



REDUÇÃO DO TEOR DE SÍLICA REATIVA DE BAUXITA POR FLOTAÇÃO

LOT, R.H.¹, ALVES, F.E.M.², HORTA, D.G.³

^{1,2}Alcoa, Unidade operacional de Poços de Caldas.

^{1,2,3}Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG), Instituto de Ciência e Tecnologia, Poços de Caldas.

RESUMO

Para alimentar o processo Bayer, a bauxita deve conter menos de 5% de sílica reativa (SR) que é proveniente da caulinita ($(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$). Tal especificação é atingida com a *blendagem* de materiais com diferentes teores de SR ou classificação para remoção de lamas ricas em caulinita. No entanto, a exaustão de reservas de baixo teor de SR e o acúmulo de material fino em barragens de rejeito demanda o desenvolvimento de novas rotas de concentração. O principal objetivo foi reduzir o teor de SR de bauxita por flotação catiônica reversa de silicatos. A bauxita foi cominuída, parte da amostra foi deslamada, e a caracterização determinou a sua composição química e distribuição granulométrica. Experimentos de flotação utilizando-se de amina como coletor de silicatos e amido como depressor de gibbsita ($Al(OH)_3$) foram conduzidos. A deslamagem reduziu o teor de SR de 5,3% para 3,5%. Na flotação, a maior redução de SR - 5,2% para 4,7% - ocorreu com a utilização de coletor misto. O uso de dispersante ou alimentação com bauxita deslamada conduziram ao aumento de alumina aproveitável (AA) a despeito da manutenção de SR, provavelmente devido à remoção de quartzo. O aumento do número de etapas de limpeza e do tempo de flotação podem aprimorar o desempenho da separação.

PALAVRAS-CHAVE: Bauxita, Flotação, Gibbsita, Sílica reativa.

ABSTRACT

To feed the Bayer process, the bauxite must contain less than 5% of reactive silica (RS) provided by kaolinite ($(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$). This specification is reached by blending materials with different RS contents or classifying the bauxite to remove fine particles that are rich in kaolinite. However, the exhaustion of low RS reserves and accumulation of tailings in dams demand the development of new concentration routes. The main objective was to reduce the RS grade of a bauxite by cationic reverse flotation of silicates. The bauxite was comminuted, part of the sample was deslimed, and the characterization determined the chemical composition and the granulometric distribution. Flotation experiments using amine as silicate collector and starch as gibbsite ($Al(OH)_3$) depressant were carried out. The desliming reduced the RS content from 5.3% to 3.5%. Regarding flotation, the greatest RS reduction - 5.2% to 4.7% - took place using a combined collector. The use of deslimed bauxite or dispersant led to an increase of available alumina (AA) instead of keeping the RS grade nearly constant, probably due to the removal of quartz. The increase of the number of cleaning steps and flotation time could improve the separation performance.

KEYWORDS: Bauxite, Flotation, Gibbsite, Reactive silica.

1. INTRODUÇÃO

O beneficiamento de bauxita é realizado, principalmente, por operações de cominuição e separação granulométrica. O processo Bayer é a primeira etapa de extração hidrometalúrgica de alumínio que tem como produto a alumina (Al_2O_3). A etapa final consiste em transformar a alumina em alumínio primário (Al) por meio de eletrólise ígnea no processo Hall Héroult (Sampaio et al., 2005).

Na bauxita brasileira, a gibbsita constitui o mineral portador de alumínio e óxidos ou hidróxidos de Si, Fe e Ti são os principais minerais de ganga. A sílica ocorre na forma de quartzo e argilominerais, principalmente caulinita. A caulinita origina a sílica reativa (SR) que é dissolvida na digestão (lixiviação básica) do processo Bayer, conduzindo a um elevado consumo do agente lixiviante hidróxido de sódio (NaOH) e perda de Al (Sampaio et al., 2005; Ballester et al., 2000).

As especificações da bauxita para alimentação do processo Bayer são teores de alumínio aproveitável (AA) > 30% e sílica reativa (SR) < 5%. Tais especificações são atingidas com a *blendagem* de materiais extraídos em diversas frentes de lavra e classificação (na planta de processamento) para a remoção de caulinita que se concentra nas frações finas. No entanto, a exaustão das reservas de alto teor e o acúmulo de material rico em SR em barragens de rejeito tem motivado o desenvolvimento de novas rotas de concentração para o aumento de AA e redução de SR (Delboni, 2014). Dada a similaridade entre os minerais a serem separados - gibbsita e silicatos - em diversos aspectos como densidade e susceptibilidade magnética, a flotação é a técnica de concentração mais indicada. No entanto, a presença de Al tanto na gibbsita como na caulinita faz com que tal separação por flotação seja um desafio tecnológico do setor de mineração, existindo apenas estudos em escala de bancada.

