

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

***BENEFICIAMENTO QUÍMICO DA BAUXITA DE SANTA
CATARINA***

THIAGO FERNANDES DE AQUINO

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2007

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

***BENEFICIAMENTO QUÍMICO DA BAUXITA DE SANTA
CATARINA***

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

THIAGO FERNANDES DE AQUINO

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2007.

Beneficiamento Químico da Bauxita de Santa Catarina

Por

THIAGO FERNANDES DE AQUINO

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Coordenador do curso

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Prof. Dr. Juan Altamirano Flores

Prof^a. Dr. Cláudia Terezinha Kniess

*“Nossas dúvidas são traidoras e nos
fazem perder o bem que às vezes
poderíamos ganhar pelo medo de tentar”.*

William Shakespeare.

*É com muito amor e gratidão que dedico esta
pesquisa aos meus pais José e Terezinha, e aos
meus irmãos Israel e Wagner.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Primeiramente a Deus, por me dar o dom da vida e me ajudar a escolher o caminho a ser seguido.

Aos meus estimados pais José e Terezinha por toda dedicação e empenho a mim prestados, a fim de me proporcionar a melhor educação, colocando-a sempre em primeiro lugar. Amo vocês.

Ao meu querido amigo e irmão Israel por estar junto nas várias horas de trabalho, sempre disposto a trocar idéias. Valeu mano. Também ao meu irmão Wagner e minha cunhada Elis pela amizade e incentivo.

Ao meu orientador Prof. Humberto Gracher Riella, por acreditar e confiar no meu trabalho, apoiando, incentivando e criando todas as condições para que a pesquisa fosse realizada da melhor maneira possível.

À Prof^a. Regina F. P. M. Moreira por todas as valorosas contribuições dadas durante a realização da pesquisa, principalmente na cinética envolvida no estudo e também por sua participação na banca examinadora, colaborando com o fortalecimento do trabalho.

Ao Prof. Juan Altamirano Flores pela amizade e contribuições a mim concedidas durante o estudo da mineralogia da bauxita, orientando e viabilizando várias análises. Agradeço também por sua participação na banca examinadora, contribuindo ainda mais com o trabalho.

À Prof^a. e querida amiga Cláudia, por estar sempre disposta a ajudar e incentivar nos momentos de dúvidas e dificuldades. Também por sua presença na banca examinadora, colaborando para a melhoria do trabalho.

Ao Prof. Edison Tomazzoli, por viabilizar a preparação das amostras e posteriores análises de microscopia óptica sobre a bauxita na sua forma natural.

Ao Prof. Luis F. Scheibe, por me ceder algumas bibliografias sobre bauxita e pela indicação de alguns aspectos importantes do minério de bauxita da região de Lages.

Aos meus grandes amigos Anderson Marinho e Luciano Machado por estarem desde a graduação nesta caminhada, sempre me incentivando e me apoiando nos momentos de extrema dificuldade. O companheirismo e a amizade de vocês são inestimáveis, muito obrigado parceiros.

Ao meu amigo e companheiro de pesquisa Rodrigo Fáveri, por sua ajuda durante a realização dos procedimentos experimentais, suas idéias, suas idas e vindas a Criciúma e principalmente por sua dedicação prestada no desenvolvimento do trabalho. Obrigado amigo.

Ao meu primo irmão Rafael Fernandes, que tantas vezes me incentivou e colaborou direta e indiretamente para que esse estudo fosse desenvolvido. Valeu parceiro.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais e Corrosão, Alessandro, Carol, Glêdes, Vera, Luiza, Patrícia, Kênia, Fernanda, Jeane, Juliana, Cristiane, Ivoberto e Helton pela convivência e colaboração no decorrer desses dois anos. Um agradecimento especial ao amigo Otávio, pelo seu companheirismo e disponibilidade em ajudar.

Ao colega Edevilson, secretário da pós-graduação de Engenharia Química, pela sua prestatividade, profissionalismo e competência sempre disponíveis.

Aos Colegas Ju Shoda e Douglas, do Laboratório de Análises Termofísicas da UFSC, pelas análises de densidade real realizadas.

À mestranda de Geologia Gláucia M. S. S. Ferreira e ao técnico do Laboratório de Laminação da Geologia Sérgio, pela ajuda na etapa de preparação das amostras para a análise em microscopia óptica.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro concedido durante o mestrado.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, em especial à coordenadoria de pós-graduação, pelo apoio técnico e científico indispensável para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

A todas as pessoas que de alguma forma tenham colaborado para a realização deste estudo.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 BAUXITA	5
3.1.1 HISTÓRICO DA BAUXITA	5
3.1.2 O USO DA BAUXITA	6
3.1.2.1 BAUXITA PARA MATERIAIS REFRAATÓRIOS	9
3.1.3 A GÊNESE DA BAUXITA DE SANTA CATARINA	15
3.1.3.1 AS FÁCIES DA ALTERAÇÃO PRESENTES	18
3.1.4 LIXÍVIA DE BAUXITA UTILIZANDO ÁCIDO CLORÍDRICO	24
3.2 REAÇÕES ENTRE FLUIDO E PARTÍCULA	26
3.2.1 MODELO DO NÚCLEO NÃO-REAGIDO	27
3.2.1.1 MODELO DO NÚCLEO NÃO-REAGIDO PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TAMANHO CONSTANTE	28
3.2.2 LIMITAÇÃO DO MODELO DO NÚCLEO NÃO-REAGIDO	34
3.2.3 DETERMINAÇÃO DO MECANISMO CONTROLADOR DA VELOCIDADE	34

METODOLOGIA EXPERIMENTAL **39**

4.1 METODOLOGIA UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DA BAUXITA **40**

4.1.1 MOAGEM, PENEIRAMENTO E DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL 41

4.1.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) 41

4.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) 42

4.1.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA (ATD E ATG) 42

4.1.5 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) 43

4.1.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 43

4.2 ENSAIOS DE CALCINAÇÃO **44**
4.3 METODOLOGIA UTILIZADA NA DISSOLUÇÃO DO FERRO DA BAUXITA “IN NATURA” **46**

4.3.1 MOAGEM E PENEIRAMENTO 47

4.3.2 VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DISSOLUÇÃO 47

4.3.2.1 CONCENTRAÇÃO DE HCl 47

4.3.2.2 VELOCIDADE DE AGITAÇÃO 47

4.3.2.3 TAMANHO DE PARTÍCULAS 48

4.3.2.4 TEMPERATURA DE DISSOLUÇÃO 48

4.3.3 REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DO FERRO 48

4.3.4 FILTRAÇÃO DA SOLUÇÃO E SECAGEM DA BAUXITA 49

4.3.5 ANÁLISE DO PERCENTUAL DE FERRO 50

 4.3.6 DISSOLUÇÃO DA BAUXITA EM H₂SO₄ 52

RESULTADOS E DISCUSSÃO **53**

5.1 ANÁLISES QUÍMICAS DA BAUXITA “IN NATURA”, LIXIVIADA E LIXIVIADA/CALCINADA **53**
5.2 DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X DAS BAUXITAS “IN NATURA”, LIXIVIADA E CALCINADA **55**

5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DA BAUXITA “IN NATURA” E BAUXITA LIXIVIADA 55

5.2.2 DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X DA BAUXITA “IN NATURA”/ CALCINADA A 1000 E 1400°C 57

5.2.3 DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X DA BAUXITA IN NATURA/CALCINADA E BAUXITA LIXIVIADA/CALCINADA 59

5.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA BAUXITA “IN NATURA” **61**

5.4 MICROSCOPIA ÓPTICA DA BAUXITA “IN NATURA”	62
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X	66
5.5.1 MEV E ANÁLISE QUÍMICA POR EDS DA BAUXITA “IN NATURA”	66
5.5.2 MEV E ANÁLISE QUÍMICA POR EDS DA BAUXITA “IN NATURA” E LIXIVIADA NA FORMA DE PÓ	69
5.5.3 MEV E ANÁLISE QUÍMICA POR EDS DA BAUXITA LIXIVIADA/ CALCINADA	74
5.6 DENSIDADE REAL DAS BAUXITAS “IN NATURA”, CALCINADA E LIXIVIADA/CALCINADA	77
5.7 PROPRIEDADES FÍSICAS DA BAUXITA “IN NATURA” OBTIDAS PELA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM N₂	78
5.8 DISSOLUÇÃO DO FERRO CONTIDO NA BAUXITA EM ÁCIDO CLORÍDRICO	79
5.8.1 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO CLORÍDRICO NA DISSOLUÇÃO DO FERRO	80
5.8.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DO MEIO REACIONAL NA DISSOLUÇÃO DO FERRO	82
5.8.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE BAUXITA NA DISSOLUÇÃO DO FERRO	83
5.8.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO MEIO REACIONAL NA DISSOLUÇÃO DO FERRO	85
5.8.4.1 DETERMINAÇÃO DO MECANISMO CONTROLADOR DA REAÇÃO PELO MÉTODO GRÁFICO E PELO CRITÉRIO DE WEISZ PRATER (C_{wp})	86
5.8.4.2 CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO	91
5.9 AMOSTRAS DE BAUXITA “IN NATURA” E BENEFICIADA QUIMICAMENTE	93
5.10 CUSTO DO BENEFICIAMENTO QUÍMICO DA BAUXITA “IN NATURA” SEGUIDO DE CALCINAÇÃO	93
5.11 DISSOLUÇÃO DO FERRO CONTIDO NA BAUXITA EM ÁCIDO SULFÚRICO	95
<u>CONCLUSÕES</u>	96
<u>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	99
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	101

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1** - Ocorrência de bauxita nos diferentes tipos de clima (MÁRTIRES, 2001). **7**
- Figura 3.2** - Panorama do mercado de bauxitas de uso não metalúrgico (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000). **9**
- Figura 3.3** - Produção e consumo de bauxita refratária de 1988 a 2010 (MÁRTIRES, 2001). **10**
- Figura 3.4** - Seqüência de reações em estado sólido que acompanham a transformação da gibbsita em alumina alfa (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000). **13**
- Figura 3.5** - Evolução das fases alumina e mulita com a temperatura em uma bauxita refratária sul-americana (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000). **14**
- Figura 3.6** - Diagrama de fases para o sistema $Al_2O_3-SiO_2$ (SHAW, 1972). **15**
- Figura 3.7** - Mapa geológico da região denominada Domo de Lages (DANI, 1988). **17**
- Figura 3.8** - Composição química da bauxita, argila e rocha fresca/alterada em termos de seus principais componentes (OLIVEIRA, 1985). **22**
- Figura 3.9** - Composição mineralógica de perfis de alteração sobre rochas alcalinas em diferentes porções topográficas (OLIVEIRA, 1985). **23**
- Figura 3.10** - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação na dissolução de ferro. **24**
- Figura 3.11** - Percentual de Al_2O_3 dissolvido em diferentes temperaturas a uma concentração de 6M de HCl (MERGEN, 2004). **25**

Figura 3.12 - Micrografia obtida em MEV sobre a alta alumina da Turquia (MERGEN, 2004).	26
Figura 3.13 - Processo reacional do modelo do núcleo não-reagido (LEVENSPIEL, 1980).	27
Figura 3.14 - Esquema da partícula reagindo supondo a difusão externa como estágio controlador (LEVENSPIEL, 1980).	29
Figura 3.15 - Esquema da partícula reagindo supondo a difusão interna como estágio controlador (LEVENSPIEL, 1980).	31
Figura 3.16 - Esquema da partícula reagindo supondo a reação química como estágio controlador (LEVENSPIEL, 1980).	32
Figura 3.17 - Perfil de concentração em uma partícula esférica (FOGLER, 2002).	36
Figura 4.1 - Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização da bauxita “ <i>in natura</i> ”.	40
Figura 4.2 - Fluxograma das atividades envolvidas no processo de dissolução do ferro contido na bauxita.	46
Figura 4.3 - Sistema montado para a reação de dissolução do ferro contido na bauxita.	49
Figura 5.1 - Difratogramas de Raios X das bauxitas “ <i>in natura</i> ” e beneficiada.	56
Figura 5.2 - Difratograma de Raios X da bauxita “ <i>in natura</i> ” calcinada a 1000°C.	58
Figura 5.3 - Difratograma de Raios X da bauxita “ <i>in natura</i> ” calcinada a 1400°C.	59
Figura 5.4 - Difratogramas de Raios X das bauxitas “ <i>in natura</i> ”/calcinada e lixiviada/ calcinada.	60
Figura 5.5 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da bauxita “ <i>in natura</i> ”.	61

- Figura 5.6** - Micrografia obtida em MO: Identificação dos cristais de gibbsita e goethita utilizando aumento de 10x em luz natural. **62**
- Figura 5.7** - Micrografia obtida em MO: Identificação dos cristais de gibbsita, goethita e cliachita utilizando aumento de 10x em luz natural. **63**
- Figura 5.8** - Micrografia obtida em MO: Identificação dos cristais de gibbsita, goethita e cliachita utilizando aumento de 10x em luz polarizada. **64**
- Figura 5.9** - Micrografia obtida em MO a 45°. Identificação de um cristal de boehmita envolto por cristais de gibbsita e goethita utilizando aumento de 20x em luz polarizada. **64**
- Figura 5.10** - Micrografia obtida em MO: Identificação de um cristal de boehmita envolto por cristais de gibbsita e goethita utilizando aumento de 20x em luz natural. **65**
- Figura 5.11** - Micrografia obtida em MO: Identificação de mancha de ferro sobre agregados de gibbsita utilizando aumento de 10X em luz natural. **65**
- Figura 5.12** - Micrografia obtida em MEV sobre a amostra de bauxita bruta utilizando aumento de 200x. **66**
- Figura 5.13** - Espectro em EDS que representa os pontos 1 e 2 da micrografia da Figura 5.12. **67**
- Figura 5.14** - Espectro em EDS que representa os pontos 5 e 6 da micrografia da Figura 5.12. **68**
- Figura 5.15** - Espectro em EDS que representa os pontos 4 e 7 da micrografia da Figura 5.12. **68**
- Figura 5.16** - Espectro em EDS que representa o ponto 3 da micrografia da Figura 5.12. **69**
- Figura 5.17** - Micrografias obtidas em MEV sobre as lâminas contendo bauxita em pó: (a) natural e (b) lixiviada por 90 minutos, com aumento de 80x. **70**

- Figura 5.18** - Micrografias obtidas em MEV e EDS para a análise de alumínio sobre as lâminas contendo bauxita na forma de pó: (a) natural, (b) lixiviada durante 60 minutos e (c) lixiviada durante 90 minutos. **71**
- Figura 5.19** - Micrografias obtidas em MEV e EDS para a análise de ferro sobre as lâminas contendo bauxita na forma de pó: (a) natural, (b) lixiviada durante 60 minutos e (c) lixiviada durante 90 minutos. **72**
- Figura 5.20** - Micrografias obtidas em MEV e EDS para a análise de silício sobre as lâminas contendo bauxita na forma de pó: (a) natural, (b) lixiviada durante 60 minutos e (c) lixiviada durante 90 minutos. **73**
- Figura 5.21** - Micrografia obtida em MEV sobre uma amostra de bauxita lixiviada/ calcinada utilizando um aumento de 3000x no modo BSE. **75**
- Figura 5.22** - Diagrama de análise em EDS que representa o ponto 1 da micrografia da Figura 5.21. **76**
- Figura 5.23** - Diagrama de análise em EDS que representa o ponto 2 da micrografia da Figura 5.21. **76**
- Figura 5.24** - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77,35 K para o cálculo da área superficial, volume, tamanho e área de poros da bauxita "*in natura*". **78**
- Figura 5.25** - Curvas de dissolução do ferro contido na bauxita "*in natura*" a diferentes concentrações de HCl. **81**
- Figura 5.26** - Curvas de dissolução do ferro contido na bauxita "*in natura*" a diferentes velocidades de agitação. **83**
- Figura 5.27** - Curvas de dissolução do ferro contido na bauxita "*in natura*" a diferentes tamanhos de partículas. **84**

- Figura 5.28** - Curvas de dissolução do ferro contido na bauxita “*in natura*” a diferentes temperaturas de reação. **86**
- Figura 5.29** - Gráfico obtido através da equação do mecanismo de difusão externa. **88**
- Figura 5.30** - Gráfico obtido através da equação do mecanismo de reação. **89**
- Figura 5.31** - Gráfico obtido através da equação do mecanismo de difusão interna. **89**
- Figura 5.32** - Curva da concentração de Fe_2O_3 versus o tempo na temperatura de 75°C . **90**
- Figura 5.33** - Curva de $\ln K$ versus o tempo para o cálculo da E_a e do k_0 . **92**
- Figura 5.34** - **(a)** Bauxita “*in natura*”; **(b)** Bauxita beneficiada quimicamente em HCl por 90 minutos a 80°C . **93**

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Análise Química típica da bauxita “ <i>in natura</i> ” em diferentes aplicações (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).	9
Tabela 3.2 - Composição típica de bauxitas após a etapa de calcinação (FLÔRES, 1992).	12
Tabela 3.3 - Características físicas da bauxita calcinada da Guiana (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).	12
Tabela 3.4 - Análise Química média da fácies rocha fresca/alterada (OLIVEIRA, 1985).	20
Tabela 3.5 - Análise Química média das fácies material argiloso (OLIVEIRA, 1985).	21
Tabela 3.6 - Análise Química média das fácies bauxita (OLIVEIRA, 1985).	21
Tabela 3.7 - Análise química da alta alumina obtida da bauxita boehmítica da Turquia após os processos de lixiviação e calcinação (MERGEN, 2004).	25
Tabela 5.1 - Composição Química, em óxidos, da Bauxita “ <i>in natura</i> ” em estudo.	53
Tabela 5.2 - Composição Química, em óxidos, da Bauxita Lixiviada.	54
Tabela 5.3 - Composição Química, em óxidos, da Bauxita Lixiviada / Calcinada.	55
Tabela 5.4 - Resultado das análises químicas elementares dos sete pontos assinalados na micrografia da Figura 5.12.	67
Tabela 5.5 - Análise química por EDS das amostras de bauxita em pó.	70
Tabela 5.6 - Valores de densidade real das amostras de bauxita “ <i>in natura</i> ” obtidos a diferentes temperaturas.	77

Tabela 5.7 - Propriedades físicas da bauxita natural obtidas pela adsorção de N ₂ a 77,35 K.	79
Tabela 5.8 - Valores de conversão de ferro a diferentes concentrações molares de HCl.	81
Tabela 5.9 - Valores de conversão de ferro obtidos a diferentes velocidades de agitação.	82
Tabela 5.10 - Valores de conversão de ferro obtidos a diferentes tamanhos de partículas.	84
Tabela 5.11 - Valores de Percentual de ferro obtidos a diferentes temperaturas de dissolução.	85
Tabela 5.12 - Valores de conversão de ferro obtidos a diferentes temperaturas de dissolução.	85
Tabela 5.13 - Valores dos coeficientes de regressão e constantes de velocidade calculados pelas curvas nos diferentes mecanismos controladores e temperaturas de reação.	87
Tabela 5.14 - Dados para o cálculo da energia de ativação da reação.	91
Tabela 5.15 - Custo de processamento da bauxita " <i>in natura</i> " para a produção de material refratário.	94
Tabela 5.16 - Percentual de Al ₂ O ₃ após dissolução da bauxita em H ₂ SO ₄ 5M.	95

