

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

C.C.A. de Melo¹; S.P.A. da Paz^{1,2}; R.S. Angélica¹; H. Kahn²;

¹Universidade Federal do Pará - UFPA

²Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP

Rua Ano Dois Mil, n 106, 68514-300, Morada Nova, Marabá – PA, Brasil
eng.caiomelo@hotmail.com

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 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 natureza de quatro gangas caulínicas de bauxitas de Paragominas-PA, concentração da solução de NaOH, e tempo de reação, a 150 °C sob pressão autógena. 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 constatação de caulinitas com reatividades diferentes ajudará nos estudos de aproveitamento das BASR, quando pensa-se em mudanças nas condições físico-químicas do processo Bayer.

Palavras-chave: sodalita, caulinita, bauxita, processo Bayer.

INTRODUÇÃO

A bauxita é o principal minério para a produção de alumina e alumínio primário. É uma rocha laterítica constituída essencialmente por oxi-hidróxido(s) de alumínio, tendo como minerais associados, comumente: caulinita, quartzo, hematita, goethita e anatásio⁽¹⁾. De acordo com a natureza cristaloquímica do oxi-hidróxido de alumínio majoritário, a bauxita pode ser classificada como: gibbsítica, boehmítica ou diaspórica, quando o mineral de alumínio for a gibbsita (γ -Al(OH)₃), boehmita (γ -AlOOH) ou diásporo (α -AlOOH), respectivamente. Os depósitos brasileiros são quase que exclusivamente gibbsíticos⁽²⁾, que é o tipo mais apreciado para a extração

hidrometalúrgica via processo Bayer, pois permite lixiviação com menor consumo de energia. O produto do processo Bayer é uma alumina de elevada pureza, a qual é posteriormente reduzida a alumínio metálico pelo processo Hall-Hérout.

Em termos de custos de processo de extração, vê-se que o tipo de mineral-minério é um fator a ser levado em consideração. Além disso, o controle da quantidade do mineral de ganga caulinita é indispensável, pois nas condições convencionais do processo Bayer, altos teores desse mineral pode aumentar consideravelmente o custo de produção da alumina metalúrgica, vejamos por que: caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) reage com NaOH (agente lixiviante do processo Bayer) formando sodalita [$3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{NaX}$, onde X é uma espécie aniônica como OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e $0 < n < 2$] ^(3,4); a sodalita formada é descartada junto com os demais minerais de ganga insolúveis (hematita, anatásio e quartzo, por exemplo) na lama vermelha (resíduo sólido do processo), levando parte do agente lixiviante que não é recuperável. Devido a isso, considera-se inviável processar bauxitas com mais de 8 % de caulinita. Essas constituem as chamadas bauxitas com alta sílica reativa (BASR) ⁽⁵⁾.

Muitas bauxitas brasileiras, como as gibbsíticas da região de Paragominas, Estado do Pará, têm conteúdos expressivos de caulinita, que é parcialmente removida por desagregação/lavagem da bauxita britada. Porém, 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. Vale ressaltar que os níveis (horizontes) de BASR chegam a ser mais espessos do que os níveis do minério principal.

Buscou-se, nesse trabalho, estudar a influência da concentração da solução de NaOH, tempo de reação e da natureza de diferentes caulinitas na formação de sodalita Bayer: um estudo de comparação baseado na difratometria de raios-X. As caulinitas são provenientes de um caulim comercial de alta pureza e de gangas caulínicas da lavagem de quatro litologias bauxíticas da região de Paragominas-PA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O estudo inicial foi realizado com um caulim comercial de alta pureza, produto da campanha 2011 da empresa Imerys Rio Capim Caulim (IRCC S/A), que explora caulim da região de Paragominas-PA para cobertura de papel. As gangas cauliníticas 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 (Fig. 1). 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 cauliníticas desse trabalho.