As rotas tanto direta de flotação de minerais portadores de alumínio como reversa de flotação de silicatos têm sido testadas (Smith, 2009). Na rota reversa, que tem resultados mais promissores, os silicatos flutam com coletores catiônicos em pH > 9,0 e a gibbsita é deprimida. As aminas graxas e sais quaternários de amônio são os coletores catiônicos mais utilizados (Marino, 2012; Rodrigues et al., 2016). Amido tem sido empregado como depressor do hidróxido de alumínio (Bittencourt et al, 1990; Massola, 2008; Massola, et al., 2009; Liu et al., 2010; Marino, 2012; Chaves, 2013).

Marino et. al (2013) aplicaram flotação reversa na concentração da bauxita de Paragominas-PA que contém 47,7% de AA e 4,0% de SR, além de minerais portadores de ferro. Os testes foram conduzidos em pH < 6,0 utilizando-se uma mistura de ácidos graxos e amina como coletor de caulinita e hexamatafosfato de sódio como depressor de gibbsita, além de amido de milho como depressor de minerais portadores de ferro. O concentrado apresentou 55,9-70,9% de Al_2O_3 e razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 7,41-9,83.

Massola (2009) conduziu ensaios de flotação reversa em planta piloto com rejeito de bauxita da usina de Itamarati de Minas-MG (Empresa Votorantim Metais). Heteramina e amido de milho foram utilizados em pH 10 como coletor de silicatos e depressor de gibbsita, respectivamente. Uma operação de separação magnética sucedia a flotação para a remoção de minerais portadores de ferro. O concentrado obtido apresentou recuperação em massa de 28,8%, recuperação metalúrgica de 81,2% com teor de Al_2O_3 de 54% e relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 12,6.

Freitas (2015) conduziu flotação reversa para a concentração de gibbsita do rejeito fino da operação da Votorantim Metais em Miraflores-MG. A estratégia mais adequada consistiu na utilização de 25 gt^{-1} de amina como coletor de silicatos, 500 gt^{-1} de amido de milho como depressor da gibbsita em pH 10. O menor teor de SR no rejeito foi de 3,6% (alimentação com 8%) com recuperação metalúrgica de AA de 70,5%.

O presente trabalho tem como objetivo empregar flotação catiônica reversa na redução do teor de SR da bauxita de Poços de Caldas - MG.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação e Caracterização da amostra

Uma amostra de 50 Kg de bauxita foi coletada de forma representativa em uma mina da região de Poços de Caldas. O material foi seco em estufa a 100°C, britado em britador de mandíbulas para 100% abaixo de 3,35 mm e moído em moinho de barras para que 80% (D80) fosse passante em 0,15 mm. Em seguida, a amostra foi homogeneizada em pilha alongada, de onde foram retiradas uma amostra representativa para a caracterização, alíquotas de 0,5 kg para a flotação e uma alíquota de 6 kg para a deslamagem. A deslamagem foi realizada por sifonação após ajuste de pH da polpa a 60% de sólidos para 10,0 visando a remoção de partículas com tamanho inferior a 10 μm . O material deslamado foi seco, homogeneizado em pilha alongada e distribuído em padrões de 0,5 kg para a flotação.

A amostra foi caracterizada quando a sua distribuição granulométrica por peneiramento a úmido seguido de análise de AA e SR de todas as frações. A composição química e mineralógica foi estimada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) associada à Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia Óptica (MO).

2.2 Flotação

Foram realizados ensaios de flotação reversa de silicatos em célula mecânica de bancada da marca CDC. O condicionamento com reagentes foi realizado a 40% de sólidos na seguinte ordem de dosagem: depressor, coletor (aminas), espumante e dispersante, durante 5, 2, 1 e 1 minutos, respectivamente. A Tabela 1 contém os reagentes e dosagens utilizados. A flotação *rougher* foi conduzida a 28,6% de sólidos por 2 min. Em seguida, a polpa foi condicionada com ½ da dosagem de coletor e espumante e a flotação *cleaner* foi conduzida também por 2 min. Uma etapa *re-cleaner* foi realizada seguindo o mesmo procedimento da etapa *cleaner*. Todos os ensaios foram realizados com água destilada, em temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}C$) e pH natural da polpa que variou de 9,0 a 10,0. Alguns ensaios foram conduzidos com coletores mistos (8-14) e apenas um ensaio (13) teve adição de dispersante. A condição 6 foi empregada em um estudo cinético em que o concentrado *rougher* era removido a cada 1 minuto durante 6 minutos (Tabela 1).

