

ESTUDO DE PURIFICAÇÃO DA SÍLICA PRESENTE NO RESÍDUO ARENOSO DA EXPLORAÇÃO DO ITABIRITO

MARTINS, P.F.F.¹, LAMEIRAS, F.S.², MORAIS, C.A.³

¹Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. pffm@cdtn.br

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. fsl@cdtn.br

³Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. cmorais@cdtn.br

RESUMO

O trabalho apresenta o estudo de desenvolvimento do processo de purificação da sílica presente no resíduo arenoso gerado na concentração de Fe do itabirito pela técnica de flotação. O resíduo é composto de 57,4% de Fe₂O₃, 33,4% de SiO₂, 8,31% de Al₂O₃, 0,18% de P₂O₅ e 0,34% de MnO. Os estudos de concentração da sílica, presente no resíduo, consistiram de testes de classificação granulométrica, concentração magnética e remoção das impurezas pela técnica de lixiviação. Na classificação granulométrica, houve uma concentração da sílica de 33,4% para 67%, com uma redução de massa de aproximadamente 60%. Na concentração magnética, foram realizados testes a úmido e a seco. Nesta etapa, o teor de sílica passou de 67% para 94%, utilizando-se 3 estágios no experimento a seco e dois estágios no experimento a úmido. Os experimentos de lixiviação e de digestão ácida foram realizados com a fração não magnética. Os agentes lixiviantes testados foram: HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF, C₆H₈O₇, (COOH)₂.2H₂O e NaOH. Os experimentos de digestão ácida foram realizados utilizando H₂SO₄ concentrado. Os melhores resultados foram obtidos na digestão ácida, com o teor de SiO₂ chegando a 98%.

PALAVRAS-CHAVE: itabirito; flotação; lixiviação; digestão; quartzo.

ABSTRACT

This paper presents the study for developing the purification process of the silica present in the sandy residue generated in the itabirite iron concentration by flotation technique. The residue is composed of 57.4% Fe₂O₃, 33.4% SiO₂, 8.31% Al₂O₃, and 0.18% P₂O₅ 0.34% MnO. Studies for concentrating silica, present in the residue, were made by granulometric classification tests, magnetic concentration and impurities removal by leaching and acid digestion techniques. In the granulometric classification the silica content increased from 33.4% to 67% with a mass reduction of approximately 60%. In the magnetic concentration, wet and dry tests were accomplished. In that stage, the silica content increased from 67% to 94%, using 3 stages in dry experiment and two stages in the wet experiment. The leaching experiments were carried out with the non-magnetic fraction. The leaching agents investigated were: HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF, C₆H₈O₇, (COOH)₂.2H₂O and NaOH. The best results were obtained in the acid digestion experiments, where 98% SiO₂ was reached.

KEYWORDS: itabirite; flotation; leaching; quartz.

1. INTRODUÇÃO

Os itabiritos, conforme Rosière e Chemale Jr. (2000), são dolomitos ferruginosos e filitos hematíticos; rochas compostas, quimicamente, por silicatos (principalmente quartzo) e óxido férrico, com uma estrutura bandada alternadamente por esses minerais.

O óxido férrico é separado dos silicatos por meio de separação magnética ou flotação. No caso da separação magnética, é gerado um resíduo constituído de partículas de quartzo e finos de óxido férrico e goethita, além de silicatos. No caso da flotação, são gerados dois tipos de resíduos. Um deles é constituído por partículas de quartzo (acima de 85% em peso) e partículas de hematita (menor que 15% em peso), com aspecto arenoso. O outro resíduo tem um aspecto argiloso, constituído de partículas de quartzo e finos de hematita e goethita, além de outros silicatos em pequena quantidade. Atualmente esses resíduos têm sido utilizados para preenchimento de cavas de mineração ou estocado em barragens, que requerem constante monitoramento com altos custos.

