

BENEFICIAMENTO DE CRIOLITA - ESTADO DA ARTE

Kahn, H. (1); Chaves, A. P. (1); Chaves F., R. C. (2)

A criolita, Na_3AlF_6 é um mineral raro, até hoje explorado em apenas uma localidade em todo o mundo, Ivigtut, hoje esgotado, na Groenlândia. Sua utilização mais importante se dá como eletrólito/fundente na metalurgia do alumínio, onde na realidade se emprega a criolita sintética, face à inexistência e ao esgotamento da matéria prima natural. Frente à descoberta de um importante depósito deste mineral em Pitinga, Município de Presidente Figueiredo, AM, apresenta-se neste trabalho uma revisão sobre as características deste mineral, sua forma de ocorrência e distribuição, especificações de mercado e os métodos de beneficiamento aplicados à sua concentração.

CRYOLITE CONCENTRATION - THE STATE OF THE ART

Cryolite (Na_3AlF_6) is an uncommon mineral exploited only at the now exhausted orebody of Ivigtut, Greenland. Its main use is related to the aluminum metallurgy where synthetic cryolite is used in place of natural cryolite. Characteristics, occurrence patterns, distribution and mineral processing routes to concentrate natural cryolite are discussed, in view of the discovery of an important deposit at the Pitinga tin mine, Presidente Figueiredo county, AM, Brazil.

- (1) Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2423, São Paulo - SP. Brasil; CEP 05508, FAX (011) 211-4308.
- (2) Mineração Taboca S.A.

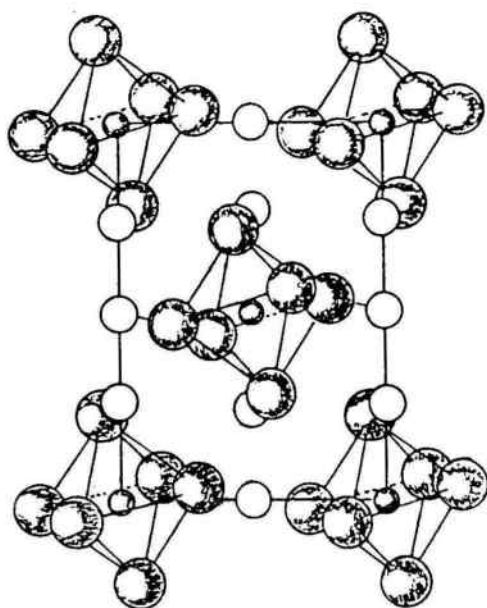
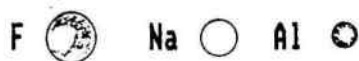
INTRODUÇÃO

A criolita, Na_3AlF_6 , é um mineral salino levemente solúvel em água, cerca de 0,4 g/l, a 25 graus Celsius; cristaliza no sistema monoclinico, apresentando transição reversível para o sistema isométrico a 565 graus Celsius. Sua composição estequiométrica é de 54,4% de flúor, 12,8% de alumínio e 32,8% de sódio, densidade de 2,95 a 3,00 g/cm³ e dureza Mohs de 2,5 (1 e 2). Seu índice de refração, ao redor de 1,339, é muito próximo ao da água, de tal sorte que quando um cristal límpido é imerso em água, este torna-se praticamente invisível. Funde a 1000 graus Celsius, acompanhada de um substancial aumento de volume, cerca de 41% superior que o apresentado em temperatura ambiente. Sua estrutura cristalológica é apresentada na figura 1.

A ocorrência de criolita é citada em poucas localidades no mundo, associada principalmente a granitos e pegmatitos peralcalinos. Secundariamente são também citadas ocorrências de criolita e outros fluoretos de alumínio relacionadas a carbonatitos e sílico-carbonatitos, exalações vulcânicas e ambientes aquosos específicos.

Bailey (3), em 1980, apresenta um extenso trabalho sobre as ocorrências mundiais de criolita e demais fluoretos de alumínio conhecidas até então; as dezessete ocorrências citadas neste trabalho são apresentadas na figura 2. Adicionalmente, a presença de criolita é citada na União Soviética (4), localização indefinida, Sallent, na Espanha (5) e Pitinga, no Brasil (6, 7 e 8).

