

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MINERALÓGICA DA BAUXITA DE SANTA CATARINA PARA A PRODUÇÃO DE REFRAATÓRIOS COM BAIXO TEOR DE ÓXIDO FERRO

T.F. de Aquino¹, R.F. de Fáveri¹, H.G Riella¹, E.R. Tomazzoli², E.F. Urano Carvalho³

¹Departamento de Engenharia Química, ²Departamento de Geologia
Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil

³Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 0508-000, São Paulo, Brasil

email: tfaquino@eng.ufsc.br

RESUMO

O minério de bauxita é amplamente utilizado na fabricação de materiais refratários, sendo que o mesmo possui um alto teor de alumina e baixo teor de fundentes. O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de bauxita refratária, sendo que o estado de Santa Catarina se destaca como um dos estados detentores deste tipo de material. Apesar disto, pouco se conhece das suas características mineralógicas e químicas, assim como suas propriedades a altas temperaturas. O minério em estudo foi submetido a uma caracterização físico-química e mineralógica, sendo realizados os testes de Análise Química, Densidade Real, Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termo Gravimétrica (ATG), Difractometria de Raios-X (DRX), Microscopia Ótica (M.O) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Após a análise de todos os resultados, verificou-se a necessidade de um beneficiamento da bauxita para utilização na fabricação de materiais refratários.

Palavras-Chave: bauxita, ferro, refratário

INTRODUÇÃO

Bauxita e Seus Usos

A bauxita foi descoberta em 1821 por Berthier, na localidade de Les Baux, no sul da França. É essencialmente produto do intemperismo e lixiviação de uma gama variável de rochas, ocorrendo geralmente em clima tropical ou subtropical,

caracterizados por taxas de precipitação pluviométrica elevada. O produto final é uma rocha rica em óxido de alumínio, cuja composição mineralógica predomina uma associação em proporção variável de três minerais: gibbsita ou hidrargilita, diásporo e boehmita. Outros constituintes usualmente presentes, e que são considerados impurezas da bauxita, são minerais de argilas (principalmente caulinita), hematita, goethita, óxido de titânio, óxido de silício, além de uma considerável variedade de elementos menores como cálcio, sódio, magnésio, fósforo, manganês, vanádio e gálio⁽¹⁾.

A bauxita é comumente aplicada na fabricação de alumínio metálico, mas há também um grupo de aplicações para a bauxita não metalúrgica, no qual se incluem: refratários (31%), abrasivos (24%), produtos químicos (16%), cimentos de alta alumina (18%) e fabricação do aço (11%)⁽²⁾.

A composição da bauxita “*in natura*” determinará as características do minério. Estas características definirão em qual grupo dos citados acima será empregado o material.

A bauxita quando utilizada na produção de refratários, sendo o foco deste estudo, deve satisfazer especificações de composição bastante rígidas. A análise química típica de uma bauxita “*in natura*” com fins refratários pode ser observada na tabela 1.

Tabela 1: Composição Típica de bauxita bruta para aplicação em refratários⁽¹⁾

Óxidos Principais	(%)
Al ₂ O ₃	Mín. 58
Fe ₂ O ₃	Máx. 2
SiO ₂	Máx. 5
TiO ₂	Máx. 3
Álcalis	Máx. 0,2

Uma das grandes impurezas presentes é o ferro, que provoca a deformação do refratário e causa o abaixamento da temperatura de fusão do mesmo. O teor de óxido de titânio acima da composição típica também diminui a qualidade do refratário, pois este componente em excesso deteriora as propriedades a quente do material pela formação de titanatos de baixo ponto de fusão, tal como a ferro-tialita. O teor de sílica livre também deve ser baixo, sendo desejado apenas para a formação de mulita, que contribui na diminuição da variação dimensional do refratário quando submetido a altas temperaturas. Para evitar a formação de

eutéticos de baixo ponto de fusão, os elementos alcalinos e alcalinos-terrosos são permitidos somente em baixas concentrações.

