



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS DE MARABÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CAIO CÉSAR AMORIM DE MELO

**INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SODALITA BAYER NO
PROCESSO DE REFINAMENTO DE ALUMINA METALÚRGICA**

MARABÁ

2013

CAIO CÉSAR AMORIM DE MELO

**INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SODALITA BAYER NO
PROCESSO DE REFINAMENTO DE ALUMINA METALÚRGICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Materiais,
Campus de Marabá, Universidade
Federal do Pará. Orientadora: Prof.^a M.^a
Simone Patrícia Aranha da Paz.

MARABÁ

2013

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Josineide Tavares, Marabá-PA)**

Melo, Caio Cesar Amorim de.

Investigação da formação de sodalita Bayer no processo de refinamento de alumina metalúrgica / Caio Cesar Amorim de Melo ; Orientadora, Simone Patrícia Aranha da Paz. – 2013.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, 2013.

1. Engenharia de Materiais. 2. Processo bayer. 3. Sodalita. 4. Bauxita. 5. Caulinita. I. Título.

CDD - 22 ed.: 620.11

CAIO CÉSAR AMORIM DE MELO

**INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SODALITA BAYER NO
PROCESSO DE REFINAMENTO DE ALUMINA METALÚRGICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Materiais,
Campus de Marabá, Universidade
Federal do Pará. Orientadora: Prof.^a M.^a
Simone Patrícia Aranha da Paz.

Data de aprovação: ___/___/2013

Conceito: _____

Banca examinadora:

_____ - Orientadora
Prof.^a M.^a Simone Patrícia Aranha da Paz. – UFPA

_____ - Membro interno
Prof. M.Sc. Márcio Corrêa de Carvalho – UFPA

_____ - Membro interno
Prof. Dr. Elias Fagury Neto – UFPA

Dedico este trabalho a TAMIRES minha amada esposa e aos meus adoráveis pais WAGNS e GEORGINA por tudo que são pra mim, pelo amor que tenho por vocês, e pelo amor demonstrado todos os momentos por mim.

AGRADECIMENTOS

Quero prestar meus sinceros agradecimentos:

Primeiramente e principalmente ao meu Deus, que de uma forma sobrenatural me amou e me concedeu a graça de mais uma conquista.

A minha orientadora Simone Patrícia A. da Paz que muito ajudou dando todo apoio, conselhos e ensinamentos valiosos e necessários para a realização deste trabalho.

Ao professor Rômulo S. Angélica por todo apoio.

Ao Instituto de Geociência, juntamente com todos os seus colaboradores pela realização das análises de DRX, FRX e ATD/TG.

Aos meus pais que fizeram o possível para que eu chegasse até aqui.

A minha esposa por todo apoio e compreensão, que tanto me fortaleceu nos momentos difíceis.

A todos meus companheiros da FEMAT pelos bons momentos ao longo dessa caminhada.

Aos meus amigos Daniel e Leonardo que lutaram juntos comigo ao longo desses cinco anos de graduação.

Ao meu amigo Rafael Félix pelos bons momentos de conversa e pelos conselhos sinceros.

A todos meus amigos e irmãos em Cristo que pela convivência muito influenciaram para eu me tornar o que hoje sou.

RESUMO

Bauxitas gibbsíticas com alta sílica reativa (BASR) são abundantes na região norte do Brasil e processá-las tornou-se um desafio, pois, nas condições convencionais do processo Bayer, a caulinita é transformada, indesejavelmente, em sodalita. A formação de sodalita aumenta, consideravelmente, o consumo de NaOH, o que significa maiores custos para a produção. Investigar as condições físico-químicas que propiciam a formação de sodalita Bayer foi o principal objetivo desse trabalho. Assim, avaliou-se a concentração da solução de lixiviação, o tempo de reação, a natureza de quatro gangas caulínicas de bauxitas da região de Paragominas-PA, e a influência da adição de amônia na solução lixiviante. Os resultados mostraram que tempos de reação e concentrações de NaOH maiores favorecem a formação de um único tipo de sodalita. Do contrário, observa-se também a presença de uma fase metaestável coexistindo. A digestão conduzida em solução com amônia proporcionou a estabilidade da fase antes metaestável, o que provocou um aumento no consumo de NaOH, efeito contrário do que se esperava. Algumas gangas apresentaram reatividades diferentes quanto à transformação de caulinita em sodalita. Essa constatação ajudará nos estudos de aproveitamento das BASR, quando se pensa em mudanças nas condições físico-químicas do processo Bayer.

Palavras-Chaves: Sodalita, Caulinita, Bauxita, Processo Bayer.

ABSTRACT

Gibbsitic bauxites with high reactive silica are abundant in the Amazon region. The processing of such ores is a challenge due to high costs mainly because of high NaOH consumption related to kaolinite dissolution and sodalite formation. Thus, the main purpose of this work was to investigate sodalite formation by using four different types of kaolinite-rich starting materials from Paragominas region (Pará state, northern Brazil). The NaOH concentration in the solution and reaction time (150 °C under autogenous pressure) were evaluated as the two main process variables. The results show that higher NaOH concentrations and long reaction time favor a single sodalite phase formation. In the opposite conditions, another metastable sodalite phase is also observed. The confirmed presence of kaolinites with different order-disorder degrees, i.e. different kaolinite generations in the starting materials, help in the understanding on how to use such high reactive silica bauxites and the better physico-chemical conditions in the Bayer Process.

Keywords: Sodalite, Kaolinite, Bauxite, Bayer Process.

Habite ricamente em vocês a palavra de Cristo; ensinem e aconselhem-se uns aos outros com toda a sabedoria, e cantem salmos, hinos e cânticos espirituais com gratidão a Deus em seus corações. E tudo o que fizerem, seja em palavra ou em ação, façam-no em nome do Senhor Jesus, dando por meio dele graças a Deus Pai.

Colossenses 3:16-17 (Bíblia Sagrada v.NTLH)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturação de um perfil laterítico-bauxítico típico da região de Paragominas-PA.....	20
Figura 2: Mineração Paragominas SA – NorcksHydro: (A) usina; (B) mina; e (C) lagoas de rejeito	20
Figura 3: Fluxograma resumido do Processo Bayer	22
Figura 4: Estrutura da caulinita.....	24
Figura 5: Estrutura Sodalita.....	26
Figura 6: Formação de zeólita SOD, LTA, FAU e EMT a partir da cavidade-sodalita	27
Figura 7 : Reatores de aço inoxidável utilizado nas sínteses	30
Figura 8: DRX do caulim e gangas caulíníticas.	34
Figura 9 : Análise térmica dos materiais caulíníticos de partida. (a) ATG e (b) ATD.	36
Figura 10: DRX dos produtos sodalíticos derivados do caulim. (a) concentração de NaOH de 2,5-5,0 M por 1 h, (b) concentração de NaOH de 2,5-5,0 M por 3 h, (c) concentração de NaOH de 2,5-5,0 M por 7 h, e (d) detalhe da presença de duas sodalitas.....	37
Figura 11: DRX dos produtos sodalíticos derivados das gangas caulíníticas; solução de NaOH 4,0 M nos tempos de 1-7 h. (a) BN, (b) BNC, (c) BC e (d) BCBA.....	39
Figura 12: DRX dos produtos da digestão de 2 g das gangas caulíníticas	40
Figura 13: DRX dos produtos obtidos a partir da digestão do caulim em solução NaOH e solução NaOH - NH ₄ OH	41
Figura 14: DRX dos produtos obtidos a partir da digestão da ganga BC em solução NaOH e solução NaOH - NH ₄ OH	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química das Bauxitas para uso metalúrgico e não metalúrgico	17
Tabela 2: Proporção da mistura das soluções NaOH e NH ₄ OH.....	31
Tabela 3: Composição química dos produtos obtidos a partir do caulim (% massa)	38
Tabela 4: Composição química dos produtos obtidos a partir da digestão com as gangas cauliníticas (% massa)	40
Tabela 5: Composição química dos produtos obtidos a partir do caulim com solução NH ₄ OH (% massa).....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
BASR	Bauxitas com Alta Sílica Reativa
CADAM	Caulim da Amazônia S.A.
IRCC	Imerys Rio Capim Caulim S.A.
PPSA	Pará Pigmentos S.A.
LTD	Low Temperature Digestion
HTD	High Temperature Digestion
DSP	Produto da Dessilicação Bayer
DRX	Difração de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
ATD/TG	Análises Termodiferencial e Termogravimétrica
BN	Bauxita Nodular
BNC	Bauxita Nodular Cristalizada
BC	Bauxita Cristalizada
BCBA	Bauxita de transição entre Bauxita Cristalizada e Bauxita Amorfa
SOD	Sodalita
LTA	Zeólita A
FAU	Zeólita X/Y
EMT	Zeólita EMT
FEMAT	Faculdade de Engenharia de Materiais
UFPA	Universidade Federal do Pará
CAMAR	Campus Universitário de Marabá
IG	Instituto de Geociências
LCM	Laboratório de Caracterização Mineral
LAQ	Laboratório de Análises Químicas
PDF	Powder Diffraction Files

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO GERAL	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. BAUXITA.....	16
3.1.1. Panorama geral.....	16
3.1.2. Formação dos depósitos de bauxitas lateríticas.....	17
3.1.3. Bauxitas com alta sílica reativa (BASR)	18
3.1.4. Bauxitas da região de Paragominas-PA.....	19
3.2. REFINO DE BAUXITA – PROCESSO BAYER	21
3.2.1. Bauxita <i>high-grade</i>	21
3.2.2. Bauxita <i>low-grade</i>	23
3.3. CAULINITA E SODALITA	24
3.3.1. Caulinita	24
3.3.2. Sodalita.....	25
3.3.3. Sodalita Bayer.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. AMOSTRAS CAULINÍTICAS	29
4.1.1. Caulim.....	29
4.1.2. Gangas Cauliníticas	29
4.2. PROCESSO DE DIGESTÃO	30
4.2.1. Procedimento 1 – caulim	30
4.2.2. Procedimento 2 – gangas cauliníticas.....	31
4.2.3. Procedimento 3 – digestão com solução de amônia.....	31
4.3. TÉCNICAS DE ANÁLISES.....	32
4.3.1. Difractometria de Raios-X (DRX).....	32
4.3.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)	32
4.3.3. Análises Termodiferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG).....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CAULINÍTICOS	34

5.2. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E DO TEMPO NA FORMAÇÃO DE SODALITA A PARTIR DO CAULIM	36
5.3. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEMPO NA FORMAÇÃO DE SODALITA A PARTIR DAS GANGAS CAULÍNÍTIAS.....	38
5.4. ANÁLISE DOS PRODUTOS DA DIGESTÃO EM PRESENÇA DA SOLUÇÃO DE AMÔNIA	41
6. CONCLUSÕES	43
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	44
8. REFERÊNCIAS	45

1. INTRODUÇÃO

Bauxita é um material regolítico, produto do intemperismo de rochas aluminossilicatadas que devido a este processo originou-se reservas de alumínio economicamente exploráveis, sendo o mineral-minério mais comum a gibbsita, e menos comum a boehmita e o diásporo. De maneira geral, os minerais associados são caulinita, quartzo, hematita, goethita e anatásio.