LISTA DE SÍMBOLOS

b	Coeficiente estequiométrico do reagente sólido na reação com HCl
C_{ac}	Concentração do reagente fluido na superfície de reação, mol/m ³
C_{af}	Concentração do reagente fluido na fase fluida, mol/m ³
C_{as}	Concentração do reagente fluido na superfície externa, mol/m ³
C_{wp}	Valor do critério de Weisz Prater
D_{ef}	Coeficiente de difusão efetivo do reagente fluido na camada de cinza, m ² /s
E_a	Energia de ativação da reação, KJ/mol
K	Velocidade específica da reação de ordem um, s ⁻¹
k_0	Fator de frequência, s ⁻¹
k_f	Coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula, m/s
k_s	Constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação, m/s
Q_a	Fluxo molar do reagente fluido através da superfície de qualquer raio r , mol _{fluido} /m ² .s
Q_{ac}	Fluxo molar do reagente fluido através da superfície do núcleo, mol/m ² .s
Q_{as}	Fluxo molar do reagente fluido através da superfície externa da partícula, mol/m ² .s
$-r'_a$	Velocidade real da reação, mol/g _{sólido} .s

$-r'_{as}$	Velocidade de reação que resultaria se toda a superfície do interior da partícula fosse exposta às condições da superfície externa, mol/g _{sólido} ·s
R	Raio da superfície externa da partícula, m
R'	Constante do gás ideal, KJ/mol.k
r_c	Raio do núcleo sem reação, m
S_a	Área superficial total do sólido, m ² /g
t	Tempo de reação, s
τ	Tempo necessário para a conversão completa, s
T	Temperatura do processo, °C e k
X_b	Conversão fracional do reagente sólido, %
ρ_b	Densidade molar de b no sólido, mol _b /cm ³ _{sólido}
η	Fator de efetividade interno
φ_n	Módulo de Thiele para reação de ordem “n”
φ_1	Módulo de Thiele para reação de primeira ordem

RESUMO

O minério de bauxita é um dos materiais mais utilizados na fabricação de refratários, sendo que esse possui um alto teor de alumínio e baixo teor de fundentes. Uma das principais impurezas presentes na bauxita é o ferro. O teor máximo deste elemento após o processo de calcinação não deve ultrapassar 2,5% em massa, pois a resistência do material a altas temperaturas é reduzida. O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de bauxita refratária e Santa Catarina possui a 5ª maior reserva deste tipo de material no país. Este trabalho objetiva a caracterização físico-química e mineralógica da bauxita catarinense e o estudo da lixiviação ácida do ferro para a obtenção de um produto adequado para a fabricação de materiais refratários de alta qualidade. As técnicas utilizadas na caracterização do material “*in natura*” foram: fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e ensaios de queima. Essas técnicas provaram que a bauxita em seu estado natural é composta basicamente pelo mineral gibbsita, seguido de boehmita e semicristalitos de goethita. Após a calcinação, o material transforma-se em alfa alumina e mulita. Nos ensaios de dissolução do ferro foi utilizado ácido clorídrico como reagente e os parâmetros de processo avaliados foram: concentração de ácido, velocidade de agitação do meio reacional, tamanho de partículas de bauxita e temperatura de reação. Utilizando o modelo do núcleo não reagido verificou-se um controle cinético para as temperaturas de 60, 65 e 70°C e este controle passa a ser difusivo para temperaturas superiores, tornando a reação mais rápida. Após 90 minutos de reação na concentração 5M de HCl e temperatura de 80°C, foi atingida uma dissolução de ferro superior a 90%, deixando o teor de Fe₂O₃ em torno de 0,5%. Os teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ alcançados após a calcinação foram 2,13% e 89,14% respectivamente. O material obtido é composto por alfa alumina e mulita de alta pureza, comprovando a eficiência do beneficiamento químico seguido de calcinação. Além disso, dados econômicos mostraram que é viável processar bauxita bruta para a obtenção de um material refratário de alta qualidade.

Palavras chave: matérias-primas, minerais industriais , refratários

ABSTRACT

The bauxite ore is one of the most used materials in the manufacture of refractories because it has got high aluminum content and small amount of compounds with low melting point. One of the main impurities in bauxite is the iron. The maximum content of this element after the calcination process must not exceed 2.5% in mass, as the resistance of the material in high temperatures is reduced. Brazil is one of the greatest world-wide refractory bauxite producers and Santa Catarina has the fifth biggest reservoir of this type of material in the country. This study aims the physicochemical and mineralogical characterization of the Santa Catarina's bauxite and the study of iron acid dissolution in order to acquire a product which is appropriate for the manufacture of high-quality refractory materials. The techniques used in the characterization of the material "*in natura*" were: X ray fluorescence, X ray diffraction, thermal differential and thermal gravimetric analysis, optical microscopy, scanning electron microscopy and assays of burning. These techniques proved that the bauxite in natural form is basically composed by gibbsite mineral, followed of boehmite and semi-crystals of goethite. After calcination, the material transform itself into alpha alumina and mulita. In the assays of iron dissolution it had been used hydrochloric acid as reactent and the evaluated reaction parameters were: acid concentration, agitation velocity of the reactional medium, particle sizes of bauxite and temperature of reaction. Using the shrinking core model it's been verified a kinetic control for the temperatures of 60, 65 and 70 °C and this control turns into diffusive control at higher temperatures, making the reaction faster. After 90 minutes of reaction at 5M HCl concentration and temperature of 80 °C, it was reached more than 90% of iron dissolution, leaving the Fe₂O₃ content around 0,5%. The percentages of Fe₂O₃ and Al₂O₃ after calcination were respectively 2,13% and 89,14%. The acquired material is composed of high purity alumine and mulite, proving the efficiency of the chemical treatment followed of calcinations. Beyond that, economic data showed the viability of processing "*in natura*" bauxite in order to obtain a high quality refractory material.

Keywords: raw materials, industrial minerals, refractories

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O Brasil possui imensa riqueza mineral e a exploração desse potencial de forma adequada se torna importante no âmbito sócio-econômico.

Em meio a esta gama de minerais está uma rocha denominada bauxita, mais comumente chamada de minério de bauxita, sendo esta uma matéria-prima heterogênea composta principalmente de um ou mais tipos de hidróxido de alumínio (gibbsita, boehmita e diaspório).

A qualidade da bauxita, que envolve o grau de impurezas presentes, depende do local e da forma em que ocorreu o processo de bauxitização.

A bauxita brasileira, assim como todas aquelas formadas nos países tropicais e subtropicais, é basicamente do tipo gibbsítica e foi formada pela ação do intemperismo sobre aluminossilicatos (CONSTANTINO *et al*, 2002).

Este minério é utilizado principalmente (mais de 90%) na produção do alumínio metálico, além de uma série de outros setores de produtos não-metálicos como refratários, abrasivos, cimentos e químicos. O setor de refratários representa a maior parte do uso de bauxita não-metalúrgica e exige algumas especificações quanto à

composição deste minério, além da necessidade da etapa de calcinação do material “*in natura*” (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

O Brasil é um dos países detentores de grandes reservas de bauxita refratária e destaca-se também na produção mundial. O estado de Santa Catarina possui reservas deste tipo de material e assim como a bauxita de todo o país caracteriza-se por ser de boa qualidade (teor de $\text{Al}_2\text{O}_3 > 50\%$), ainda que possua um alto teor de impurezas como óxido ou hidróxido de ferro e sílica. A sílica pode ser facilmente retirada por meios físicos como a hidrociclonação ou até mesmo por flotação, enquanto que o alto teor de ferro é mais difícil de ser minimizado. Geralmente utilizam-se ácidos ou bases fortes para a redução deste teor de ferro acima das especificações.

Devido à grande quantidade de ferro contido no material em estudo, verificou-se a necessidade do beneficiamento químico do minério de bauxita “*in natura*” antes da etapa de calcinação, obtendo-se um material apto para a fabricação de refratários de excelente qualidade.

O primeiro e segundo capítulos deste trabalho tratam, respectivamente, de uma breve introdução sobre o minério de bauxita e os objetivos desta dissertação. O capítulo III apresenta uma revisão bibliográfica sobre os principais conceitos relacionados à matéria-prima bauxita, mercado atual do minério, suas principais aplicações, bem como alguns conceitos sobre reação entre fluido e partícula. Os procedimentos experimentais envolvidos na pesquisa estão descritos no capítulo IV e os resultados e suas discussões foram apresentados no capítulo V. Os capítulos VI e VII abordam respectivamente as conclusões obtidas e as propostas para trabalhos futuros. No oitavo e último capítulo, estão listadas as referências bibliográficas utilizadas na realização deste trabalho de pesquisa.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a caracterização da bauxita de Santa Catarina e a avaliação da lixiviação ácida como forma de beneficiamento para obtenção de uma matéria-prima adequada para a indústria de refratários.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- a) caracterizar a bauxita "*in natura*" com o intuito de verificar a sua composição, as fases mineralógicas presentes e também o seu comportamento térmico.

- b) reduzir o teor de ferro presente na bauxita "*in natura*", após o beneficiamento químico com HCl, para menos de 1% sem diminuir consideravelmente o percentual de alumínio contido no material.
- c) estudar a cinética de dissolução do ferro, avaliar o efeito das condições operacionais tais como: concentração de ácido, velocidade de agitação do meio reacional, tamanho das partículas de bauxita, temperatura de reação, além de definir qual o mecanismo controlador da reação de dissolução.
- d) caracterizar através da técnica de Difração de Raios X (DRX) os materiais calcinados "*in natura*" e após o tratamento químico, observando as fases cristalinas formadas e as modificações ocorridas.
- e) verificar através das análises químicas e também por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) se a bauxita após o beneficiamento químico e a calcinação pode ser utilizada como matéria-prima na fabricação de materiais refratários de alta qualidade.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BAUXITA

3.1.1 HISTÓRICO DA BAUXITA

O descobrimento da bauxita ocorreu em 1821 e é creditado a um cientista francês chamado Pierre Berthier (1782-1861), que foi professor e chefe do Laboratório Mineralógico e Químico da Escola de Minas de Paris. Esta denominação originou-se da província de Les Baux, uma famosa localidade turística do sul da França (BÁRDOSSY, 1997).

Durante sua vida profissional, Berthier estudou um grande número de minerais e rochas. Em 1820, ele recebeu algumas amostras de cor avermelhada de um material advindo da antiga Fouta Djalon, hoje denominada Republica da Guiana, e de acordo com a análise química realizada (Al_2O_3 : 52%; Fe_2O_3 : 27,6%; SiO_2 : não determinada; H_2O : 20,4%), Berthier observou que havia um alto teor de óxido de alumínio e ferro, e que nenhum outro material semelhante tinha sido encontrado em toda Europa até

então. No ano seguinte, o cientista recebeu outras amostras de cor avermelhada, só que essas eram advindas de Alpillles, uma pequena província do sul da França. Berthier constatou que ambos os materiais possuíam a mesma textura e composições químicas similares, sendo que as amostras consistiam de uma mistura de óxidos de alumínio e ferro hidratados. Ele chamou o material simplesmente de minério, sem dar um novo nome.

A denominação bauxita foi dada em 1861 pelo químico francês Henry Saint-Claire Deville e atribuída ao geólogo e mineralogista francês Ours-Pierre-Armand Petit-Dufrénoy, que tanto contribuiu para mapear a geologia das minas presentes na França.

A investigação dos depósitos de bauxita francesa começou somente em 1863, quarenta e dois anos após a descoberta de Berthier. Somente depois de 1890 que começaram as investigações do minério fora da França e depósitos de bauxita do tipo laterito foram descobertos em Arkansas, Estados Unidos, em 1891. Em seguida foram encontradas reservas de bauxita laterítica na Irlanda, Alemanha e na Guinéa. A exploração aumentou rapidamente e a produção mundial alcançou 356.000 toneladas em 1910, sendo a França o principal país produtor (BÁRDOSSY, 1997).

A exploração intensificou-se devido à segunda guerra mundial e depósitos foram encontrados na Guiana, Suriname, Grécia, Hungria, Jamaica e na antiga Iugoslávia. A produção mundial no ano de 1943 alcançou os 14 milhões de toneladas (BÁRDOSSY, 1997).

O período após a segunda guerra mundial aos dias de hoje é caracterizado pelo grande sucesso da exploração na Austrália, Brasil, Venezuela, Ghana, Camarões, Índia, Indonésia, Vietnã, Rússia e China. A Austrália tornou-se o principal país produtor no mundo e a produção mundial já ultrapassa os 150.000.000 de toneladas por ano.

3.1.2 O USO DA BAUXITA

A rocha de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos outros compostos de alumínio é a bauxita, sendo essencialmente um produto do intemperismo e lixiviação de uma gama variável de rochas. Ela ocorre geralmente em

clima tropical ou subtropical com taxas de precipitação pluviométrica elevada. O produto final é uma rocha rica em óxido de alumínio, cuja composição mineralógica predomina uma associação em proporção variável de três minerais: gibbsita ou hidrargilita, γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, diaspório, α - $\text{AlO}(\text{OH})$, e boehmita, γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica (CONSTANTINO *et al*, 2002).

Outros constituintes usualmente presentes, e que são considerados impurezas da bauxita, são minerais de argilas (principalmente caulinita), hematita, goethita, óxido de titânio, óxido de silício, além de uma considerável variedade de elementos menores como cálcio, sódio, magnésio, fósforo, manganês, vanádio e gálio (LINS e LUZ, 2005). Estas impurezas causam alterações no aspecto físico do minério que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor amarelada ou creme, duro e cristalino. A cor e a composição podem variar em um mesmo depósito de bauxita (CONSTANTINO *et al*, 2002).

As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia) enquanto que aquelas ricas em diaspório estão presentes na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto teor de gibbsita, ocorrendo em grandes áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial (CONSTANTINO *et al*, 2002). De acordo com as informações do *International Aluminium Institute* (IAI-2001), a bauxita ocorre em três principais tipos de climas, que são apresentadas na Figura 3.1: Tropical (57%), Mediterrâneo (33%) e Subtropical (10%).

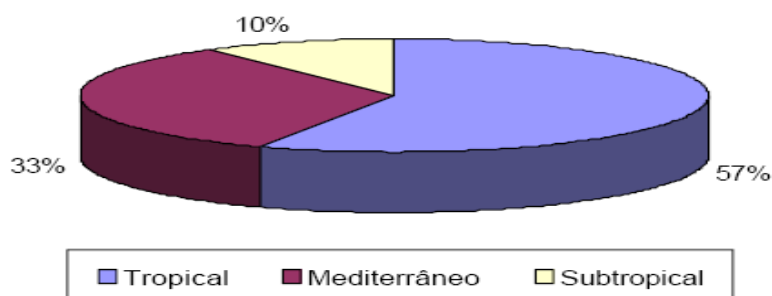


Figura 3.1 - Ocorrência de bauxita nos diferentes tipos de clima (MÁRTIRES, 2001).

As principais reservas de bauxita, perfazendo um total de 55 a 75 bilhões de toneladas, são encontradas na América do Sul (33%), África (27%), Ásia (17%) e Oceania (13%).

O Brasil, atualmente, é o terceiro maior detentor de reservas de bauxita do mundo, com aproximadamente 2,11 bilhões de toneladas. As reservas brasileiras apresentam características tanto de grau metalúrgico, que representam aproximadamente 93% das reservas de bauxita, como de grau não-metalúrgico, que representam os 7% restantes do total de reservas existentes no país (AMB, 2005).

Cinco estados brasileiros (São Paulo, Pará, Santa Catarina, Minas Gerais e Maranhão) são detentores de reservas de bauxita grau metalúrgico. Essas reservas encontram-se altamente concentradas geograficamente. Somente no estado de Pará e Minas Gerais encontram-se aproximadamente 90% e 8% do total, respectivamente. Da mesma forma que as reservas de grau metalúrgico, as reservas de bauxita refratária encontram-se concentradas naqueles dois estados, ou seja, Minas Gerais (45,5%) e Pará (35%). Os demais estados detentores de reservas desse tipo de bauxita são: Amapá, São Paulo, Espírito Santo, Santa Catarina e Rio de Janeiro (MÁRTIRES, 2001).

A produção mundial de bauxita, em 2004, foi de 157,4 milhões de toneladas, sendo os maiores países produtores a Austrália, Brasil, Guiné e Jamaica. Ocupando a segunda posição no ranking mundial, o Brasil produziu, em 2004, 21 milhões de toneladas de bauxita (AMB, 2005).

A utilização das bauxitas como fonte econômica para a produção de bens que atendam às necessidades humanas tem sido praticada há aproximadamente cem anos, tempo relativamente curto, se comparado com a utilização de outros minerais e minérios pelo homem. Desde o começo do século XX, as áreas de aplicação da bauxita, quer no estado natural, quer após beneficiamento relativamente simples, têm-se ampliado (FLÔRES, 1992). Mais de 90% da produção mundial da bauxita é utilizada na obtenção da alumina, visando principalmente à redução ao alumínio metálico (85%). O restante da produção é dividido entre os setores de refratários, abrasivos, cimentos e químicos, sendo que a indústria de refratários responde pela maior fatia do mercado de bauxitas de uso não metalúrgico, como pode ser observado na Figura 3.2.

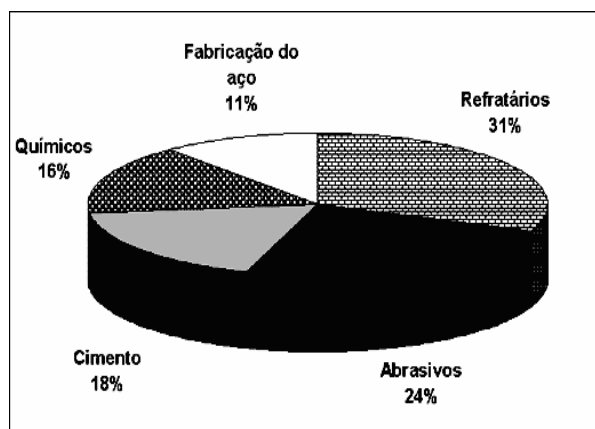


Figura 3.2 - Panorama do mercado de bauxitas de uso não metalúrgico (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

Essa matéria-prima, quando utilizada na produção de abrasivos, refratários e químicos deve satisfazer especificações de composição bastante restritas, baseadas em necessidades do processo e em propriedades especiais do produto final. A Tabela 3.1 apresenta estas especificações quanto à composição química de bauxita “*in natura*” em diferentes aplicações.