Uma gama restrita de bauxitas em seu estado natural tem sido considerada satisfatória para a produção de refratários, particularmente quando submetidas a temperaturas muito elevadas.

Bauxita Catarinense

O estado de Santa Catarina possui uma reserva significativa de bauxita. Apesar disto, pouco se conhece das suas características físico-químicas e mineralógicas.

O objetivo deste trabalho é estudar as características da bauxita catarinense proveniente do município de Lages, desde o processo que a originou até a sua possível aplicação como material refratário.

O processo de bauxitização foi originado da transformação das chamadas rochas alcalinas, sendo que estas são compostas, em sua maioria, pelos chamados fonólitos porfíricos. Estes fonólitos são rochas constituídas por feldspato alcalino ((K,Na)AlSi₃O₈), nefelina ((Na,K)(AlSi)₂O₄) e, subordinadamente, por egirina (NaFe(SiO₃)₂). Esses minerais formam a assembléia mineral primária, que em condições adequadas de temperatura e drenagem, responderam aos agentes intempéricos, transformando-se em uma assembléia secundária composta de gibbsita e goethita ou halloisita/caolinita e goethita. É um processo de laterização que envolve a lixiviação da sílica e álcalis, além de concentrar a alumina. O depósito de bauxita formado chega a aproximadamente 5.10⁶ toneladas com percentual de Al₂O₃ acima de 50%.⁽³⁾

Uma das evidências da alteração é o aparecimento do mineral de ferro goethita, em substituição a egirina, imprimindo uma tonalidade alaranjada ao mineral. A goethita (α -FeO(OH)) formada é uma das principais impurezas presentes na bauxita em estudo, sendo esta altamente prejudicial quando se quer utilizar a bauxita como matéria prima na fabricação de refratários, como já mencionado acima. Em relação ao feldspato, assim como no caso da egirina, a transformação é também devido ao intemperismo, mas o minério dá origem a gibbsita (Al(OH)₃), que constitui majoritariamente o material. Este mineral é responsável pelas propriedades refratárias presentes na bauxita. A nefelina, que também está presente na

assembléia mineral primária, transforma-se em gibbsita, aumentando ainda mais o teor de alumínio.

MATERIAIS E MÉTODOS

A bauxita gibbsítica em estudo foi extraída das reservas do município de Lages, Santa Catarina, Brasil. As análises realizadas se destinam a verificação das características físicas, químicas e mineralógicas.

Para efetuar a análise química, a análise térmica diferencial e termo gravimétrica, a difratometria de raios X e o ensaio de densidade real, as amostras foram moídas em moinho de bolas para passagem em malha #325 mesh.

A análise química foi feita através do método de fluorescência de raios X (FRX), num equipamento Netzsch, modelo 409c. O conhecimento da análise química da bauxita foi fundamental para prever a possibilidade de aplicação do material na fabricação de refratários.

O ensaio de densidade real foi realizado em um multiplicômetro Quantachrome, modelo MVP-4DC.

A difração de raios X da amostra de bauxita bruta foi obtida utilizando um difratômetro de raios X Philips, modelo PW 1830, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30mA. As condições de análise foram: velocidade de passo de 2θ por segundo, tempo de passo de 0,5s e intervalo de medida de 3 a 70° .

Através da análise térmica diferencial e termo gravimétrica verificaram-se algumas transformações na bauxita "*in natura*" quando submetida a altas temperaturas. O equipamento usado foi um Setsys, modelo 1750, sendo o ensaio realizado em atmosfera ao ar com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para efetuar a análise em microscopia ótica, foram preparadas lâminas de 30 μm de espessura e observadas em um microscópio óptico petrográfico binocular Carl Zeiss, modelo Jena Pol, obtendo-se informações importantes a respeito da textura e minerais da bauxita.