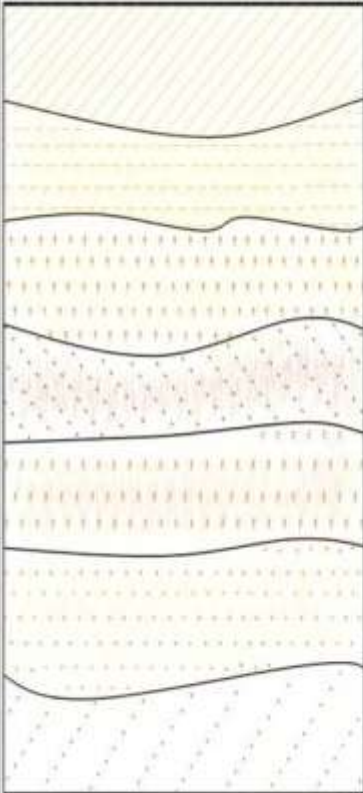
Perfil	Sigla	Horizonte	Espessura Média (m)	Classificação
	CAP	Capeamento/cobertura (Argila de Belterra)	11	Cobertura
	BN*	Bauxita Nodular	1,3	Minério marginal
	BNC*	Bauxita Nodular Cristalizada		
	LF	Laterita Ferruginosa	0,6	Rejeito estéril
	BC	Bauxita Cristalizada	1,5	Minério
	BCBA	Bauxita de transição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

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

Experimento

Todos os ensaios foram realizados em autoclaves de aço inoxidável com revestimento interno de teflon e capacidade máxima de 50 ml a temperatura 150 °C sob pressão autógena, utilizando 1 g de material caulínítico e 25 ml de solução NaOH.

Inicialmente, utilizando somente o caulim, variou-se a concentração da solução NaOH: 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 e 5,0 M, em três tempos de processo: 1, 3 e 7 h; e 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). Fixou-se a concentração em 4,0 M da solução NaOH para comparação dos produtos sodalíticos formados a partir dos cinco materiais caulíníticos estudados, nos tempos de reação: 1, 2, 3 e 7 h.

Análises

Fluorescência de raios-X (FRX): 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.

Difração de raios-X (DRX): as análises foram realizadas em difratômetro PANalytical X'Pert Pro MPD (θ/θ), radiação $\text{CuK}\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$, filtro $k\beta$ de Ni. As condições instrumentais foram: varredura de 5 a 100° em 2 θ , 40 kV, 30 mA, passo 0,02° em 2 θ e tempo/passo 60 s, fenda divergente de 1/8° e anti-espalhamento de 1/4°, máscara de 10 mm, amostra em movimentação circular 1 rotação/s.

Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD-TG): as análises foram feitas utilizando equipamento modelo *PL Thermal Science* com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da *Stanton Redcroft Ltda*, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e temperatura máxima 1100 °C, usando alumina calcinada como referência e ~ 16 mg de amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais cauliníticos

A Fig. 2 apresenta os difratogramas com a análise mineralógica do caulim e das gangas cauliníticas. No caulim, tem-se a caulinita como única fase identificada, mostrando que o material é monomineralico, e que impurezas minerais, se presentes, estão abaixo dos limites de detecção. Nas gangas cauliníticas, tem-se como fase principal a caulinita, que é o mineral de ganga a ser separado na operação de lavagem; além da caulinita estão presentes: gibbsita, hematita, goethita e anatásio.

A composição química do caulim e das gangas cauliníticas é apresentada na Tabela 1. A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$, principalmente na amostra do caulim, denota a forte presença da caulinita. A amostra BC foi a que apresentou menor razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\sim 0,7$) e maior perda ao fogo (17,47 %), denotando aquela com mais gibbsita entre as quatro gangas. Isto já era esperado, visto que BC corresponde ao minério principal. Os demais elementos no caulim somam $\sim 1,5$ %. Nas gangas, 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.

