7	0,05	0,04	0,02	0,05	0,19	23,6
1.168 μm	49,1	6,2	17,8	1,3	0,05	0,03	0,03	0,08	0,12	25,3
208 μm	48,0	8,2	17,5	1,3	0,04	0,04	0,02	0,07	0,13	24,6
104 μm	44,8	10,4	18,4	3,6	0,04	0,13	0,02	0,06	0,20	22,3
53 μm	42,9	14,0	18,5	2,9	0,05	0,09	0,04	0,04	0,92	20,5
43 μm	42,1	17,0	18,0	2,2	0,07	0,07	0,04	-	0,55	19,9
37 μm	42,7	16,2	18,1	1,9	0,05	0,03	0,03	0,03	0,35	20,5
- 37 μm	39,2	25,8	15,9	1,7	0,04	-	0,03	0,03	0,10	17,1

Após as etapas de preparação, a amostra BNAT foi encaminhada ao estudo de moagem, cuja finalidade foi ajustar a granulometria da amostra às condições do processo Bayer. Assim, após 20 min de moagem, a distribuição do tamanho de partícula da amostra estava de acordo com as condições requeridas ao processo, isto é, aproximadamente 90% das partículas com granulometria inferior a 208 μm e 40% abaixo de 43 μm . A amostra moída por 20 min foi chamada de Polpa Bayer (BNPB). Os resultados da moagem podem ser observados por meio da Figura 5.

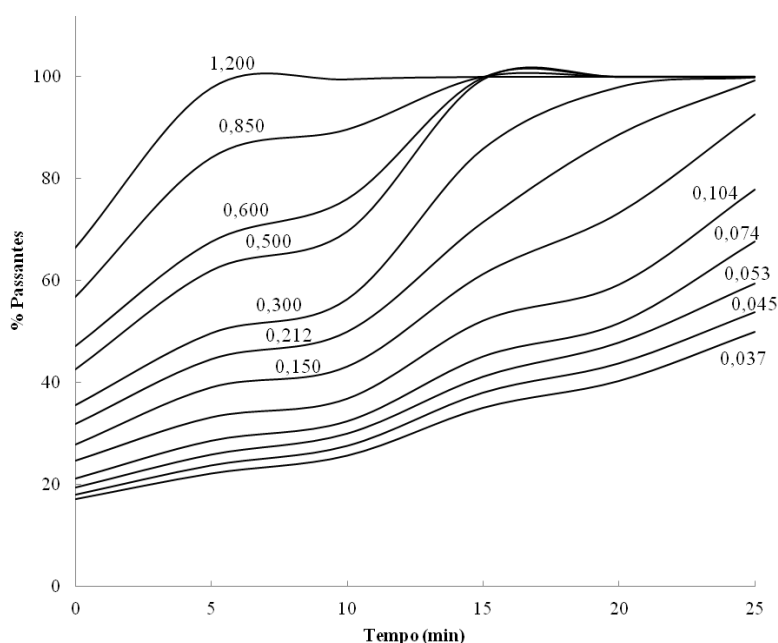


Figura 5. Representação gráfica da distribuição granulométrica da amostra BNAT submetida ao estudo de moagem.

Ao comparar as fases mineralógicas encontradas para as bauxitas BN, BC e BCA é possível observar que a amostra BC contém mais fases relacionadas aos minerais de ferro, como alumino-goethita, goethita e hematita quando comparada as bauxitas BN e BCA (SILVA *et al.* 2010 e 2011). No entanto o teor de ferro convertido a Fe_2O_3 é menor nesta bauxita do que o encontrado na amostra BN, Tabela II. Estes resultados estão relacionados à distribuição das camadas de bauxita de acordo com o seu perfil geológico (SILVA *et al.* 2009). Observa-se que a camada de bauxita BC está próxima da camada BN, que contém maior teor de ferro como fase mineral hematita. Assim, de acordo com o intemperismo, o solo sofre lixiviação e os minerais ferrosos são oxidados e quando em contato com a água e o oxigênio dissolvido precipitam em novas fases minerais como a goethita e alumino-goethita (ARENARE, 2008).

Tabela II. Teores de Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 para as bauxitas BN, BC e BCA.

Óxidos	Amostras		
	(%)		
	BN	BC	BCA
Al_2O_3	45,1	49,78	46,06
SiO_2	14,5	12,60	9,11
Fe_2O_3	16,3	11,5	14,64

4. CONCLUSÕES

As etapas de preparação tiveram como principal objetivo a adequação da amostra de bauxita ao processo Bayer para o desenvolvimento dos trabalhos futuros segundo os processos industriais. De acordo com os resultados, as etapas de britagem, peneiramento, deslamagem e 20 minutos de moagem ajustaram a amostra para o processo Bayer.