A composição mineralógica influencia fortemente nos custos do processo Bayer, não só em relação à concentração e o(s) tipo(s) de mineral-minério(s) presente(s), mas também a quantidade do mineral de ganga caulinita, a qual não deve ser superior a 8 %. Pois, nas condições convencionais do processo Bayer, a caulinita reage com NaOH (agente lixiviante) formando indesejavelmente sodalita, que após formada é descartada na lama vermelha junto com as demais fases de ganga insolúveis.

Os depósitos brasileiros são quase que exclusivamente gibbsíticos, que é o tipo mais apreciado para a extração hidrometalúrgica via processo Bayer, pois permite lixiviação com menor consumo de energia.

Porém, muitas bauxitas brasileiras, como as gibbsíticas da região de Paragominas, Estado do Pará, têm conteúdos expressivos de caulinita - essas constituem as chamadas bauxitas com alta sílica reativa (BASR) - que é parcialmente removida por desagregação/lavagem da bauxita britada.

No entanto, são poucas as variedades de BASR, dessa região, que permitem uma separação ótima de gibbsita/caulinita, o que inviabiliza seu uso, e por isso estão sendo consideradas estéreis.

Nesse contexto, foi proposta uma investigação de três variáveis termodinâmicas relevantes na formação de sodalita Bayer (concentração da solução lixiviante, múltiplo cátions compensadores de carga no meio reacional e caulinitas de litologias diferentes da região de Paragominas-PA) e tempo de reação. Um estudo visando conhecer os produtos formados nas condições convencionais do processo Bayer e o(s) parâmetro(s) físico-químico(s) que mais influencia(m) na formação destes, de forma que esse estudo possa nortear futuros estudos da viabilização do aproveitamento das BASR.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Conhecer qual(is) a(s) condição(ões) físico-química(s) que mais influencia(m) na formação de sodalita Bayer.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar se há diferenças nas caulinitas da região, que possam influenciar na sua transformação para sodalita;
- Verificar a influência das associações mineralógicas na formação de sodalita;
- Tentar induzir mudança na composição química da sodalita Bayer no sentido de diminuir o consumo de sódio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BAUXITA

3.1.1. Panorama geral

Descoberta em 1821 pelo químico francês Pierre Berthier, a bauxita foi assim nomeada em homenagem à região de Les Baux no sul da França, onde foi encontrada (AUTHIER-MARTIN, 2001 e SANTOS, 2011). Sua coloração é determinada pela proporção de óxido de ferro presente, sendo levemente avermelhada em rochas com proporções entre 2 % e 4 % e vermelha em rochas que contém acima de 25 % (SAMPAIO *et al.*, 2005).

As bauxitas têm sido classificadas pela sua composição química e mineralógica, gênese dos depósitos e finalidade tecnológica:

a) Quanto à composição química e mineralógica, elas são classificadas em função da presença majoritária do mineral óxido-hidróxido de alumínio, que podem ser: gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) e diásporo ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), e recebem as denominações: gibbsítica, boehmítica e diaspórica, respectivamente. Ou em função dos teores de sílica reativa, que está principalmente relacionada à caulinita: *High-grade e Low-grade*, pouca e muita caulinita, respectivamente (FREYSSINET *et al.*, 2005 e SMITH, 2009).

b) Quanto à gênese dos depósitos, elas são classificadas como bauxitas cársticas ou lateríticas. Os depósitos de bauxitas cársticas se formaram basicamente pelo acúmulo de Al ocasionado pela dissolução de carbonatos, e os depósitos de bauxitas lateríticas se desenvolveram a partir do processo de intemperismo de rochas aluminossilicatadas em condições de clima tropical e subtropical. De modo geral, as atenções e estudos se voltam principalmente às bauxitas lateríticas, visto que, estas representam 90% das reservas globais de bauxita (FREYSSINET *et al.*, 2005).

c) Quanto à finalidade tecnológica, elas podem ser: metalúrgica e não metalúrgica. As metalúrgicas são destinadas à obtenção do alumínio metálico e as não metalúrgicas a fabricação de refratários, abrasivos e outros usos cerâmicos. A Tabela 1 mostra, em resumo, as composições químicas que caracterizam as bauxitas em metalúrgicas e não metalúrgicas. Em geral, bauxitas metalúrgicas

devem ter teor de alumina aproveitável (medida indireta do mineral de alumínio) de cerca de 50 % e de sílica reativa (medida indireta da caulinita) abaixo de 5 %. Bauxitas refratárias devem ter alto teor de alumina e pouca impureza, principalmente Fe_2O_3 (SAMPAIO *et al.*, 2005 e SANTOS, 2011).

Tabela 1: Composição química das Bauxitas para uso metalúrgico e não metalúrgico

Bauxita metalúrgica		Bauxita não metalúrgica	
Constituintes	%	Constituintes	%
Fe_2O_3	11 – 12	Fe_2O_3	≤ 2,5
SiR	< 4	SiR	5 – 7
AA	> 48	AA	50

SiR: Sílica reativa; AA: Alumina aproveitável

Fonte: Sampaio *et al.*, 2005 – modificado

Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM - Sumário Mineral 2012), as reservas mundiais de bauxita em 2011 somaram 26 bilhões de toneladas. No Brasil, tem-se disponível como reservas lavráveis um total de 567 milhões de toneladas, sendo 96 % de bauxita tipo metalúrgico e 4 % refratária.

O Brasil alcançou em 2011 a faixa de 31,8 milhões de toneladas de bauxita metalúrgica lavrada. Dentre as reservas brasileiras de bauxita, as mais expressivas estão localizadas no Estado do Pará; e atualmente, três minas se destacam na produção de bauxita tipo metalúrgica nessa região:

- a) Porto Trombetas, que está em operação desde o final dos anos 70, pertencente à Mineração Rio do Norte (MRN, Vale);
- b) Juruti, pertencente à ALCOA, iniciada em 2008; e
- c) Mina Miltônia 3, na região de Paragominas, iniciada em 2006 pela Vale e hoje pertencente a Norsk hydro.

Ainda segundo o DNPM, estas empresas representam 81 % de toda produção brasileira de bauxita metalúrgica.

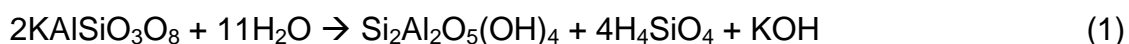
3.1.2. Formação dos depósitos de bauxitas lateríticas

Vários geólogos, cientistas da terra e geomorfologistas, interessados em conhecer os mecanismos e a evolução da formação de bauxitas, dedicaram-se em estudar as bauxitas lateríticas. Hoje, sabe-se que os depósitos lateríticos de

bauxita foram formados a partir do intemperismo de uma grande variedade de rochas sedimentares, metamórficas e ígneas, em regiões úmidas e de clima tropical (BOCQUIER *et al.*, 1984).

A intensidade do processo de intemperismo varia de acordo com as composições químicas e mineralógicas das rochas-mães, e com as condições climáticas e de drenagem da água a que estão submetidas (BOULANGÉ *et al.*, 1997). As diversas condições inerentes às regiões de clima tropical, principalmente a pluviosidade e a temperatura, proporcionaram as alterações intempéricas de feldspatos e de outras rochas aluminossilicatadas que originaram os depósitos lateríticos (TOLEDO *et al.*, 2000).

Reações de hidrólise parcial e total, exemplificadas a partir de feldspatos potássicos sob fortes condições intempéricas levaram à remoção parcial da sílica (reação 1), formando o argilomineral caulinita (monossilitização), ou a remoção total da sílica (reação 2) originando o hidróxido de alumínio gibbsita (alitização).



Esses são os processos que levam a formação de minerais secundários, os quais podem estar associados aos minerais antes presentes nessas rochas.

Nos depósitos lateríticos, observa-se várias unidades de intemperismo (horizontes ou faces) que podem ser definidas pela estruturação espacial (textural e estrutural) das fases mineralógicas presentes. Esses horizontes refletem diretamente os mecanismos de intemperismo que conduziram sua formação (alitização ou monossilitização).

Cabe ressaltar que, o termo bauxita está estritamente relacionado ao horizonte onde a quantidade acumulada de mineral de alumínio tem valor econômico (BOULANGÉ *et al.*, 1997).

3.1.3. Bauxitas com alta sílica reativa (BASR)

Alguns perfis de depósitos lateríticos-bauxíticos apresentam horizontes de bauxita com conteúdo expressivo de caulinita e em muitos casos são tratadas

como minérios marginais ou gangas, e não são aproveitadas ainda que possam apresentar teor significativo de gibbsita.

BASR são aquelas que contêm sílica reativa (caulinita) acima de 8 % em peso da bauxita. A obtenção de alumina via processo Bayer, a partir dessas bauxitas são economicamente inviáveis, pois, durante a etapa de lixiviação há significativa perda de hidróxido de sódio (agente lixiviante do processo Bayer) pela formação de um precipitado insolúvel (sodalita Bayer) que posteriormente é removido do processo com os demais resíduos sólidos do processo. Devido a essa grande perda, estima-se que a quantidade soda caustica necessária para processar bauxitas com alta sílica reativa acarretem um considerável aumento de cerca de 20 % nos custos de produção de alumina metalúrgica (McCORMICK *et al.*, 2002 e SMITH, 2009).

3.1.4. Bauxitas da região de Paragominas-PA

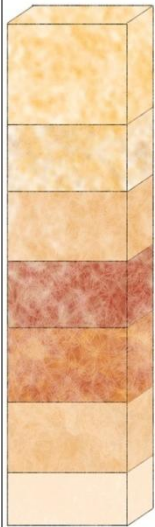
Os platôs do Distrito de Paragominas são capeados por um espesso latossolo amarelo – Argila de Belterra, que fica sobre crostas de laterítas ferruginosas e aluminosas. As aluminosas constituem as bauxitas (COSTA, 2010 e MENDES, 2012). A Figura 1 ilustra a estruturação de um perfil típico da região de Paragominas.

Uma característica peculiar das bauxitas de Paragominas diz respeito aos altos teores de caulinita. Por isso a necessidade de operações de desagregação e lavagem na usina de beneficiamento.

No entanto, o sucesso das operações de separação para liberar o mineral de interesse (gibbsita) do mineral de ganga (caulinita), depende da relação textural entre esses dois minerais (intercrescimento), que muda, consideravelmente, no espaço de pequenas distâncias dentro do mesmo depósito, ou até mesmo dentro do mesmo nível ou horizonte de bauxita.

Por essa razão, tem-se que nem todos os níveis de bauxita são explorados, visto que a quantidade de sílica reativa na bauxita lavada não atende as especificações. O desafio de se aproveitar essas bauxitas marginais, consideradas como estéril durante a lavra, tem impulsionado muitos estudos na área do beneficiamento dessas bauxitas (PAZ *et al.*, 2012).