A análise em microscopia eletrônica de varredura foi realizada mediante a utilização das mesmas lâminas preparadas para o ensaio em MO, considerando que elas passaram por mais um processo de preparação, sendo recobertas com carbono. Esta técnica veio a complementar a análise em MO, pois possibilitou fazer análise química pontual sobre as amostras mediante o auxílio de uma microsonda

EDS (Energy Dispersive Spectrometry). O aparelho de MEV utilizado no ensaio foi o JEOL, modelo JSM 5800.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise Química

A composição da bauxita “*in natura*” é apresentada na Tabela 3. A análise demonstra que o percentual de alumínio é predominante sobre os outros elementos presentes, indicando um material com boas propriedades refratárias. Apesar disto, a bauxita apresenta um teor significativo de ferro na amostra, inibindo a possibilidade da utilização direta deste material na etapa de calcinação e posterior fabricação de refratários.

Tabela 3: Análise química da Bauxita “*in natura*”

Composição	(%)
Al ₂ O ₃	55,42
Fe ₂ O ₃	5,84
SiO ₂	3,50
TiO ₂	0,87
Zr	0,22
SO ₃	0,13
P ₂ O ₅	0,07
Perda ao Fogo	30,42

Este teor de ferro acima das especificações máximas, bem como o percentual de alumínio um pouco abaixo das especificações mínimas, justifica a necessidade de um beneficiamento do minério para a adequação desses teores aos típicos já mencionados anteriormente. Os percentuais de sílica e titânio estão dentro dos limites esperados e os teores de zircônio, enxofre e fósforo são muito pequenos.

A amostra também apresenta um teor de água bastante elevado, que pode ser justificado pela presença de minerais fortemente hidratados.

Ensaio de Densidade Real

A densidade real é uma propriedade física importante das matérias-primas destinadas à fabricação de materiais refratários. Existem alguns padrões comerciais referentes a esta propriedade para bauxitas de grau refratário. Esta faixa varia de

2,90 a 3,25 g/cm³ quando o material é calcinado a temperaturas que alcançam 1700°C⁽⁴⁾.

O valor obtido para o minério “*in natura*” foi de 2,46 g/cm³, estando próximo do valor comercial e tende a aumentar com o aumento das temperaturas de calcinação.

Difratometria de Raios X (DRX) da Bauxita Bruta

A identificação das fases cristalinas presentes na bauxita em estudo foi essencial para prever as propriedades a altas temperaturas.

O difratograma da bauxita “*in natura*” revela que este material é constituído essencialmente por uma fase bem cristalizada de gibbsita, seguido de outras duas minoritárias de goethita e boehmita, como pode ser observado na figura 2.

Segundo estudos realizados por SONIA *et al.* (1985) a respeito das bauxitas de Santa Catarina, as estimativas de cristalinidade da fase goethita chegam apenas a 43% em média, e a goethita presente na bauxita contém em torno de 23,3% molar de AlOOH. Isso talvez explique os pequenos picos da fase goethita no difratograma abaixo.