Tabela 3.1 - Análise Química típica da bauxita “*in natura*” em diferentes aplicações (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

Aplicação	Óxidos Principais (%)			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Metalúrgica	50 - 55	0 - 15	0 - 5	0 - 6
Cimentos	45 - 55	Máx. 6	20-30	0 - 3
Abrasivos	Mín. 55	Máx. 5	Máx. 6	Mín. 2,5
Químicos	Mín. 55 - 58	Máx. 5 -15	Máx. 2	0 - 6
Refratários	Mín. 59 - 61	Máx. 1,5 -5,5	Máx. 2	Máx. 2,5

3.1.2.1 BAUXITA PARA MATERIAIS REFRAATÓRIOS

A bauxita apresenta uma ampla faixa de aplicações industriais, de acordo com sua composição química e mineralógica. No setor de refratários, esta matéria-prima tem

adquirido grande importância, uma vez que pode substituir parcial ou totalmente agregados de alumina eletrofundida, devido a sua alta refratariedade e custo inferior (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

Os dados de produção e consumo para este tipo de bauxita nos últimos anos, bem como a projeção realizada em 2000 para os anos de 2005 e 2010, podem ser observados no gráfico da Figura 3.3.

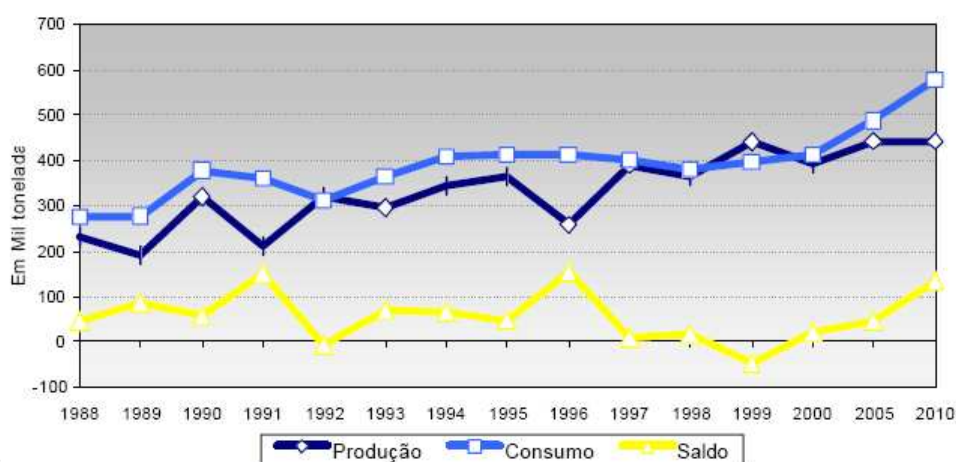


Figura 3.3 - Produção e consumo de bauxita refratária de 1988 a 2010 (MÁRTIRES, 2001).

Percebe-se que tanto a produção como o consumo têm aumentado nas últimas décadas. Levando-se em consideração que a disponibilidade de reservas de bauxita refratária medida seja de aproximadamente 144,7 milhões de toneladas e que a produção anual esteja um pouco acima do valor projetado, sendo este valor aproximadamente de 526,42 mil toneladas no ano de 2004 (AMB, 2005), pode-se constatar que o país não terá problemas de disponibilidade deste bem mineral pelos próximos 275 anos, mantendo-se esta taxa de produção.

Devido ao aprimoramento do setor siderúrgico no país, que é responsável por 70% do consumo de refratários no Brasil, está havendo uma extraordinária evolução tecnológica das indústrias de refratários.

A força motriz para o desenvolvimento tecnológico do setor de refratários veio da necessidade de fabricar aços de alta qualidade e de baixo custo de produção. Tal

esforço vem exigindo volume considerável de investimentos por parte das indústrias de refratários para obtenção de produtos de maior vida útil e melhor desempenho. Há uma tendência de aumento no consumo de refratários mais nobres (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

O uso dos refratários estende-se também às áreas dos não-metálicos. Todos os fornos e outros equipamentos pirometalúrgicos exigem o emprego de materiais inertes e resistentes ao calor. Os principais exemplos desta área são as indústrias de cimento e cal (FLÔRES, 1992).

Mais recentemente, com a implantação de normas internacionais de qualidade, outros fatores tornaram-se também importantes no desenvolvimento tecnológico dos refratários brasileiros, como a necessidade de proteção ao meio ambiente e a melhoria das condições de trabalho (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

Embora seja um dos maiores produtores mundiais de bauxita refratária, no Brasil pouco se conhece de suas características químicas e mineralógicas, bem como suas propriedades em serviço a altas temperaturas.

Bauxitas utilizadas nesta aplicação devem possuir alto teor de alumina e baixo teor de impurezas como os óxidos de ferro, silício e titânio, além dos álcalis. Para evitar a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, elementos alcalinos e alcalino-terrosos são permitidos somente abaixo de 0,2% (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

O óxido de ferro estando acima dos percentuais desejados, provoca a deformação do refratário e causa o abaixamento da temperatura de fusão do mesmo (FLÔRES, 1992). A presença de grandes quantidades de óxido de titânio também causa a diminuição da resistência do refratário ao calor, devido à formação de titanatos de baixo ponto de fusão, como a ferro-tialita. O percentual de sílica livre também deve ser baixo, sendo desejado somente na forma de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que contribui na diminuição da variação dimensional do refratário quando submetido a altas temperaturas.

A CALCINAÇÃO DA BAUXITA REFRATÁRIA "IN NATURA"

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

temperaturas muito elevadas. Desta forma, faz-se necessária uma etapa de calcinação da bauxita “*in natura*” com os seguintes objetivos: obter a completa eliminação da água presente no minério e formar as fases alumina alfa e mulita, que aumentam a refratariedade, densidade (acima de $3,0 \text{ g/cm}^3$) e consistência do material (FLÔRES, 1992).

A bauxita refratária calcinada considerada padrão de referência de qualidade é produzido na Guiana, um dos principais produtores em âmbito mundial. É denominado *RASC (Refractory A-Grade Super Calcinate)* e apresenta as especificações de composição conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição típica de bauxitas após a etapa de calcinação (FLÔRES, 1992).

Principais Óxidos	(%)
Al_2O_3	Mín. 86,5
Fe_2O_3	Máx. 2,5
SiO_2	Máx. 7,5
TiO_2	Máx. 3,5
Perda ao Fogo	Máx. 0,5

A composição mineralógica da Bauxita refratária calcinada da Guiana, bem como suas propriedades físicas, pode ser observada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Características físicas da bauxita calcinada da Guiana (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

Composição Mineralógica	(%)
Alumina alfa	67 - 70
Mulita	15 - 20
Tialita	6 - 8
Fase Vítreas	7- 9
Propriedades Físicas	
Densidade Aparente (g/cm^3)	3,16
Densidade Real (g/cm^3)	3,77
Porosidade Total (%)	16
Expansão	-0,4

A temperatura de calcinação para fins refratários situa-se normalmente na faixa de 1.400°C a 1.800°C, sendo que várias modificações físicas e químicas ocorrem no material durante esta operação.

Inicialmente, verifica-se a perda de umidade e água estrutural presente principalmente nos hidróxidos e nos argilominerais, caso estes últimos estejam presentes.

Esta transformação, particularmente no caso das bauxitas gibbsíticas, ocorre a aproximadamente 350°C, originando óxidos de alumínio metaestáveis (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000), como pode ser visto na Figura 3.4.

Em temperaturas um pouco mais baixas (cerca de 300°C), uma pequena quantidade de gibbsita transforma-se em boehmita e em temperaturas entre 900°C e 1000°C começa a transformação destes óxidos de transição em alumina alfa, também conhecida como corundum, que se completa acima de 1100°C.



Figura 3.4 - Seqüência de reações em estado sólido que acompanham a transformação da gibbsita em alumina alfa (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

O teor de TiO₂ na amostra “*in natura*” apresenta-se na forma de anatásio, o qual se transforma lentamente em rutilo a temperaturas acima de 400°C, processo finalizado apenas a 1100°C.

Acima de 1000 °C, começa a ocorrer interação entre as fases cristalinas e amorfas. A fase líquida, rica em SiO₂, TiO₂ e Fe₂O₃, começa a se formar a 1100 °C e a fase alfa alumina atinge seu máximo teor (75% em peso) a 1200 °C. Com o contínuo aumento da temperatura, mais Al₂O₃ difunde-se da fase alfa para o líquido. Quando o mesmo encontra-se saturado de Al₂O₃, a mulita inicia sua cristalização, alcançando seu nível máximo (20 a 30%) a 1500 °C, ao mesmo tempo em que o teor de alumina-alfa decresce, chegando a 60-65% a 1580 °C. Esta correlação inversa, observada na Figura

3.5, indica que a maior proporção de mulita formada é resultado da reação de dissolução/precipitação entre os óxidos Al_2O_3 e SiO_2 .

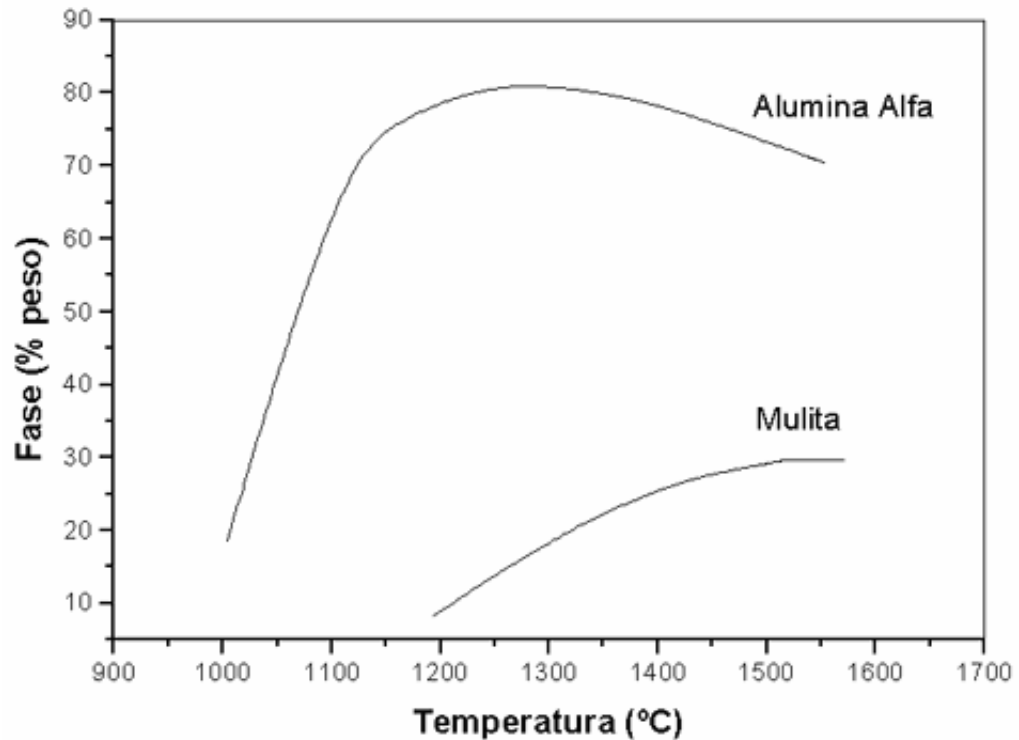


Figura 3.5 - Evolução das fases alumina e mulita com a temperatura em uma bauxita refratária sul-americana (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

Para melhor explicar as interações que ocorrem entre a alumina e a sílica, a Figura 3.6 mostra o diagrama de fases de um sistema Al_2O_3 - SiO_2 a diferentes temperaturas e composições.

Refratários com teores de alumina acima de 45% são denominados refratários de alta alumina. Quando esse teor ultrapassa os 72%, há formação característica das fases mulita e α - Al_2O_3 (corundum), que permanecem no estado sólido pelo menos até 1850°C. Esses refratários são produzidos usando uma série de minerais como bauxita, sillimanita, mulita, alumina calcinada, argilas refratárias aluminosas e caulim, sendo que um dos métodos mais simples de produzi-los é utilizando a bauxita, apesar desse minério possuir algumas impurezas indesejáveis (SHAW, 1972).

Após o processo de calcinação obtêm-se um material apto a ser utilizado na fabricação de refratários. Grande parte desta bauxita beneficiada é utilizada na produção dos chamados tijolos refratários.

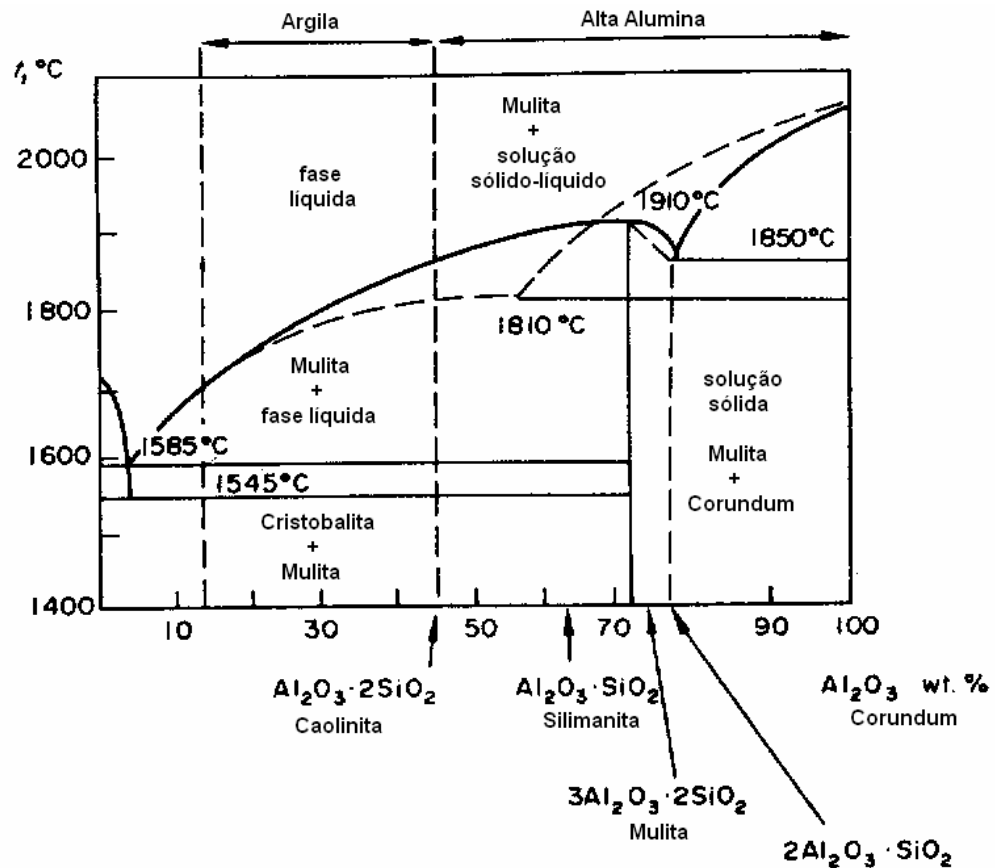


Figura 3.6 - Diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (SHAW, 1972).

3.1.3 A GÊNESE DA BAUXITA DE SANTA CATARINA

O estado de Santa Catarina possui minério de bauxita de alta qualidade, contendo teores de Al_2O_3 que ultrapassam os 50%. Esse minério está localizado na região do município de Lages e em termos de reservas, os 5,8 milhões de toneladas, que estão distribuídos em uma área de aproximadamente 1 Km^2 , representam muito pouco no panorama brasileiro, mas podem ser importantes localmente dada a inexistência de outras fontes de alumínio no sul do Brasil (SZUBERT e VERGARA, 1975). Por outro lado, as reservas poderiam ser aumentadas se o material argiloso

presente na região pudesse ser incluído, desde que este material sofresse lavagem prévia, servindo como processo concentrador de gibbsita.

A bauxita catarinense é produto de um processo de alteração intempérica das chamadas rochas alcalinas, sendo que estas são compostas, em sua maioria, pelos chamados fonólitos porfiríticos. Estes fonólitos são rochas de granulação fina, cor cinza e fratura lisa. Constituem-se de uma matriz composta principalmente por feldspato alcalino, nefelina e, subordinadamente, por egirina e sodalita. Esses minerais formam a assembléia mineral primária, que em condições adequadas de temperatura e drenagem, responderam aos agentes intempéricos, transformando-se em uma assembléia secundária composta de gibbsita e goethita ou halloisita/caolinita e goethita (SCHEIBE *et al*, 1984).

As rochas alcalinas dominantes na região são as leucocráticas, que são formadas pelos fonólitos do Morro do Tributo, Serra do Cadeado e Serra da Chapada, e os fonólitos porfiríticos da Serra da Farinha Seca e de outros pequenos corpos, conforme o mapa da região de Lages representado na Figura 3.7.

As jazidas de bauxita do chamado “Domo de Lages” estão praticamente restritas aos topos da Serra da Farinha Seca. Foram, portanto, os fonólitos porfiríticos que, em condições adequadas, responderam aos agentes intempéricos transformando-se em material essencialmente composto por hidróxido de alumínio (OLIVEIRA, 1985).

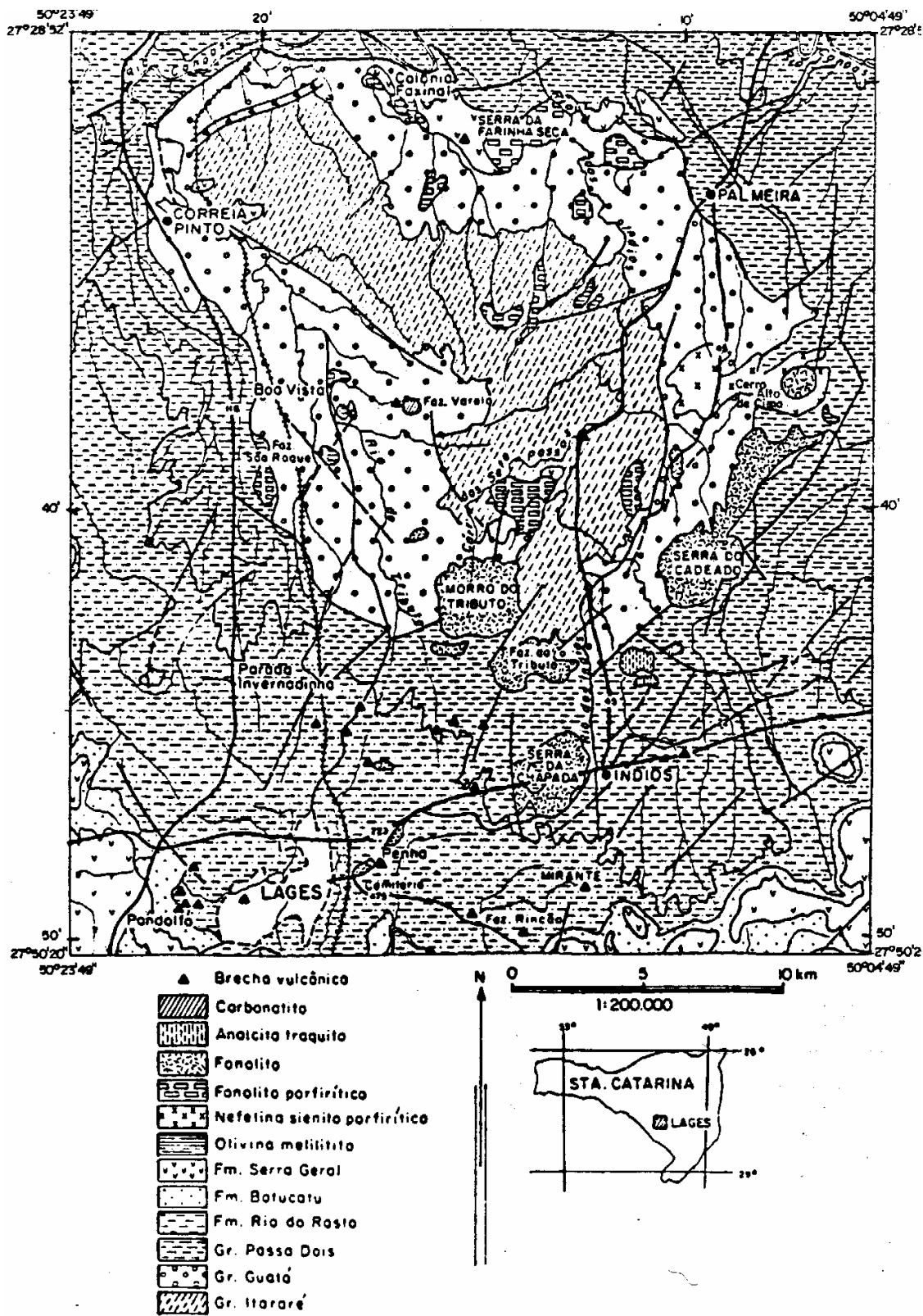


Figura 3.7 - Mapa geológico da região denominada Domo de Lages (DANI, 1988).