Sua exploração comercial deu-se somente em único lugar no mundo, Ivigtut, Fiorde de Arsuk, sudoeste da Groenlândia, pela empresa Kryolitselskabet Oresund A/S, com sede em Copenhague, Dinamarca. Em 1987, após 131 anos de contínuas atividades de mineração, estas foram finalmente paralisadas face à exaustão

**CELA UNITARIA:****SISTEMA CRISTALINO:**

MONOCLINICO

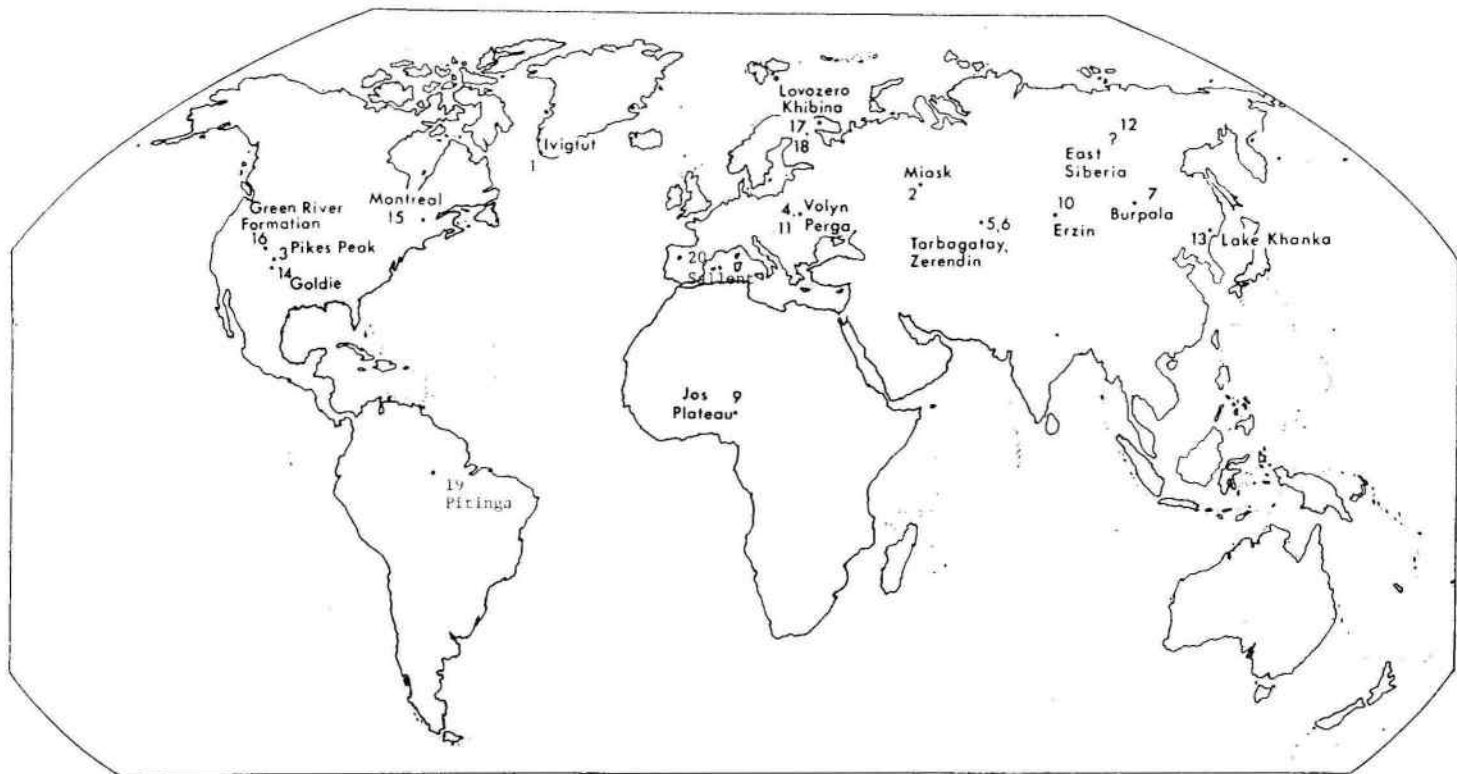
CONSTANTES DO RETICULO CRISTALINO:

a = 5,39 Å	α = ...
b = 5,59 Å	β = 98 11'
c = 7,76 Å	γ = ...