Tabela 1. Dosagem (gt⁻¹) de reagentes utilizados nos ensaios

Nº do Ensaio	Amido	Flotigam EDA	Flotisor 5530	Flotigam ITU	Dispersante
2	800	100	-	-	-
3	800	-	100	-	-
4	800	-	200	-	-
5	800	-	-	100	-
6	800	50	-	-	-
7	800	-	-	50	-
8	800	50	100	-	-
9	800	50	-	50	-
10	800	100	200	-	-
11	800	100	-	100	-
12	1200	50	100	-	-
13	800	50	100	-	50
14	800	50	100	-	-

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de bauxita contém 39% de massa passante em 0,02mm, como ilustrado na distribuição granulométrica da Tabela 2. A caulinita concentra-se nas frações mais finas e a gibbsita nas frações mais grossas dado o aumento de SR e a redução de AA na medida em que o tamanho de partículas diminui. Tal resultado elucida a possibilidade de concentração física do material. Com base na distribuição granulométrica da Tabela 2, caso houvesse uma separação granulométrica em 0,045 mm, seria possível obter teores de AA e SR perto de 39,4% e 3,6%, respectivamente, no concentrado. De fato, o processo de separação granulométrica (peneiramento e classificação) é uma prática industrial que reduz o teor de SR na alimentação do processo Bayer. No entanto, a perda de massa é bastante alta resultando em aumento de material disposto em barragens de rejeito. No nosso exemplo, 52,2% do material comporia o rejeito fino rico em SR.

Tabela 2. Distribuição granulométrica da bauxita.

Abertura (mm)	Passante (%)	SR (%)	AA (%)
0,150	86	3,3	39,7
0,106	74	3,0	39,1
0,090	68	3,6	39,2
0,075	64	3,5	39,6
0,063	59	4,1	39,7
0,053	57	4,3	38,1
0,045	52	4,8	39,5
0,020	39	5,6	38,8
- 0,020	-	7,0	36,1
TOTAL	100	5,2	38,0

A Figura 1 ilustra imagens de MEV da bauxita em que se observa uma larga distribuição de tamanhos de partículas e o recobrimento de partículas grossas, provavelmente de gibbsita, por partículas finas, provavelmente de caulinita. As análises pontuais de EDS

(Tabela 3) 2A, 1B, 2B, 1C, e 2C revelam a presença de caulinita devido à presença de Al associado ao Si. No entanto, nos pontos 1B, 2B, 1C, e 2C, não é possível saber se as partículas maiores ou as partículas menores de recobrimento representam a caulinita. A presença de gibbsita é elucidada pela análise 3A que revelou a existência de Al e ausência de Si. As análises 3C e 3B indicam a presença de minerais portadores de Ti e Zr, respectivamente. A microscopia óptica (Figura 2) mostra a presença de quartzo (partículas circuladas em vermelho).

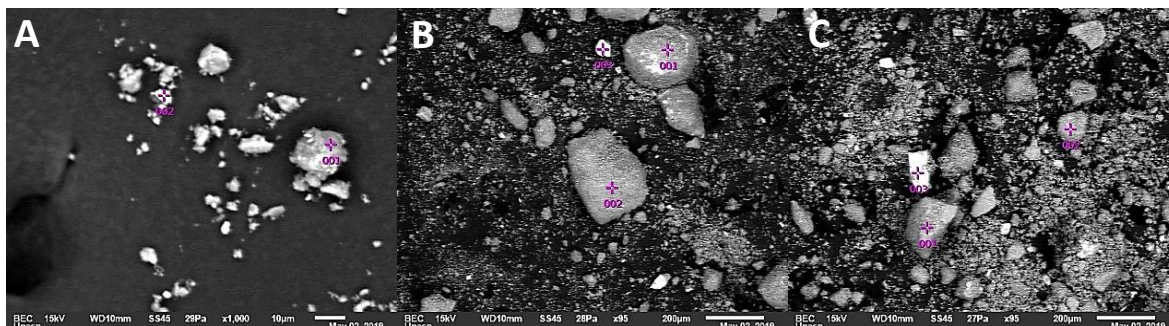


Figura 1: Imagens de MEV ilustrando pontos de análise de EDS cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Análise química EDS das partículas ilustradas na Figura 1.