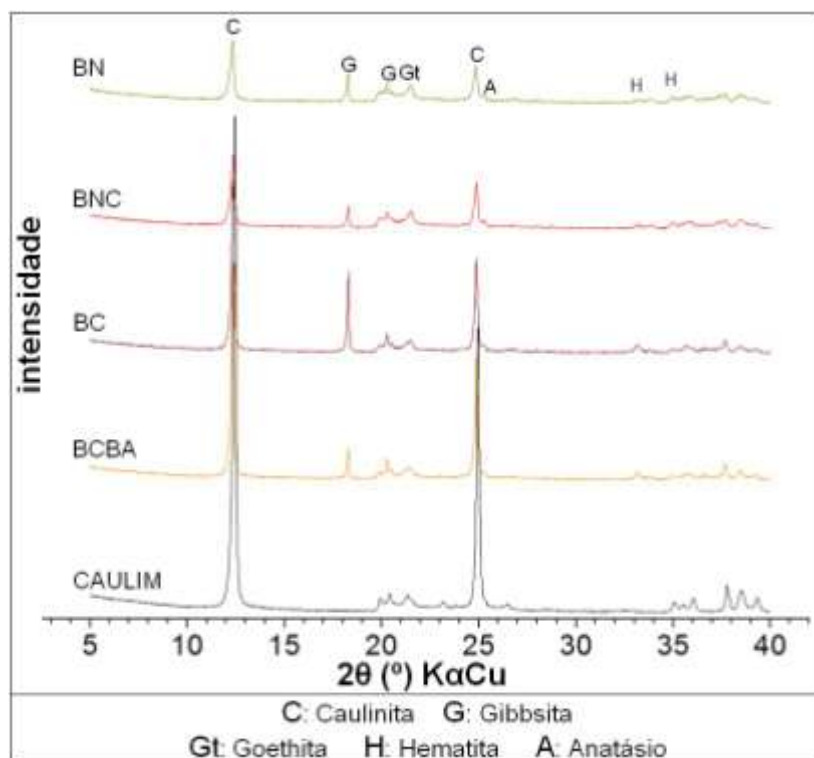


Figura 2: DRX do caulim e gangas cauliníticas.

Tabela 1: Composição química (% massa)

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Outros	P.F.
CAULIM	45,21	39,14	0,64	0,41	0,43	14,14
BN	30,81	38,21	11,84	1,92	0,14	17,08
BNC	32,35	37,21	11,62	1,93	0,14	16,75
BC	27,50	38,50	14,22	2,13	0,18	17,47
BCBA	31,09	38,23	12,18	1,59	0,15	16,76

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 cauliníticas são apresentadas na Fig. 3 (a e b). Pode-se observar que as gangas cauliníticas 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 1). Essas perdas devem-se as 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. Por ser composto apenas por caulinita, o caulim apresenta perda de massa menor. 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 e citado ⁽¹⁾, referente a cristalização de mulita.

