

Implantação de Método para Caracterização de Bauxitas

Lucimar Siqueira da Costa

Bolsista PCI, Bacharel em Química, UNIGRANRIO

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Química Analítica, D. Sc.

Nelma Nogueira Domingues

Co-orientadora, Química

Resumo

A bauxita é um minério de importância industrial para a obtenção do alumínio metálico e de seus compostos. O Brasil, além de possuir grandes reservas, é também um dos maiores produtores desse minério, ocupando lugar de destaque no cenário mundial. Para o controle do processo de fabricação do alumínio, a caracterização química da bauxita é muito importante. Neste trabalho, foram implementados os métodos para determinação da alumina aproveitável e da sílica reativa na COAM/ CETEM. São apresentados os resultados das análises químicas de duas amostras de bauxita. A exatidão dos métodos utilizados foi testada pela análise do material de referência certificado de bauxita IPT 131.

1. Introdução

A bauxita é um minério de importância industrial para a obtenção do alumínio metálico e de seus compostos. O Brasil, além de possuir grandes reservas (especialmente na região de Trombetas, no Pará e em Minas Gerais), é também um dos maiores produtores do minério, ocupando lugar de destaque no cenário mundial. A produção de bauxita e de alumina instalada no Brasil é da ordem de 14 milhões de toneladas/ano de bauxita e 3,5 milhões de toneladas /ano de alumina (Constantino *et al.*, 2002). Em 1999, os maiores produtores, em ordem decrescente, foram: Austrália, Guiné, Brasil e Jamaica, com um total de 70% da produção mundial (Kirk-Othmer, 1992; Ullmann, 1998).

Mais de 90% do hidróxido de alumínio produzido no mundo usando o processo Bayer é convertido em alumina, sendo que a maior parte (cerca de 90%) da alumina é usada para a preparação de alumínio metálico. Os outros 10% são aplicados em diversos setores da indústria para a fabricação de materiais refratários, abrasivos, velas de ignição, cerâmicas e outros. O hidróxido de alumínio também tem aplicação direta nas indústrias de papel, tintas, vidros, produtos farmacêuticos, cremes dentais e retardantes de chamas (Evans, 1995), na manufatura de produtos químicos, particularmente de zeólitas e de sulfato de alumínio "livre de ferro". Outros usos importantes do hidróxido de alumínio são as produções de fluoreto de alumínio, nitrato de alumínio, policloreto de alumínio, poli-sulfatossilicato de alumínio, aluminato de sódio, catalisadores e pigmentos a base de titânio (Evans, 1995; Ullmann, 1998).

A bauxita se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre rochas aluminossilicáticas. Apesar de ser freqüentemente descrita como um minério de alumínio, a bauxita não é uma

espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) contendo impurezas. Os principais constituintes deste material são gibbsita, $\gamma-Al(OH)_3$, boehmita, $\gamma-AlO(OH)$ e diaspório, $\alpha-AlO(OH)$, sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério. As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia), enquanto que aquelas ricas em diaspório, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto conteúdo de gibbsita, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial (Kirk-Othmer, 1992; Ullmann, 1998).

As principais impurezas presentes na bauxita são compostos de ferro (hematita, óxidos/hidróxidos amorfs e goetita, entre outros), sílica, titânio e aluminossilicatos, em quantidades que variam com a região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério, que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino (Constantino *et al.*, 2002).

Os compostos de ferro e titânio encontrados na bauxita são geralmente insolúveis em soluções básicas e têm pouco efeito na extração seletiva do alumínio. Os compostos de silício presentes na bauxita ocorrem principalmente como quartzo e como sais duplos hidratados com alumínio, como por exemplo a caulinita. Quartzo se dissolve vagarosamente em solução de NaOH, enquanto que as outras formas de sílica podem ser rapidamente dissolvidas nessa solução, que é utilizada na etapa de digestão do minério. A presença de sílica na bauxita pode causar problemas na sua digestão, entre eles, o consumo de NaOH, devido à dissolução e reprecipitação da sílica como um complexo de aluminossilicatos de sódio e à formação de incrustações especialmente em superfícies trocadoras de calor (Hollitt *et al.*, 2001).

A cor, a composição do minério e a porosidade podem variar em um mesmo depósito de bauxita. A composição típica de uma bauxita de uso industrial é: 40-60% de Al_2O_3 ; 12-30% de H_2O combinada; 1-15% de SiO_2 livre e combinada; 1-30% de Fe_2O_3 ; 3-4% de TiO_2 ; 0,05-0,2% de outros elementos e óxidos. Portanto, a caracterização química da bauxita e a determinação da alumina aproveitável e da sílica reativa são muito importantes para o controle do processo de fabricação do alumínio.