A DRX informou-nos a composição mineralógica desta bauxita. Assim, a bauxita estudada é essencialmente gibbsítica e está associada aos minerais caulinita e hematita.

A FRX forneceu informações relacionadas à composição química da amostra, em teores de óxidos, indicando que as frações mais grossas ($>208 \mu m$) possuem maior teor de alumina enquanto as mais finas ($<104 \mu m$) maiores teores de sílica. O teor de Fe_2O_3 varia pouco entre as frações, indicando que a hematita, possivelmente, encontra-se associada a gibbsita e a caulinita.

5. REFERÊNCIAS

ALEX, T. C., KUMAR, R., ROY, S. K., MEHROTRA, S. P. Stirred Bead Mill Grinding of Gibbsite: Surface and Morphological Changes. *Advanced Powder Technology*, 19, p. 483-491, 2008.

ARENARE, D. S. Caracterização de amostras de bauxita visando a aplicação de métodos de concentração gravítica. 2009. 148 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) - Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2009.

KRONBERG, B. I., FYFE, W., S., MCKINNON, B. J., COUSTON, J. F., FILHO, B. S., NASH, R. A. Model for Bauxite Formation. *Chemical Geology*, 35, p. 311-320, 1982.

- BRAY, E. L., 2009. <U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2009/mcs2009.pdf>, acesso em junho de 2010.
- CONSTANTINO, V. R. L., ARAKI, K., SILVA, D. O., OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.
- FISCHER W. R., SCHWERTMANN, U., The Formation of Hematite from Amorphous Iron (III) Hydroxide. *Clay and Clay Minerals*, Vol. 23. p. 33-37, 1975.
- KLOPROGGE, J. T., RUAN, H. D., FROST, R. L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, bohemite and diaspore. *Journal of Materials Science*, v. 37, p. 1121-1129, 2002.
- KIRK-OHTMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons; New York, 4^a ed., v. 2, p. 255-267, 1992.
- KOTSCHOUBEY, B.; CALAF, J. M. C.; LOBATO, A. C. C.; LEITE, A., S. E AZEVEDO, C. H. D. Caracterização e Gênese dos Depósitos de bauxita da Província Bauxitífera de Paragominas, Noroeste da bacia do Grajaú, Nordeste do Pará/Oeste do Maranhão”. In: MARINI, O. J., QUEIROZ, E. T., RAMOS, B. W. (Eds) *Caracterização de Depósitos Mineraiis em Distritos Mineiros da Amazônia*. Cap. 11, p. 691-782, Brasília, 2005.
- MAREL, H. W., BEUTELSPACHER, H. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, 1 ed., Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
- RIBEIRO, A. G., FALCÃO, A. A. O processamento da bauxita para a produção de alumínio: o processo Bayer, In: Andrade, J. C., Abreu, M. F., *Análises Químicas de Resíduos Sólidos para Monitoramento e Estudos Agroambientais*. Cap. 4, p. 47-56, 2008.
- SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C. E DUTRA, A.J. B. Bauxita. In: Luz. A. B., Lins, F. A. F. *Rochas e minerais industriais*, 2^a Ed., Cap. 14, 311-338, 720p. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2009
- SILVA, F. A. N. G., MEDEIROS, M. E., SAMPAIO, J. A., SANTOS, R. D., CARNEIRO, M. C., COSTA, L. S., GARRIDO, F. M. S. Thecnological Characterization of Bauxite from Pará-Brazil. *Light Metals*, v. 1, p.139-144, 2009.
- SILVA, F. A. N. G.; SANTOS, R. D.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, Marta Eloisa; Study on Ore Dressing and Characterization of Different Granulometric Fractions that Compound Bauxite from Para/Brazil. *Light Metals (New York)*, v. 2010, p.69-74, 2010.
- SILVA, F. A. N. G. *Caracterização Estrutural e Estudo de Reatividade de Bauxita Contendo Sílica Reativa*. Março 2011. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011.
- SILVA, F. A. N. G. ; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. ; MEDEIROS, Marta Eloisa. Study on the characterization of marginal bauxite from Pará/Brazil. *Light Metals (New York)*, v. 2011, p. 13-18, 2011. doi: 10.1002/9781118061992.ch2
- SMITH, P. The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy*, 98, p. 162-176, 2009.