DISTANCIAS INTERIONICAS:

Al - F = 1,79 a 1,83 Å
F - F = 2,51 a 2,62 Å
Na - F = 2,23 a 2,32 Å

FIGURA 1ESTRUTURA CRISTALOQUIMICA DA CRIOLITA ⁽²⁾



MODIFICADO DE BAILEY (3)

FIGURA 2

LOCALIZACAO DAS OCORRENCIAS CONHECIDAS DE CRIOLITA

das reservas, sendo a cava da mina preenchida por água do mar (9).

O depósito de criolita de Ivigtut compreendia um corpo de pegmatito situado na porção central de um granito com forma de chaminé e diâmetro da ordem de 300 m (3, 10 e 11). Criolita encontra-se associada a feldspato, quartzo, fluorita, chiolita, siderita e topázio, além de conteúdos menores de pirita, arsenopirita, galena, molibdenita, cassiterita, wolframita, columbita, zirconita e uma série de raros fluoretos de alumínio, dentre outros minerais.

Dentre os fluoretos de alumínio, alguns dos quais podendo estar relacionados a processos de alteração da criolita, estão inclusos a thomsenolita, pachnolita e ralstonita, minerais já identificados na porção central do Granito do Madeira, Pitinga, AM. A relação de alguns destes fluoretos e suas respectivas composições é apresentada a seguir:

- chiolita	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$
- criolitionita	$\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$
- elpasolita	K_2NaAlF_6
- gearksutita	$\text{CaAl}(\text{OH})\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- jarlita	$\text{NaSr}_3\text{Al}_3\text{F}_{16}$
- pachnolita	$\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- prosopita	$\text{CaAl}_2(\text{F},\text{OH})_8$
- ralstonita	$\text{Na}(\text{MgAl}_5)_6\text{F}_{12}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- thomsenolita	$\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- weberita	$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$

A principal aplicação da criolita se faz na metalurgia do alumínio, através do processo Hall-Heroult, onde é utilizada no banho de fusão a que a alumina é submetida para a redução eletrotérmica do alumínio. É também empregada na indústria cerâmica, de abrasivos e como agente ativo de alguns inseticidas.

A demanda, bem superior à oferta desta matéria prima mineral, deu origem à produção de criolita sintética a partir de ácido fluorídrico, barrilha e hidróxido de alumínio. No Brasil, a criolita sintética é produzida por este processo pela Nitroquímica, uma empresa do grupo Votorantim.

Outro processo que vem sendo empregado de forma crescente na fabricação de criolita sintética, consiste no aproveitamento do flúor contido na apatita (12 e 13), particularmente nos países de primeiro mundo, em que o ácido fluossilícico, liberado na solubilização da rocha fosfática no processo de fabricação de fertilizantes, deve ser reaproveitado, principalmente por força de restrições ambientais. O H_2Si_6F é absorvido em água e tratado com barrilha dando origem ao Na_2SiF_6 e, posteriormente, ao NaF com precipitação da sílica. A solução de NaF, após a filtragem da sílica, é acidificada com H_2SO_4 e misturada com $Al_2(SO_4)_3$ precipitando a criolita, a qual é filtrada, lavada, seca e calcinada.

As especificações de criolita sintética para uso na metalurgia do alumínio são apresentadas na tabela I.