Figura 1: Estruturação de um perfil laterítico-bauxítico típico da região de Paragominas-PA

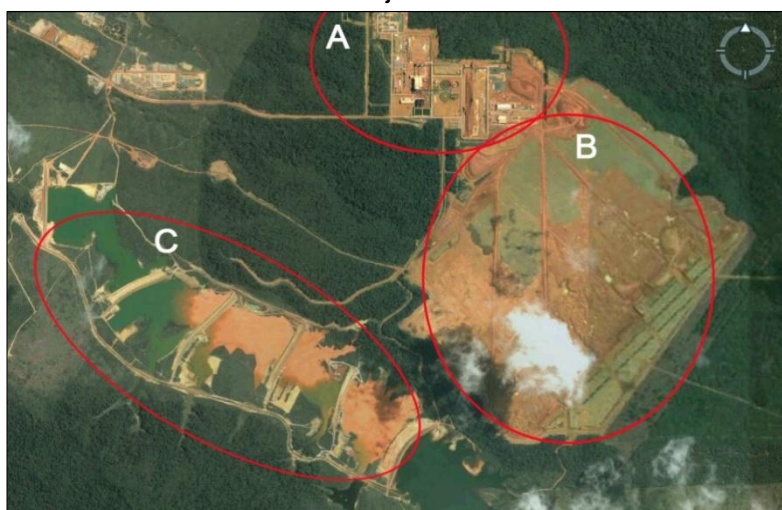
Perfil	Sigla	Horizonte	Espessura Média (m)	Classificação
	CAP	Capeamento/Cobertura (Argila de Belterra)	11	Cobertura
	BN*	Bauxita Nodular	1,3	Minério marginal
	BNC*	Bauxita Nodular Cristalizada		
	LF	Laterita Ferruginosa	0,6	Rejeito estéril
	BC	Bauxita Cristalizada	1,5	Minério
	BCBA	Bauxita de transição entre BC e BA	1,0	Minério marginal
	BA	Bauxita Amorfa	0,5	Rejeito estéril

(*) BN e BNC são consideradas BASR (Bauxitas com Alta Sílica Reativa)

Fonte: Silva *et al.*, 2008, modificado.

Atualmente, a ganga caulínica removida do minério durante o seu beneficiamento é depositada em grandes e onerosas áreas situadas perto da lavra, formando enormes lagoas de rejeito (Figura 2C).

Figura 2: Mineração Paragominas SA – NorksHydro: (A) usina; (B) mina; e (C) lagoas de rejeito



Fonte: Google Earth - 2013, adaptado.

Análise mineralógica desse rejeito mostra que sua composição média é: 48 % gibbsita, 32 % caulinita e 20 % outros minerais (NASCIMENTO *et al.*, 2013). Isso mostra que embora o pretendido seja separar a caulinita, muita gibbsita é perdida.

Mas, ainda é mais economicamente viável perder gibbsita na remoção de caulinita do que soda caustica no processo Bayer.

3.2. REFINO DE BAUXITA – PROCESSO BAYER

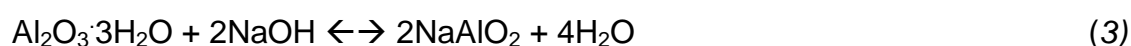
3.2.1. Bauxita *high-grade*

Baseado na alta solubilidade relativa dos minerais de alumínio em soluções concentradas de soda caustica foi que em 1888, Karl Bayer desenvolveu o Processo Bayer.

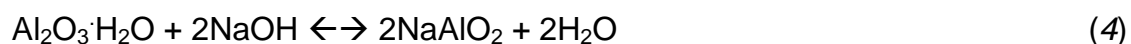
Desde então, este processo tem enorme importância para a indústria do alumínio, pois, o mesmo é utilizado em praticamente todas as plantas de refinaria de alumina metalúrgica do mundo (PEREIRA *et al.*, 2008).

O processo Bayer consiste basicamente em quatro etapas: inicialmente, em autoclaves, ocorre a digestão da bauxita (ou dissolução) em solução concentrada de hidróxido de sódio (3,1 - 5,6 M) e temperaturas que podem variar entre 100 °C e 260 °C. Neste instante, os minerais de alumínio presentes são dissolvidos e obtém-se um licor rico em aluminato de sódio (Na_2AlO_2), como observado nas reações (3) e (4), enquanto que todas as impurezas permanecem insolúveis.

Para a gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$):

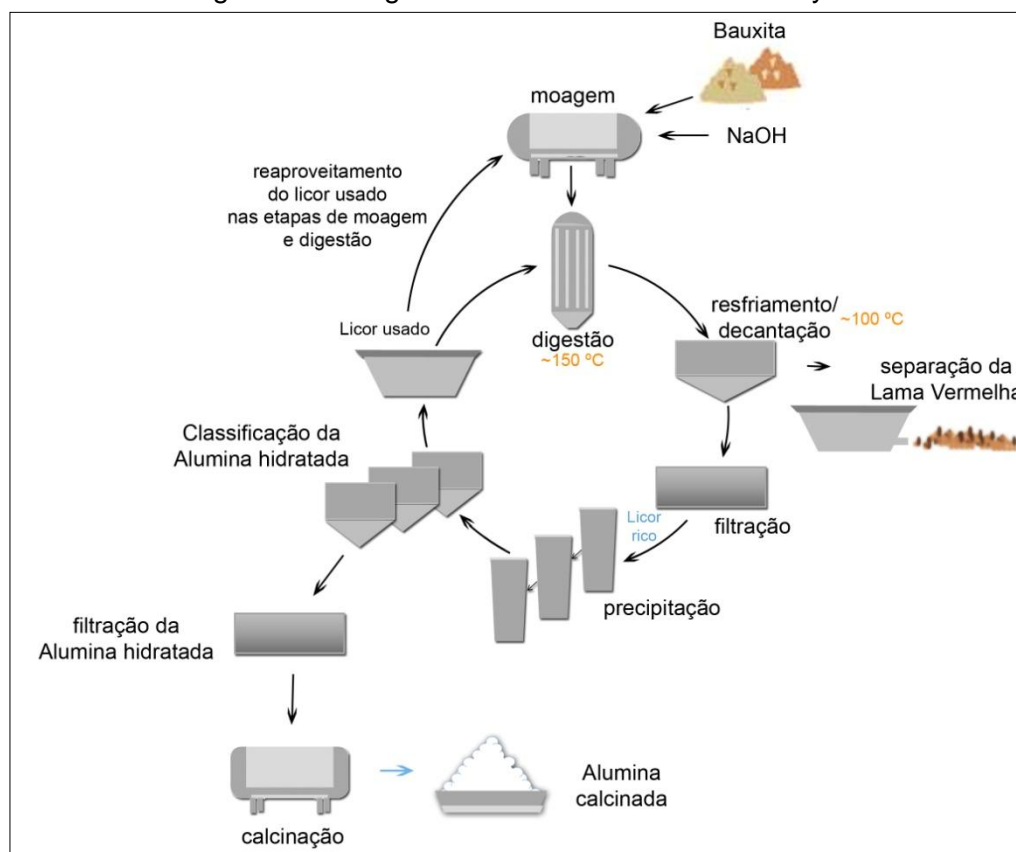


Para a boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



A próxima etapa é a separação deste resíduo insolúvel, também chamado de lama vermelha, por decantação e filtração. O licor rico é então resfriado e conduzido em uma sequência de tanques onde são adicionadas sementes de alumina que induzem a precipitação. Na última etapa do processo, os cristais do precipitado trihidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) são classificados, lavados e calcinados para converter-se em alumina anidra (Al_2O_3) com elevada pureza (PEREIRA *et al.*, 2008). A Figura 3, mostra um fluxograma resumido do processo Bayer.

Figura 3: Fluxograma resumido do Processo Bayer



Fonte: Autor.

As condições de digestão da bauxita no processo Bayer, como a pressão, que pode variar entre 4 – 8 atm, e o tempo de reação, que pode chegar até cinco horas, dependem da temperatura utilizada no processo. Esta temperatura, por sua vez, é determinada de acordo com a concentração dos tipos de minerais de alumínio na bauxita (gibbsita, boehmita ou diásporo) (McCORMICK *et al.*, 2002).

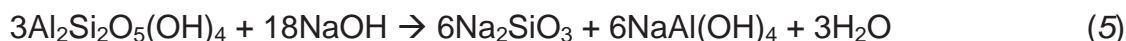
A composição mineralógica das bauxitas reflete diretamente nos custos de processamento. Assim, as bauxitas gibbsíticas passaram a ser as mais apreciadas para a obtenção de alumina via processo Bayer, pois permitem que a digestão ocorra consumindo menor quantidade de energia.

Quanto maior for a concentração de gibbsita mais fácil será a digestão, e o processo é realizado a baixa temperatura entre 100-150 °C (*em inglês: LTD – low temperature digestion*). Quando há predominância de boehmita e/ou diásporo, o processamento dessas bauxitas ocorrerá à alta temperatura de digestão entre 235-260 °C (*em inglês: HTD – high temperature digestion*) (AUTHIER-MARTIN, 2001 e SAMPAIO *et al.*, 2005).

3.2.2. Bauxita *low-grade*

Dos minerais presentes nas bauxitas na forma de impurezas, alguns podem ser ativos (solúvel em solução caustica) e outros inertes (insolúvel na solução caustica) em processos *LTD* (bauxitas gibbsíticas). De outro modo, em processos *HTD* (bauxitas boehmíticas e diaspóricas), todas as fases presentes, exceto o rutilo, são atacadas pela solução caustica (AUTHIER-MARTIN, 2001).

Nas condições convencionais de processamento de bauxitas gibbsíticas, dos minerais de silício presentes, a caulinita é dissolvida no licor Bayer, enquanto que quartzo permanece insolúvel. Dessa forma, apenas a caulinita é conhecida como sílica reativa, pois é facilmente atacada pela solução caustica como se observa na reação (5).



Essa etapa de dissolução da caulinita ocorre simultaneamente com a dissolução da gibbsita e é relativamente rápida e, ao passo que isso ocorre, a sílica agora dissolvida, tende a se precipitar na forma de aluminossilicato de sódio, levando consigo parte da soda e da alumina presente no licor (reação 6). Este resíduo sólido formado é conhecido como produto de dessilicação Bayer ou Sodalita Bayer (McCORMICK *et al.*, 2002).



Onde X representa uma variedade de ânions inorgânicos, mais comumente OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} (SMITH, 2009).

Cada tonelada de sílica que se dissolve da bauxita durante a digestão consome aproximadamente 1,2 toneladas de soda na forma de DSP (sodalita Bayer). Dessa forma, tratar bauxitas contendo acima de 5% de sílica reativa para o processo Bayer, geralmente é considerado não econômico por causa da perda excessiva de soda caustica (O'CONNOR, 1988).

3.3. CAULINITA E SODALITA

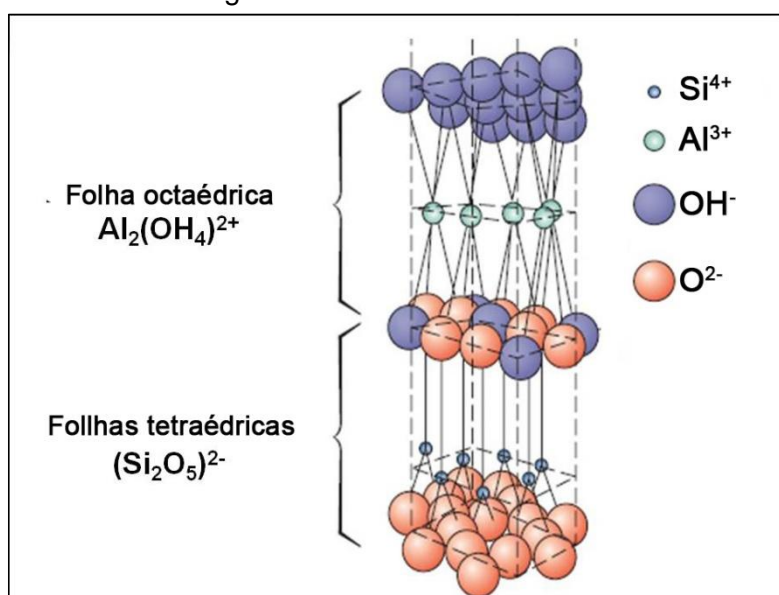
3.3.1. Caulinita

A caulinita é um argilomineral de fórmula química $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sua estrutura é formada pela sobreposição de folhas tetraédricas (silício-oxigênio) e octaédricas (alumínio-hidroxisilas).