Processo Bayer

A rota comercial mais importante para a purificação da bauxita é o processo Bayer, utilizado para a manufatura de hidróxido de alumínio e de óxido de alumínio (Buchner *et al.*, 1989). Esse processo tem início com uma digestão do minério em meio alcalino (NaOH). A utilização da solução de NaOH se deve ao fato dos compostos gibbsita, boehmita e diaspório serem solúveis sob condições moderadas de pressão e temperatura, diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita (Ullmann, 1998). Na etapa de digestão, é adicionado CaO, que tem como principal objetivo promover a diminuição, por precipitação, de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio. A etapa seguinte, denominada clarificação, consiste na separação do resíduo sólido rico em óxido de ferro (lama vermelha) da solução de aluminato de sódio, $Na[Al(OH)_4]$. O filtrado é então resfriado e o $Al(OH)_3$ é precipitado pela adição de partículas (germes de cristalização) de $Al(OH)_3$. Após a

remoção do $\text{Al}(\text{OH})_3$, o filtrado alcalino é concentrado por evaporação e retornado à etapa de digestão. A maior parte do hidróxido de alumínio é calcinada para produzir óxido de alumínio, ou seja a alumina, Al_2O_3 , enquanto que uma pequena fração é submetida à secagem e usada como tal.

2. Objetivo

O objetivo desse trabalho foi implementar os métodos de determinação da alumina aproveitável e da sílica reativa no CETEM. Duas amostras de bauxita foram caracterizadas quimicamente, e as exatidões dos métodos utilizados foram avaliadas pela análise do material de referência certificado de bauxita IPT 131.

3. Parte experimental

3.1. Instrumental

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama SpectraA-55B da Varian para as determinações de Ti, Mn, Zn e V. Foram utilizadas bombas de aço inoxidável com 80 mm de altura externa, 39 mm de altura interna, 41 mm de diâmetro externo e 21 mm de diâmetro interno (Figura 1), pré-lavada com água aquecida, para a digestão das amostras. Foi utilizado um torno de bancada, para o fechamento e abertura das bombas. Foi utilizada uma estufa com barras rotativas FANN, com 50 rpm, para o aquecimento na etapa de digestão (Figura 2). Na determinação de sílica reativa, foi utilizada uma mesa agitadora orbital Marconi MA 141.

3.2. Amostras

Foram analisadas duas amostras de bauxita: Paragominas e Alcoa. As exatidões dos métodos foram avaliadas utilizando um material de referência certificado de bauxita IPT 131.

3.3. Métodos

3.3.1. Determinação de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , P_2O_5 , ZnO , V_2O_5 , e Fe_2O_3

Foram determinados os constituintes: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , P_2O_5 , ZnO , V_2O_5 , e Fe_2O_3 segundo os métodos descritos na literatura (Furnan, 1975; Bennett & Reed, 1971).

3.3.2. Determinação da alumina aproveitável e da sílica reativa – Princípio básico

O método de determinação da alumina aproveitável e da sílica reativa foi baseado naquele utilizado pela Alcoa Alumínio S. A. Consiste na digestão da bauxita em meio alcalino, sob pressão e temperatura, simulando o processo Bayer. A solubilização da alumina na etapa de digestão é representada na Equação 1. Para a determinação do alumínio aproveitável, adiciona-se ao sobrenadante, gluconato de sódio, com o qual se forma um complexo de hidróxido de alumínio – gluconato. O excesso de NaOH, usado na digestão, é neutralizado com HCl pH 8,1. Em seguida, é adicionado KF, cuja função é promover a liberação das hidroxilas do complexo. Essas hidroxilas são determinadas por uma titulação reversa: um excesso de solução de HCl é adicionado e

posteriormente titulado com solução de NaOH. O material insolúvel, resultante da etapa de digestão do minério, que contém a sílica reativa re-precipitada na forma de alumino-silicato de sódio (Hollitt et al., 2001), é dissolvido em solução de HNO₃, e a concentração de Si é determinada por espectrometria de absorção atômica.



Figura 1. Bomba de aço inox utilizada na digestão da bauxita.



Figura 2. Estufa com cilindros rotativos.