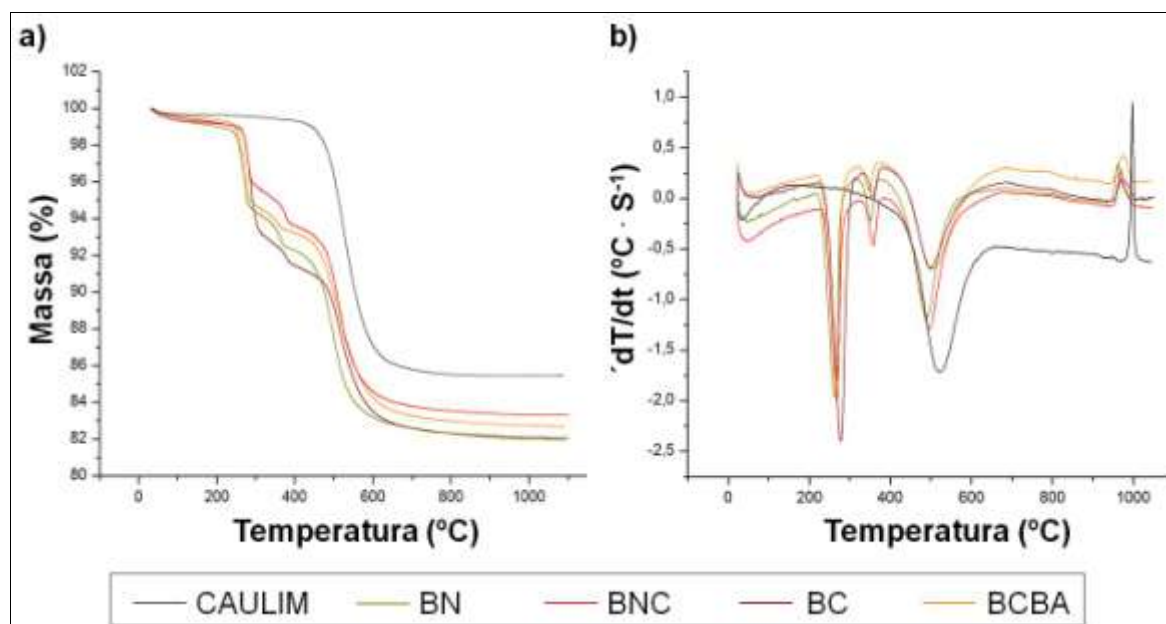


Figura 3: Análise térmica dos materiais caulínícos de partida. (a) ATG e (b) ATD.

Análise da influência da concentração e do tempo na formação de sodalita

O resultado da difratometria de raios-X dos produtos sodalíticos derivados do caulim (Fig. 4) revelou que nas concentrações mais baixas e nos tempos mais baixos 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 da sodalita (Fig. 4d), com o aumento do tempo e da concentração, observa-se a tendência de formação de um único pico. O tempo de 1 h não foi suficiente para dissolver/transformar completamente a caulinita em sodalita, mesmo na maior concentração testada (Fig. 4a), o que já foi possível com 3 h (Fig. 4b).