A estruturação das folhas tetraédricas se dá com a ligação de cada átomo de silício com quatro átomos de oxigênio, sendo que, três desses átomos de oxigênio são compartilhados com os tetraedros vizinhos, resultando na configuração hexagonal característica dessa folha.

Nas folhas octaédricas, cada átomo de alumínio é circundado por seis hidroxisilas (OH^-), formando os octaedros característicos dessa folha. Na realidade, o tipo de ligação é tal que cada OH^- recebe meia valência de cada 2Al^{3+} adjacentes, de modo que as cargas dessa folha são equilibradas. A disposição dos átomos e seu espaçamento resultam numa configuração hexagonal semelhante a da folha de sílica, o que permite a justaposição das mesmas formando uma camada 1:1. O resultado é uma estrutura cristalina (Figura 4) em que se tem igual número não só de folhas tetraédricas e octaédricas alternadas, como também de átomos de silício e de alumínio.

Figura 4: Estrutura da caulinita



Fonte: Callister, 2007, modificado.

Caulim é o termo dado ao minério de caulinita. E assim como a bauxita, o caulim também é produto do processo de hidrólise de rochas aluminossilicatadas, e suas gêneses estão relacionadas ao mesmo ambiente, condições climáticas, relevo e vegetação.

Atualmente, no Estado do Pará existem três indústrias de beneficiamento de caulim: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM); Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC); e Pará Pigmentos S.A. (PPSA). Estas duas últimas situadas na região da bacia do rio Capim, região de Paragominas, e produzem caulim para atender o mercado externo, que utiliza o produto principalmente como cobertura de papel. Juntas, elas representam as maiores produtoras de caulim do Brasil, produzindo aproximadamente 1,5 milhões de toneladas, sendo esta quantidade igual a 85 % da produção nacional em 2011.

O caulim beneficiado pela IRCC, o qual foi utilizado neste trabalho, apresenta alta pureza. Vários trabalhos já foram desenvolvidos utilizando este caulim, bem como o seu rejeito, como fonte de silício e alumínio na síntese de zeólitas, incluindo a zeólita sodalita, pois o princípio físico-químico adotado é mesmo do processo Bayer (SALDANHA, 2006; MAIA *et al.*, 2007 e PAZ *et al.*, 2010).

3.3.2. Sodalita

A sodalita natural, segundo Khajavi *et al.* (2007), encontrada na forma mineral com a composição química $\text{Na}_8[\text{Al}[\text{SiO}_4]_6\text{Cl}_2]$, foi primeiramente descoberto por Thomson em 1811 e teve sua estrutura descrita por Pauling em 1930. Sodalitas podem apresentar diferentes características químicas, podendo ser classificadas como feldspatóides, clatratos ou zeólitas, levando em consideração a interação dos átomos principais e secundários presentes, bem como a presença, o tamanho e a densidade de poros da sua estrutura.

A sodalita natural, de acordo com muitos mineralogistas, é melhor classificada como sendo um feldspatóide, visto que sua estrutura típica ($\text{Na}_8[\text{Al}[\text{SiO}_4]_6\text{Cl}_2]$) não apresenta nenhuma molécula de água estrutural, ao invés disso, possui sua cavidade característica ocupada por ânions de cloro, o que dessa forma, a desclassifica como uma zeólita (SMTH, 2000).

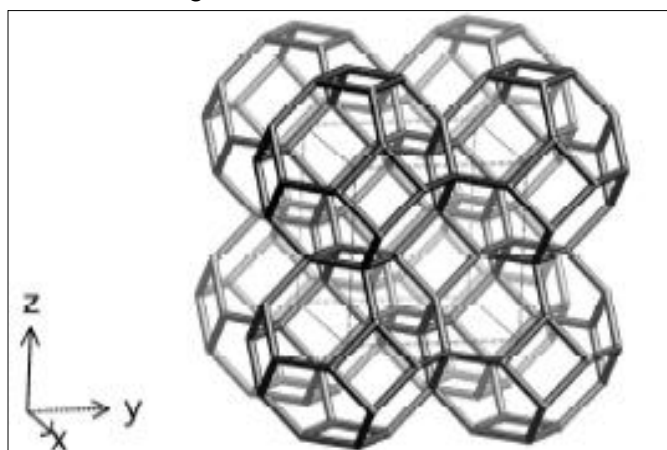
Alguns autores (BRAGA e MORGON, 2007) concordam em dizer que é mais adequado classificar a sodalita como um clatrato, ao passo que, esta apresenta poros de comunicação formados por anéis de 6 membros, resultando em uma abertura muito pequena, não permitindo aplicações de grande interesse. Ainda assim, a densidade estrutural da sodalita é $17.2 \text{ átomos} \cdot \text{T}/1000\text{Å}^3$, sendo este um valor compatível aos das zeólitas (SMITH, 2000).

A partir de diferentes processos de sínteses têm-se produzido uma variedade de sodalitas com composições químicas distintas. Essas sodalitas sintéticas, diferentemente das obtidas naturalmente, apresentam outras composições químicas, e possuem moléculas de água presentes nas cavidades da estrutura, o que dessa forma, favorece sua classificação no grupo das zeólitas, como atualmente se tem feito (PAZ, *et al.*, 2010).

As sodalitas sintéticas apresentam como fórmula geral: $M_m[\text{TO}_2]_t X_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde T representa os átomos da unidade principal, geralmente (Al, Si, Ge, Ga e B); X são espécies aniônicas que ocupam a unidade secundária (Cl^- , Br^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , etc.); M são espécies catiônicas compensadores da carga da estrutura, que em geral são átomos alcalinos ou alcalinos terrosos (mais comumente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}); n representa a hidratação, sendo $0 < n < 2$.

A sodalita é constituída por uma estrutura tridimensional cúbica, com parâmetro de célula unitária $a \sim 9,0 \text{ Å}$ (Figura 5). Formada pela coordenação tetraédrica de átomos T (Si e Al) com oxigênio ligados a outros átomos T (T-O-T), formando uma conexão de cantos compartilhados TO_4 tetraédrico. A sodalita é estruturada pela formação e sequenciamento de anéis simples de 6 tetraedros, formando uma cavidade octaédrica tridimensional.

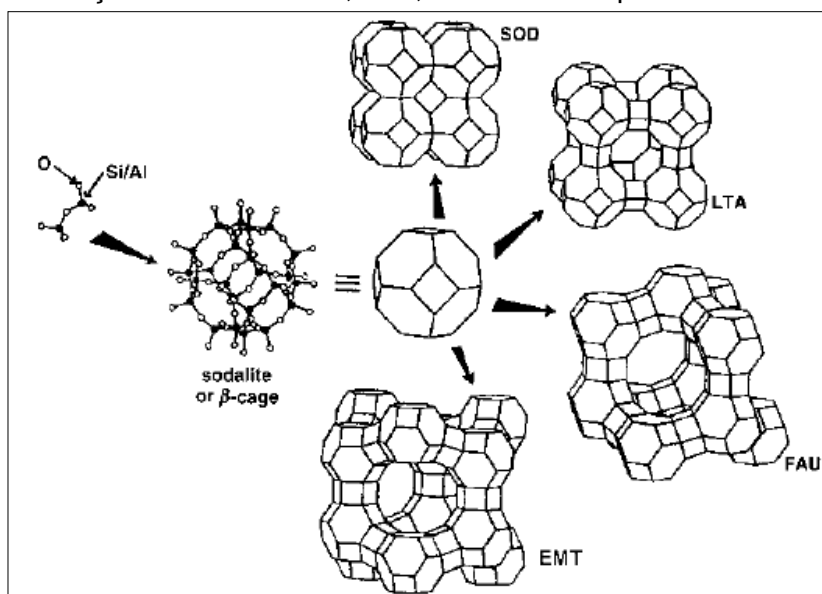
Figura 5: Estrutura Sodalita



Fonte: Baerlocher, 2001.

O arranjo estrutural da sodalita se dá pelo truncamento ordenado e regular de cavidades octaédricas, chamadas de β -cavidade, também conhecidas como cavidade-sodalita. A fusão das subunidades sodalita pode ocorrer de diferentes maneiras, assim formando estruturas zeolíticas em comum: Sodalita (SOD), zeólita A (LTA), zeólitas X/Y (FAU) e EMT, como exemplificado na Figura 6 (SMITH, 2000 e PAZ *et al.*, 2010).

Figura 6: Formação de zeólita SOD, LTA, FAU e EMT a partir da cavidade-sodalita



Fonte: Auerbach, 2003.

Zeólitas em geral, possuem excelentes aplicações como peneiras moleculares visto suas propriedades de adsorção, trocadores catiônicos, catalisadores entre outras aplicações, sendo sua aplicabilidade relacionada ao desequilíbrio de cargas da estrutura e ao tamanho dos poros. Pelo fato da estrutura da sodalita proporcionar poros de pequena dimensão, somente moléculas muito pequenas, tais como hélio (2,6 Å), amônia (2,5 Å) e água (2,65 Å), conseguem acessar os canais e cavidades, e dessa forma, torna a sodalita uma candidata em potencial na separação dessas moléculas pequenas (LUZ, 1995 e PAZ *et al.*, 2010).

3.3.3. Sodalita Bayer

A sodalita Bayer é fase zeolítica formada, indesejavelmente, durante a etapa de digestão do processo Bayer a partir da caulinita. A dissolução da caulinita e a

precipitação como sodalita é favorecida pelas condições termodinâmicas do processo.

Segundo Martin *et al.* (2001), o foco da etapa de digestão do processo Bayer é a dissolução da gibbsita formando um licor rico em aluminato de sódio. Embora, esta reação, bem como a de dissolução da caulinita, ocorra rapidamente, a reação de precipitação da Sodalita Bayer ocorre lentamente, e dessa forma, é esta reação de precipitação e não a de dissolução da gibbsita que governa o tempo de digestão no processo Bayer em condições LTD.

A Sodalita Bayer pode se precipitar na forma de pequenos agregados esféricos de finos discos hexagonais, ou na forma de espessos tabletes hexagonais (MARTIN *et al.*, 2001).

Após a precipitação, o sódio e o alumínio constituintes da Sodalita Bayer não são mais recuperados, pois essa fase é descartada junto com o resíduo sólido dos demais minerais insolúveis na etapa de digestão. Este resíduo sólido, proveniente do processo Bayer é denominado Lama Vermelha, assim chamado devido a sua coloração avermelhada, característica dos minerais de ferro nela presentes.

Várias fórmulas químicas para a Sodalita Bayer são relatadas na literatura, como por exemplo: $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HABASHI, 1980) ou $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PAGIN, 1983), essas diferentes formas de Sodalita Bayer são obtidas devido a diferença na composição mineralógica das bauxitas, bem como, as condições de processo.