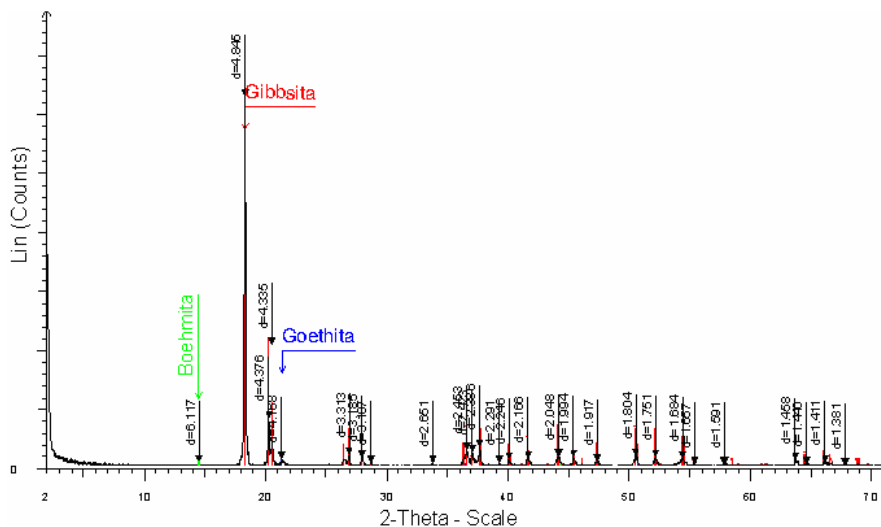


Figura 2: DRX da bauxita “*in natura*”.

Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termo Gravimétrica (ATG)

A Análise Térmica Diferencial e a Análise Termo Gravimétrica da amostra de bauxita bruta podem ser observadas na figura 3. No diagrama de ATD, o primeiro evento, em torno de 130°C, refere-se à perda de água de hidratação presente na bauxita. Ocorre também um pico endotérmico bem acentuado a 320°C que

representa o evento de transformação da gibbsita na primeira fase metaestável de alumina ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$), ratificando o predomínio da fase gibbsita. A presença de goethita é caracterizada por um pico endotérmico em torno de 350°C, sendo que o mesmo está sobreposto ao de gibbsita. A presença de goethita pode ser comprovada também pela assimetria do pico, demonstrando que ocorre mais de um evento.

Outro evento endotérmico em torno de 800°C caracteriza a formação de uma segunda fase metaestável de alumina ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esta transformação tipicamente ocorre na temperatura em torno de 900°C, mas pela presença de ferro ocorreu antes dos esperado, já que o mesmo abaixa a temperatura de fusão das fases. Essas transformações ocorrerão à medida que a temperatura aumentar, chegando à formação de uma fase estável denominada alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Através da Análise Termo Gravimétrica verifica-se a perda de um pouco mais de 30% em peso da amostra de bauxita durante o aquecimento. Esta perda em massa é coerente com a perda ao fogo demonstrada na análise química, sendo que isso ocorre principalmente devido à liberação das hidroxilas que constituem os minerais.

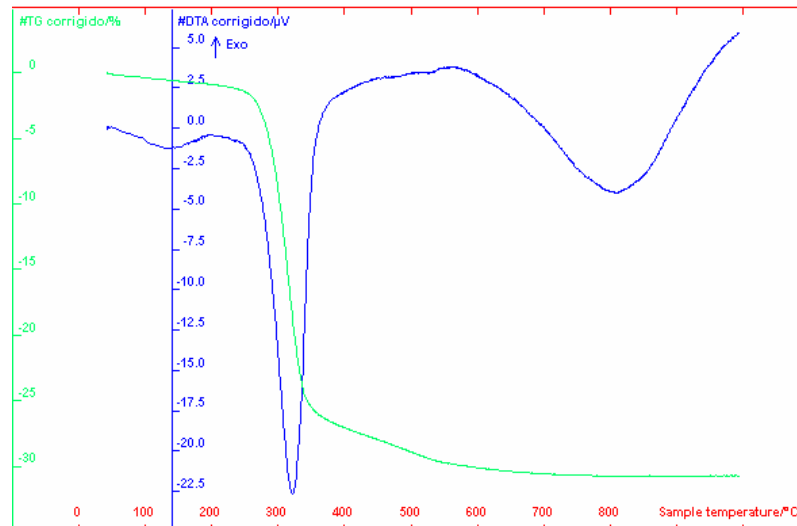


Figura 3: ATD e ATG da bauxita “in natura”.