3.1.3.1 AS FÁCIES DA ALTERAÇÃO PRESENTES

Os perfis de alteração presentes distinguem-se em rocha fresca, rocha alterada, bauxita e argila, que são os quatro diferentes tipos de materiais presentes na Serra da Farinha Seca. Os dois primeiros tipos estão localizados a maiores profundidades e a transformação de rocha fresca em rocha alterada se dá gradualmente, sendo que a maior evidência desta mudança de material é a cor, que passa de um cinza esverdeado (rocha fresca) para tons de cinza claro, bege e amarelo (rocha alterada). Já a argila, de granulação extremamente fina, possui tonalidades róseas ou esbranquiçadas.

A bauxita constitui-se de material duro, coeso, áspero ao tato, de coloração predominantemente amarelada. É leve, poroso e conserva geralmente bem a estrutura da rocha. Às vezes apresenta-se recortado por veios brancos sub-milimétricos de gibbsita pura. Este material pode ocorrer diretamente em contato com a rocha alterada ou com os níveis argilosos. De maneira geral, nos perfis onde ocorre bauxita, ela é predominante no topo do perfil (OLIVEIRA, 1985).

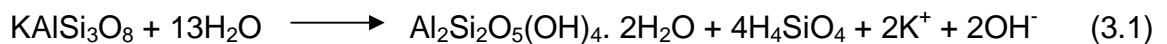
MINERALOGIA DAS FÁCIES

O início da alteração é evidenciado pelo aparecimento da goethita que substitui as egirinas, imprimindo uma tonalidade alaranjada a esse mineral a partir do centro em direção às bordas. Com relação aos feldspatos, a transformação feldspato-gibbsita ocorre nas fraturas e clivagens da rocha. Não foi possível observar o início da alteração da nefelina porque provavelmente esse fenômeno se completa muito rapidamente, tendo como resultado também a gibbsita. Os horizontes da rocha alterada são frequentemente recortados por veios sub-milimétricos de gibbsita bem cristalizada, que cresce perpendicularmente às paredes das fraturas (OLIVEIRA, 1985).

A rocha fresca também pode evoluir para material argiloso, originando um material de aspecto diferenciado. Enquanto que no caso da formação da gibbsita o material conserva a estrutura original da rocha, pela transformação do feldspato e da nefelina, na formação da argila e goethita a rocha não conserva sua textura original.

A argila presente no início da alteração é a halloisita, sendo que há também a presença de caolinita em materiais mais evoluídos como a bauxita. Esta caolinita muito

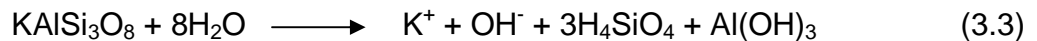
provavelmente originou-se da ressilificação da gibbsita, que ao entrar em contato com soluções ricas em sílica proveniente do ataque dos minerais primários, reage resultando na cristalização da caolinita. Um argumento a favor desta hipótese é o fato de a caolinita sempre ocorrer associada à gibbsita, seja no horizonte argiloso, seja na bauxita. A equação 3.1 descreve este processo de formação da caolinita.



O processo de alteração da egirina em goethita pode ser observado na equação 3.2.



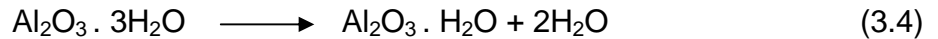
E a formação da gibbsita pela transformação do feldspato alcalino é representada pela equação 3.3.



Quanto à ordem de alteração dos minerais, evidências micromorfológicas revelam que é a nefelina que se altera primeiro, sendo que isto ocorre mais ou menos ao mesmo tempo em que a egirina. O feldspato alcalino é o último mineral a se alterar (OLIVEIRA, 1985).

Os veios de gibbsita pura que recortam os níveis alterados têm certamente outra origem. Devem ter sido formados por precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a partir de soluções que percolam o perfil de alto a baixo. Esse alumínio em solução deve ter sido proveniente da desestabilização de minerais aluminosos do topo do perfil sob influência da matéria orgânica, que abaixa o pH do meio e fornece íons complexantes. Com o aumento do pH nos níveis inferiores do perfil, ocorrem condições propícias para a precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (OLIVEIRA, 1985).

A boehmita presente na região é originada pela desidratação da gibbsita, conforme a equação 3.4:



A paragênese gibbsita-boehmita é estável na ausência de H₂O como uma fase independente (CHESWORTH, 1972). Isso explica porque a boehmita é principalmente encontrada nos níveis superiores dos perfis, onde a umidade é menos permanente.

A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FÁCIES

Os percentuais de H₂O⁺, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO e MnO com seus respectivos desvios padrões foram obtidos por OLIVEIRA (1985) em 102 amostras, além do percentual de TiO₂ obtido em 40 amostras. A grande maioria dos óxidos foi analisada por absorção atômica, com exceção dos teores de sílica e titânio que foram medidos por gravimetria e calorimetria respectivamente.

OLIVEIRA (1985) utilizou um critério para definir os limites entre rocha fresca/alterada, material argiloso e bauxita, que é o seguinte:

- ✓ Rocha Fresca/Alterada – SiO₂ > 15% e Na₂O + K₂O > 1,5%
- ✓ Material Argiloso – SiO₂ > 15% e Na₂O + K₂O < 1,5%
- ✓ Bauxita – SiO₂ < 15% e Na₂O + K₂O < 1,5%

A composição química média (% em peso) da rocha fresca/alterada, que foi realizada em 51 amostras pode ser observada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Análise Química média da fácies rocha fresca/alterada (OLIVEIRA, 1985).

Composição	Média (%)	D.P
Al ₂ O ₃	33,57	6,14
Fe ₂ O ₃	4,20	0,80
SiO ₂	42,71	7,84
Na ₂ O	1,98	2,92
K ₂ O	4,39	1,27
MgO	0,18	0,16
CaO	0,46	0,46
MnO	0,27	0,11
(P.F)	12,16	3,89

A composição química média (% em peso) do material argiloso, que foi realizada em 21 amostras pode ser observada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Análise Química média das fácies material argiloso (OLIVEIRA, 1985).

Composição	Média (%)	D.P
Al ₂ O ₃	44,01	4,76
Fe ₂ O ₃	5,03	1,71
SiO ₂	30,61	8,47
Na ₂ O	0,17	0,11
K ₂ O	0,41	0,42
MgO	0,12	0,19
CaO	0,19	0,18
MnO	0,39	0,68
(P.F)	19,05	3,33

A composição química média (% em peso) da bauxita, realizada em 30 amostras, pode ser observada na Tabela 3.6.

As Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 demonstram que a alteração da rocha se dá com empobrecimento dos teores de sílica (intensa no caso da formação de bauxita e moderada no caso de material argiloso) e álcalis (nos dois casos) e um enriquecimento nos teores de Al₂O₃ e Fe₂O₃ (mais intenso nas bauxitas). Esse comportamento dos elementos maiores é característico da alteração laterítica.

Tabela 3.6 - Análise Química média das fácies bauxita (OLIVEIRA, 1985).

Composição	Média (%)	D.P
Al ₂ O ₃	58,08	1,94
Fe ₂ O ₃	6,19	1,41
SiO ₂	6,22	3,25
Na ₂ O	0,17	0,14
K ₂ O	0,11	0,13
MgO	0,05	0,05
CaO	0,20	0,10
MnO	0,19	0,28
(P.F)	28,73	1,58

Segundo os critérios propostos por SCHELLMANN (1981), para o conceito de laterização em diversos graus, as amostras de rocha fresca/alterada pertencem ao domínio da caolinização, as amostras de material argiloso são produto de laterização fraca e média, e as bauxitas representam um processo de laterização forte. A relação entre os três principais elementos das três fácies quanto às composições químicas e ao processo de caolinização e laterização pode ser observado no diagrama triangular da Figura 3.8.

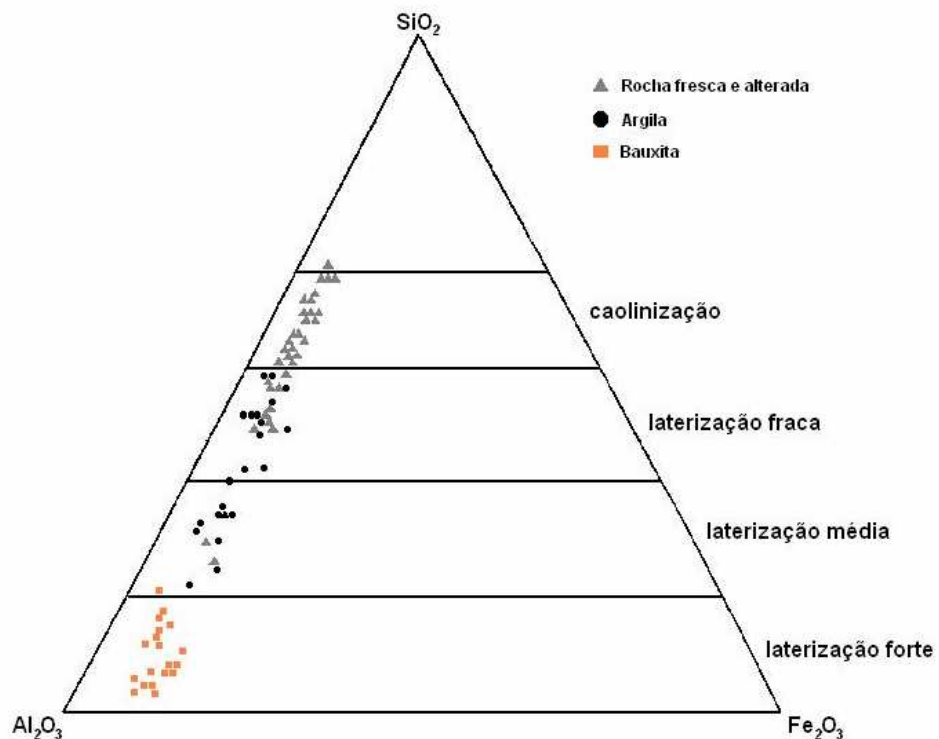


Figura 3.8 - Composição química da bauxita, argila e rocha fresca/alterada em termos de seus principais componentes (OLIVEIRA, 1985).

A composição mineralógica aproximada das fácies foi realizada a partir dos resultados das análises químicas e difração de raios X . Essa composição pode ser observada na Figura 3.9.

Segundo OLIVEIRA (1985), quanto à composição mineralógica da bauxita e da argila presente na região, o alumínio além de estar contido na halloisita e na gibbsita, também entra no retículo da goethita.

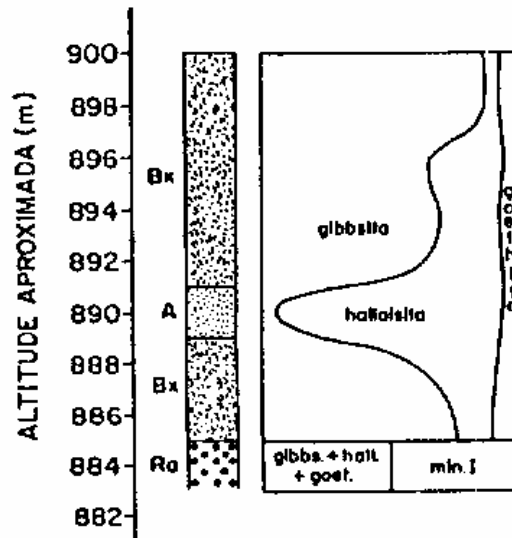


Figura 3.9 - Composição mineralógica de perfis de alteração sobre rochas alcalinas em diferentes porções topográficas (OLIVEIRA, 1985).

Uma avaliação desta proporção, realizada a partir da determinação do desvio do pico correspondente ao espaçamento $d(111)$, mostrou que a goethita presente na bauxita contém em média 23,3% molar de $AlOOH$, e a goethita que acompanha a argila contém 21,2% molar. Os graus de cristalinidade da goethita (expressa pela largura do pico 111 medida a meia altura) na bauxita e argila foram, em média, de 0,43 e 0,44 respectivamente, evidenciando a baixa cristalinidade da fase goethita presente nas amostras (OLIVEIRA, 1985).

Para que o processo de bauxitização ocorra, é necessária toda uma conjuntura de fatores favoráveis: composição mineralógica e química adequada da rocha-mãe, condições climáticas suficientemente agressivas para a desestabilização dos minerais primários, condições de drenagens dos perfis que permitam a evacuação da sílica e, finalmente, condições de preservação dos perfis de alteração dos processos erosivos. Todos estes fatores precisam atuar tempo suficiente para que se obtenham minérios de bauxita considerados interessantes (OLIVEIRA, 1985).

Pela boa qualidade do minério de bauxita presente na região de Lages, que apresenta um teor de Al_2O_3 semelhante ao de Poços de Caldas, percebe-se que os fatores contribuíram para se ter uma matéria-prima interessante comercialmente.

3.1.4 LIXÍVIA DE BAUXITA UTILIZANDO ÁCIDO CLORÍDRICO

A remoção do ferro presente em bauxitas tem sido o objetivo de alguns trabalhos de pesquisa, pois se adquire um material de melhor qualidade para uma série de aplicações, principalmente na área de refratários.

Estudos realizados por REDDY *et al* (1998), comprovaram a eficiência do processo de remoção de ferro presente em minérios de bauxita gibbsítica do estado de Orissa, Índia, sendo utilizado o ácido clorídrico como reagente.

A Figura 3.10 mostra curvas de dissolução do ferro presente na bauxita indiana em ácido clorídrico a diferentes temperaturas de reação. O processo foi realizado a uma concentração de 4M com uma velocidade de agitação igual a 600 rpm. Segundo os estudos realizados por REDDY *et al* (1998), além da grande diminuição do teor de ferro, o percentual de alumínio dissolvido é baixo, ficando entre 5 e 7%.

Um estudo semelhante realizado por MERGEN (2004), também utilizando o ácido clorídrico como reagente, foi desenvolvido para a remoção de Fe_2O_3 de bauxitas boehmíticas do estado de Seydisehir-Konya, Turquia.

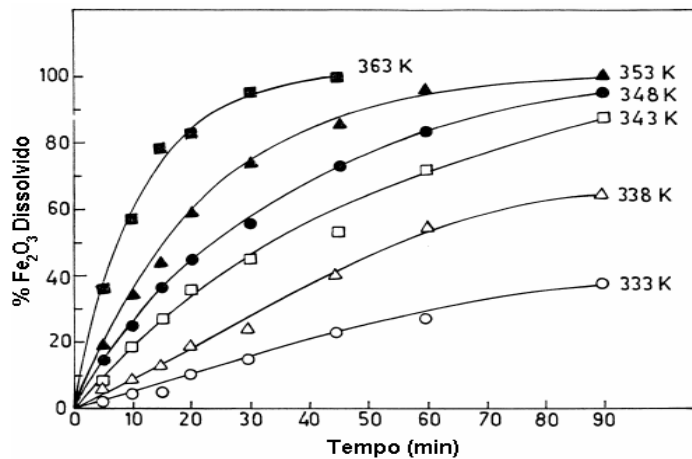


Figura 3.10 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação na dissolução de ferro.

Através da pesquisa tornou-se possível a diminuição de 18,48% de Fe_2O_3 para 1,52% após a dissolução com HCl em determinadas condições de reação. O percentual máximo de alumínio dissolvido é mostrado na Figura 3.11.

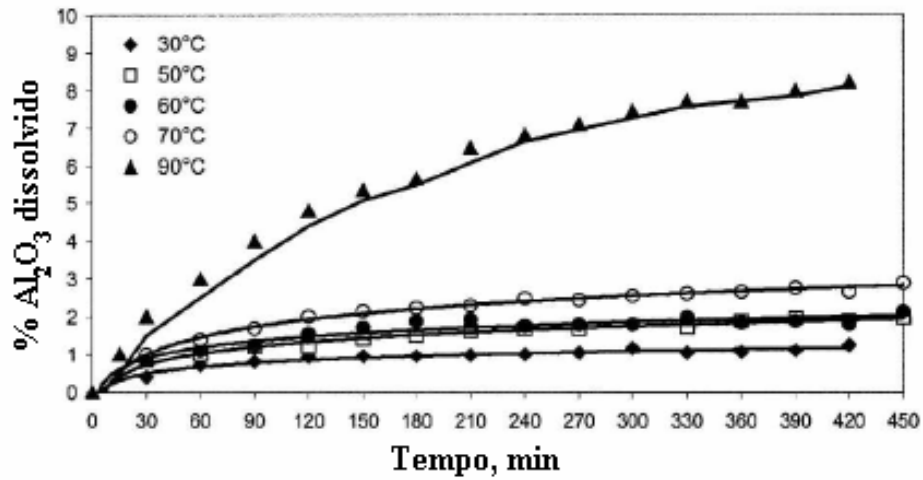


Figura 3.11 - Percentual de Al_2O_3 dissolvido em diferentes temperaturas a uma concentração de 6M de HCl (MERGEN, 2004).

Após o processo de dissolução, as amostras de bauxita foram calcinadas a 1700°C por 4 horas, transformando-se em um material composto basicamente por alumina. A Tabela 3.7 demonstra a análise química dos principais óxidos presentes nesse material.

Tabela 3.7 - Análise química da alta alumina obtida da bauxita boehmítica da Turquia após os processos de lixiviação e calcinação (MERGEN, 2004).

Principais Óxidos	(%)
Al_2O_3	89,73
Fe_2O_3	1,49
SiO_2	5,83
TiO_2	2,49
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,02
$\text{CaO} + \text{MgO}$	0,35

A micrografia da Figura 3.12, obtida em MEV, mostra os grãos de alumina (forma arredondada) e mulita (forma de bastões) da alta alumina resultante dos processos de lixiviação e calcinação da bauxita boehmítica da Turquia.