Embora a sodalita sintética seja um tipo de zeólita com potencial de utilização econômica (PAZ *et al.*, 2010 e SILVA *et al.*, 2011), o produto da dessilicação Bayer DSP, ou Sodalita Bayer, representa apenas consumo indesejado de soda caustica e perda de alumínio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de digestão de cinco amostras caulínicas da região de Paragominas-PA, compreendendo um caulim de alta pureza e quatro gangas da lavagem de litologias bauxíticas, foram realizados nos laboratórios de Química e de Análises Térmicas da FEMAT-UFPA-CAMAR. As análises para a caracterização das matérias-primas, bem como dos produtos sólidos, foram realizadas no LCM e LAQ do IG-UFPA.

4.1. AMOSTRAS CAULÍNICAS

4.1.1. Caulim

O estudo inicial foi realizado com um caulim comercial, beneficiado pela empresa Imerys Rio Capim Caulim (IRCC S/A), que explora caulim da região de Paragominas-PA. Este caulim possui alta pureza e grande faixa de distribuição granulométrica $< 2\mu\text{m}$, e representa o produto da empresa para cobertura de papel, campanha 2011. Esse foi usado como material de referência.

4.1.2. Gangas Caulínicas

As gangas caulínicas utilizadas foram obtidas da lavagem de ~ 12 Kg de quatro litologias bauxíticas (BN, BNC, BC e BCBA) de um poço de pesquisa realizado na mina Miltônia 3, Paragominas-PA. A lavagem foi realizada em equipamento *Hydro-Clean* (Marca Haver & boecker, modelo de laboratório) seguida de classificação a 0,037 mm em peneirador vibratório (Marca Abronzinox, com peneiras quadradas de 50 x 50 cm) e deslamagem da fração passante em 0,037 mm em hidrociclone Krebbs de 25 mm de diâmetro operando a 25 psi com corte ~ 10 μm . As frações overflow dessa etapa correspondem as gangas caulínicas desse trabalho.

4.2. PROCESSO DE DIGESTÃO

Todos os experimentos foram realizados em autoclaves de aço inoxidável com revestimento interno de teflon e capacidade máxima de 50 ml (Figura 7) sob pressão autógena. A temperatura utilizada para a realização das digestões foi de 150 °C.

Figura 7 : Reatores de aço inoxidável utilizado nas sínteses



Fonte: Autor.

4.2.1. Procedimento 1 – caulim

O caulim foi o primeiro a ser estudado, porque precisava-se estabelecer um material de referência e averiguar a influência das condições físico-químicas de formação de sodalita sob um material mais puro.

Assim, realizou-se a digestão do caulim variando-se a concentração da solução NaOH em: 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 e 5,0 M, para três tempos de processo: 1, 3 e 7 h, utilizando 1 g de caulim e 25 ml de solução NaOH.

Com base na difratometria de raios-X dos produtos, avaliou-se principalmente a presença de caulinita não reagida (ou dissolvida) e o padrão difratométrico da(s) sodalita(s) formada(s).

4.2.2. Procedimento 2 – gangas cauliníticas

Realizou-se a digestão das quatro gangas cauliníticas (BN, BNC, BC e BCBA) variando-se a massa, 1 e 2 g, e o tempo de processo, 1, 2, 3 e 7 h, utilizando 25 ml de solução NaOH, 4,0 M.

A concentração da solução de NaOH adotada nesse procedimento foi definida após análise dos resultados do procedimento 1.

4.2.3. Procedimento 3 – digestão com solução de amônia

Realizou-se a digestão do caulim e da ganga caulinítica BC com misturas de soluções de NaOH e NH₄OH nas proporções definidas na Tabela 2.

Tabela 2: Proporção da mistura das soluções NaOH e NH₄OH

NaOH 4,0 M (ml)	NH ₄ OH 25 % (ml)
20	5
15	10
10	15
5	20

O objetivo era Induzir mudança na composição química da sodalita Bayer no sentido de diminuir o conteúdo de sódio. Em sistemas de troca iônica, é comum haver troca entre os cátions compensadores de carga Na⁺ e NH₄⁺ ou NH₃⁺ e, portanto, isso poderia acontecer também na formação.

Os experimentos foram conduzidos utilizando 2 g de amostra caulinítica, 25 ml de mistura das soluções de NaOH e NH₄OH nas proporções definidas na Tabela 2, no tempo de reação de 7 h.

Para todos os procedimentos, após as digestões, as suspensões eram filtradas e os produtos sólidos lavados até pH ~ 7, e finalmente secos à 105 °C por 6 h.

4.3. TÉCNICAS DE ANÁLISES

4.3.1. Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X tem sido amplamente utilizada na determinação de fases cristalinas nos mais diversos tipos de materiais, sejam eles de origem natural ou sintéticos. Neste trabalho, a técnica de DRX pelo método do pó foi empregada na análise mineralógica das amostras caulínicas, assim como, na análise de fases formadas nos produtos obtidos das digestões.

As medidas foram realizadas em um Difratomômetro de Raios-X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de cobre ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200W- 60kV) e filtro $K\beta$ de níquel. O detector utilizado é o X'Celerator, do tipo RTMS (Real Time Multiple Scanning), atuando no modo Scanning e com um active length de 2,122°.

As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 5° a 100° em 2θ ; voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo: 0,02° em 2θ e 60 s o tempo/passo; fenda divergente de 1/8° e anti-espalhamento de 1/4°; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

O software usado na coleta dos dados foi o X Pert Data Collector, versão 2.1a, e o software usado na identificação de fases cristalinas foi o X Pert High Score versão 2.1b, ambos da PANalytical.

4.3.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química das amostras caulínicas foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. O espectrômetro utilizado foi PANalytical Axios-Minerals, com tubo de raios-X de ródio e amostra de pastilha fundida (1 g de amostra para 8 g de metaborato de lítio), com o programa IQ+, PANalytical.

4.3.3. Análises Termodiferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)

Na análise termodiferencial, a curva gerada pelos dados da diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência termicamente inerte, a cada minuto, em função do aumento da temperatura ou do tempo, descreve os eventos de perda de energia (reação exotérmica) ou absorção de energia (reação endotérmica).

A análise termogravimétrica é observada pela curva decrescente que descreve a cada instante a perda de massa do material à medida que ocorre o aumento da temperatura.

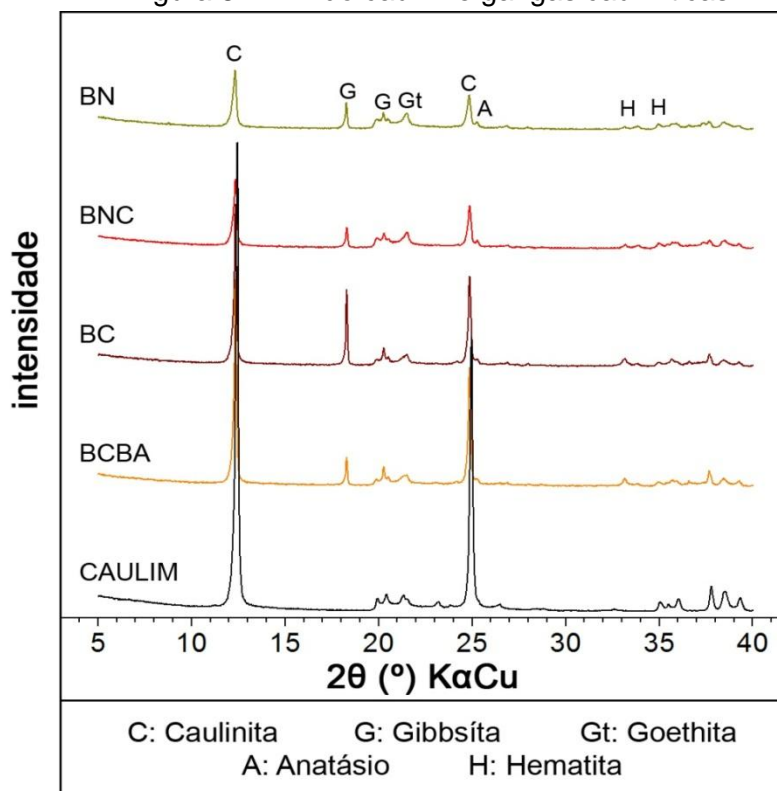
As análises foram realizadas em um equipamento modelo *PL Thermal Science* com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da *Stanton Redcroft Ltda*, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, utilizando uma faixa de temperatura entre 25 e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CAULÍNÍTCOS

A Figura 8 apresenta os difratogramas com a análise mineralógica do caulim e das gangas caulíníticas. No caulim, tem-se a caulinita como única fase identificada, com a presença de seus picos principais: 7,15 Å e 3,57 Å, mostrando que o material é monomineralico, e que impurezas minerais, se presentes, estão abaixo dos limites de detecção. Nos difratogramas das gangas caulíníticas, a fase principal identificada também é a caulinita, comprovada pela presença dos mesmos picos principais: 7,15 Å e 3,57 Å. Vale ressaltar que já era esperada a presença predominante de caulinita nas amostras das gangas, pois a caulinita é o mineral a ser separado durante a operação de lavagem das bauxitas. Além da caulinita, as gangas apresentam picos de gibbsita com seus picos principais: 4,85 Å e 4,37 Å, hematita com seus picos principais: 2,70 Å e 2,51 Å, Al-goethita e anatásio com seus picos principais em 4,12 Å e 3,52 Å, respectivamente.

Figura 8: DRX do caulim e gangas caulíníticas.



A composição química do caulim e das gangas caulínicas é apresentada na Tabela 3. A razão Si/Al ~ 1 , principalmente na amostra do caulim, denota a forte presença da caulinita. Os demais elementos presentes no caulim somam apenas $\sim 1,5$ %.

A amostra BC foi a que apresentou menor razão Si/Al (0,63) e maior perda ao fogo (17,47 %), revelando ser aquela com mais gibbsita entre as quatro gangas. Isto já era esperado, visto que BC corresponde ao horizonte do minério principal. Nas gangas, conforme as fases identificadas nos difratogramas, os teores de Fe_2O_3 estão relacionados à presença de hematita e goethita, e os teores de TiO_2 ao anatásio. O valor da perda ao fogo compreende as OH^- dos minerais gibbsita, caulinita e goethita.

Tabela 3: Composição química das amostras caulínicas (% massa)

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P.F.	Razão Si/Al
CAULIM	45,21	39,14	0,64	0,41	14,14	1,02
BN	30,81	38,21	11,84	1,92	17,08	0,71
BNC	32,35	37,21	11,62	1,93	16,75	0,77
BC	27,50	38,50	14,22	2,13	17,47	0,63
BCBA	31,09	38,23	12,18	1,59	16,76	0,72

P.F.: Perda ao fogo determinada com a queima a 1000 °C, após secagem a 105 °C.