Microscopia Ótica (MO)

A técnica de MO constituiu uma excelente ferramenta de identificação dos minerais existentes na bauxita bruta, além de esclarecer aspectos texturais do material. A figura 4, além de identificar a presença de gibbsita e goethita, mostra que a gibbsita apresenta um aspecto rendado que lembra o padrão de alteração dos

feldspatos. A goethita é microcristalina e aparece acumulada em pequenos cristais opacos, substituindo pseudomorficamente a egrina, o que contribui para que a estrutura original da rocha seja reconhecível.

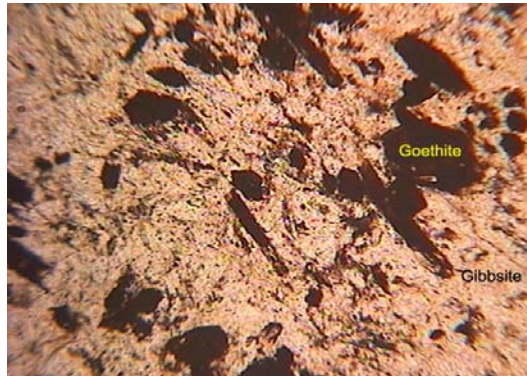


Figura 4: Micrografia obtida em MO – Aumento de 10x utilizando luz natural.

Além da goethita e gibbsita, identificaram-se agregados de pisólitos de cliachita ($Al_2O_3(H_2O)_x$), um mineral de alumínio assim como a gibbsita, porém com estrutura amorfa, além de uma presença maior de hidroxilas. A cliachita é de fácil identificação devido ao seu formato arredondado. Isso é verificado na figura 5, sendo que nesta foi utilizada luz polarizada para facilitar a visualização dos pisólitos presentes na bauxita. A figura 5 também mostra que a estrutura arredondada da cliachita é rodeada de cristais de gibbsita, que constitui grande parte do material.

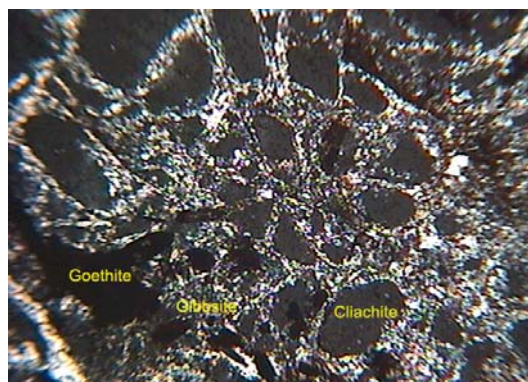


Figura 5: Micrografia obtida em MO – Aumento de 10x utilizando luz polarizada

Também se constatou que agregados de gibbsita estão impregnados com óxido de ferro, que se depositam como uma espécie de ferrugem sobre esses agregados. Desta forma originam-se algumas manchas que caracterizam a presença de ferro. Isso pode ser visto na micrografia da figura 6, obtida através da utilização de luz natural.

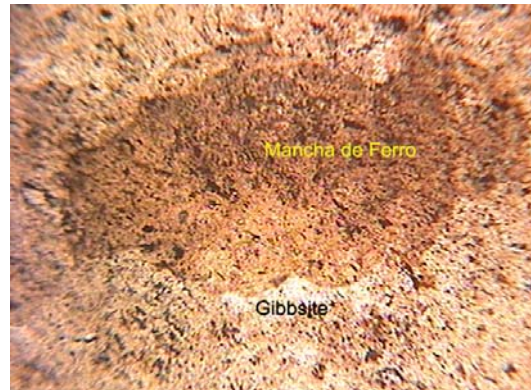


Figura 6: Micrografia obtida em MO – Aumento de 10X utilizando Luz Natural
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura possibilitou a obtenção de resultados que comprovam a predominância de gibbsita espalhada por toda a amostra. Esta gibbsita pode ser visualizada através dos agregados cinzas da figura 7. Em meio a estes estão presentes também alguns semicristalitos de goethita, que podem chegar a mais de 100 μm de tamanho. Esta semicristalinidade deve-se a transformação parcial da egrina como já citado anteriormente.