TABELA I
ESPECIFICAÇÕES DE CRIOLITA PARA USO NA METALURGIA DE ALUMÍNIO

F	> 51,0 %	SiO ₂	< 0,30 % (1)	< 2,0 % (2)
Na	> 27,0 %	Fe ₂ O ₃	< 0,10 %	
Al	> 12,0 %	CaF ₂	< 6,0 % ou < 3,0 % Ca (*)	

Fontes: (1) Alcan (2) Nitroquímica

O preço FOB de mercado para o concentrado de criolita natural (93 - 95%), produzido pela Kryolitselskabet Oresund A/S, em fins de 1990, empregado na metalurgia do alumínio situava-se entre 1.100,00 a 1.180,00 US\$/t, enquanto que para outras aplicações industriais, este valor era da ordem de

1.250,00 US\$/t. Os custos globais de produção, incluindo lavra, transporte oceânico e beneficiamento, se situavam ao redor de 850,00 US\$/t de concentrado produzido (*). O preço da criolita sintética na época era ligeiramente superior ao da criolita natural.

CONCENTRAÇÃO DE CRIOLITA

A concentração de criolita natural é efetuada essencialmente por flotação. As propriedades físicas da criolita e da ganga usualmente associada não apresentam diferenças expressivas de forma que os métodos densitários, magnéticos e elétricos possam produzir concentrados com qualidade e recuperações aceitáveis.

Por se tratar de um mineral de rara ocorrência, beneficiado exclusivamente numa única localidade no mundo, praticamente inexistem trabalhos fundamentais a respeito das propriedades físico-químicas de superfície e sobre o comportamento da criolita frente aos diversos surfatantes empregados na indústria mineral.

Uma patente de processo em nome de Fried Krupp Grusonwerk A.G., referenciada em (14), emprega ácidos graxos como coletores de criolita, após a remoção de sulfetos.

As características de flotabilidade da criolita são muito similares às da fluorita (15), mineral comumente associado em menores proporções. A separação entre estes minerais, na última etapa do processo de concentração de criolita, é efetuada em meio ácido, mediante o uso de sulfonato como coletor, compreendendo uma operação delicada, que requer vários estágios de limpeza.

(*) K. E. Aunsholt, comunicação pessoal

BENEFICIAMENTO DA CRIOLITA DE IVIGTUT

A criolita de Ivigtut foi lavrada a céu aberto até o ano de 1987. O minério era sistematicamente estocado de forma a suprir adequadamente a planta de concentração em Copenhague por um longo período. A britagem, a menos 350 mm, era efetuada previamente ao embarque para Copenhague a uma taxa da ordem de 50.000 a 60.000 toneladas de minério por ano. O transporte, a uma distância de mais de 3.000 km, era efetuado de navio, somente nos meses de verão.

O minério, recebido em Copenhague, era transportado em caminhões até uma área de estocagem coberta, situada junto às instalações de concentração.

A composição típica do minério processado era (15):