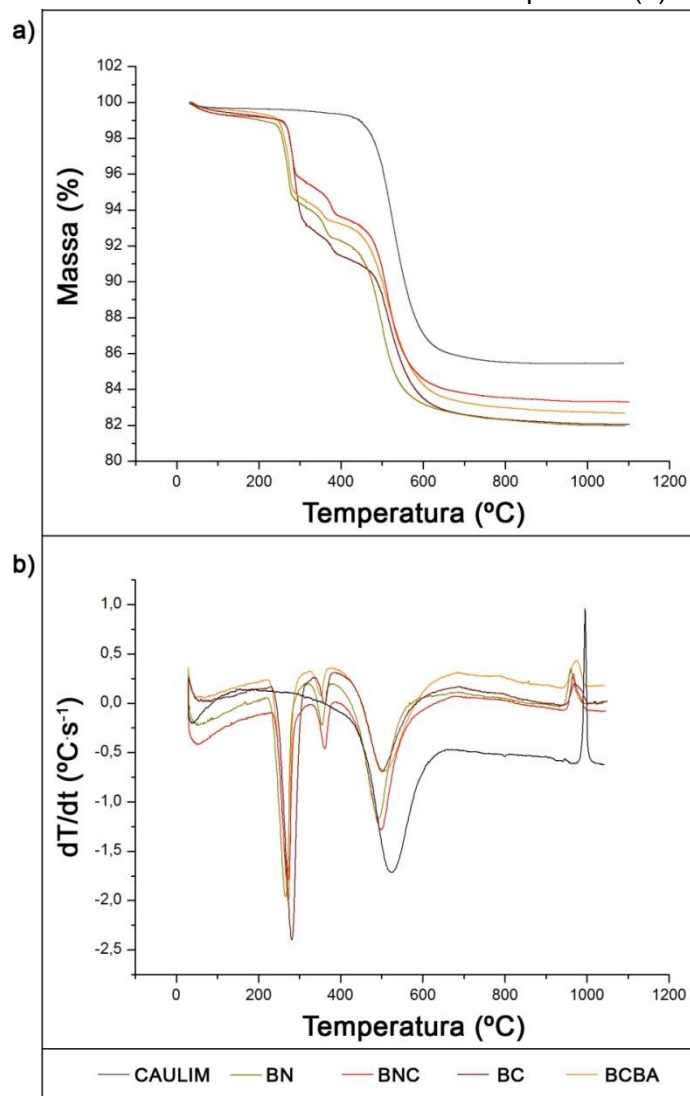
As curvas obtidas na análise termogravimétrica e termodiferencial das amostras caulim e gangas caulínicas são apresentadas na Figura 9.

Pode-se observar que as gangas caulínicas apresentam perdas de massa maiores que o caulim. Em ordem decrescente, tem-se: 17,97 % (BC), 17,89 % (BN), 17,31 % (BCBA), 16,71 % (BNC) e 14,55 % (CAULIM), mesma ordem e valores aproximados aos obtidos pela análise de perda ao fogo (Tabela 33). Essas perdas devem-se às reações de desidroxilação da gibbsita (250-300 °C), da goethita (300-350 °C) e da caulinita (450-600 °C), indicadas nas curvas como picos endotérmicos. O caulim, por ser composto apenas por caulinita, apresenta perda de massa menor, referente apenas a desidroxilação deste mineral.

O pico exotérmico em ~ 950 °C, observado nas curvas das gangas, indica a cristalização de nova(s) fase(s) a partir do material amorfo formado pela desidroxilação dos minerais de partida. Assim como para o caulim, em que é

observado o pico exotérmico em ~ 1000 °C, já bem conhecido, referente a cristalização de mulita (SOUZA SANTOS, 1975).

Figura 9 : Análise térmica dos materiais cauliniticos de partida. (a) ATG e (b) ATD.



5.2. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E DO TEMPO NA FORMAÇÃO DE SODALITA A PARTIR DO CAULIM

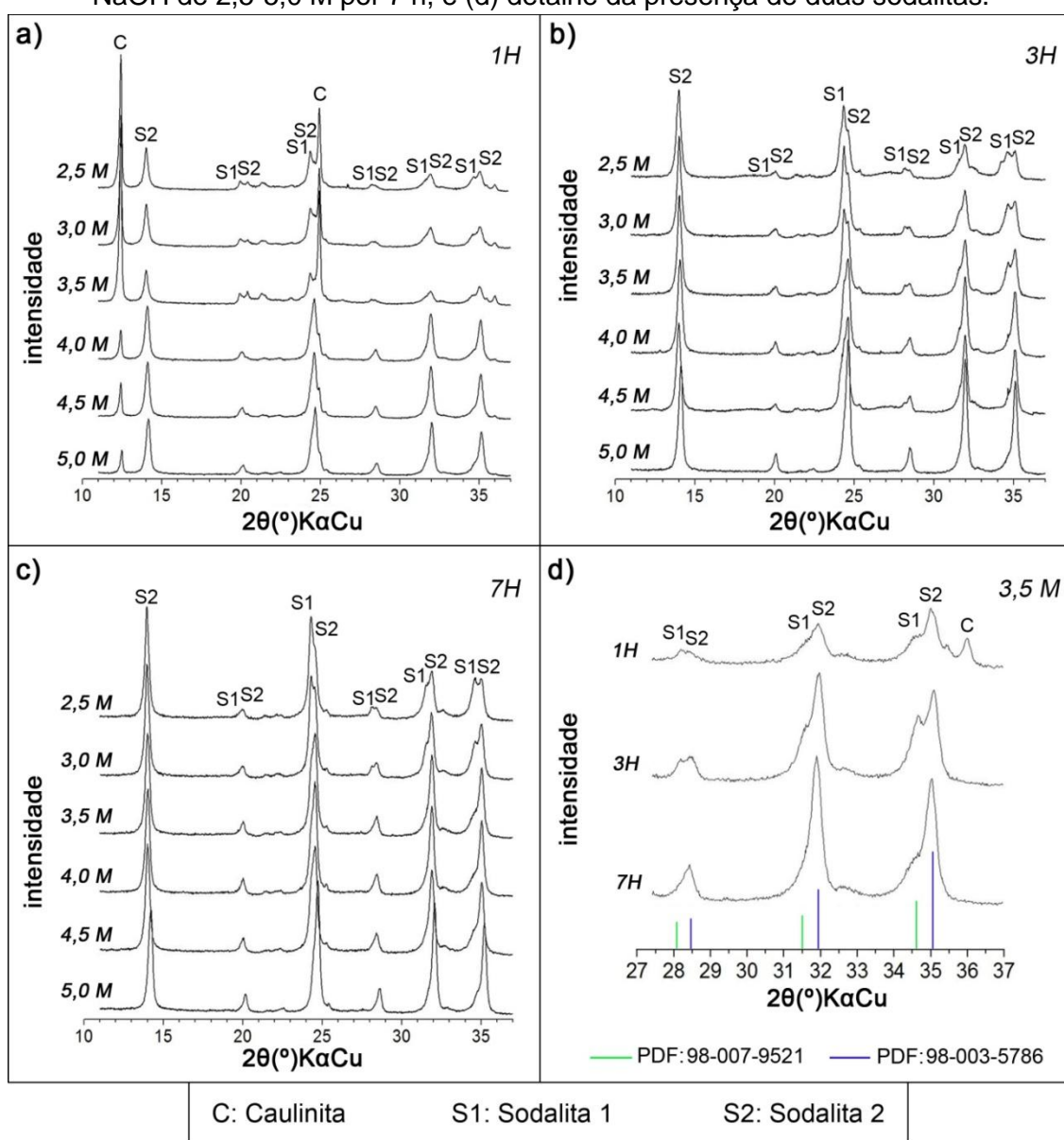
O resultado da difratometria de raios-X dos produtos sodalíticos derivados do caulim (Figura 10) revelou que nas concentrações mais baixas e nos menores tempos tem-se a formação de dois tipos de sodalita, o que se chamou de S1 e S2.

A fase S1 foi considerada como sendo metaestável, uma vez que, com o aumento da concentração e/ou do tempo de reação, tem-se a predominância da fase S2 e diminuição da fase S1. Esta interpretação é feita pela observação de picos duplos no padrão difratométrico das amostras, onde as sodalitas formadas

S1, equivalente ao PDF 98-007-9521 (PARISE *et al.*, 2004), e S2, equivalente ao PDF 98-003-5786 (WELLER *et al.*, 1995), coexistem nestas condições.

Com o aumento do tempo e/ou da concentração da solução, observa-se a tendência de formação de um único pico (Figura 10d). O tempo de 1 h não foi suficiente para dissolver/transformar completamente a caulinita em sodalita, mesmo na maior concentração testada (Figura 10a), o que já foi possível com 3 h (Figura 10b).

Figura 10: DRX dos produtos sodalíticos derivados do caulim. (a) concentração de NaOH de 2,5-5,0 M por 1 h, (b) concentração de NaOH de 2,5-5,0 M por 3 h, (c) concentração de NaOH de 2,5-5,0 M por 7 h, e (d) detalhe da presença de duas sodalitas.



A Tabela 3 mostra o resultado da análise química dos produtos derivados da digestão do caulim. Pelo aumento da quantidade de Na_2O nas amostras à medida que se tem maiores tempos de reação, confirma-se a formação de sodalita de maior cristalinidade e com um maior consumo de soda caustica. Estes valores correspondem aos obtidos por Paz *et al.* (2010) e Silva *et al.* (2011), em sínteses de sodalita em condições semelhantes.

Tabela 3: Composição química dos produtos obtidos a partir do caulim (% massa)

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2	P.F.	Razão Si/Al
CAULIM 1h	38,66	32,53	13,16	0,53	0,43	14,69	1,05
CAULIM 3h	35,08	29,94	20,07	0,43	0,39	14,09	1,03
CAULIM 7h	35,15	29,84	20,88	0,35	0,37	13,41	1,04

P.F.: Perda ao fogo determinada com a queima a 1000 °C, após secagem a 105 °C.