Na figura 7 também se verificou uma textura mais escura na amostra, que representam alguns agregados de gibbsita arrancados durante a fase de preparação das lâminas, sendo que estes espaços foram preenchidos por carbono durante a metalização, deixando uma aparência mais escura.

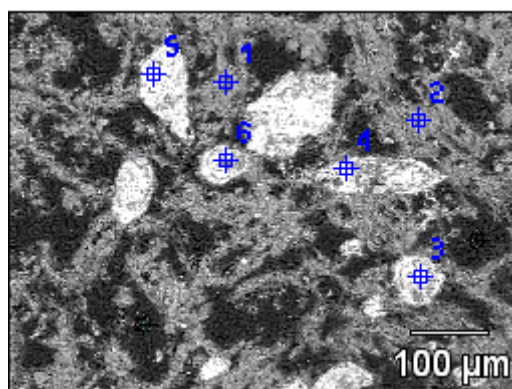


Figura 7: Micrografia obtida em MEV sobre a amostra de bauxita bruta utilizando um aumento de 200x.

Com o auxílio da análise em EDS obtiveram-se vários diagramas que representam análises sobre vários pontos da amostra. A figura 8 representa o

diagrama gerado pelas análises em EDS realizada sobre os pontos 1 e 2, demonstrando que há alumínio praticamente puro nos agregados acinzentados de gibbsita.

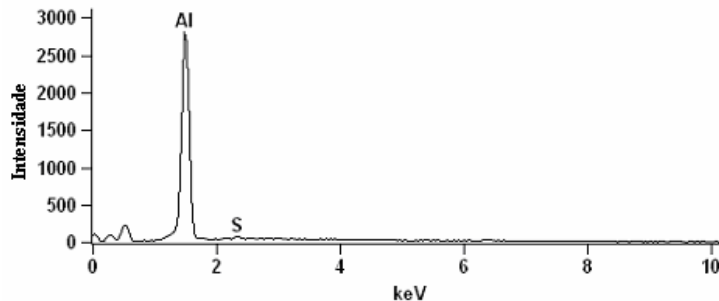


Figura 8: Diagrama de análise em EDS que representa os pontos 1 e 2 da micrografia da figura 7.

Na figura 9 observa-se o diagrama da análise em EDS realizado sobre os pontos 5 e 6. Este diagrama comprova que os semicristalitos brancos da micrografia da figura 7 são compostos basicamente por ferro, que está na forma de goethita. Porém esta goethita não está totalmente cristalizada, sendo isto comprovado por um percentual ainda existente de alumínio proveniente da egirina. Isto é evidenciado pela visualização do diagrama da figura 10, que apresenta a análise em EDS sobre os pontos 3 e 4. Um pico de alumínio um pouco maior que o de ferro confirma tal constatação.

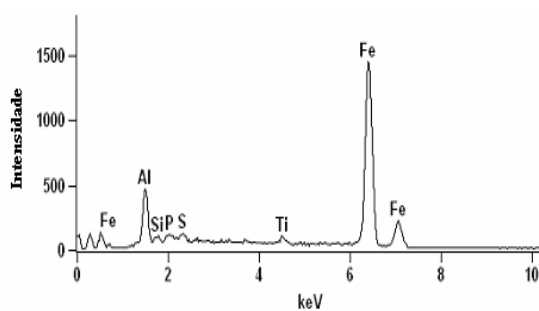


Figura 9: Análise em EDS que representa os pontos 5 e 6 da micrografia da figura 7.