O resíduo arenoso gerado na flotação do itabirito para a concentração do Fe na forma como é gerado, tem algumas aplicações, como, por exemplo, em produtos cimentícios (MELO *et al.*, 2010). A sílica presente no itabirito pode apresentar aplicações mais nobres, como na indústria de vidros, cerâmica, óptica, eletrônica etc., dependendo de sua pureza; quanto mais pura a sílica, maior valor agregado e mais nobre será sua aplicação (TOLENTINO e LAMEIRAS, 2010).

Existem vários estudos de remoção de Fe presentes em silicatos, visando à purificação da sílica, utilizando processos químicos. Para esta finalidade, tem sido empregados diferentes ácidos inorgânicos e orgânicos, como os ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl), ácido oxálico $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (VEGLIÓ *et al.*, 1998; WILLIAMS, 2008). Segundo Abdelkrim (2009), a purificação da sílica de resíduo arenoso pode ser conduzida através da lixiviação ácida por percolação utilizando uma mistura de ácido fluorídrico (HF) e clorídrico (HCl) seguida de uma lavagem alcalina com hidróxido de sódio (NaOH). Aguiar (1989), avaliou o desempenho da lixiviação ácida utilizando os ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e fluorídrico (HF), na purificação do silício de grau metalúrgico. O Fe pode ser removido também por processos bio-hidrometalúrgicos. O Fe pode ser lixiviado por microorganismos, bactérias e fungos, produtores de ácidos. Groudev (1987), desenvolveu um processo de remoção de Fe em altas temperaturas, utilizando filtrados de cultura desses fungos, principalmente *Aspergillus niger*. Porém, neste trabalho, o foco será o estudo de purificação da sílica por processo hidrometalúrgico.

Neste trabalho, o resíduo arenoso de flotação, fornecido pela Vale, foi, inicialmente, caracterizado química e fisicamente. Com base na análise granuloquímica foi realizada uma classificação granulométrica entre as frações 298 μm e 37 μm (48 e 400 mesh Tyler) e a fração - 298 μm + 37 μm foi submetida ao processo de concentração magnética, a úmido e a seco, para remoção da parte magnética presente na amostra e conseqüente remoção do ferro. Os experimentos foram realizados na empresa INBRAS-ERIEZ. Para reduzir os teores das impurezas presentes na amostra, principalmente do Al e do Fe, a fração não magnética foi submetida a experimentos de lixiviação e de digestão ácida. Nesses experimentos, variou-se o tipo e a concentração do agente lixiviante, o tempo de reação e a temperatura.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e Equipamentos

A amostra de resíduo arenoso do processo de flotação, para a concentração de óxido de ferro do itabirito para realização do trabalho, foi fornecida pela Vale. A análise da composição química do

material foi feita por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva – EDXRF. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios X de energia dispersiva de fabricação SHIMADZU, modelo EDX-720. A determinação dos minerais presentes na amostra foi realizada por Difractometria de Raios X – DRX. Foi utilizado um difratômetro de raios X RIGAKU, Modelo D/Max Ultima, semi automático, monocromador de cristal curvo de grafite, tubo de raios X com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ e porta-amostra giratório.

Para os experimentos de separação magnética, foram utilizados um Separador Magnético de Rolos de Alta Intensidade (RER4), um Separador Magnético de Tambor de Média Intensidade (WDRE) e um Separador Eletromagnético de Alta Intensidade com campo magnético de aproximadamente 16.000 Gauss.

Nos testes de lixiviação, foram utilizados como agentes lixiviantes os ácidos clorídrico (HCl), sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3), cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), oxálico ($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fluorídrico (HF) e a base hidróxido de sódio (NaOH).

Nos experimentos de digestão ácida foi utilizado ácido sulfúrico concentrado e na digestão alcalina hidróxido de sódio 50 %.

2.2. Metodologia

Após seca, a amostra foi desaglutinada e homogeneizada. Para a homogeneização da amostra foi empregada a técnica de pilhas. A amostra, já homogeneizada, foi quarteada e acondicionada. Após o preparo da amostra foi feita sua caracterização física e química, análise granulométrica e medida da densidade.