Imagem	Ponto	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
A	2	68,7	21,7		
	3	21,2			
B	1	77,5	11,5		
	2	47,2	8,7		
	3	9,7		26,9	
C	1	54,9	23,6		
	2	71,9	11,1		
	3	6,7	28,4		61,9

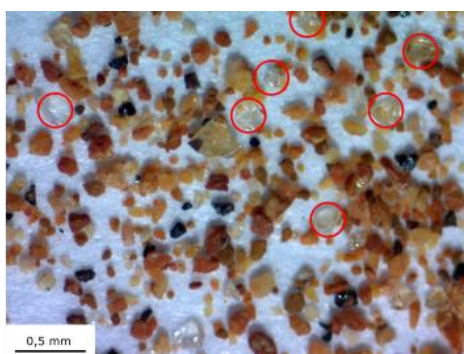


Figura 2: Imagem de Microscopia Óptica da bauxita.

A Figura 1 mostra o desempenho da concentração por flotação em todas as condições estudadas (Tabela 1) por meio da recuperação em massa do concentrado em função dos teores de SR, AA e da razão AA/SR, em comparação com a alimentação. As condições de

flotação mais promissoras são aquelas que conduziram aos teores mais baixos de SR e mais altos de AA com maior recuperação mássica possível no concentrado.

O menor valor de SR/menor valor de AA corresponde ao concentrado do material deslamado (3,4% de SR e 43,6% de AA). No entanto, a maior redução de SR – de 5,2% para 3,6% – ocorreu na deslamagem e a flotação contribuiu apenas para reduzir o teor de SR de 3,6% para 3,4%. Isso ocorre devido à concentração de caulinita nas frações mais finas removidas pela deslamagem como elucidado pela distribuição granulométrica (Tabela 2). No entanto, a flotação da bauxita deslamada contribuiu para aumentar o teor de AA de 39,2% para 43,6%. Tal aumento se deve, provavelmente, à redução da quantidade de quartzo no concentrado, em relação à alimentação. O aumento da qualidade do concentrado resultante conduziu à elevada perda de massa. A recuperação mássica da flotação foi de 82,7%, mas se consideramos o material perdido na deslamagem, esse valor cai para menos de 50%.

No que concerne à bauxita sem deslamagem prévia, a flotação parece não ter sido capaz de reduzir o teor SR em todas as condições testadas. Três condições de flotação podem ser apontadas como mais satisfatórias:

- Coletor individual Flotisor 5530 nos ensaios 3 e 4, realizados com 100 e 200 gt^{-1} de coletor e 800 gt^{-1} do depressor de gibbsita (amido de milho). Houve redução de SR de 5,2% para 4,8 % e aumento de AA/RS de 7,3 para 8,0. A dosagem de 200 gt^{-1} conduziu a um maior aumento de teor de AA – 38,0% para 40,3%.
- Coletor misto composto por Flotigan EDA e Flotisor 5530 nos ensaios 10 e 12. Diversas dosagens de tais coletores com diferentes dosagens de depressor (Tabela 1) conduziram à redução de SR e aumento de AA/SR similar aos ensaios 3 e 4. No ensaio 10 (100 gt^{-1} de Flotigan EDA e 200 gt^{-1} de Flotisor 5530), por exemplo, houve redução de 9,6% de SR (5,2% para 4,7%). Entretanto, não há aumento relevante no teor de AA e a recuperação mássica é baixa (73,7%), em comparação aos demais ensaios.
- A utilização de dispersante (ensaio 13) também parece ter aprimorado os resultados da flotação pois, embora os valores de SR e AA/SR sejam comparados aos resultados gerados por coletores mistos (10 e 12), o teor de AA aumentou de 38% para 41,1%. Tal aumento, a despeito da pequena variação no teor de SR, pode se justificar, novamente, pela remoção de outros minerais, que não a caulinita, como por exemplo o quartzo.