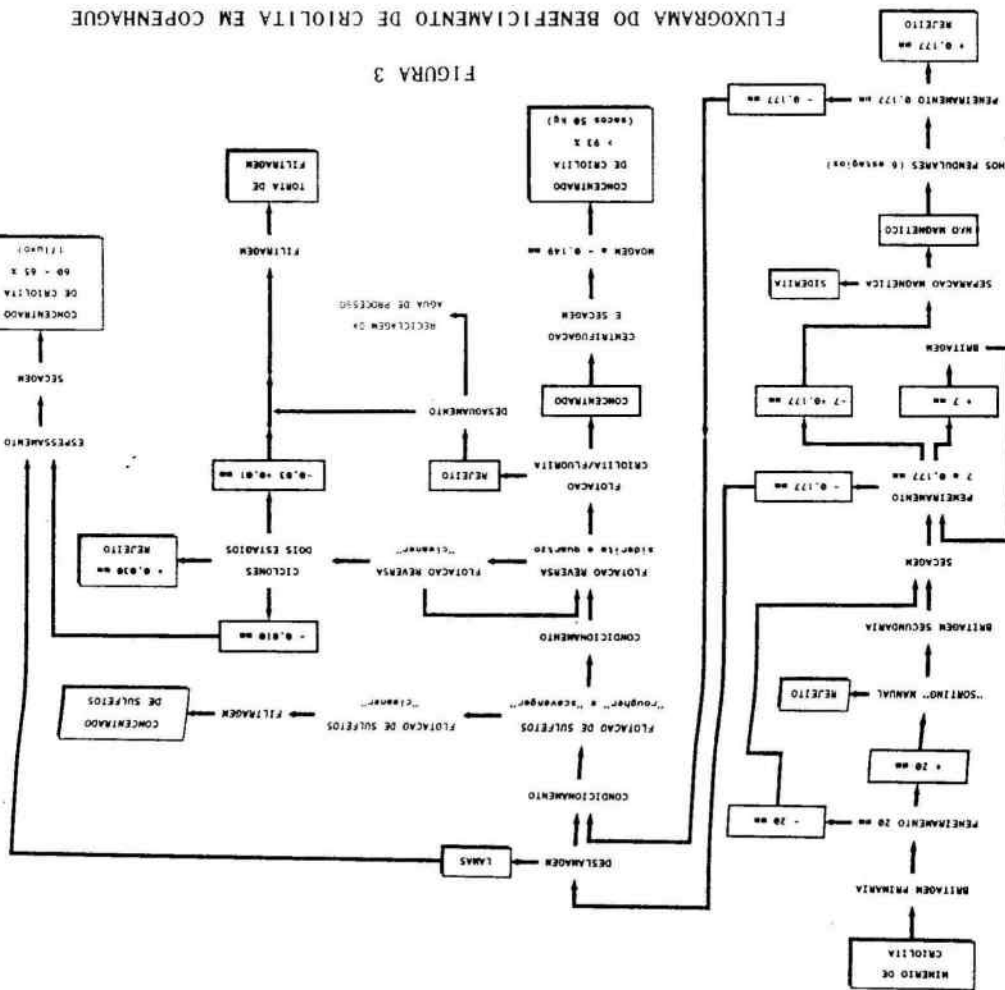
criolita	60%	fluorita	6%
siderita	10%	outros minerais	2%
quartzo e topázio	20%	umidade	2%

O esquema do fluxograma de beneficiamento é exposto na figura 3 (15). Informações mais detalhadas sobre algumas das condições adotadas no processo, tais como características dos reagentes e níveis de dosagens, não são apresentadas nos trabalhos publicados.

O minério, após um primeiro estágio de britagem, era peneirado em 20 mm. A fração retida, após ser submetida a uma catação manual ("sorting"), em correia, para a retirada de fragmentos de madeira e de minerais de ganga, era britada e incorporada à fração inicialmente passante em 20 mm, previamente à secagem em secador rotativo.

FLUXOGRAMA DO BENEFICIAMENTO DE CRIOLITA EM COPENHAGUE

FIGURA 3



Um último estágio de britagem era efetuado em circuito fechado com peneira de 7 mm, seguido de um peneiramento adicional em 0,177 mm. A fração passante em 0,177 mm, após deslamagem em dois estágios de ciclones, seguia diretamente para o circuito de flotação da criolita, ao passo que o retido em 0,177 mm era submetido a separação magnética a seco. Nesta última operação removia-se cerca de 50% da siderita presente, material este que, após estágios de limpeza, era vendido como subproduto.

O não-magnético era submetido a um processo de cominuição seletiva em cinco moinhos pendulares arranjados em série, cada qual em circuito parcialmente fechado com peneiras rotativas. Os passantes em 0,177 mm seguiam para o circuito de flotação, enquanto que parte do retido retornava no mesmo moinho e parte seguia para o moinho seguinte. O retido no peneiramento do quinto moinho era processado, descontinuamente, num sexto moinho; o produto retido neste último estágio, constituído essencialmente por quartzo e topázio, era descartado como rejeito.

Após a etapa de preparação descrita, a composição da alimentação da flotação passava a ser:

criolita	74%	fluorita	7%
siderita	7%	sulfetos e outros	2%
quartzo e topázio	10%		

A primeira etapa de flotação, consistindo na flotação "bulk" de sulfetos com um estágio "rougher" e dois "cleaners", era efetuada em meio levemente ácido, mediante o emprego de xantato como coletor e óleo de pinho como espumante.