Com base na análise granuloquímica, realizou-se um corte na amostra entre 298 μm e 37 μm (48 e 400 mesh Tyler) e a fração - 298 μm + 37 μm foi submetida a ensaios de concentração magnética para diminuir o teor de óxido de ferro no resíduo arenoso ao nível mais baixo possível, gerando duas frações, uma magnética e outra não magnética. Os ensaios foram realizados na empresa INBRAS-ERIEZ, localizada na cidade de Diadema, São Paulo. Nesses ensaios foram determinadas as condições mais adequadas da separação magnética a úmido e a seco. A fração não magnética foi submetida a experimentos de lixiviação para a dissolução das impurezas.

Os experimentos de lixiviação, feitos em batelada, foram realizados em um béquer, com agitação mecânica em banho-maria e temperatura controlada. Nesta etapa foram investigadas as seguintes variáveis do processo: tipo e dosagem do agente lixivante, tempo de agitação, relação agente lixivante/minério, porcentagem de sólidos e temperatura. Os experimentos de digestão ácida foram realizados em béquer de 150 mL, em chapa aquecedora a 200 °C, por 4 h e 6 horas. O produto da digestão foi lixiviado com água, sob agitação mecânica e temperatura ambiente (25°C) por 1h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da amostra

A análise química da amostra apresentou, como seus principais constituintes, Fe_2O_3 (57,4%), SiO_2 (33,4%), Al_2O_3 (8,31%), P_2O_5 (0,18%), MnO (0,34%) e como principais minerais quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), dickita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e goethita ($\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$) e densidade 3,696 g/cm^3 .

3.2. Análise granulométrica e granuloquímica

A distribuição granuloquímica dos principais constituintes da amostra está apresentada na Tabela I, abaixo. Conforme observado, na fração + 37 μm foi recuperada 38,6% da massa e 75,2% de SiO_2 . Portanto, eliminou-se 61,4% da massa, 79,3% de Fe e 86% de Al_2O_3 .

Tabela I. Distribuição granuloquímica dos principais constituintes do resíduo de flotação do itabirito.

Malha		Distribuição (%)			
Micra (μm)	Mesh Tyler(#)	Massa (g)	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
210	65	1,10	2,60	1,00	2,20
149	100	6,90	16,2	2,00	3,60
105	150	13,4	31,3	4,10	5,10
74	200	20,7	44,8	8,60	6,90
53	270	28,9	59,9	13,7	9,20
44	325	34,6	69,5	17,4	11,6
37	400	38,6	75,2	20,7	14,0
< 37	<400	100,0	100,0	100,0	100,0

Com base nos resultados da análise granuloquímica e de condições operacionais foi realizada uma classificação granulométrica da amostra entre as frações - 298 μm e + 37 μm (- 48 e + 400 mesh Tyler) para a realização da concentração magnética. Nesta classificação, o teor de SiO_2 passou de 33,4% m/m para 67% m/m.

3.3. Concentração Magnética

Os testes de concentração magnética, via seca e via úmida, foram realizados pela INBRAS. No teste via seca, o teor de sílica passou de 67% para 95,4% em 3 estágios e no teste em via úmida, o teor de sílica passou de 67% para 94,5% em 2 estágios. Na concentração magnética a seco, foram recuperados 44,8% da massa e 69,7% da sílica, enquanto na concentração magnética a úmido, a massa recuperada foi de 55,4% e a recuperação da sílica foi de 84,1%. Os teores dos constituintes da amostra original, da fração - 298 μm + 37 μm e das frações magnéticas e não magnéticas dos experimentos de concentração magnética, realizados a úmido e a seco, estão apresentados na Tabela II a seguir.

Tabela II. Principais constituintes da amostra do resíduo de flotação do itabirito, da fração - 298 μm + 37 μm e da fração magnética e não magnética final dos experimentos de separação magnética.