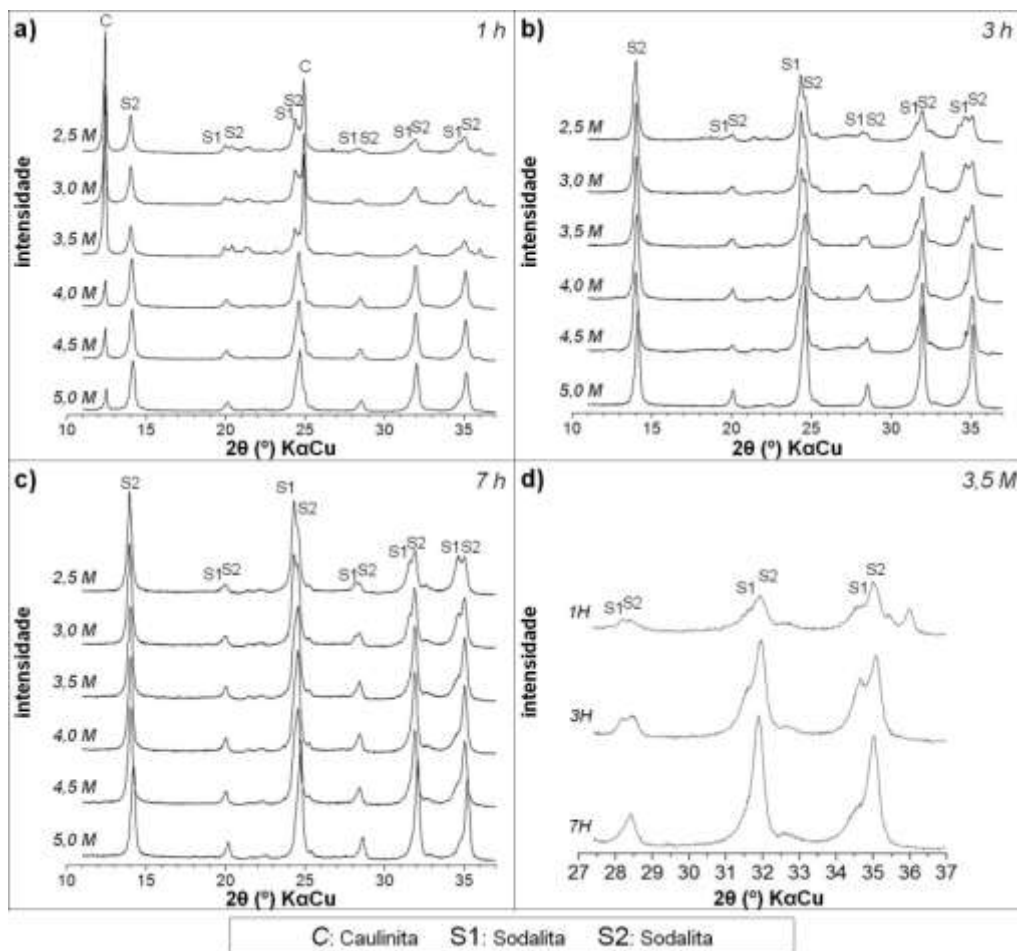


Figura 4: DRX dos produtos sodalíticos derivados do caulim. (a) concentração de NaOH de 2,5-5,0 M por 1 h, (b) concentração de NaOH de 2,5-5,0 M por 3 h, (c) concentração de NaOH de 2,5-5,0 M por 7 h, e (d) detalhe da presença de duas sodalitas.

Análise dos materiais caulíníticos com seus produtos sodalíticos

As sodalitas formadas a partir das gangas são semelhantes aquelas S1 e S2, anteriormente descritas, formadas a partir do caulim. No entanto, para a ganga BN houve dissolução/transformação completa de caulinita em sodalita, com 1 h de reação, enquanto que para a BNC observou-se apenas resquício de caulinita. Isso não aconteceu com a BC (ganga do minério principal) e com a BCBA. 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 trata-se de caulinitas diferentes; 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 ~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 $21,5^\circ 2\theta$ (Fig. 5). 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 $4,16 \text{ \AA}$ e o segundo, em $4,12 \text{ \AA}$, 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 $4,18 \text{ \AA}$ ($21,24^\circ 2\theta$). Porém esse mineral permite uma solução sólida de até 33 % (molar) de AlOOH ^(6,7), o que diminui essa distância planar para até $4,11\text{-}4,12 \text{ \AA}$.