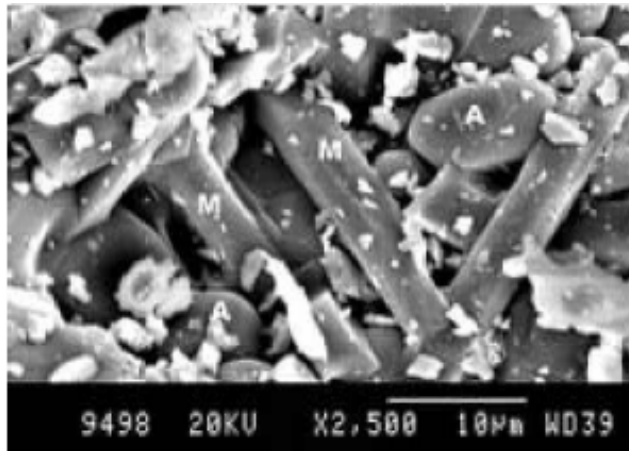
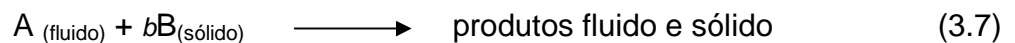
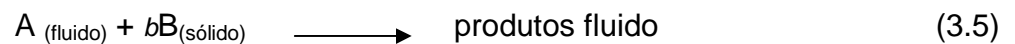


Figura 3.12 - Micrografia obtida em MEV sobre a alta alumina da Turquia (MERGEN, 2004).

Os estudos de MERGEN (2004) e de REDDY *et al* (1998) comprovaram que é possível obter um material de altíssima qualidade para materiais refratários através da lixiviação de bauxita em ácido clorídrico seguido de calcinação.

3.2 REAÇÕES ENTRE FLUIDO E PARTÍCULA

Este item trata das reações heterogêneas que ocorrem entre um fluido e um sólido, originando produtos também sólido e fluido. As reações podem ser representadas da seguinte forma:



As partículas permanecem com o mesmo tamanho durante a reação quando contém uma grande quantidade de impurezas, as quais permanecem como uma camada de cinza não-laminar ou quando elas formam um produto consistente pelas reações das equações (3.6) ou (3.7). As partículas diminuem de tamanho durante a reação quando são formadas cinzas de forma laminar ou como produto um material

não-consistente, ou ainda quando o reagente B é usado na reação em estado puro (LEVENSPIEL, 1980).

3.2.1 MODELO DO NÚCLEO NÃO-REAGIDO

A escolha de um modelo que esteja dentro da representação da realidade é de extrema importância, pois se este corresponder aquilo que realmente acontece então sua velocidade também predirá e descreverá sua cinética atual. O modelo do núcleo não-reagido representa a realidade numa grande variedade de situações. Neste modelo considera-se que a reação ocorre primeiramente na superfície externa da partícula e a zona de reação move-se em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte. Chama-se isso de “cinza”. Então, em qualquer instante, existe um núcleo de material que não reagiu e que diminui em tamanho durante a reação, como mostrado na Figura 3.13.

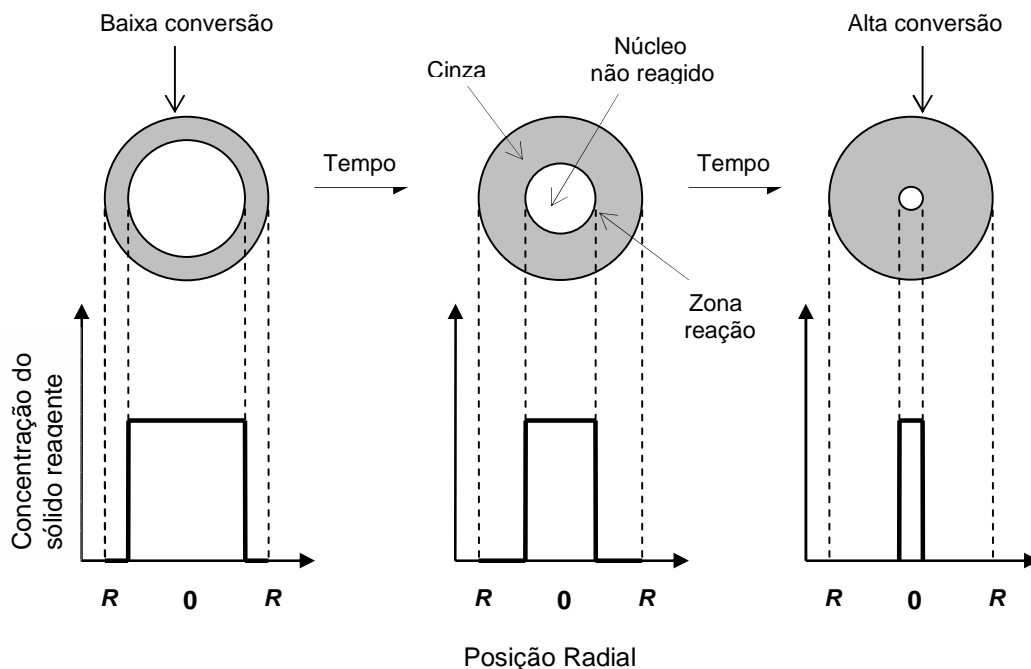


Figura 3.13 - Processo reacional do modelo do núcleo não-reagido (LEVENSPIEL, 1980).

3.2.1.1 MODELO DO NÚCLEO NÃO-REAGIDO PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TAMANHO CONSTANTE

Este modelo foi primeiramente desenvolvido por Yagi e Kunni (1955), que visualizaram cinco estágios ocorrendo em sucessão durante a reação.

Estágio 1: Difusão do reagente A através da camada circundante da partícula para a superfície do sólido.

Estágio 2: Penetração e difusão de A através das camadas de cinza para a superfície do núcleo que não reagiu.

Estágio 3: Reação de A com o sólido nessa superfície de reação.

Estágio 4: Difusão do produto através das cinzas de volta para a superfície externa do sólido.

Estágio 5: Difusão do produto através da camada circundante da partícula para o interior da corrente de fluido.

Alguns desses estágios podem não existir em certas situações. Por exemplo, se não houver formação de produto gasoso ou se a reação for irreversível, os estágios 4 e 5 não contribuem diretamente na resistência da reação. Também, as resistências dos diferentes estágios costumam ter grandes variações de um para outro; em tais casos, podemos considerar que o estágio com resistência mais alta seja o controlador da velocidade.

Serão demonstradas as equações de conversão para as reações elementares irreversíveis desconsiderando os estágios 4 e 5. Considera-se que o sistema é formado por partículas esféricas, nas quais os mecanismos ou estágios 1, 2 e 3, por sua vez, são estágios controladores da velocidade (LEVENSPIEL, 1980).

CONTROLE DIFUSIONAL ATRAVÉS DA CAMADA CIRCUNDANTE À PARTÍCULA (DIFUSÃO EXTERNA)

Sempre que a resistência à difusão através da camada circundante controlar a reação, a concentração no contorno para o reagente A será como na Figura 3.14.

Portanto a concentração como força motora, dada por $C_{af} - C_{as}$, é constante durante todo o tempo de reação.

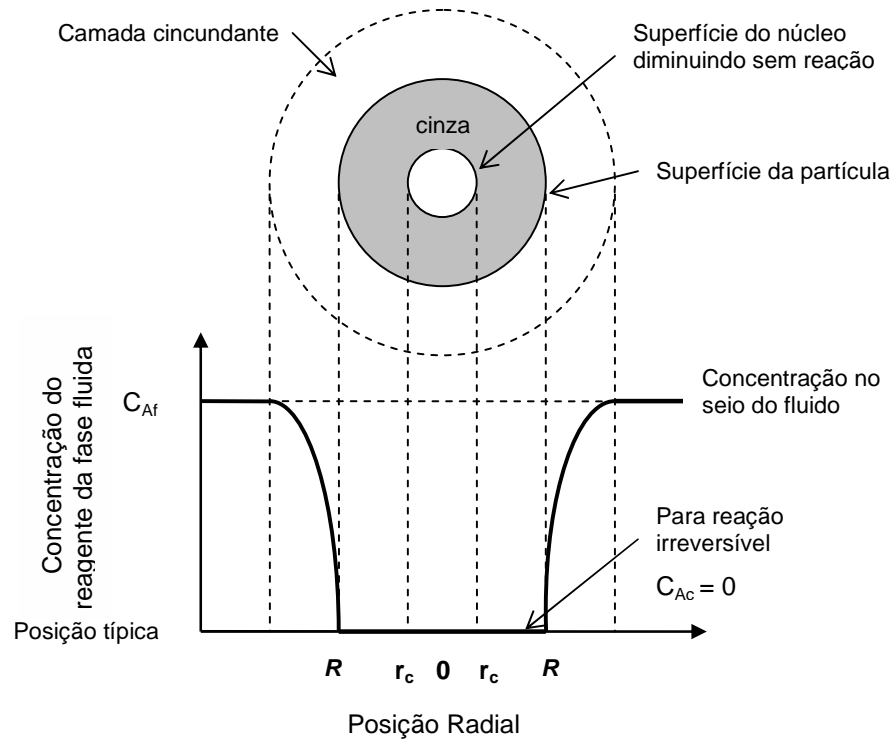


Figura 3.14 - Esquema da partícula reagindo supondo a difusão externa como estágio controlador (LEVENSPIEL, 1980).

As equações que descrevem o comportamento da partícula durante a reação, caso a difusão externa seja a etapa controladora, podem ser descritas da seguinte forma (LEVENSPIEL, 1980):

$$t = \frac{\rho_b R}{3bk_f C_{af}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (3.8)$$

Seja τ o tempo necessário para a reação completa de uma partícula ($r_c = 0$), encontra-se a seguinte equação:

$$\tau = \frac{\rho_b R}{3bk_f C_{af}} \quad (3.9)$$

O raio do núcleo que não reagiu, em termos de frações de tempo para a completa conversão, é obtido pela combinação das equações 3.8 e 3.9, ou

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (3.10)$$

Isso também pode ser escrito em termos de conversão fracional da seguinte forma:

$$\frac{t}{\tau} = X_b \quad (3.11)$$

CONTROLE DIFUSIONAL ATRAVÉS DA CAMADA DE CINZA (DIFUSÃO INTERNA)

A Figura 3.15 ilustra a situação na qual a resistência à difusão através da camada de cinza controla a velocidade de reação.

Considerando uma partícula que reagiu parcialmente, tanto o reagente A como o contorno do núcleo que não reagiu movem-se para dentro até as proximidades do centro da partícula (LEVENSPIEL, 1980). A equação 3.12 representa o controle difusional interno.

$$t = \frac{\rho_b R^2}{6bD_{ef} C_{af}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (3.12)$$

Frequentemente é difícil supor um valor de antemão para o coeficiente de difusão efetivo do reagente A (D_{ef}), devido a cinza ser muito sensível a pequenas quantidades de impureza no sólido e a pequenas variações ao redor das partículas (LEVENSPIEL, 1980).

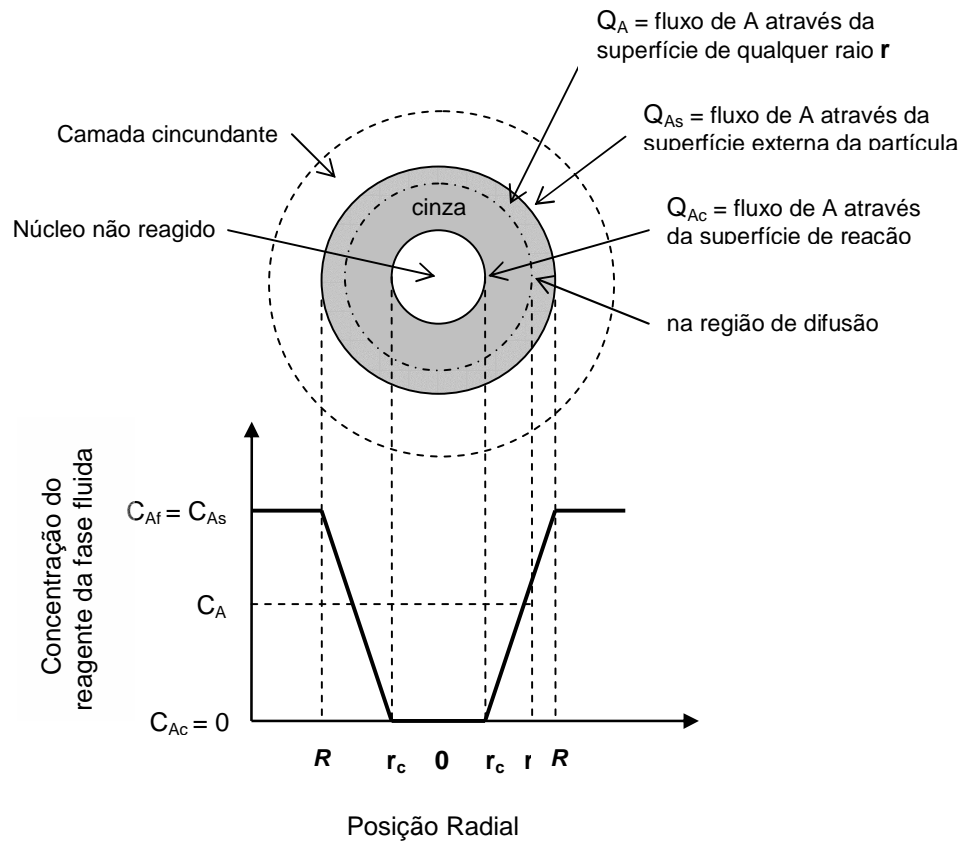


Figura 3.15 - Esquema da partícula reagindo supondo a difusão interna como estágio controlador (LEVENSPIEL, 1980).

Para a completa conversão da partícula ($r_c = 0$), o tempo necessário é dado pela equação 3.13.

$$\tau = \frac{\rho_b R^2}{6bD_{ef}C_{af}} \quad (3.13)$$

A progressão da reação, em termos de tempo necessário para a conversão completa, é encontrada dividindo-se a equação 3.12 pela equação 3.13, gerando a equação 3.14.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (3.14)$$

Em termos de conversão fracional, a equação 3.14 é dada por:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_b)^{2/3} + 2(1 - X_b) \quad (3.15)$$

REAÇÃO QUÍMICA COMO ESTÁGIO CONTROLADOR

A Figura 3.16 mostra o gradiente de concentração no interior da partícula quando a reação química é o estágio controlador. Como o progresso da reação não é afetado pela camada de cinza, a quantidade de material reagindo é proporcional à possível superfície do núcleo sem reação.

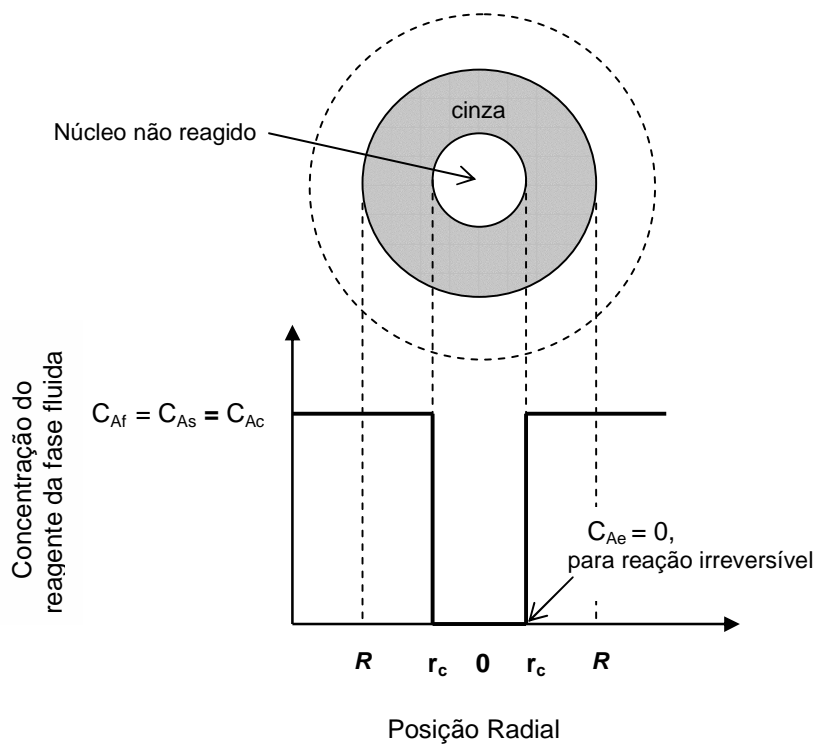


Figura 3.16 - Esquema da partícula reagindo supondo a reação química como estágio controlador (LEVENSPIEL, 1980).

A expressão que representa este mecanismo controlador é dada por:

$$t = \frac{\rho_b}{bk_s C_{af}} (R - r_c) \quad (3.16)$$

O tempo necessário para a conversão completa é:

$$\tau = \frac{\rho_b R}{bk_s C_{af}} \quad (3.17)$$

A redução do raio, ou aumento na conversão fracional da partícula, em termos de τ , é encontrada combinando-se as equações 3.16 e 3.17.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_b)^{1/3} \quad (3.18)$$

COMBINAÇÃO DOS ESTÁGIOS CONTROLADORES

As expressões anteriores de conversão-tempo admitem uma única resistência como controladora durante a reação da partícula. Porém a importância de cada um dos estágios varia à medida que a conversão progride. Por exemplo, para uma partícula de tamanho constante, a resistência à camada circundante permanece invariável. A resistência devida à reação aumenta à medida que a superfície do núcleo sem reação diminui, e apesar de a resistência relativa à camada de cinza ser inexistente no início, ela se torna cada vez mais importante à medida que a camada de cinza vai se formando. Em geral, não parece razoável considerar somente um estágio como controlador durante a reação. Dessa forma, o tempo necessário para se alcançar qualquer estágio de conversão é a soma dos tempos que seriam necessários se cada resistência atuasse sozinha (LEVENSPIEL, 1980), ou

$$t_{total} = t_{só\ da\ camada} + t_{só\ da\ cinza} + t_{só\ da\ reação} \quad (3.19)$$

Analogamente, para a conversão completa:

$$\tau_{total} = \tau_{só\ da\ camada} + \tau_{só\ da\ cinza} + \tau_{só\ da\ reação} \quad (3.20)$$

3.2.2 LIMITAÇÃO DO MODELO DO NÚCLEO NÃO-REAGIDO

A consideração desse modelo pode não ser precisamente igual à realidade. Um exemplo é para reações rápidas, onde a velocidade de despreendimento de calor pode ser suficientemente grande para causar significantes gradientes de temperatura dentro da partícula ou entre a partícula e o fluido. Apesar dessa e de outras complicações, conclui-se que o modelo do núcleo não-reagido é a melhor e mais simples representação para a maioria dos sistemas reagente fluido-sólido (LEVENSPIEL, 1980).

3.2.3 DETERMINAÇÃO DO MECANISMO CONTROLADOR DA VELOCIDADE

A cinética e o estágio controlador da velocidade de uma reação entre o fluido e o sólido são deduzidos notando-se como a conversão progressiva da partícula é influenciada por parâmetros como temperatura, velocidade de agitação do meio reacional, concentração do reagente fluido utilizado e até mesmo o tamanho das partículas

Um exemplo disso é notado quando se varia a temperatura do meio reacional. O estágio de reação química é comumente sensível a uma mudança desta propriedade, porém a difusões interna e a externa não são.