Amostra	Espécie (%)				
	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	MnO
Amostra original do resíduo	57,4	33,4	8,31	0,18	0,34
Fração - 298 μm + 37 μm	29,5	67,0	2,7	0,39	0,08
Fração não magnética – via úmida	1,30	94,5	3,00	<0,10	0,01
Fração não magnética – via seca	1,07	95,4	2,56	<0,10	0,01
Fração magnética – via úmida	86,2	10,9	1,84	0,12	0,17
Fração magnética – via seca	77,7	17,2	4,15	0,15	0,16

3.4. Lixiviação

Inicialmente investigou-se qual o melhor agente lixiviante para a dissolução dos elementos Fe e Al. Conforme mencionado anteriormente, os agentes lixiviantes selecionados foram os ácidos HCl,

H₂SO₄, HNO₃, HF, C₆H₈O₇, (COOH)₂.2H₂O. Os experimentos foram realizados a 70°C, 3 horas de reação e 10% de sólidos. Os resultados estão apresentados na Tabela III.

Tabela III. Efeito do tipo de agente lixiviante na purificação da sílica presente no resíduo arenoso.

Experimento	Agente lixiviante		Dissolução (%)		Teor de SiO ₂ (%)
	Tipo	Concentração (mol/L)	Fe	Al	
LAT1	HCl	2,00	56,9	39,0	96,5
LAT2	HCl	5,00	78,2	25,2	96,2
LAT3	H ₂ SO ₄	5,00	39,8	15,8	95,2
LAT4	H ₂ SO ₄	2,00	38,1	8,70	94,7
LAT5	Ac. cítrico	1,00	58,2	23,8	96,0
LAT6	Ac. oxálico	0,70	48,5	18,3	95,6

Amostra inicial: 1,30 % de Fe₂O₃; 3,00 % de Al₂O₃ e 94,5 % de SiO₂.

Conforme apresentado na Tabela III, nas condições em que os experimentos foram realizados, não houve uma diferença significativa entre os agentes lixiviantes investigados na purificação da sílica. Porém, pode-se dizer que o ácido que se mostrou menos eficiente foi o H₂SO₄, que apresentou uma menor dissolução do Fe.

Sabe-se que o Al forma complexo solúvel em excesso de NaOH (VOGUEL, 1981). Dessa forma, com o objetivo de remover o Al presente na amostra, foi realizado experimentos de dissolução desse elemento mediante uma lixiviação alcalina com NaOH. Os experimentos foram realizados com NaOH 5 mol/L e 12,5 mol/L (~50% m/m). Nesses experimentos variou-se a porcentagem de sólidos, o tempo de reação e a temperatura. Os resultados e as condições experimentais desses testes estão apresentados na Tabela IV.

Tabela IV. Resultados e condições experimentais dos testes de lixiviação alcalina.

Experimento	Teor de Sólidos (%)	Conc. de NaOH (mol/L)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Dissolução (%)		Teor de SiO ₂ (%)
					Fe	Al	
LBT1	10	5,00	70	3	17,2	22,4	95,6
LBT2	50	12,50	70	3	41,0	41,7	95,7
LBT3	70	12,50	70	3	27,6	40,5	95,3
LBT4	50	12,50	70	8	38,9	46,4	96,9
LBT5	50	12,50	25	24	34,0	27,5	95,5

Amostra inicial: 1,30 % de Fe₂O₃; 3,00 % de Al₂O₃ e 94,5 % de SiO₂

De acordo com os dados apresentados na Tabela IV, os melhores resultados foram obtidos quando se usou a solução de NaOH 12,5% a 70°C, quando se obteve uma dissolução de Al próxima de 50%. Os resultados indicaram também que neste caso pode-se usar uma porcentagem de sólidos elevada (50% m/m).