5.3. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEMPO NA FORMAÇÃO DE SODALITA A PARTIR DAS GANGAS CAULÍNÍCAS

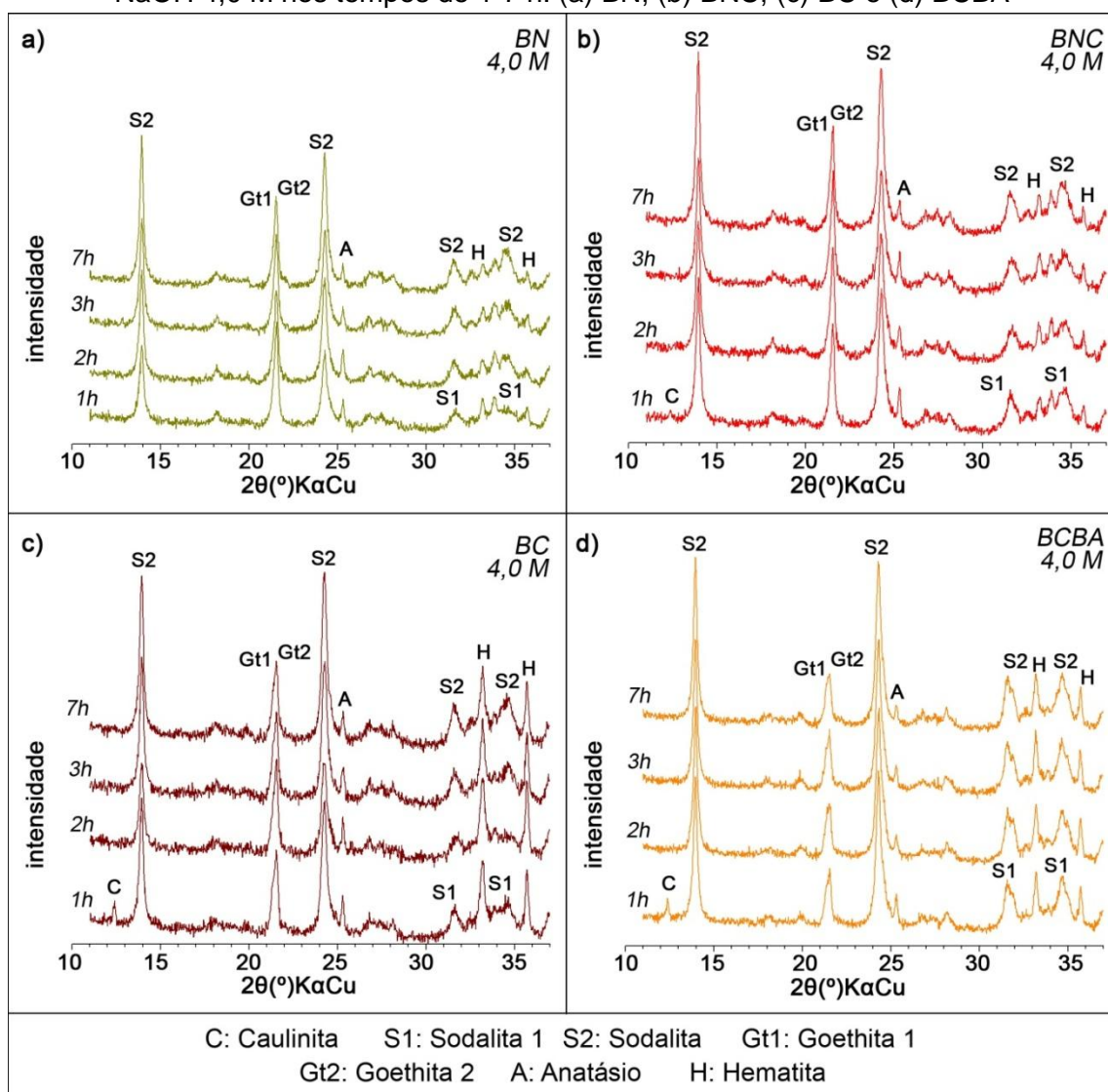
As sodalitas formadas a partir das gangas são semelhantes aquelas S1 e S2, anteriormente descritas, formadas a partir do caulim. No entanto, comparando os produtos obtidos na digestão de 1 g (Figura 11a), observou-se que para a ganga BN houve dissolução/transformação completa de caulinita em sodalita já com 1 h. Enquanto, para a BNC resquício de caulinita foi detectado. Isso não aconteceu com a BC (ganga do minério principal) e com a BCBA, como pode ser visto nas Figuras 11c e 11d, em que percebe-se um certa quantidade de caulinita não dissolvida.

Com base na composição química e mineralógica, BC é a ganga com menor teor de caulinita, o que proporcionaria uma transformação mais rápida em função da quantidade de caulinita, mas não foi isso que aconteceu. Por isso, esse resultado nos leva a dizer que se trata de caulinitas diferentes, e que o tipo presente na litologia BN e BNC, é mais reativo que aquele contido na BC. Em termos de processo Bayer, que em geral é realizado em ~ 1 h, isso significa que, o consumo de NaOH pode ser aumentado, em função da formação de sodalita, não somente pelo teor elevado de caulinita na bauxita, mas também pelo tipo de caulinita presente.

Um ponto que merece destaque é a presença de um pico relativamente intenso em torno de $21,5^\circ 2\theta$ (Figura 11). Em alguns difratogramas este pico

apresenta uma ligeira assimetria a esquerda, revelando a possível presença de dois picos. A deconvolução do mesmo mostrou tratar-se de dois picos: o primeiro em 4,16 Å e o segundo, em 4,12 Å, interpretados como duas fases de Al-goethita, denominadas Gt1 e Gt2, respectivamente. Quando se tem uma goethita tipicamente de ferro (FeOOH), sem alumínio na estrutura, o valor do pico principal (d_{110}) aparece em 4,18 Å ($21,24^\circ 2\theta$). Porém esse mineral permite uma solução sólida de até 33 % (molar) de AlOOH (THIEL, 1963; SCHULZE, 1984), o que diminui essa distância planar para até 4,11-4,12 Å.

Figura 11: DRX dos produtos sodalíticos derivados das gangas caulínicas; solução de NaOH 4,0 M nos tempos de 1-7 h. (a) BN, (b) BNC, (c) BC e (d) BCBA



Os difratogramas dos produtos derivados das gangas, obtidos na digestão de 2 g (Figura 12), apresentaram a mesma tendência descrita anteriormente para aqueles obtidos na digestão de 1 g (Figura 11). No entanto, o aumento na massa

também aumenta a quantidade de caulinita não reagida no tempo de 1 h, para todas as litologias. A Figura 12 mostra a região 2θ entre 11° e 16° , onde se encontra os picos principais da caulinita. Para a ganga BCBA, esses picos foram mais intensos, e em ordem decrescente: BC, BNC e BN. Esse resultado, juntamente com a composição química (Tabela 4), complementa a afirmação de que as caulinitas presentes em BN e BNC são mais reativas que aquela presente em BC.

Figura 12: DRX dos produtos da digestão de 2 g das gangas caulíníticas

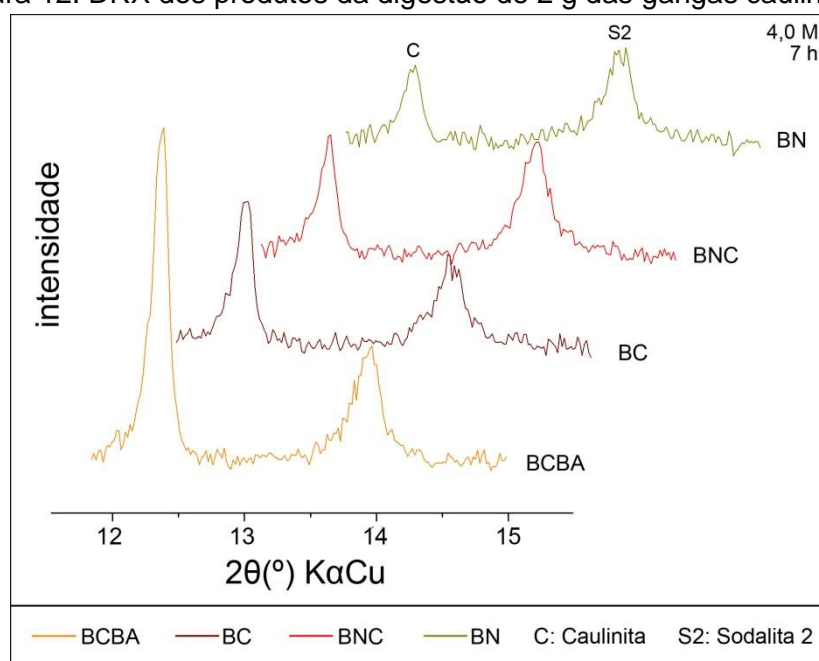


Tabela 4: Composição química dos produtos obtidos a partir da digestão com as gangas caulíníticas (% massa)

Amostras		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P.F.	Razão Si/Al
BN	1H	28,45	28,54	12,34	13,57	2,31	14,79	0,88
	3H	26,77	28,54	14,17	14,05	2,32	14,15	0,83
	7H	27,46	28,14	14,17	13,57	2,17	14,49	0,86
BNC	1H	29,55	29,22	13	12	2,02	14,2	0,89
	3H	27,87	26,91	15,32	14,35	2,41	13,14	0,91
	7H	29,49	27,69	15,73	11,95	2,01	13,13	0,94
BC	1H	28,23	28,63	11,03	16,27	2,33	13,51	0,87
	3H	27,38	27,2	14,54	16,29	2,2	12,4	0,89
	7H	27,27	26,15	15,27	16,82	2,28	12,2	0,92
BCBA	1H	30,09	27,63	12,56	14,52	1,83	13,38	0,96
	3H	29,81	27,57	16,82	12,2	1,55	12,05	0,95
	7H	28,73	27,82	17,43	11,45	1,62	12,95	0,91

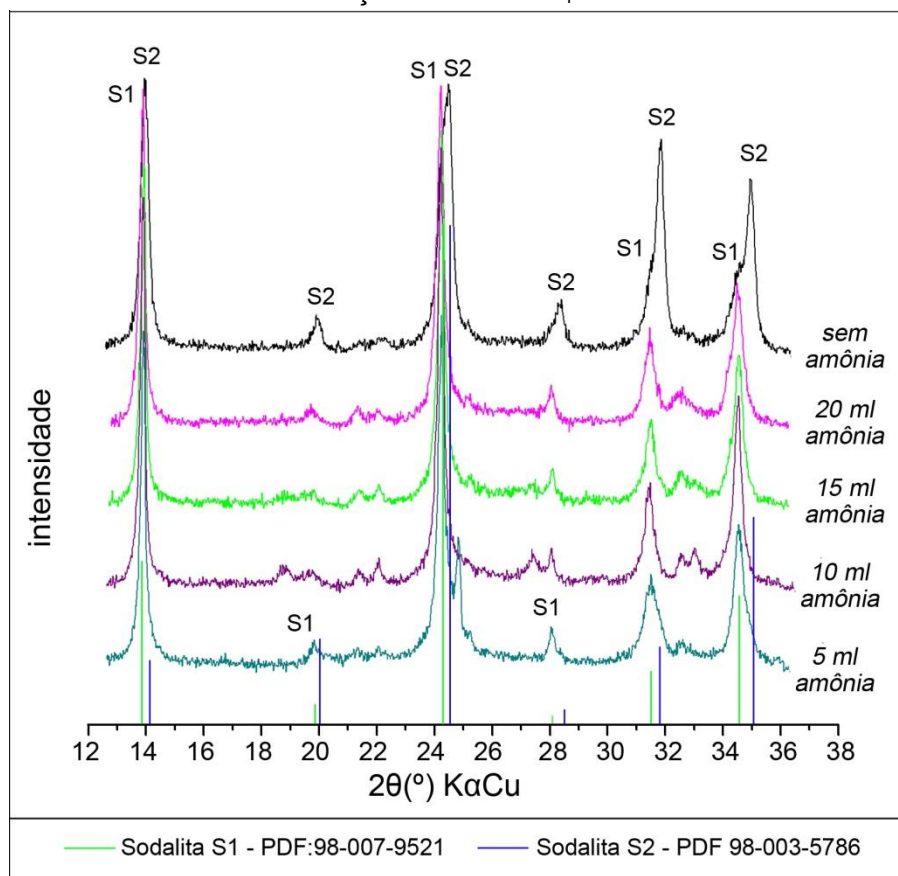
P.F.: Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C , após secagem a 105°C .

5.4. ANÁLISE DOS PRODUTOS DA DIGESTÃO EM PRESENÇA DA SOLUÇÃO DE AMÔNIA

A análise dos difratogramas (Figura 13) mostrou que, quando a digestão do caulim ocorreu em presença da solução de hidróxido de amônio, o padrão difratométrico apresentado por essa sodalita foi deslocado para a esquerda (2θ) em relação ao padrão da S2, aquela assim denominada no produto da digestão com somente NaOH.

Comparando os difratogramas dos produtos obtidos nas duas situações, com e sem NH_3^+ (Figura 13), constatou-se que o padrão deslocado correspondia à fase S1, presente nos produtos da digestão sem NH_3^+ somente nos menores tempos de reação e concentrações. Como a condição de tempo e concentração escolhida para os testes com NH_3^+ foi aquela que formava apenas S2, 7 h e 4,0 M, pode-se afirmar que a presença do cátion NH_3^+ proporcionou a estabilidade da sodalita S1.