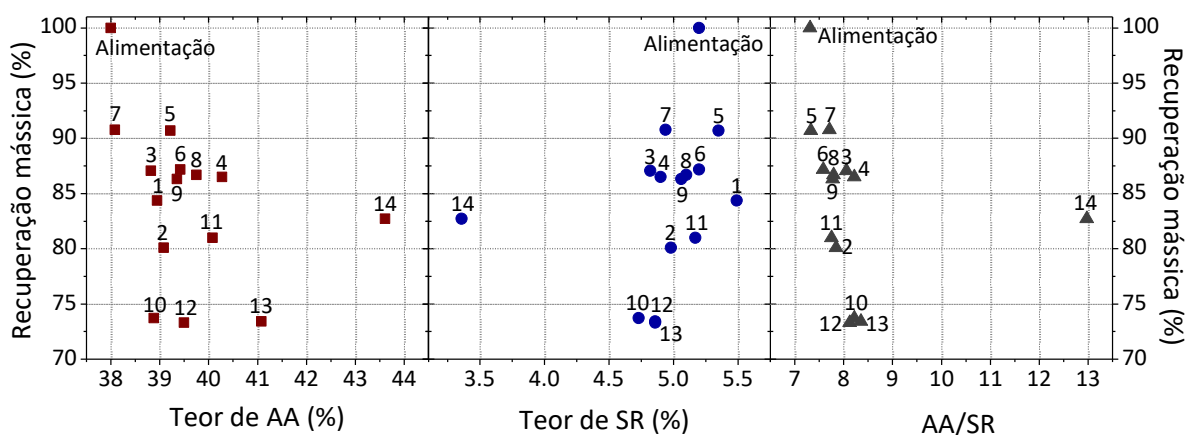


Figura 3. Desempenho dos ensaios de flotação: recuperação mássica em função dos teores de AA, SR e AA/SR no concentrado. Os números correspondem aos ensaios listados na Tabela 1

Na Figura 4 observa-se como os teores de AA e SR mudam ao longo da alimentação e das etapas de flotação *rougher*, *cleaner* e *recleaner* em relação à recuperação mássica para os ensaios 4 (coletor individual) e 10 (coletor misto), que se destacaram no aumento do teor de AA (Figura 3). As variações nos teores de AA e SR da alimentação ocorrem pois estes foram calculados com base nos teores dos produtos de flotação. Tais variações podem estar relacionadas a erros de amostragem na separação do material em alíquotas destinadas à flotação e erros de quarteamento dos produtos enviados para a análise química de AA e SR.

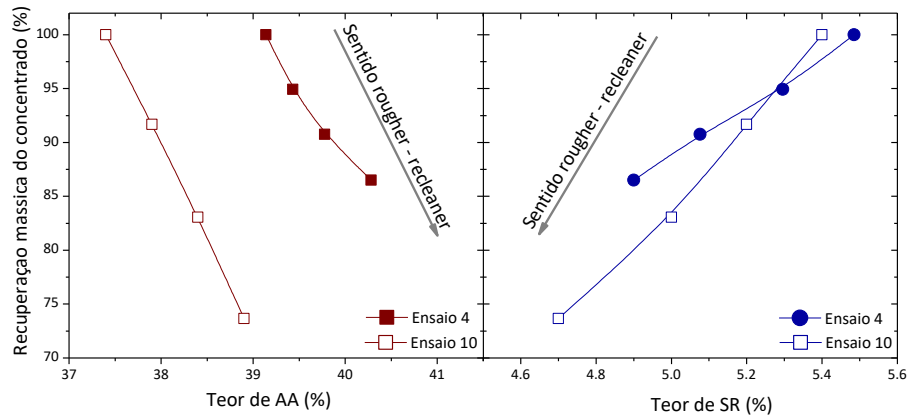


Figura 4. Resultados de flotação dos ensaios 4 e 10 ao longo das etapas de limpeza *rougher*, *cleaner* e *recleaner*.

Embora a qualidade dos concentrados (teores de AA e SR) mude pouco ao longo das etapas de flotação, a tendência das curvas sugere que a introdução de mais etapas *cleaner* no ensaio realizado com coletor simples (4) poderia aprimorar tanto a redução de SR quanto o aumento de AA com menor perda de massa, em comparação ao ensaio realizado com coletores mistos (10). Vale ressaltar que a redução da recuperação em massa poderia ser mediada pela realização de etapas *scavenger* e recirculação de produtos no processo.

O aumento do tempo de flotação também poderia aprimorar o desempenho da concentração como ilustrado no estudo cinético da Figura 5. Com a evolução da flotação *rougher* existe uma tendência de continuidade tanto na redução de SR como no aumento de AA no concentrado.