Em uma etapa seguinte, os resíduos da lixiviação alcalina foram submetidos a uma lixiviação ácida visando um aumento da pureza da sílica. O agente lixiviante utilizado foi o HCl na concentração de 5,00 mol/L. A Tabela V apresenta os resultados e as condições desses experimentos.

Os resultados apresentados na Tabela V são pouco conclusivos, porém, indicam a dificuldade da remoção do Fe e Al presentes no resíduo arenoso após a concentração magnética.

Tabela V. Resultados e condições experimentais da lixiviação ácida dos resíduos da lixiviação alcalina.

Amostra			Teor de sólidos (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Dissolução (%)		Teor de SiO ₂ (%)
Código	Fe (%)	Al (%)				Fe	Al	
LBT1 R	1,1	2,4	10	70	3	69,9	67,3	98,0
LBT2 R	0,79	1,80	20	70	5	34,5	66,9	97,1
LBT2 R	0,79	1,80	50	70	5	30,1	14,9	96,0
LBT3 R	0,97	1,84	20	70	5	56,8	20,6	97,2
LBT3 R	0,97	1,84	50	70	5	39,7	10,2	96,1
LAT4 R	0,81	1,64	50	70	7	27,0	29,7	97,4
LAT5 R	0,88	2,23	50	25	24	43,2	71,9	96,4

Ainda em busca das melhores condições para redução do teor das impurezas no resíduo arenoso de flotação do itabirito da Vale, para obtenção de quartzo de alta pureza, foi realizado outro teste de lixiviação com uma mistura dos ácidos HF 50% e HCl 25% na relação de 1:1. A concentração dos ácidos e a relação dos mesmos na mistura foram escolhidas com base na literatura (ABDELKRIM, 2009). A porcentagem de sólido usada foi de 50%, com um tempo de reação de 3 h e à temperatura ambiente. O resíduo foi lavado com água destilada e seco a 110°C. Em seguida, foi feita uma lixiviação alcalina do mesmo, com NaOH 12,50 mol/L, visando a dissolução do Al remanescente. O resultado desses experimentos está apresentado na Tabela VI.

Tabela VI. Resultados dos experimentos da lixiviação com a mistura de HF/HCl e com NaOH.

Testes	Agente lixiviante	Concentração (%)	Concentração nos resíduos (%)		Dissolução (%)		Teor de SiO ₂ (%)
			Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe	Al	
LAT7	HF/HCl	50/25	0,54	0,70	53,2	74,4	97,4
LBT6	NaOH	12,5	0,40	0,66	26,7	6,91	97,8

Amostra inicial: 1,07 % de Fe₂O₃; 2,56 % de Al₂O₃ e 95,4 % de SiO₂.

Conforme apresentado na Tabela VI, nas condições em que os experimentos foram realizados, não houve nenhum ganho na purificação da sílica, quando comparada com os experimentos anteriores. Outro inconveniente, já esperado na lixiviação com a mistura HF/HCl, é a elevada dissolução de sílica (7,0% m/v)

Nos experimentos de lixiviação do resíduo arenoso para a purificação da sílica, o máximo que se conseguiu foi elevar seu teor de 94% para 98%. Desta forma, investigou-se a digestão ácida com H₂SO₄ concentrado em elevada temperatura, conforme apresentado no próximo item.

3.5. Digestão

Os experimentos de digestão ácida foram realizados na temperatura de 200°C, utilizando H₂SO₄ concentrado em três diferentes relação ácido amostra, 500, 1000 e 1500 kg/t e 4 horas de reação. Os resultados destes experimentos e condições estão apresentados na Tabela VII. Após concluído o tempo de reação, adicionou-se H₂O destilada, na proporção de 10% de sólidos e agitou-se por uma hora antes de se proceder a filtragem da polpa.

Tabela VII. Teores de Fe₂O₃, Al₂O₃ e SiO₂, presentes nos resíduos da digestão ácida e alcalina da fração não magnética do teste de separação magnética – INBRAS.