3.3.3. Digestão da bauxita

Uma massa de 1,3 g de bauxita foi transferida para uma bomba de aço inoxidável (Figura 1). Foram adicionados 10 mL de NaOH 102 g L⁻¹. A tampa da bomba foi rosqueada com a ajuda de um torno de bancada. Na bomba usada para o controle de temperatura (medida com a inserção de um termopar), foi adicionado o mesmo volume de solução de NaOH. As bombas foram agitadas manualmente e colocadas deitadas, uma ao lado da outra, sobre uma chapa de aquecimento. Nas determinações, a bomba usada para o controle de temperatura foi colocada no centro das demais. Em seguida, as bombas foram cobertas com papel de alumínio. A temperatura foi medida constantemente, e, ao atingir 143 °C, somente a bomba contendo a amostra foi imediatamente colocada horizontalmente em uma estufa com barras rotativas (50 rpm) pré-aquecida a 170 °C (Figura 2). O motor foi acionado, e o processo de digestão foi mantido por 30 min. Então, a bomba foi retirada da estufa e colocada verticalmente, com a tampa sextavada para cima, em um banho de água de modo que o seu nível não ultrapassasse a metade da altura da bomba. Após arrefecimento da bomba à temperatura ambiente (aproximadamente 1 h), a tampa foi removida com a ajuda de um torno de bancada. O conteúdo foi transferido para um tubo de centrifuga de 50 mL, utilizando uma pissete contendo solução aquecida de NaCl 1 % (m/v) e um bastão policial. O procedimento total de transferência foi realizado três vezes, com porções individuais de 45 mL dessa solução salina. Foi utilizada a solução salina de NaCl com a finalidade de manter a estabilidade do

precipitado de sílica formado, evitando a transferência do sólido (SiO_2) para o sobrenadante. Após a centrifugação a 1800 rpm, por 10 min, o sobrenadante foi transferido para um bécher de 500 mL, e reservado para a determinação de alumina aproveitável. O sólido foi reservado para a determinação de sílica reativa.

3.3.4. Determinação da alumina aproveitável

Ao bécher contendo o sobrenadante (item 3.3.3) foram adicionados 45 mL de solução de gluconato de sódio 400 g L⁻¹, e o pH foi ajustado até 8,1 com HCl concentrado. Em seguida, foram adicionados 45 mL de solução de KF 250 g L⁻¹, e solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ até pH 8,1, acrescido de 5 mL desse ácido (V_1). Finalmente, o excesso de HCl foi titulado com solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ até pH 8,1 (V_2). A concentração de Al_2O_3 em % foi calculada pela Equação 2.

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{M(V_1 - V_2) \times \text{meq}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_{\text{amostra}}} \times 100$$

onde: M é a molaridade do HCl e do NaOH (0,5); V_1 é o volume (mL) total de HCl adicionado; V_2 é o volume (mL) gasto de NaOH; $\text{meq}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ é o miliequivalente-grama do Al_2O_3 (0,01699) e m_{amostra} é a massa (g) de amostra (1,3).

3.3.5. Determinação de sílica reativa

Ao tubo de centrífuga contendo o sólido obtido no item 3.3.3, foram adicionados 50 mL de uma solução contendo HNO_3 4% m/v e 0,003% v/v do floculante Nalcon. A mistura foi agitada em uma mesa agitadora (160 rpm) por 10 min e centrifugada (1800 rpm) por 10 min. O sobrenadante foi então pipetado (5 mL) para balão volumétrico de 50 mL (V_3) contendo 25 mL de uma solução de AlCl_3 / NaCl (4,735 g L⁻¹ / 0,405 g L⁻¹). A concentração de Si foi determinada por espectrometria de absorção atômica com chama, utilizando para a construção da curva de calibração, soluções-padrão de Si diluídas contendo a mesma razão de AlCl_3 / NaCl da solução amostra. A concentração de sílica foi calculada pela Equação 3.

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{[\text{Si}]_{\text{AAS}} \times V_3 \times F}{m_{\text{amostra}} \times 1000}$$

onde: $[\text{Si}]_{\text{AAS}}$ é a concentração (mg L⁻¹) de silício obtida por espectrometria de absorção atômica com chama; V_3 é o volume (mL) do balão volumétrico (50); F é o fator de transformação de Si para SiO_2 (2,1395) e m_{amostra} é a massa (g) de amostra (1,3).

4. Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas das amostras de bauxita IPT131, Paragominas e Alcoa. Os resultados obtidos para a amostra IPT 131 não apresentam diferenças significativas dos valores certificados, quando foi aplicado o teste *t* de Student, para um nível de confiança de 95%. Os resultados de Al₂O₃ total e Al₂O₃ aproveitável obtidos para as amostras analisadas e de referência apresentaram valores da mesma ordem de grandeza, enquanto que o valor certificado de SiO₂ para o IPT 131 (0,78%) é de ordem de grandeza diferente daqueles encontrados para as amostras Paragominas (5,3%) e Alcoa (5,00%). Observamos também que a precisão dos métodos para determinação de Al₂O₃ aproveitável e SiO₂ reativa foi satisfatória ($\leq 5,3\%$, para 3 a 6 determinações). Para teores mais elevados de SiO₂ reativa (> 2%), os resultados apresentaram precisão (RSD = 26%) semelhante àquela obtida na certificação do material de referência IPT 131 (RSD = 25%). A Tabela 2 apresenta os resultados encontrados para as amostras BXPA-1, Geosol SG41 e Geosol SG42 no programa colaborativo interlaboratorial de bauxitas.