Na segunda etapa de flotação, o condicionamento era efetuado em pH 5,5, modulado através da adição de ácido sulfúrico e sulfato de cobre. Siderita e parte do quartzo

eram flotados em uma polpa a 40 graus Celsius mediante uma mistura de ácido oléico, gasolina e óleo de pinho, enquanto que a criolita era deprimida. Esta etapa compreendia um estágio "rougher" e três "cleaners", de forma tal a minimizar as perdas de criolita. O produto do 3º "cleaner" era deslamado em dois estágios de ciclones gerando três frações; a fração acima de 0,03 mm era constituída exclusivamente por siderita e quartzo (rejeito), ao passo que a passante em 0,01 mm, com cerca de 50% de criolita, continha a maior parcela da criolita perdida na segunda etapa de flotação.

A fração abaixo de 0,01 mm, juntamente com as lamas da etapa de preparação do minério, eram espessadas e secadas gerando um produto de segunda qualidade, com cerca de 60 a 65% em peso de criolita, utilizado como fluxo.

A terceira e última etapa de flotação compreendia a separação entre criolita e fluorita. Criolita e alguma fluorita eram flotadas em meio ácido utilizando sulfonato como coletor, enquanto que a maior parcela da fluorita e do quartzo e topázio, não flotados na segunda etapa de flotação, eram deprimidos. Trata-se de uma flotação difícil frente às similaridades de comportamento entre a criolita e a fluorita, pelo que são necessários vários estágios de limpeza.

O concentrado de criolita era desaguado em centrífuga e secado previamente à remoagem. A recuperação de criolita no processo de flotação é da ordem de 92 a 93%.

O rejeito da última etapa de flotação era desaguado e filtrado, conjuntamente com a fração - 0,03 + 0,01 mm da segunda etapa de flotação.

As características dos três tipos de concentrados então obtidos são apresentadas a seguir. Os dois primeiros (Ia e Ib), de maior valor agregado e destinados a usos mais nobres, se

diferenciam pela quantidade de fluorita e outros fluoretos presentes (contaminantes); o concentrado II, bem mais impuro, encontrava aplicação como fluxo na indústria cerâmica

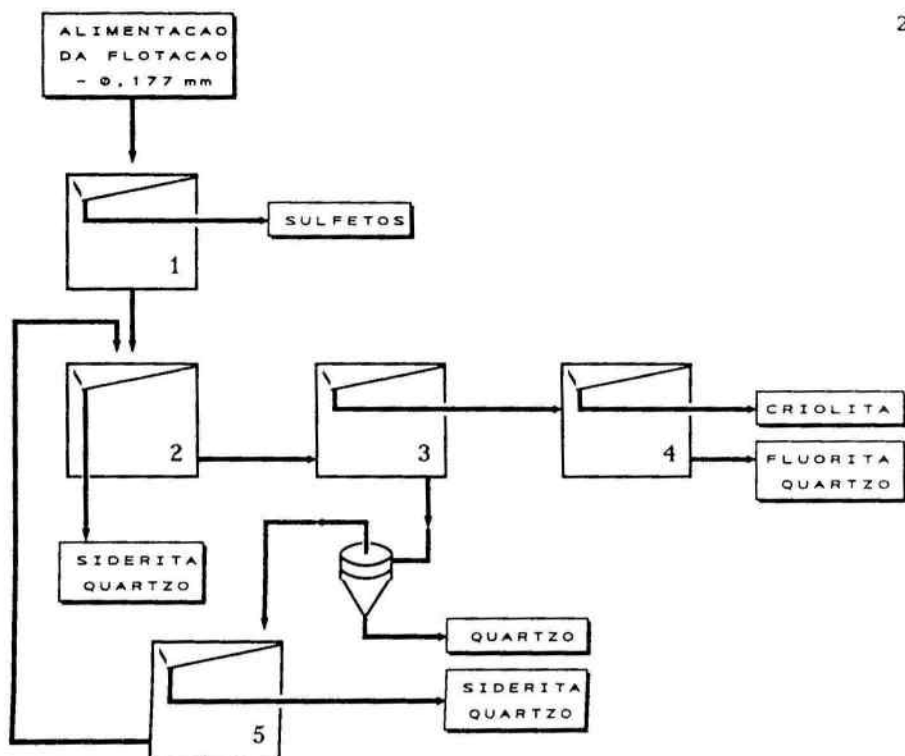
	Ia	Ib	II
% criolita	98,0-98,5	93-94	60-65
% Fe ₂ O ₃	< 0,10	< 0,10	
% SiO ₂	< 0,25-0,30	< 0,25-0,30	