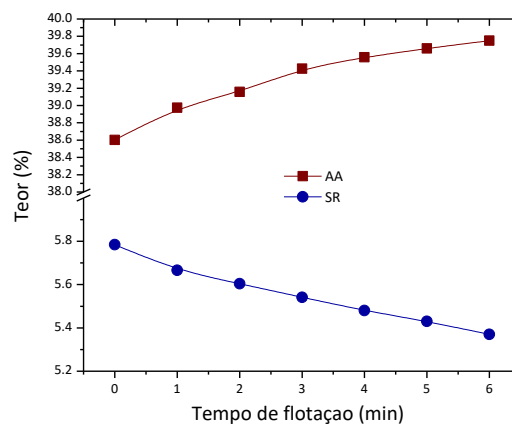


Figura 5. Cinética de flotação: evolução dos teores de SR e AA com o tempo de flotação *rougher* nas condições do ensaio 6 (coletor individual Flotigan EDA 50 gt^{-1} e depressor amido a 800 gt^{-1}).

4. CONCLUSÕES

A distribuição granulométrica da bauxita indicou a concentração física de caulinita nas frações finas e de gibbsita nas frações grossas. A deslamagem da amostra reduziu o teor de SR de 5,3% para 3,5% revelando que a separação granulométrica é eficiente na concentração de gibbsita.

A flotação teve desempenho baixo na redução de SR com coletores catiônicos utilizados individualmente ou mistos. A maior redução de SR obtida - 5,2% para 4,7% - ocorreu com a utilização de coletor misto composto por Flotigam EDA e Flotisor 5530. A Flotação da bauxita deslamada e a flotação de bauxita sem deslamar com utilização de dispersante indicaram um aumento de AA a despeito da manutenção dos teores de SR, provavelmente devido à remoção de partículas de quartzo.

De acordo com a evolução da qualidade do concentrado ao longo das etapas de limpeza e do tempo de flotação *rougher* (estudo cinético), o aumento do número de etapas de limpeza e do tempo pode aprimorar o desempenho da separação entre gibbsita e caulinita por flotação.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a empresa Alcoa por ter fornecido a amostra de bauxita e realizado as análises de AA e SR, a Prof.^a Carolina Del Roveri por ter executado as análises de MEV-EDS e ao Prof. Matheus Ancelmi por ajudar com a MO.

6. REFERÊNCIAS

- Ballester, A. Metalurgia extractiva - 2v. Madrid: Sintesis, 2003.
- Bittencourt, L.R., Lin, C.L., Miller, J.D., Flotation recovery of high-purity gibbsite concentrates from a Brazilian bauxite ore. *Adv. Mater. Appl. Miner. Metall. Process. Prin.*, 77–85, 1990.
- Chaves, A. P. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. São Paulo: Signus, 2013. v. 4, 484 p.
- Delboni, H. J. et. al. Caracterização tecnológica do rejeito de bauxita da Unidade Mirai. HDA Serviços S/S Ltda. São Paulo, 2014.
- Freitas, A. S. Flotação reversa de gibbsita do rejeito da planta de Mirai. [Trabalho de Conclusão de Curso] Universidade Federal de Alfenas, 2015, 38 p.
- Liu, H.; Zhang, S.; Jiang, H.; Hu, Y.; Wang, D. Selective depression of diaspore with waxy maize starch. *Minerals Engineering*, v. 23, n. 15, p. 1192–1197, 2010. doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.002>.
- Marino, S.; Wang, X.; Lin, C. L.; Miller, J. D. Flotation of a Brazilian bauxite ore. *Separation Technologies for Minerals, Coal, and Earth Resources*, v. 11, p. 471–477, 2012.
- Massola, C. P. Flotação Reversa Da Bauxita De Mirai. [Dissertação de mestrado] Universidade de São Paulo, 2008.
- Massola, C. P.; Chaves, A. P.; Lima, J. R. B.; Andrade, C. F. Separation of silica from bauxite via froth flotation. *Minerals Engineering*, v. 22, n. 4, p. 315–318, 2009. doi.org/10.1016/j.mineng.2008.09.001>.
- Rodrigues, O. M. S.; Peres, A. E. C.; Henriques A. B.; Amorim B. G. Kaolinite removal from bauxite by flotation. *Mining*. v. 69, n. 3, p. 349–353, 2016. doi.org/10.1590/0370-44672014690093
- Sampaio, C. H.; Tavares, L. M. M. Beneficiamento Gravimétrico. Editora UFRGS, 1ª Edição, 2005.
- SMITH, P. The processing of high silica bauxites - Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy*, v. 98, n. 1–2, p. 162–176, 2009. doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.015.