Tabela 1. Concentração (%) dos constituintes das amostras de Bauxita.

Constituintes	Amostra			IPT 131			Paragominas			Alcoa		
	Certificado	s	n	Encontrado	s	n	Encontrado	s	n	Encontrado	s	n
Al ₂ O ₃	54,1	0,3	6	54,1	0,3	3	54,1	0,3	5	52,8	0,2	5
SiO ₂	0,78	0,04	6	0,77	0,02	2	5,3	0,1	5	5,00	0,04	5
Fe ₂ O ₃	11,5	0,1	6	11,3	0,5	3	17,5	0,2	5	12,6	0,3	5
P ₂ O ₅	0,15	0,02	6	0,15	0,01	3	< L.D.		2	0,022	0,002	5
TiO ₂	1,77	0,04	6	1,5	0,30	3	1,49	0,03	5	1,40	0,02	5
MnO	0,31	0,02	6	0,26	0,08	4	0,0274	0,0003	5	0,008	0,001	5
V ₂ O ₅	0,042	0,005	6	0,038	0,003	4	0,052	0,002	5	0,053	0,002	5
ZnO	0,013	0,002	6	0,013	0,001	4	0,005	0,001	5	0,008	0,001	5
Al ₂ O ₃ aproveitável	52,0	0,3	6	52,2	0,2	3	45,45	0,07	5	49,5	0,2	4
SiO ₂ reativa	0,4	0,1	6	0,39	0,02	4	1,9	0,1	6	3,5	0,9	5

L.D.- limite de determinação (191 ppm)

s - desvio-padrão

n - número de determinações

Tabela 2. Concentração (%) dos constituintes das amostras de Bauxita.

Constituintes	Amostra			BXPA-1			GEOSOL SG41			GEOSOL SG42		
	Certificado	s	n	Encontrado	s	n	Encontrado	s	n	Encontrado	s	n
Al ₂ O ₃ aproveitável	49	0,3	22	49,5	0,08	5	44,6	0,08	5	24,3	0,08	5
SiO ₂ reativa	3,8	0,1	22	3,8	0,3	5	0,88	0,01	5	6,6	0,05	5

L.D- Limite de determinação (191 ppm)

S- desvio - padrão

n - número de determinações

5. conclusões

Os métodos de determinação de Al_2O_3 aproveitável e SiO_2 reativa foram implementados no laboratório da COAM/CETEM, com precisão e exatidão adequadas.

6. Agradecimentos

Agradecemos a Dra. Maria Inês C. Monteiro pela ajuda na realização deste trabalho, aos Técnicos Marcos Batista, Marcos P. A. Lavatori, Marilene de A. P. Teixeira e Vanessa dos S. Emídio pelo auxílio nos trabalhos experimentais, ao Dr. Adão Benvido da Luz e ao Dr. João Sampaio pela utilização da estufa rotativa, ao Técnico Odilon da Silva e ao Químico Maurício Folsta da Alcoa Alumínio S.A. (Poços de Caldas) pelas informações técnicas, ao CNPq pela concessão da bolsa PCI e ao CETEM pela oportunidade.

7. Referências Bibliográficas

BENNETT, H.; REED, R.A.. **Chemical Methods of Silicate Analysis: A Handbook**, Academic Press Inc: London, p. 272, 1971.

BUCHNER, W.; SCHIELBS, R.; WINTER, G.; BUCHEL, K.H. **Industrial Inorganic Chemistry**, VCH Publishers: New York, p.247-255, 1989.

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. **Quim. Nova**, Vol. 25 (3), p.490-498, 2002.

EVANS, K. A. Em **Industrial Inorganic Chemicals: Production and Uses**. Thompson, R., ed., The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1995, cap.11, p. 277-349.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2 ed. Butterworth Heinemann, Oxford, 1997, p. 216-277.

KIRK-OHTMER **Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons. 4 ed. New York, 1992, v.2, p. 255-267.

FURMAN, N.H. **Standard Methods of Chemical Analyses**, Robert Krieger Publishing Co. New York, 1975.

HOLLITT; M.J.; CRISP; A.J.; STAKER; W.S.; ROE; G.M.; RODDA; D.P. **Process for removing reactive silica from a bayer process feedstock**. 2001, United States Patent Number 6,309,615

ULLMANN'S **Encyclopedia – Industrial Inorganic chemistry and Products**, Willey-VCH: Weiheim, 1998, v.1, p. 25-83.