A recuperação global do processo, incluindo a extração química e recuperação de finos, situava-se ao redor de 97%.

Informações complementares sobre o beneficiamento da criolita de Ivigtut, foram obtidas por intermédio do engenheiro K. E. Aunsholt, Vice-Presidente da Kryolitselskabet Oresund A/S, por oportunidade de sua visita ao Brasil, em abril de 1991, patrocinada pela Mineração Taboca S.A.

Nesta oportunidade foram levantadas uma série de informações complementares sobre a geologia e o beneficiamento da criolita de Ivigtut. Algumas das informações mais relevantes são resumidas na sequência.

No final da década de 70, o fluxograma de beneficiamento do minério, apresentado na figura 3, sofreu significativas modificações nas várias etapas de flotação, em razão da redução do teor de criolita na alimentação da instalação de concentração, cerca de 40%, e decorrente necessidade da elevação de sua capacidade. O esboço simplificado do fluxograma que passou a ser então adotado na concentração de criolita, até a recente paralisação das atividades, é exposto na figura 4.



(SEGUNDO INFORMACOES DE K. E. AUNSHOLT)

ESTAGIO DE FLOTACAO	pH	REGULADOR	REAGENTES
1 SULFETOS	7.0		XANTATO
2 SIDERITA/QUARTZO	5.0	H ₂ SO ₄	AC. OLEICO + CuSO ₄ + OL. PINHO
3 FLUORETOS	4.8	H ₂ SO ₄	PROTECTOL K-LC
4 CRIOLITA	2.0	H ₂ SO ₄	AERO 825 + DIESEL
5 SIDERITA/QUARTZO	4.0	H ₂ SO ₄	AC. OLEICO + CuSO ₄ + OL. PINHO

FIGURA 4

FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA FLOTACAO DA CRIOLITA DE IVIGTUT

O minério, cominuído a menos 0,177 mm, era submetido a uma flotação inicial para a remoção dos sulfetos. O material deprimido era processado num segundo estágio de flotação para a remoção da siderita e parcela expressiva dos silicatos; este estágio era efetuado em pH 5,0, regulado através da adição de ácido sulfúrico, com o emprego de ácido ôleico, sulfato de cobre e óleo de pinho em proporções aproximadas de 10:1:0,2.

O material deprimido na segunda etapa de flotação era reprocessado num terceiro estágio, em pH 4,8, mediante o emprego de Protectol K-LC, um coletor catiônico (amina) de fabricação da Hoescht. O produto flotado, fluoretos e algum quartzo de granulação fina, eram reprocessados em pH 2,0, mediante a utilização de sulfonato de petróleo, Aero 825 de fabricação da Cyanamid, em mistura com óleo diesel, obtendo-se, então, os concentrados finais de criolita, cujas composições são apresentadas na tabela II.

TABELA II
COMPOSIÇÃO DOS CONCENTRADOS DE CRIOLITA NATURAL PRODUZIDOS
PELA KRYOLITSELSKABET ORESUND A/S (%)

	Ia	Ib
F	54,1	53,6
Na	31,8	30,1
Al	12,7	12,3
SiO ₂	0,09	0,14
CaF ₂	1,6	5,3
Fe ₂ O ₃	0,04	0,06
SO ₃	0,06	0,07
P ₂ O ₅	0,004	0,008
P.F.	0,3	0,4

O rejeito da flotação catiônica, terceira etapa de flotação, era classificado por meio de ciclones, com o descarte dos grossos ("underflow"), constituído essencialmente por quartzo. O "overflow" era submetido a uma quinta etapa de flotação, semelhante à segunda, em que eram flotados siderita e silicatos, com recirculação do material deprimido para a alimentação da segunda etapa.