Uma variação da velocidade de agitação permite avaliar quando há ou não influência da difusão externa na reação global, pois este mecanismo mostra-se bastante sensível às variações deste parâmetro. O mesmo não pode ser dito em relação à difusão interna e reação química, que não são influenciados.

Um outro fator que pode ser variado e que se faz importante na determinação do estágio controlador da reação é o tamanho das partículas utilizadas no processo reacional. Isso se deve ao fato de que uma variação neste fator não altera a velocidade da reação caso o estágio químico seja o controlador do processo. Já a difusão interna é pouco influenciada pela variação de tamanho das partículas e a difusão externa é bastante afetada.

Além da utilização das equações demonstradas anteriormente e da variação desses parâmetros como forma de dedução do mecanismo controlador da reação

global, existe outro critério que determina a influência do estágio físico na reação global. É o critério de Weisz-Prater (C_{wp}), que demonstra se a difusão interna está controlando a reação.

Este critério relaciona dois fatores importantes: módulo de Thiele e fator de efetividade.

MÓDULO DE THIELE (φ_n)

O quadrado do módulo de Thiele é uma medida da razão entre a velocidade de reação na superfície e a velocidade de difusão através da partícula:

$$\varphi_n^2 = \frac{k_n \rho_b S_a C_{as}^{n-1} R^2}{D_{ef}} = \frac{\text{velocidade de reação}}{\text{velocidade de difusão}} \quad (3.21)$$

Quando o módulo de Thiele é grande, a difusão interna normalmente limita a velocidade global da reação; quando φ_n é pequeno, a reação na superfície normalmente é a etapa limitante da velocidade (FOGLER, 2002).

Para uma reação de primeira ordem, a equação 3.21 torna-se

$$\varphi_1 = R \sqrt{\frac{k_s \rho_b S_a}{D_{ef}}} \quad (3.22)$$

A Figura 3.17 mostra o perfil da concentração para três valores do módulo de Thiele. Valores pequenos do módulo de Thiele indicam que a reação na superfície controla a reação global e uma quantidade significativa de reagente se difunde bem para o interior da partícula antes de reagir. Valores grandes do módulo de Thiele indicam que a reação superficial é rápida e que o reagente é consumido muito próximo à superfície externa da partícula, penetrando muito pouco no interior da partícula (FOGLER, 2002).

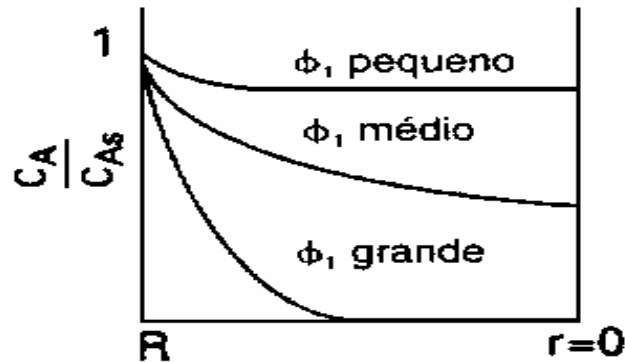


Figura 3.17 - Perfil de concentração em uma partícula esférica (FOGLER, 2002).

FATOR DE EFETIVIDADE (η)

A magnitude do fator de efetividade (que varia de 0 a 1) indica a importância relativa das limitações devido à difusão e à reação. O fator de efetividade interno pode ser definido como

$$\eta = \frac{\text{velocidade real da reação global}}{\text{velocidade de reação que resultaria se toda a superfície do interior da partícula fosse exposta às condições da superfície externa, } C_{as} \text{ e } T_s} \quad (3.23)$$

A velocidade global, $-r'_a$, é também chamada de velocidade observada da reação $-r'_{a(obs)}$. Em termos de símbolos, o fator de efetividade é:

$$\eta = \frac{-r'_a}{-r'_{as}} \quad (3.24)$$

A expressão para o cálculo do fator de efetividade para uma reação de primeira ordem em uma partícula esférica é:

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \quad (3.25)$$

Para valores grandes do módulo de Thiele, o fator de efetividade pode ser calculado através da Equação 3.26.

$$\eta = \frac{3}{\phi_1} = \frac{3}{R} \sqrt{\frac{D_{ef}}{K_s S_a \rho_b}} \quad (3.26)$$

O critério de Weisz-Prater utiliza a seguinte equação para determinar a influência da difusão interna na reação global:

$$C_{wp} = \eta \cdot \phi_1^2 \quad (3.27)$$

Se $C_{wp} \ll 1$, considera-se que não há limitações difusivas e, conseqüentemente, não há gradiente de concentração no interior da partícula. Se $C_{wp} \gg 1$, significa que a difusão interna é a etapa controladora da reação.

EQUAÇÃO DE ARRHENIUS E O CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO

De acordo com a lei da velocidade, a única coisa que poderia afetar este parâmetro além da concentração dos reagentes é a própria constante da velocidade. Um grande químico sueco chamado Arrhenius investigou a relação entre a constante da velocidade e a variação da temperatura, encontrando, em 1889, o que chamamos hoje de equação de Arrhenius:

$$K(T) = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.29)$$

A constante de velocidade da reação, K , não é verdadeiramente uma constante, mas apenas independente das concentrações das espécies envolvidas na reação. A quantidade K é também referida como velocidade específica da reação, sendo quase sempre fortemente dependente da temperatura. Considera-se, em quase todos os casos, que a constante de velocidade específica depende somente da temperatura.

Esta hipótese é válida para a grande maioria das reações de laboratório e industriais (FOGLER, 2002).

A equação de Arrhenius pode ser usada para obter tanto o valor do coeficiente pré-exponencial ou fator de frequência k_0 , como também o valor da energia de ativação E_a , desde que a constante da velocidade de uma reação possa ser medida em diferentes temperaturas. Tanto k_0 como E_a são valores constantes para uma dada reação química.

A energia de ativação, E_a , tem sido interpretada como a energia mínima que as moléculas reagentes devem possuir para ocorrer a reação. Da teoria cinética dos gases, o fator $e^{-E_a/RT}$ fornece a fração das colisões entre as moléculas que juntas possuem esta energia mínima E . Embora essa possa ser uma explicação elementar, alguns sugerem que E nada mais é do que um parâmetro empírico correlacionando a velocidade de reação específica com a temperatura (FOGLER, 2002).

Arrhenius encontrou que quando se colocava o logaritmo natural da constante da velocidade como uma função do inverso da temperatura Kelvin, resultava-se em uma linha reta com uma inclinação negativa. A inclinação é E_a / R , onde R ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) é a constante da lei dos gases. Isto pode ser observado através da equação 3.30.

$$\ln K = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.30)$$

Através dos valores obtidos de energia de ativação, também se pode prever qual o mecanismo controlador da reação. Quando se tem valores de energia de ativação mais baixos (na faixa de 20 KJ/mol) é provável que a reação seja fortemente limitada pela difusão. E para valores acima de 100KJ/mol, sugere-se que a velocidade seja limitada pela reação na superfície (FOGLER, 2002).

CAPÍTULO IV

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os equipamentos necessários para a realização do procedimento experimental deste trabalho de pesquisa foram disponibilizados pela Universidade Federal de Santa Catarina (Laboratório de Materiais e Corrosão do Departamento de Engenharia Química – LabMaC, Laboratório de Laminação e Geologia do Departamento de Geociências e Laboratório de Análises Termofísicas do Departamento de Engenharia Mecânica – LAT), Universidade Federal do Paraná (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia – LAMIR), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Centro de Microscopia Eletrônica do Departamento de Geociências), pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN (localizado na Universidade de São Paulo – USP/SP), pela Universidade do Extremo Sul Catarinense (Laboratório de Análises de Solos, Corretivos e Fertilizantes do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas – IPAT) e pela Universidade do Estado de Santa Catarina (Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Mecânica). A bauxita gibbsítica em estudo foi extraída das reservas do município Palmeiras, sendo este pertencente ao chamado Domo de Lages, Santa Catarina, Brasil. As amostras foram coletadas em diferentes poços a diferentes profundidades, sendo que as mesmas foram cedidas pela empresa Alsulbras Ltda, situada em Otacílio Costa.

4.1 METODOLOGIA UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DA BAUXITA

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta de forma resumida as técnicas empregadas na caracterização da bauxita “*in natura*”. Todas as técnicas abaixo serão descritas, em detalhes, no decorrer deste capítulo.

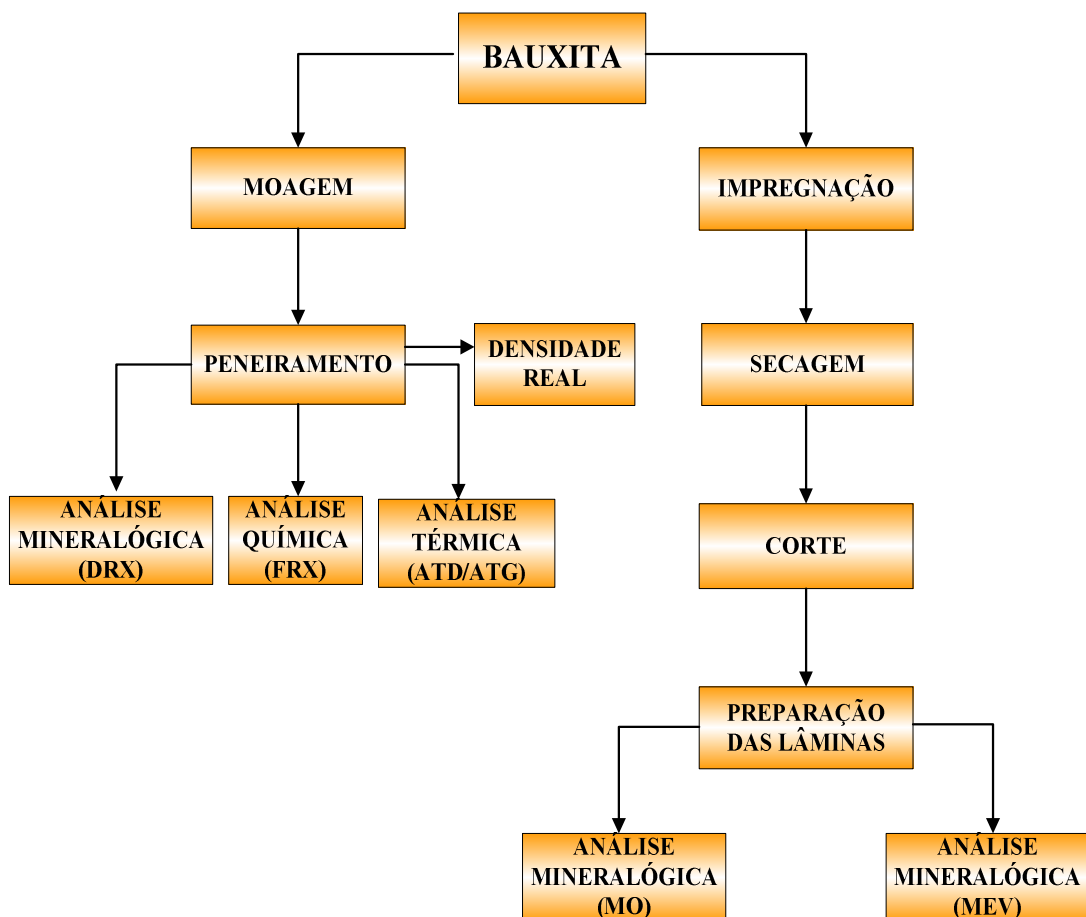


Figura 4.1 - Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização da bauxita “*in natura*”.

4.1.1 MOAGEM, PENEIRAMENTO E DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL

A técnica de moagem dos diversos “torrões” de bauxita refratária em estudo foi realizada mediante a utilização do Gira Moinho de Jarros, da marca Servitech, modelo CT 240, disponível no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC/UFSC). O processo de moagem do material ocorreu durante 20 minutos, obtendo-se partículas predominantemente pequenas ($< 53 \mu\text{m}$). O percentual de partículas $< 53 \mu\text{m}$ após os vinte minutos de moagem, medido através de peneiramento e pesagem de amostra, ficou acima de 70%.

Para efetuar a análise química, a análise mineralógica, a análise térmica e termogravimétrica, além do ensaio de densidade real do material “*in natura*”, as amostras moídas foram peneiradas em malha de 325 mesh, sendo que pequenas frações das amostras passantes foram coletadas para as análises.

O ensaio de densidade real da amostra “*in natura*” foi realizado em um multipicnômetro, marca Quantachrome, modelo MVP-4D0, disponível no Laboratório de Análises Termofísicas (LAT/UFSC). Este equipamento permitiu a medição da densidade real através da aplicação do princípio de Arquimedes de deslocamento de fluidos e da técnica de expansão de gases.

O gás, utilizado como fluido a ser deslocado, penetra nos menores poros, assegurando máxima precisão. O gás utilizado foi Hélio, pois a dimensão atômica é extremamente pequena de modo a permitir a entrada em poros e trincas da ordem de 2 Å.

4.1.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Para o procedimento de análise química, a amostra de bauxita “*in natura*” foi britada, quarteada, pulverizada, homogeneizada e seca a 100°C. A varredura química foi executada a partir de pastilha prensada e analisada através do método de Fluorescência de Raios X (FRX), em um equipamento da marca Philips, modelo PW

2400, disponível no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia (LAMIR/UFPR).

O método de varredura química consistiu de análise semi-quantitativa por meio do programa Semi-Q da Philips. Os resultados foram normalizados para 100%.

A análise de perda ao fogo foi realizada em um forno mufla, ficando a amostra exposta por três horas a 1000°C.

4.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A amostra para a análise de fases da bauxita "*in natura*" foi britada, quarteada, pulverizada e seca em estufa a 100°C por duas horas. O ensaio foi realizado utilizando um difratômetro de raios X, marca Philips, modelo PW 1830, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30mA, disponível no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia (LAMIR/UFPR). As condições de análise foram: passo de 0,05°, tempo de passo de 0,5 s e intervalo de medida, em 2θ , de 3 a 70°.

Para interpretação dos resultados utilizou-se o programa X'Pert HighScore, da marca Philips, que usa o banco de dados JCPDS para identificação das fases.

4.1.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA (ATD E ATG)

A análise térmica diferencial e termogravimétrica verificou algumas transformações na bauxita "*in natura*" quando submetida a altas temperaturas. O equipamento usado foi um Setsys, modelo 1750, disponível no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (USP/São Paulo/SP). Ambos os cadinhos utilizados foram de alumina, sendo o ensaio realizado em atmosfera ao ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.1.5 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Para efetuar a análise de microscopia óptica primeiramente duas amostras de bauxita, em forma de “torrões”, precisaram ser impregnadas com uma solução composta de uma mistura proporcional de resina, monômero e catalisador. A proporção dos três componentes foi variada à medida que as amostras foram passando pelos processos de capilaridade e saturação. Esta impregnação foi realizada utilizando um vácuo de -750 mmHg, sendo de 48 horas o tempo de duração do experimento. A impregnação se fez necessária para o preenchimento dos poros presentes nas amostras de bauxita. Após o término desta etapa, as amostras foram secas a temperatura ambiente e pressão atmosférica durante sete dias e em seguida cortadas em forma de lâminas grossas. Estas lâminas grossas foram então preparadas para uma espessura de aproximadamente 30 μm .

Ao término da fase de preparação, as lâminas foram observadas em um microscópio óptico petrográfico binocular Carl Zeiss, modelo Jena Pol, disponibilizado pelo Laboratório de Laminação e Geologia (UFSC), obtendo informações importantes a respeito da textura e minerais presentes na bauxita.

4.1.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise em microscopia eletrônica de varredura foi realizada mediante a utilização das mesmas lâminas preparadas para o ensaio em microscopia óptica, sendo que estas passaram pelo processo de metalização com carbono. Além dessas, foram também preparadas novas lâminas contendo amostras de bauxita “*in natura*” e lixiviada durante 60 e 90 minutos na forma de pó, sendo que as partículas que compõem este pó estão na faixa de 53 - 106 μm . A preparação destas novas lâminas consistiu na colagem de uma pequena quantidade de pó do minério sobre uma lâmina delgada. Após a colagem inicial, a amostra também sofreu um processo de metalização com carbono, a fim de proporcionar a condução elétrica necessária para a análise.

No intuito de permitir a aderência dos grãos e obter a condutividade elétrica necessária, a peça foi revestida previamente com fita dupla-face de carbono. Após a moldagem e metalização, as peças foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura. Para cada lâmina com as amostras em pó, foram feitas visualizações com imagens ampliadas em 80 vezes e da lâmina com a amostra “*in natura*” obteve-se uma imagem com ampliação de 200 vezes.

Esta técnica veio a complementar a análise em MO, pois possibilitou a avaliação não somente da textura da bauxita, mas também dos percentuais dos elementos contidos nas diferentes lâminas através da análise de espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectrometry).

Da lâmina de bauxita “*in natura*” obtiveram-se os teores de diversos elementos em sete diferentes pontos de uma micrografia analisada. Já sobre as lâminas preparadas com a bauxita natural e lixiviada na forma de pó, foi realizada uma varredura de raios X sobre uma pequena área da amostra em três diferentes lâminas com as seguintes amostras em pó: bauxita natural, bauxita lixiviada durante 60 minutos e bauxita lixiviada durante 90 minutos. Em cada uma destas três lâminas obteve-se somente o percentual dos elementos alumínio, ferro e silício. As amostras de bauxita depositadas sobre as lâminas, lixiviadas durante 60 e 90 minutos, foram dissolvidas nas seguintes condições de reação: concentração 5M HCl, tamanho de partículas 53 - 106 μm , velocidade de agitação 600 rpm e temperatura de 75°C.

O aparelho de MEV utilizado no ensaio foi o JEOL, modelo JSM 5800, disponibilizado pelo Centro de Microscopia Eletrônica (UFRGS).

4.2 ENSAIOS DE CALCINAÇÃO

As amostras de bauxita “*in natura*”, já moídas (granulometria inferior a 53 μm), foram calcinadas a 1000, 1400 e 1500°C durante três horas em um forno elétrico de fusão do tipo Bottom Loading, cuja marca é Schaly, modelo LAB-S5.6, disponível no Laboratório de Materiais e Corrosão (LabMaC/UFSC). Ensaio de densidade real foram realizados nas amostras calcinadas de bauxita natural e também em uma amostra

tratada quimicamente (HCl 5M; 600 rpm de agitação; 75°C e partículas < 53 µm) seguida de calcinação a 1500°C por três horas, já que esta é uma propriedade física importante referente a materiais refratários. O mesmo multipicnômetro, da marca Quantachrome, modelo MVP-4D0, foi utilizado para tais ensaios.

Além das calcinações da bauxita bruta, foi realizada a calcinação da bauxita beneficiada quimicamente (alíquota retirada após 90 minutos de reação em concentração de HCl 5M e temperatura de 75°C), sendo este experimento efetuado a 1500°C também por três horas. Após a calcinação desta amostra lixiviada, foi realizada uma análise química por fluorescência de raios X e também um ensaio de MEV.