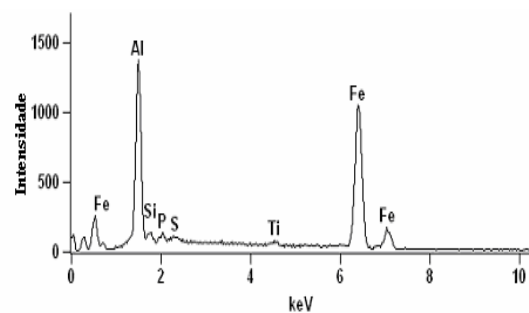


Figura 10: Análise em EDS que representa os pontos 3 e 4 da micrografia da figura 7.

CONCLUSÕES

A utilização das bauxitas refratárias como fonte econômica para a produção de bens que atendam às necessidades humanas tem sido praticada há muitos anos e se tornou uma boa fonte de pesquisa em todo o mundo.

A caracterização dos minerais de alumínio presentes na bauxita de Santa Catarina, bem como das impurezas, foi de fundamental importância na verificação da possibilidade de aplicação do minério na produção de materiais refratários.

A qualidade do minério proveniente do município de Lages é excelente, apresentando teores de Al_2O_3 acima de 50%, comprovando suas propriedades refratárias.

Através dos resultados obtidos na análise química, verificou-se a necessidade de beneficiamento prévio do material bruto, já que o percentual de ferro está bem acima dos teores típicos para aplicação da matéria-prima na fabricação de refratários. Uma forma de diminuição deste teor de ferro seria a utilização de um processo de lixívia deste elemento em solução ácida.

A bauxita catarinense apresentou a seguinte composição mineralógica: fase cristalina de gibbsita como majoritária seguida da goethita parcialmente cristalizada e boehmita, que são as fases minoritárias.

Além das fases cristalinas identificadas pelo DRX, a fase amorfa de clachita também foi detectada, porém através da técnica de microscopia ótica. A presença desta fase é comprovada pela estrutura pisolítica do material. A análise em MO, bem como em MEV, ratificaram que o minério de bauxita de Santa Catarina é constituído basicamente por gibbsita, ou seja, com alto teor de alumínio. Mas um percentual de ferro na forma de goethita semicristalina também está presente. As análises em EDS em diferentes pontos da amostra evidenciaram tais constatações.

Então, verificou-se que a bauxita catarinense possui ótimas propriedades refratárias, mas necessita de uma etapa de beneficiamento para a diminuição do teor de ferro e uma etapa de calcinação da bauxita "*in natura*" com o objetivo de obter a completa eliminação da água presente no minério e adquirir um produto de maior densidade e consistência.

REFERÊNCIAS

1. FLÔRES, J.C.C. **Bauxita: características, usos e comparação de metodologias de pesquisa**. 1992, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina.
2. Pascoal, C.; Pandolfelli, V. C. Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte I. **Cerâmica**, Set 2000, vol.46, n°. 299, p.131-138. ISSN 0366-6913.
3. Oliveira, S.M.B de, Gênese da Bauxita de Lages – SC. **Boletim IG-USP: Série Científica**, v. 16, p. 46-81, 1985.
4. Mergen A. Production of sintered high alumina refractories from Turkish bauxite ore. **British Ceramic Transactions**, Vol.103, n° 1, p.42-46, 2004.

PHYSICAL-CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF THE BAUXITE FROM SANTA CATARINA FOR PRODUCTION OF REFRACTORIES WITH LOW CONTENT OF IRON OXIDE

ABSTRACT

The bauxite ore is widely used in the manufacture of refractory materials, since it has a high content of alumina and low content of melting compounds. Brazil is one of the great world-wide refractory bauxite producers and the state of Santa Catarina is one of the states detainers of this type of material. However, it's little known about its mineralogical and chemical characteristics, as well as its properties at high temperatures. The ore in study was submitted to a characterization physical-chemical and mineralogical. The realized tests were: Chemical Analysis, Bulk Density, Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM) and Scanning Eletronic Microscopy (SEM). After the analysis of all results, it was verified the necessity of an improvement of the bauxite for use in the manufacture of refractory materials.

Key-words: bauxite, iron, refractories.