A temperatura da polpa em todos os estágios de flotação era uma importante variável no processo; esta, em todos os estágios, era mantida ao redor de 22 graus Celsius.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DANA, J. D. The system of mineralogy. Ed. por C. Palache, H. Berman, C. Frondel. 7. ed. New York, John Wiley/London, Chapman, 1957. v.2.
2. KRYOLITSELSKABET ORESUND A/S Cryolite, properties and industrial applications. Copenhagen, s.d. 18p. (Internal Report)
3. BAYLEY, J. C. Formation of cryolite and other aluminofluorides: a petrologic review. Bulletin of Geological Society of Denmark, v. 29, p. 1-45, 1980.
4. CHERNOV, B. S.; GETMANSKAYA, T. I.; MODNIKOV, N. I. Cryolite-tin-tungsten-silver mineralization. International Geological Review. v.30, n.1, p.83-9, 1988.
5. GROGAN, R. M.; MONTGOMERY, G. Fluorspar and cryolite. In: LEFOND, S. J., ed. Industrial minerals and rocks. 4. ed. New York, AIME, 1975. p.653-77.
6. PAULO ABIB ENGENHARIA S.A. Caracterização tecnológica do minério primário do Granito Madeira, Pitinga, AM. São Paulo, 1988. 41p. (inédito).
7. KAHN, H. Caracterização e desenvolvimento de processo de beneficiamento do minério primário de Pitinga, AM - criolita, estanho, zircônio, nióbio, ítrio e terras raras. São Paulo, 1991. 201p. Tese (Doutorado). Escola

Politécnica, Universidade de São Paulo.

8. KAHN, H. Caracterização e tecnológica do minério primário de Pitinga, AM - criolita, estanho, zircônio, nióbio, ítrio e terras raras. (no prelo).
9. BUCK, D. E.; NEWMAN, H. The mineral industries of Scandinavia. Washington, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1988. 46p. /Separata de U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines. Minerals Yearbook. Washington, 1988/
10. PAULY, H. Paragenetic relations in the main cryolite ore of Ivigtut, South Greenland. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abhandlungen, v.94, p.121-39, 1960.
11. BLAXLAND, A. B. Rb-Sr isotopic evidence for the age and origin of the Ivigtut granite and associated cryolite body, South Greenland. Economic Geology, v.71, n.5, p.864-9, Aug. 1976.
12. RODIN, V. I.; FEDORIN, P. V.; LAZAREV, G. I.; SAMOILOVA, A. I.; GRACHEVA, T. A.; NAPSIKOV, V. A.; MARININ, V. I.; NALETOVA, M. Y.; MUKHIN, V. G. Conversion of fluosilicic acid from double superphosphate production to cryolite at the Volkhov aluminium plant. Khimicheskaya Promyshlennost, n.6, p.348-51, 1982. /Resumo 126.350k em Chemical Abstract, v.97, p.616, 1982/
13. KARUVALLIL, R. R.; PARAKKAL, L. E.; AUNDY, P. A. S.; JOSEPH, X.; CHEMBUMKULAN, S. B. Synthetic cryolite using flourosilicate and sodium carbonate. Int. Cl. C01F7/54. IN n.PI151.706. July 9, 1983. /Resumo 141.628f em Chemical Abstract, v.100, p.140, 1984/
14. RALSTON, O. C. Flotation and agglomerate concentration of nonmetallic minerals. Washington, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1938. 63p. (U. S. Bureau of Mines. Report of Investigations, 3387)
15. MAERSK, B. Cryolite concentrator in Copenhagen: unique mill for unique mineral. World Mining, v.26, n.3, p.60-3, Mar. 1973