RAM (kg/t)	Dissolução (%)		Teor de SiO ₂ (%)	Teor de impurezas no resíduo (%)			
	Fe	Al		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
500	72,4	73,9	97,7	0,30	0,70	0,37	0,91
1.000	73,6	75,9	98,0	0,29	0,66	0,22	0,93
1.500	72,2	78,4	98,2	0,31	0,60	0,11	0,78

Amostra inicial: 1,07% de Fe₂O₃; 2,56% de Al₂O₃ e 95,4% de SiO₂.

RAM = relação ácido/minério.

4. CONCLUSÕES

As etapas que mais contribuíram para a purificação da sílica do resíduo arenoso estudado foram a classificação granulométrica e a concentração magnética. A análise granuloquímica do resíduo arenoso indicou que 79% do ferro e 86% do alumínio presentes no resíduo estão contidos na fração abaixo de 37 µm (400 #). Na deslamagem da amostra em 37 µm ocorreu a recuperação de 75,2% da sílica e uma redução da massa 61,4%. Nesta etapa, o teor de Si passou de 33,4% para 67%. Na etapa de concentração magnética, o experimento a úmido, mostrou-se mais eficiente que o realizado a seco. A concentração a seco foi realizada em 3 estágios e a úmido em 2 estágios. Embora a composição final das frações não magnéticas e magnéticas sejam semelhantes para as duas técnicas (~95% SiO₂), na concentração a úmido foram recuperados 55% de massa e 84,1% de Si, enquanto na concentração a seco, a massa recuperada foi de 44,8% e a de Si de 69,7%. Os experimentos de purificação da sílica por processos químicos indicaram a dificuldade de remoção dos contaminantes, Fe e Al, presentes na amostra após a classificação magnética. Mesmo em condições bastante drásticas de lixiviação ácida e alcalina e também de digestão ácida, o teor máximo de sílica obtido foi de 98% m/m.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq, FINEP e CAPES pelo apoio financeiro; à VALE pelo fornecimento da amostra; à INBRAS pela realização dos experimentos de separação magnética e também aos técnicos e colaboradores do CDTN que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial Luiz C. da Silva, Antônio Furquim e Ariovaldo Paganino.

6. REFERÊNCIAS

ABDELKRIM, K. Acid Leaching Technology for Obtaining a High-Purity of Silica for Photovoltaic Area. *Chemical Engineering Transactions*, vol. 17, pag. 197-202, 2009. Doi: 10.3303/CET0917034.

AGUIAR, M. R. Purificação de Silício Metalúrgico por Lixiviação Ácida. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica*. Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual de Campinas, 1989.

GROUDEV, S.N. Use of heterotrophic microorganisms in mineral biotechnology. *Acta Biotechnol.* vol.7, pag. 299– 306, 1987.

MELO, V. A. R. *et al.* Utilização do resíduo gerado na exploração do itabirito em substituição ao agregado miúdo natural para preparação de argamassa de cimento Portland. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais*. Universidade Federal de Ouro Preto, 2012

ROSIÈRE, C.A; CHEMALE, Jr. F. Itabiritos e Minérios de Ferro de Alto Teor do Quadrilátero Ferrífero. *Geonomos*, vol. 8. n°.2, pag. 27 – 43, 2000.

TOLENTINO, M. V. C.; LAMEIRAS, F. S. Estudo da Viabilidade Técnica no Tratamento e Aplicações do Rejeito Arenoso de Mineração do Itabirito. *Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia das radiações, Minerais e Materiais*. Centro de desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2010.

VEGLIÓ, F. *et al.* Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulphuric Acids. *Int. J. Miner. Process.*, vol. 54, pag. 183-200, 1998.

VOGEL, A. *Química Analítica Quantitativa*. São Paulo, Editora Mestre Jou, 1981.

WILLIAMS, P. *Chemical Leaching of Iron Ore Using a range of Acids and Oxidative Chemicals*. University Pretoria, 2008.