Todas essas amostras foram submetidas a ensaios de difratometria de raios X no intuito de verificar as fases formadas durante o processo de aquecimento da bauxita “*in natura*” e analisar a diferença existente entre os picos dos difratogramas da bauxita “*in natura*”/calcinação (1500°C) e da bauxita lixiviada/calcinação (também a 1500°C). Os procedimentos para as análises de FRX e DRX são os mesmos descritos anteriormente, sendo que estes também foram realizados no LAMIR. Já a análise de microscopia eletrônica de varredura da bauxita lixiviada/calcinação foi realizada no Laboratório de Microscopia da UDESC.

4.3 METODOLOGIA UTILIZADA NA DISSOLUÇÃO DO FERRO DA BAUXITA “IN NATURA”

Para entender melhor os experimentos realizados na dissolução do ferro, a Figura 4.2 apresenta o fluxograma com as principais atividades desenvolvidas nesta etapa do estudo.

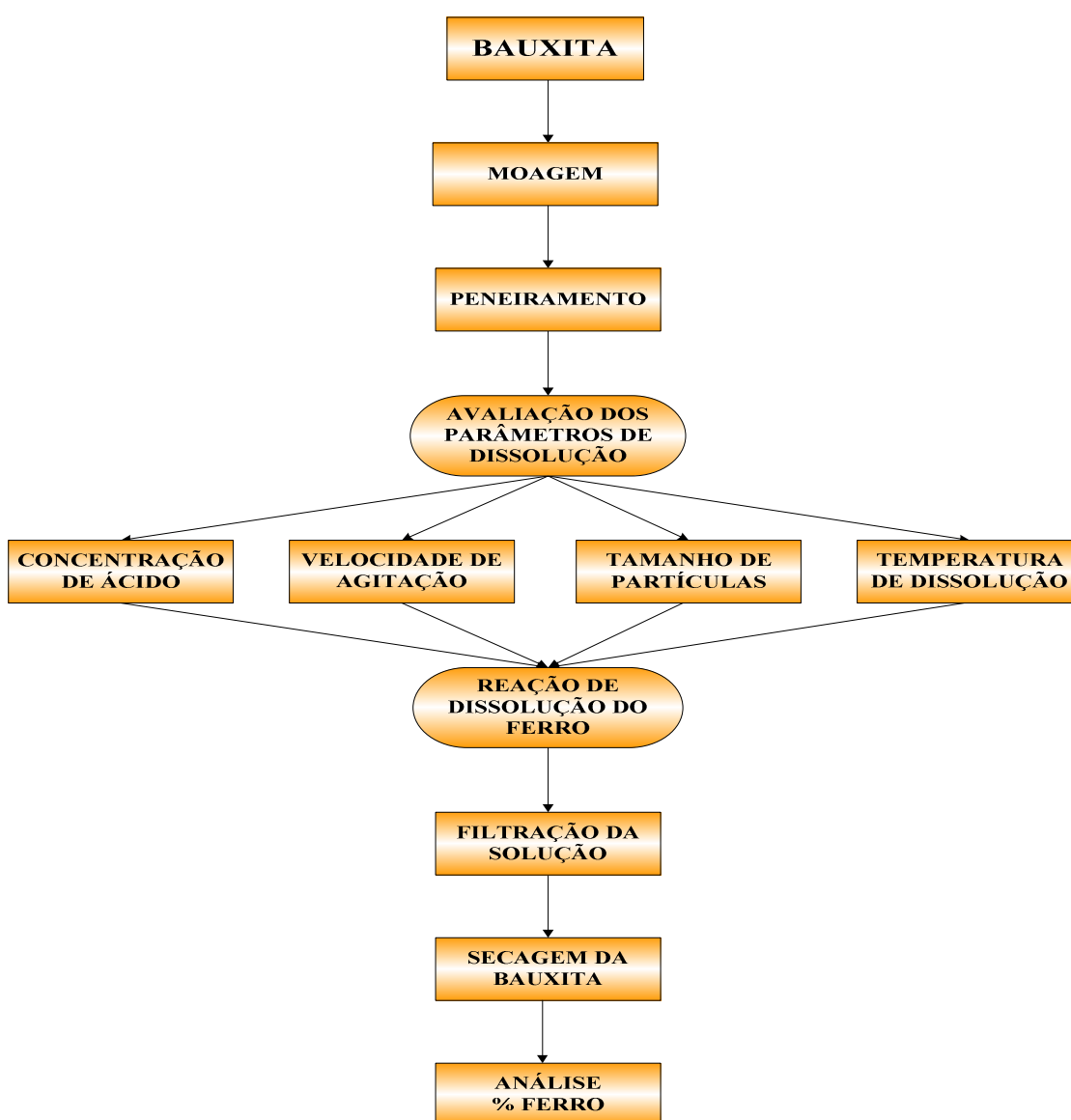


Figura 4.2 - Fluxograma das atividades envolvidas no processo de dissolução do ferro contido na bauxita.

4.3.1 MOAGEM E PENEIRAMENTO

A técnica de moagem da bauxita para o processo de dissolução do ferro foi a mesma utilizada anteriormente para as análises de caracterização do material, sendo as amostras retiradas do mesmo processo.

O peneiramento foi realizado através de peneiras de aço inox, da marca Bronzinox, onde as amostras foram separadas em quatro faixas diferentes de tamanhos de partículas para possibilitar a avaliação da influência deste parâmetro na dissolução.

4.3.2 VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DISSOLUÇÃO

A dissolução do ferro presente na bauxita em estudo foi realizada em ácido clorídrico e a variação de diferentes parâmetros como concentração de HCl, velocidade de agitação do meio reacional, tamanho das partículas do minério e temperatura de reação foram avaliados experimentalmente. As variações de cada parâmetro são descritas detalhadamente.

4.3.2.1 CONCENTRAÇÃO DE HCl

Primeiramente o ácido clorídrico a uma concentração aproximada de 12M (37%) foi diluído para três diferentes concentrações: 3, 4 e 5M.

Para avaliar a influência da variação da concentração no processo reacional, todos os outros três parâmetros foram fixados. A velocidade de agitação foi fixada em 600 rpm; a faixa de tamanho das partículas em 53 - 106 μm e a temperatura em 75°C.

4.3.2.2 VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

As diferentes velocidades de agitação empregadas nas reações foram de 300, 600 e 900 rpm. Os experimentos a 600 e 900 rpm foram realizados através de um agitador mecânico, da marca Tecnal, modelo TE – 039. Devido à existência de uma

limitação referente à velocidade mínima de agitação alcançável por este equipamento, o experimento a 300 rpm foi realizado em um agitador magnético, da marca Fisatom. Ambos agitadores foram aferidos antes da utilização.

Assim como na avaliação da variação da velocidade, também foram fixados os outros três parâmetros. A concentração em 5M, o tamanho de partícula na faixa de 53 - 106 μm e a temperatura em 75°C.

4.3.2.3 TAMANHO DE PARTÍCULAS

Após o processo de moagem da bauxita, as amostras foram peneiradas em quatro faixas diferentes de tamanho de partículas: < 53 μm , 53 - 106 μm , 106 - 250 μm e 250 - 500 μm . Para realizar este experimento e avaliar a influência deste parâmetro na dissolução, a velocidade do meio reacional foi de 600 rpm, a concentração de 5M e a temperatura de 75°C.

4.3.2.4 TEMPERATURA DE DISSOLUÇÃO

A temperatura do meio reacional foi variada mediante a utilização de uma chapa de aquecimento, da marca Fisatom, sendo o parâmetro controlado com o auxílio de um termômetro de vidro com bulbo de mercúrio. O termômetro foi mantido em contato com a solução durante todo o tempo reacional. As temperaturas, que permaneceram constantes durante cada ensaio, foram de 60, 65, 70, 75 e 80°C. A velocidade de agitação utilizada nos experimentos foi de 600 rpm, a concentração de 5M e o tamanho das partículas foi < 53 μm .

4.3.3 REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DO FERRO

A reação de dissolução do ferro contido na bauxita ocorreu em um béquer (reator) de vidro de 600 mililitros. Para evitar a corrosão da haste do agitador pelo ácido clorídrico, esta foi revestida com uma outra haste de vidro, que contem em sua

extremidade uma hélice perfeitamente projetada para as dimensões do béquer. O sistema reacional pode ser observado na Figura 4.3

Todos os ensaios ocorreram utilizando uma massa de 12,5g de bauxita em 500 mililitros de ácido. Essa massa foi medida em uma balança de precisão, da marca Gehaka, modelo BG 1000. As amostras de bauxita foram inseridas somente após o perfeito estabelecimento da temperatura desejada. Alíquotas de aproximadamente 160 ml foram coletadas nos tempos estabelecidos de 10, 20, 40, 60 e 90 minutos de reação. Em cada ensaio foi possível coletar no máximo três alíquotas. Cada uma dessas foi retirada com o auxílio de uma seringa devidamente graduada.



Figura 4.3 - Sistema montado para a reação de dissolução do ferro contido na bauxita.

4.3.4 FILTRAÇÃO DA SOLUÇÃO E SECAGEM DA BAUXITA

O processo de filtração do material lixiviado foi realizado após a retirada de cada alíquota de solução bauxita/ácido nos tempos estabelecidos. Esse procedimento ocorreu em papel filtro com o auxílio de um funil filtrante de Buchner, um frasco kitazato e uma bomba a vácuo.

A secagem da bauxita beneficiada ocorreu a 105°C até a massa da amostra permanecer constante. Utilizou-se uma estufa de esterilização e secagem (com circulação de ar), da marca Servitech, modelo CT – 035/3.

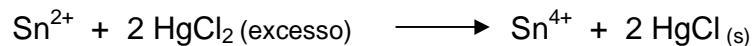
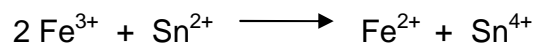
4.3.5 ANÁLISE DO PERCENTUAL DE FERRO

Para encontrar os percentuais de Fe_2O_3 contidos em cada amostra de bauxita sólida remanescente do processo de lixiviação, filtração e secagem, utilizou-se um método titulométrico de determinação de ferro total solúvel (FRITZ e SCHENK, 1987). Esse método é utilizado principalmente quando há concentrações de ferro consideradas altas. Foram usados os seguintes procedimentos deste método para cada amostra:

- ✓ Da amostra de bauxita beneficiada foi retirada uma quantidade correspondente a 1,5 g de amostra sólida.
- ✓ A amostra foi então transferida para um erlenmeyer de 250 mililitros, sendo adicionado um volume de 100ml de água destilada e em seguida 30ml de HCl concentrado, levando a fervura por 2 horas;
- ✓ Após esse período, foi adicionado SnCl_2 (cloreto estanoso) gota a gota na solução fervente até o desaparecimento completo da cor amarela. Em seguida, foram inseridas 7 gotas em excesso e o volume completado para 200 mililitros com água destilada;
- ✓ Após essa etapa, a solução foi resfriada rapidamente em banho de gelo e foram adicionados, de uma só vez, 20 mililitros de solução de HgCl_2 (Cloreto de Mercúrio), agitando constantemente o erlenmeyer. Em seguida, a solução foi deixada em repouso de 1 a 2 minutos (formando um precipitado branco sedoso);

- ✓ Na seqüência, foram colocados 5 mililitros de H_3PO_4 (ácido fosfórico) concentrado e 8 gotas do indicador difenilamina sulfonato de sódio. Enfim, a solução foi titulada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potássio) até viragens para violeta, colocando 3 gotas em excesso;

As principais reações que ocorrem no processo de determinação do $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método titulométrico apresentado são:



Primeiramente é adicionado o HCl concentrado no intuito de dissolver todo o ferro contido na amostra sólida e também de oxidar o mesmo, deixando-o na forma Fe^{3+} . O estanho tem o papel de reduzir este ferro a Fe^{2+} , sendo que esta redução se completa quando há o total desaparecimento da cor amarelada. O excesso de Sn^{2+} é retirado após a adição rápida de solução de HgCl_2 em excesso, sendo que este é reduzido a Hg^+ se estiver a uma temperatura abaixo de 5°C . Este procedimento ocorre nestas condições também para evitar a formação de mercúrio metálico. Por fim, o ferro na forma Fe^{2+} é titulado com solução de dicromato de potássio, que oxida o ferro novamente a Fe^{3+} . Os últimos dois reagentes adicionados são o indicador difenilamina sulfonato de sódio e o ácido fosfórico, que complexa o Fe^{3+} formado.

Para a determinação do $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ total, calcula-se sua percentagem conforme a equação 4.2:

$$\% \text{ de ferro em } \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(\text{ml de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ } 0,1\text{N} \times 0,8)}{(\text{massa da amostra})} \quad (4.2)$$

Além das análises de ferro por titulometria, uma amostra utilizando determinados parâmetros de reação (90 minutos de dissolução, concentração 5M de HCl, velocidade de agitação de 600 rpm, tamanho de partícula < 53 µm e temperatura de 75°C) foi submetida à análise química por fluorescência de raios X no intuito de verificar se houve dissolução significativa de alumínio e outros componentes em ácido clorídrico. Além da FRX, esta amostra foi submetida à difratometria de raios X, a fim de observar as modificações das fases presentes na amostra “*in natura*” após o processo reacional. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia (LAMIR/UFPR) sendo empregados os mesmos procedimentos aplicados na análise química da bauxita “*in natura*”.

4.3.6 DISSOLUÇÃO DA BAUXITA EM H₂SO₄

Para verificar a lixívia da bauxita em outro tipo de ácido, realizou-se um experimento nas seguintes condições: concentração 5M de H₂SO₄, velocidade de agitação de 600 rpm, tamanho de partículas < 53 µm e temperatura de 75°C.

Além do procedimento de análise de %Fe₂O₃ já descrito, as amostras foram submetidas às análises de %Al₂O₃, a fim de verificar o teor de alumínio dissolvido com a utilização deste ácido.

A amostra de bauxita após os processos de dissolução em ácido sulfúrico, filtração e secagem foram digeridas em 15 ml de ácido fluorídrico, sendo este aquecido até a sua evaporação completa e secada a amostra. Após este procedimento, o resíduo foi solubilizado em HCl concentrado para finalmente ser medido o percentual de alumínio através de um equipamento de absorção atômica, da marca Varian, modelo 240 FS, disponível no Laboratório de Análises de Solos, Corretivos e Fertilizantes (IPAT/UNESC).

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES QUÍMICAS DA BAUXITA “IN NATURA”, LIXIADA E LIXIVIADA/CALCINADA

A composição da bauxita “*in natura*” em estudo é apresentada na Tabela 5.1. A análise demonstra que o percentual de alumínio é predominante sobre os outros elementos presentes, indicando um material com boas propriedades refratárias.

Tabela 5.1 - Composição Química, em óxidos, da Bauxita “*in natura*” em estudo.

Principais Óxidos	(%)
Al ₂ O ₃	56,82
Fe ₂ O ₃	6,70
SiO ₂	4,77
TiO ₂	0,87
ZrO ₂	0,22
SO ₃	0,13
P ₂ O ₅	0,07
Perda ao Fogo	30,42

Apesar dessas boas propriedades, a bauxita apresenta alto teor de ferro, impedindo sua utilização direta na etapa de calcinação e posterior fabricação de refratários.

O teor de ferro contido na bauxita natural acima das especificações máximas, bem como o percentual de alumínio um pouco abaixo das especificações mínimas, justifica a necessidade de um beneficiamento químico do minério.

Os percentuais de sílica e titânio estão dentro dos limites esperados e os teores de zircônio, enxofre e fósforo são pequenos.

A amostra também apresenta um teor de água bastante elevado, devido à presença de minerais fortemente hidratados.

A amostra de bauxita após o beneficiamento com ácido clorídrico (90 minutos de lixiviação com concentração de HCl 5M, velocidade de agitação igual a 600rpm, partículas com tamanho inferior a 53 μm e temperatura 75°C) apresenta a composição química conforme a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Composição Química, em óxidos, da Bauxita Lixiviada.

Principais Óxidos	(%)
Al ₂ O ₃	62,67
Fe ₂ O ₃	0,58
SiO ₂	5,49
TiO ₂	0,64
ZrO ₂	0,09
Nb ₂ O ₅	0,05
Perda ao Fogo	30,48

A análise da Tabela 5.2 mostra que após o processo reacional, o percentual relativo de alumínio aumentou quase 6%. Isso se deve à grande dissolução de ferro, 91,3%, transformando o minério em um material de excelente qualidade.

O percentual de SiO₂ aumentou aproximadamente 0,72%, devido à grande dissolução do ferro e também por não ser solúvel em ácido clorídrico. Já a composição do zircônio, que era baixa, diminuiu ainda mais.

O desaparecimento do enxofre e do fósforo (solúveis em HCl), bem como o aparecimento do nióbio, que não estava em concentração quantificável na bauxita bruta, também pode ser percebido após a lixiviação.

Através da Tabela 5.3 observa-se que a bauxita após o processo de lixiviação nas condições já citadas e calcinação a 1500°C é adequada como matéria-prima na fabricação de refratários de alta qualidade, como por exemplo, os refratários de alta alumina, pois o percentual de Al_2O_3 está acima do teor considerado padrão de referência para bauxita refratária segundo a Tabela 3.2 (FLÔRES, 1992).

Com exceção do SiO_2 , que está apenas 0,13% acima das especificações, todos os outros componentes apresentam um teor adequado para refratários.

O aumento nos teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 após o processo de calcinação, devem-se à eliminação de toda água de hidratação e constituição presente na bauxita natural.

Tabela 5.3 - Composição Química, em óxidos, da Bauxita Lixiviada/Calcinação.

Principais Óxidos	(%)
Al_2O_3	89,14
Fe_2O_3	2,13
SiO_2	7,63
TiO_2	0,89
ZrO_2	0,13
Nb_2O_5	0,07
Perda ao Fogo	0,00

5.2 DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X DAS BAUXITAS “IN NATURA”, LIXIVIADA E CALCINADA

5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DA BAUXITA “IN NATURA” E BAUXITA LIXIVIADA

O difratograma da bauxita “*in natura*” revela que este material é bem cristalizado e constituído essencialmente pela fase cristalina de gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$ – JCPDS 07-

0324), seguido de outras duas minoritárias de goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$ – JCPDS 17-0536) e boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$ – JCPDS 05-0190), como pode ser visto na Figura 5.1.