Figura 13: DRX dos produtos obtidos a partir da digestão do caulim em solução NaOH e solução NaOH - NH_4OH



Ao contrário do que se almejava a sodalita formada em meio com amônia aumenta o consumo de soda (Tabela 5), quando comparada aquela formada sem presença de amônia (Tabela 3).

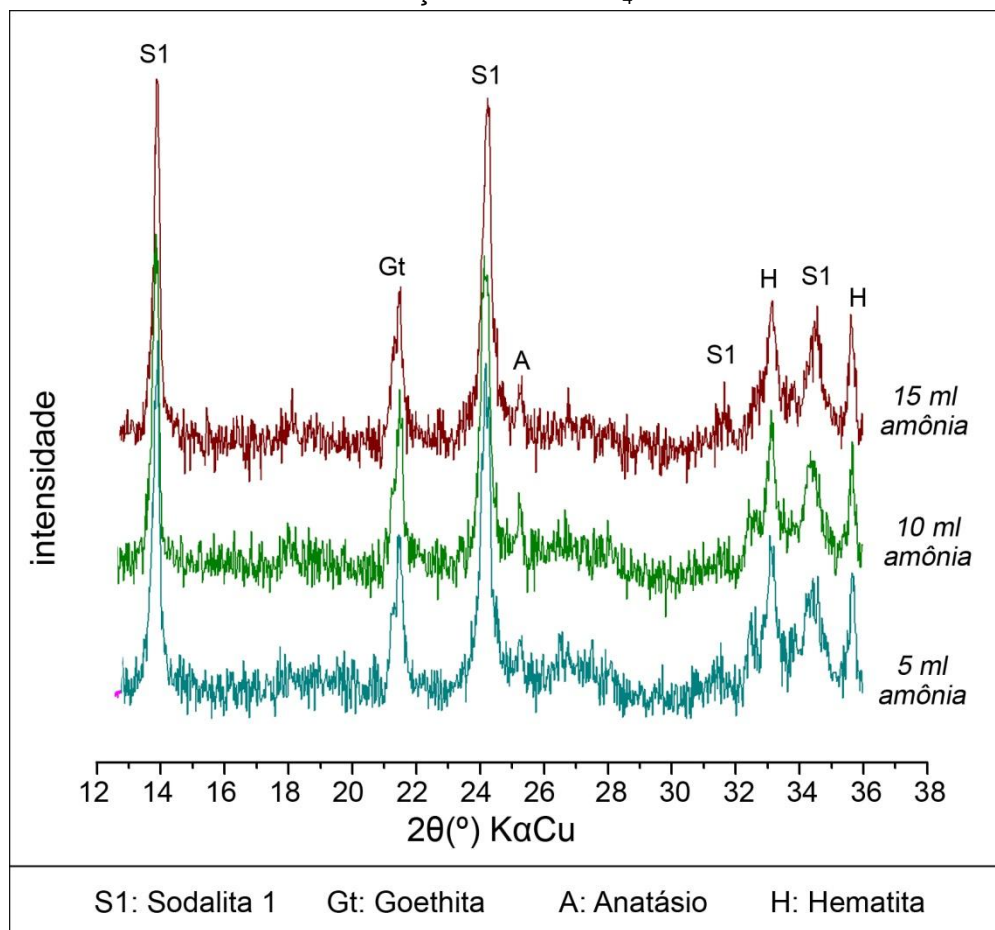
Tabela 5: Composição química dos produtos obtidos a partir do caulim com solução NH_4OH (% massa)

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2	P.F.	Razão Si/Al
CAULIM-5NH	34,38	29,23	23,65	0,46	0,33	11,94	1,04
CAULIM-10NH	35,35	29,26	22,62	0,52	0,33	11,91	1,06
CAULIM-15NH	35,39	29,52	21,77	0,43	0,28	12,60	1,06

P.F.: Perda ao fogo determinada com a queima a 1000 °C, após secagem a 105 °C.

A digestão da ganga BC em presença da solução NH_4OH foi realizada para se verificar se a gibbsita foi completamente dissolvida, o que de fato ocorreu como se pode observar pela ausência desta fase nos difratogramas apresentados na Figura 14.

Figura 14: DRX dos produtos obtidos a partir da digestão da ganga BC em solução NaOH e solução NaOH - NH_4OH



6. CONCLUSÕES

- O parâmetro físico-químico que mais influenciou na transformação da caulinita em sodalita foi a concentração de NaOH. Sendo que, as associações mineralógicas nas gangas não apresentaram qualquer influencia quanto ao tipo de sodalita formada, quando essa é comparada aquela formada a partir de uma caulinita pura.

- O tempo de 1 h não foi suficiente para a dissolução/conversão total da caulinita em sodalita, mesmo para as maiores concentrações testadas.

- Em baixas concentrações de NaOH (2,5-3,5 M), duas fases sodalita podem ser formadas: uma metaestável, que permanece associada à outra mais estável, diminuindo a sua presença e/ou sendo transformada na fase mais estável, quanto maior for a concentração e/ou o tempo de reação.

- A partir da concentração de NaOH 4,0 M já se tem formação de sodalita de boa cristalinidade, além da predominância da fase mais estável.

- As caulinitas presentes nas litologias bauxíticas de Paragominas-PA apresentam diferenças estruturais que implicam na sua maior ou menor reatividade nas condições do processo Bayer.

- A ganga caulínica BN se mostrou a mais reativa, seguida da BNC. Essa constatação pode ajudar os estudos de aproveitamento das bauxitas com alta sílica reativa quando se pensa em mudanças nas condições físico-químicas do processo Bayer.

- A adição de hidróxido de amônio na solução de lixiviação proporcionou a estabilização da sodalita que antes era metaestável. Isto resultou em um maior consumo de NaOH durante a digestão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar as digestões dos materiais caulíníticos em sistema sob agitação utilizando os mesmos parâmetros físico-químicos adotados neste trabalho.

- Estudar a influência da amônia nas fases formadas na digestão no tempo de 1 h, nas mesmas condições e sob agitação.

8. REFERÊNCIAS

- ANTONIASSI, J.L. “A Difração de Raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA.” *Dissertação de Mestrado*. São Paulo: Escola Politécnica da USP (Departamento de Minas e de Petróleo), 2010.
- AUERBACH, S.M., K.A. CARRADO, e P.K. DUTTA. *handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, 2003.
- AUTHIER-MARTIN, M., J. FORTÉ, S. OSTAP, e J. SEE. “The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina.” *Mineralogy*, 2001.
- BAERLOCHER, Ch, W.M. MEIER, e D.H. OLSON. *Atlas of zeolite framework types*. Edição: 5ª. Elsevier, 2001.
- BARNES, M.C., J. ADDAI-MENSAH, e A.R. GERSON. “The mechanism of sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer.” *Microporous and Mesoporous Materials* (elsevier) 31 (1999): 287-302.
- BOULANGÉ, B., J. P. AMBROSI, e D. NAHON. “Laterites and Bauxites.” Cáp. 3. 49-55, 1997.
- BRAGA, A.C., e N.H. MORGON. “Descrição estruturais cristalinas de zeólitos.” *Química Nova* 30 (2007): 178-188.
- CARDOSO, J.G.R., P.S.L. CARVALHO, P.S.M. FONSECA, M.M. SILVA, e M.A.R. RÓCIO. *A indústria do alumínio: estrutura e tendências*. Vol. 33, em *Insumos Básicos*, 43-88. BNDES Setorial.
- LUZ, A.B. *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*. Rio de Janeiro: CETEM,CNPq, 1995.
- MAIA, A.A.B. “Síntese de Zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da amazônia: aplicação como adsorvente.” *Dissertação de Mestrado*. Belém, PA: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ - UFPA (Centro Tecnológico - Programa de pós-graduação em Engenharia Química), 2007.
- McCORMICK, P.G., T. PICARO, e P.A.I. SMITH. “Mechanochemical treatment of high silica bauxite.” *Minerals Engineering* (PERGAMON), n. 15 (2002): 211-214.
- MENDES, F.A. “Operating experience with Paragominas bauxitas wash plant.” *ICSOBA, BX 20-T*, 2012.
- PAZ, S.P.A. “Influência dos ânions OH-, SO42-, CO32-,Cl- e NO3- na síntese de Zeólita A e Sodalita, a partir de rejeito caulinitico via processo hidrotermal.” *Trabalho de Conclusão de Curso*. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ - UFPA, (Instituto de Tecnologia - Faculdade de Engenharia Química), 2005.

PAZ, S.P.A., R.S. ANGÉLICA, e R.F. NEVES. “Síntese hidrotermal de Sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado.” *Química Nova* 33 (2010): 579-583.

PEREIRA, J.A.M., M. SCHWAAB, E. DELL'ORO, J.C. PINTO, e J.L.F. MONTEIRO. “The kinetics of gibbsite dissolution in NaOH.” *Hydrometallurgy*, 2008.

SAMPAIO, J.A., M.C. ANDRADE, e A.J.B. DUTRA. “Bauxitas.” In: *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*, 279-304. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

SOUZA SANTOS, P. S. *Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Editora USP e Editora Edgard Blücher Ltda, 1975.

SANTOS, R.D., J.A. SAMPAIO, F.A.N.G. SILVA, F.M.S. GARRIDO, e M.E. MEDEIROS. “Estudo do tratamento mecanoquímico da Bauxita do nordeste do Pará.” *Anais da XVI Jornada de Iniciação Científica - CETEM*. Rio de Janeiro, 2008. 15-21.

SANTOS, W.M. “Mineralogia e geoquímica da bauxita derivada do anortosito Barro Alto, Goiás.” *Dissertação de Mestrado*. Brasília, DF: UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB; (Instituto de Geociências - IG), 2011.

SCHULZE, D.G. “The influence of aluminium on iron oxides. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them.” *Clay & Clay Miner* VIII (1984): 36-44.

SILVA, H.M., E. PIANÇO, C. MAURITY, W. MORAIS, H.C. SANTOS, e O. GUIMARÃES. “Geology mining operation and scheduling of Paragominas bauxite mine.” *Proceeding of the 8^o International Alumina Quality Workshop*, 2008: 11-16.

SILVA, L.N., S.P.A. PAZ, R.S. ANGÉLICA, e R.F. NEVES. “Estudo cinético da formação de Sodalita a partir de um rejeito de caulim do Rio Jari - PA.” 2011.

SILVA, S.P. “Caulim.” *Balanco Mineral Brasileiro - DNPM*. 2001.

SMITH, J.V. *Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures*. Edição: W.H. BAUR e R.X. FISCHER. Vol. 14. New York: Springer, 2000.

SMITH, P. “The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes.” *Hidrometallurgy* (Elsevier), n. 98 (2009): 162-176.

THIEL, R. “Zum system α -FeOOH- α -AlOOH.” 1963: 70-78.

TOLEDO, M.C.M., S.M.B. OLIVEIRA, e A.J. MELFI. “Intemperismo e formação do solo.” In: *Decifrando a Terra*, por W. TEIXEIRA, M.C.M. TOLEDO, T.R. FAIRCHILD e F. TAIOLI, 139-166. São Paulo: Oficina de Texto, 2000.