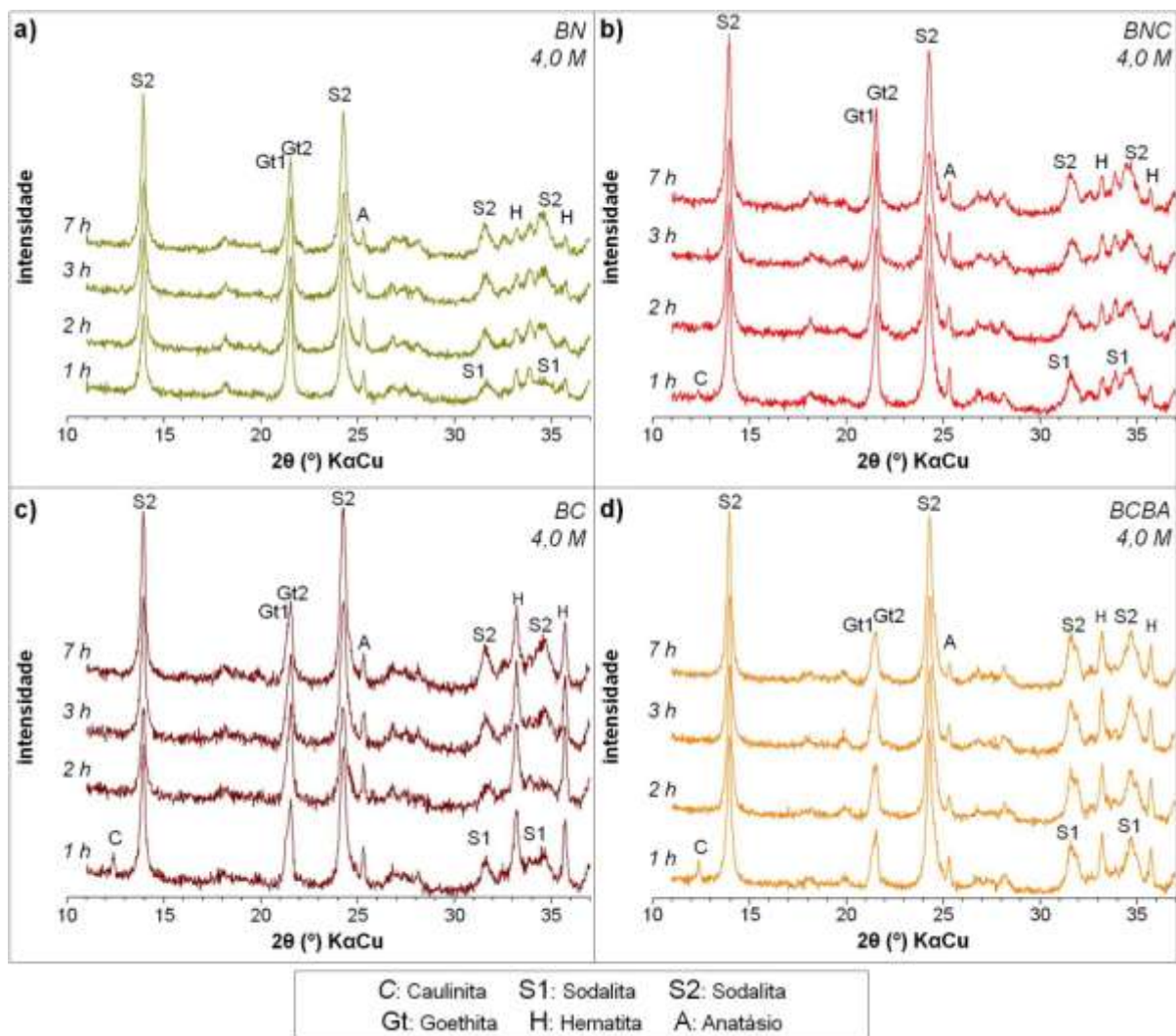


Figura 5: DRX dos produtos sodalíticos derivados das gangas caulíníticas; solução de NaOH 4,0 M nos tempos de 1-7 h. (a) BN, (b) BNC, (c) BC e (d) BCBA.

CONCLUSÃO

Para as condições físico-químicas estudadas, conclui-se que, 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. 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 caulínítica 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.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro: Projeto CT-Mineral (Processo: 550.297/2010-3), bolsa IC do primeiro autor (Processo: 144.060/2012-4), bolsa DTI-2 da segunda autora (Processo: 383.358/2010-8) e pela bolsa de produtividade em pesquisa do terceiro autor (Processo: 304.566/2007-1); e as empresas Mineração Paragominas SA - Norsk Hydro e Imerys Rio Capim Caulim SA. As amostras de bauxita foram cedidas pela empresa Vale (Dr. Eliomar Ferreira).

REFERÊNCIAS

1. SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. Vol. 1, 2ª edição. Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.
2. CARDOSO, J. G. R.; CARVALHO, P. S. L.; FONSECA, P. S. M.; SILVA, M. M.; RÓCIO, M. A. R.; A indústria do alumínio: estrutura e tendências. BNDES Setorial 33, p. 43-88.
3. MCCORMICK, P. G.; PICARO, T.; SMITH, P.A.I. Mechanochemical treatment of high silica bauxite with lime. Minerals Engineering, p.211-214, 2002.
4. M. AUTHIER-MARTIN, G. FORTÉ, S. OSTAP, AND J. SEE. The Mineralogy of Bauxite for Producing Smelter-Grade Alumina. Journal of Mineralogy. 2001.
5. SMITH, P. The processing of high silica bauxites -Review of existing and potential processes. Hydrometallurgy, 98: 162-176, 2009.
6. THIEL, R. 1963. Zum system α -FeOOH- α -AlOOH. Z. Anorg. Allg. Chem. 326: 70-78.
7. SCHULZE, D.G. 1984. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. Clay & Clay Miner. 32: 36-44.

THE INVESTIGATION OF BAYER SODALITE FORMATION IN THE ALUMINA REFINING PROCESS

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 paper is 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 processes 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 physic-chemical conditions in the Bayer Process.