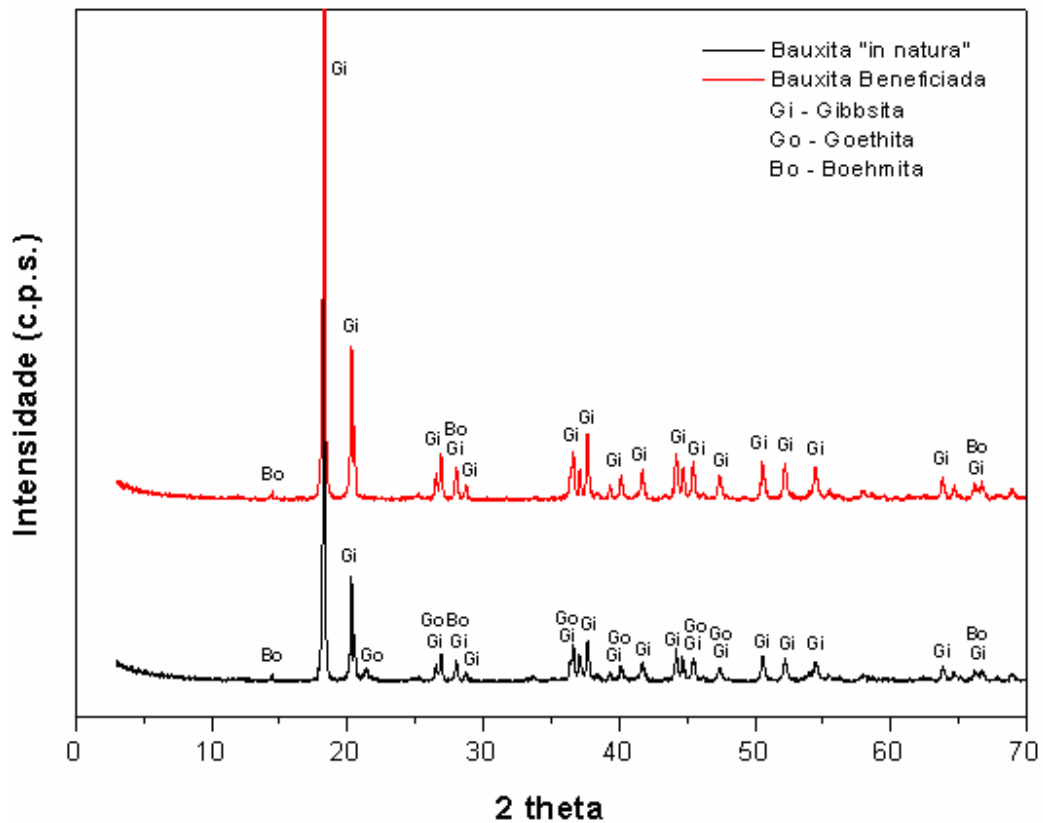


Figura 5.1 - Difratoogramas de Raios X das bauxitas “*in natura*” e beneficiada.

Segundo estudos realizados por OLIVEIRA (1985) a respeito das bauxitas de Santa Catarina, as estimativas de cristalinidade da fase goethita chegam, em média, apenas a 43%. Isso talvez explique os pequenos picos da fase goethita no difratograma da bauxita bruta, sendo que estes estão, em sua grande maioria, sobrepostos aos picos de gibbsita. A fase boehmita também apresenta picos de baixa intensidade e sobrepostos aos de gibbsita.

Relacionando os dois difratogramas da Figura 5.1, observa-se que após o processo de beneficiamento da bauxita “*in natura*” em HCl, os picos referentes a goethita não estão presentes devido a dissolução do ferro. Em conseqüência desse

processo, os picos, principalmente de gibbsita, se mostraram mais intensos, pois não há mais a sobreposição desses com os picos de goethita.

Para poder chegar a tais constatações, é importante salientar que os difratogramas mostrados acima foram plotados na mesma escala de intensidade, tornando possível a comparação dos mesmos.

5.2.2 DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X DA BAUXITA “IN NATURA”/ CALCINADA A 1000 E 1400°C

O processo de calcinação da bauxita natural não é importante somente pela perda de água do material, mas sim pela formação de fases importantes para materiais refratários como a alumina e a mulita. A calcinação na temperatura de 1000°C levou a formação das fases alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – JCPDS 42-1468) e hematita (Fe_2O_3 – JCPDS 85-0599). Isso pode ser observado no difratograma da Figura 5.2.

A alfa alumina é originada da transformação da gibbsita presente na bauxita natural, que após o aquecimento a altas temperaturas, transforma-se em fases metaestáveis de alumina. A formação da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, também denominada corundum, inicia-se em torno de 1000°C, justificando o fato de os picos referentes a esta fase não se apresentarem muito intensos. Ela está em seu princípio de formação e conforme PASCOAL e PANDOLFELLI (2000) alcançará seu teor máximo apenas a temperaturas superiores a 1100°C.

A fase hematita tem sua origem na transformação da goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) em óxido de ferro também pela eliminação das hidroxilas originalmente presentes.

A Figura 5.3 mostra o difratograma da bauxita “*in natura*” quando calcinada a 1400°C. Através do difratograma observa-se a formação de picos bem cristalizados das fases mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ – JCPDS 79-1454) e alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – JCPDS 42-1468), sendo que esta última já ultrapassou seu teor máximo (em torno de 75% a 1200°C), segundo PASCOAL e PANDOLFELLI (2000). A presença de alfa alumina dá ao material suas principais características refratárias.

A formação da fase mulita deve-se à presença de SiO_2 na bauxita em estudo, que junto com o alumínio, origina a fase que além de possuir um alto grau de refratariedade, dará resistência mecânica ao material obtido.

A mulita também permite que o material tenha um baixo coeficiente de expansão térmica, sendo esta uma propriedade de extrema importância para materiais refratários.

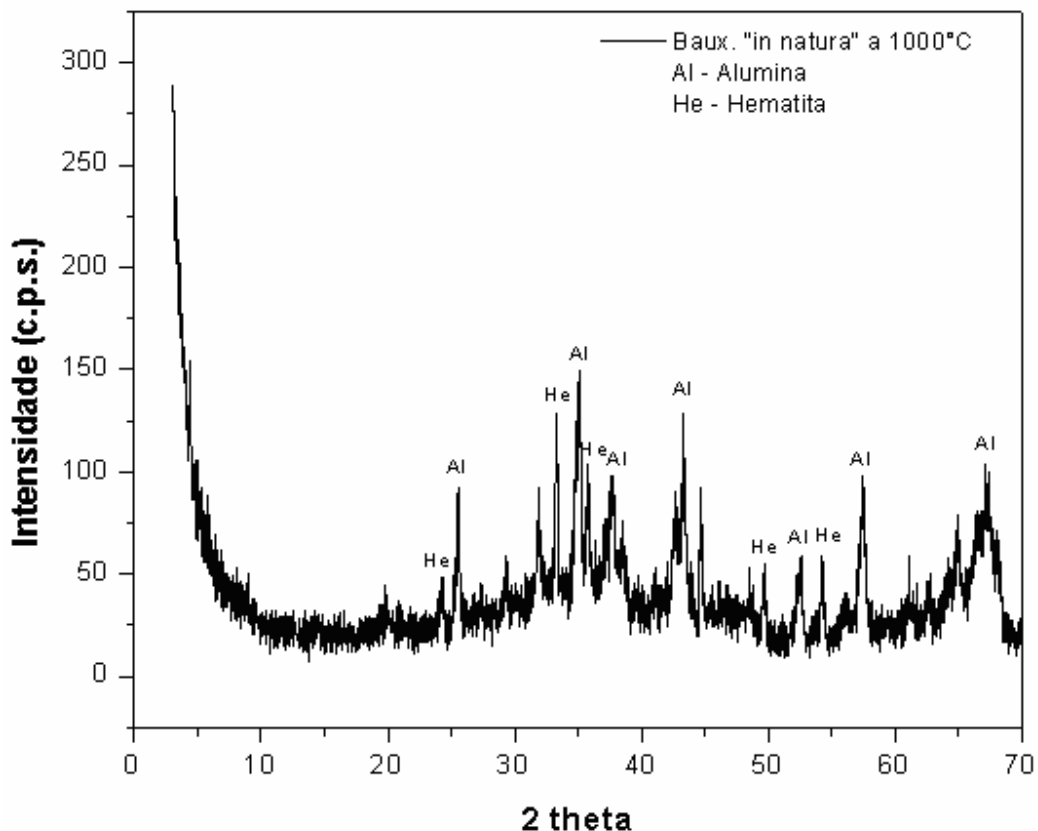


Figura 5.2 - Difratograma de Raios X da bauxita "in natura" calcinada a 1000°C.

O não aparecimento de picos de hematita no difratograma da Figura 5.3 deve-se ao fato desta fase estar difundida na fase mulita, prejudicando a formação da mesma. De acordo com PASCOAL e PANDOLFELLI (2000), há uma solubilidade grande dos íons Fe^{3+} e Ti^{4+} na fase mulita quando alcançam temperaturas em torno de 1400°C. A solubilidade desses mesmos íons na fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre somente a temperaturas da ordem de 1550°C.

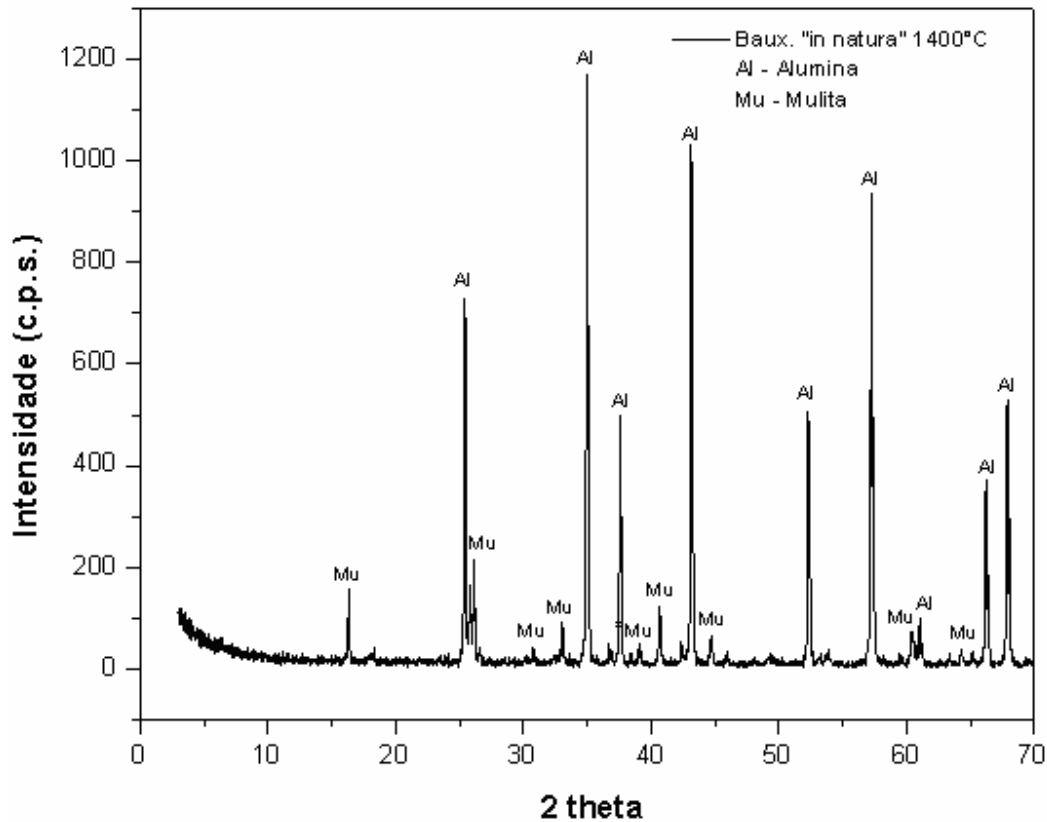


Figura 5.3 - Difratoograma de Raios X da bauxita “*in natura*” calcinada a 1400°C.

5.2.3 DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X DA BAUXITA IN NATURA/CALCINADA E BAUXITA LIXIVIADA/CALCINADA

As difratometrias de raios X da bauxita natural/calcinada, bem como da bauxita lixiviada/calcinada podem ser vistas na Figura 5.4. As calcinações foram realizadas na temperatura de 1500°C e os difratogramas foram plotados de forma sobreposta para facilitar a verificação das diferenças existentes no comportamento das fases após o processo de lixiviação da bauxita natural seguido de calcinação.

Primeiramente nota-se que não houve grandes modificações nos picos das fases mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – JCPDS 79-1454) e alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – JCPDS 42-1468) do difratograma da bauxita “*in natura*”/calcinada a 1500°C em relação ao difratograma obtido na temperatura de 1400°C. Já em relação ao DRX da bauxita lixiviada/calcinada, observa-se que os picos principalmente de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – JCPDS 89-2645)

estão mais intensos, devido à eliminação quase que total do teor de ferro após o processo de dissolução.

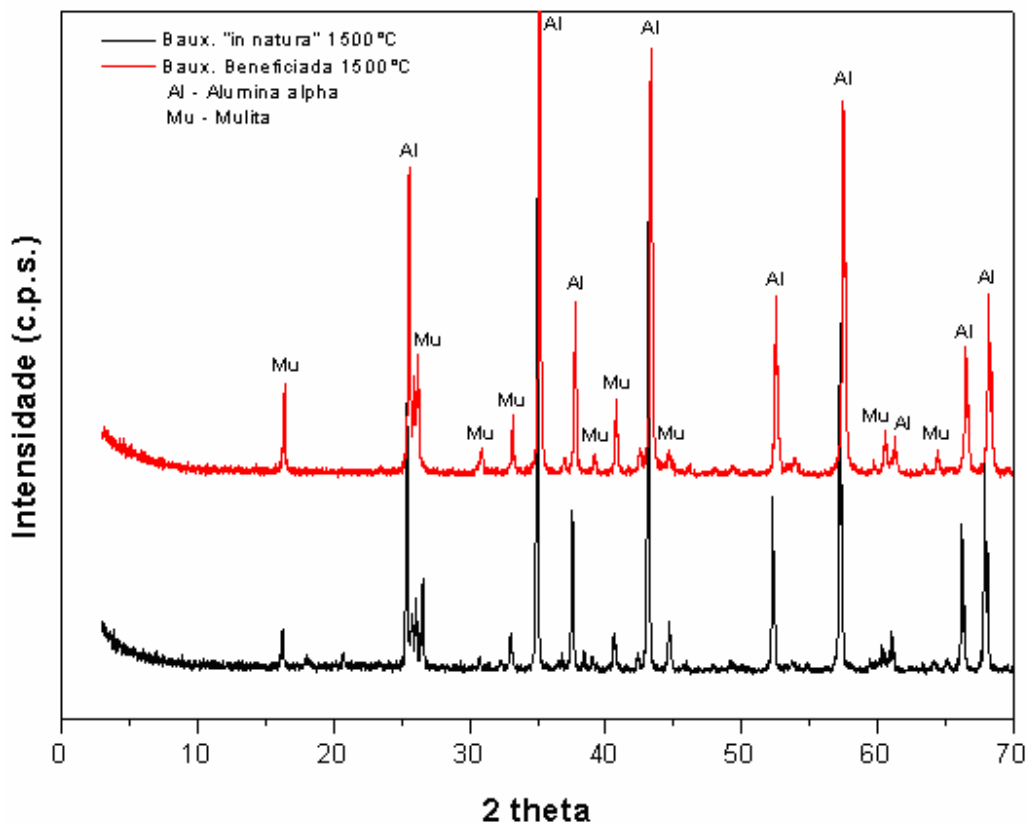


Figura 5.4 - Difratoogramas de Raios X das bauxitas “*in natura*”/calcinaada e lixiviada/calcinaada.

Como já mencionado, o ferro difunde-se na fase mulita, dificultando a sua formação. Em relação aos picos de alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – JCPDS 10-0173), não se observa uma modificação considerável na intensidade.

Estas constatações só foram possíveis pelo fato dos difratoogramas estarem plotados na mesma escala de intensidade.

5.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA BAUXITA “IN NATURA”

A análise térmica diferencial, assim como a análise termogravimétrica da amostra de bauxita bruta, pode ser observada na Figura 5.5.

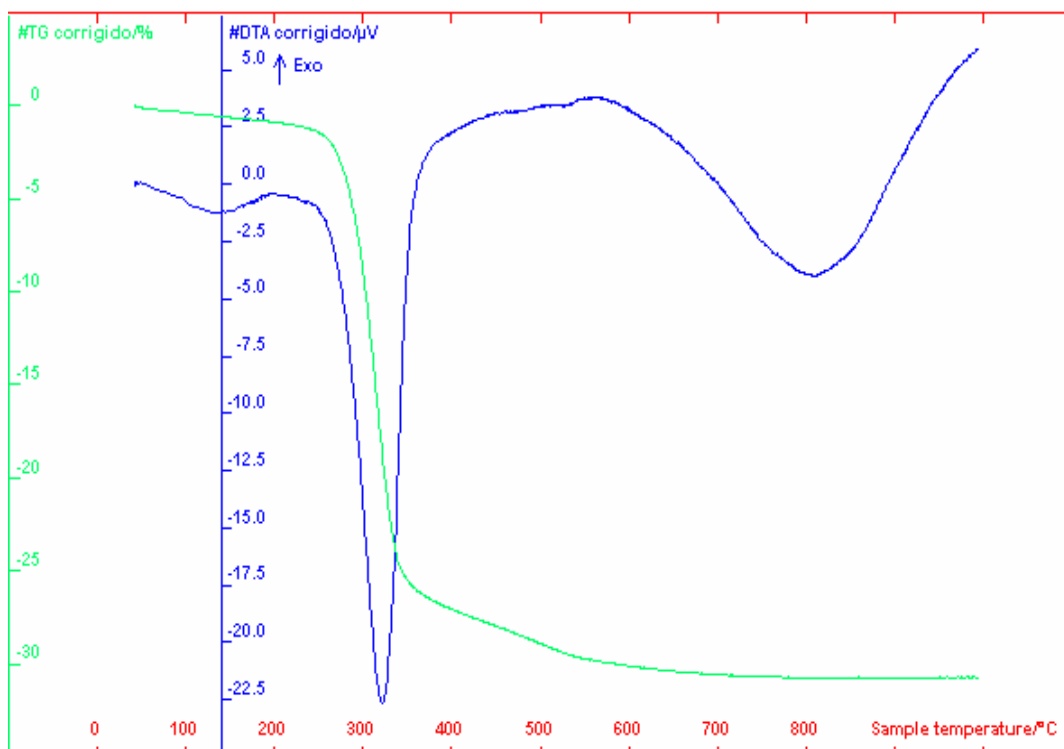


Figura 5.5 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da bauxita “*in natura*”.

No diagrama de ATD, o primeiro evento, em torno de 130°C se refere à perda de água de hidratação presente na bauxita. Ocorre também um pico endotérmico bem acentuado a 320°C que representa a transformação da gibbsita na primeira fase metaestável de alumina ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$), ratificando o predomínio da fase gibbsita na bauxita. A presença de goethita é caracterizada por um pico endotérmico em torno de 350°C, sendo que o mesmo está sobreposto ao de gibbsita. A presença de goethita pode ser comprovada também pela assimetria do pico, demonstrando que ocorre mais de um evento. Outro evento endotérmico em torno de 800°C caracteriza a formação de uma

segunda fase metaestável de alumina ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$), sendo que essa transformação tipicamente ocorre na temperatura em torno de 900°C , mas pela presença de ferro ocorreu antes do esperado, já que o mesmo abaixa a temperatura de fusão das fases. Essas transformações ocorrerão à medida que a temperatura aumentar, chegando até a formação da fase de alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1000°C) e mulita (1200°C).

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

5.4 MICROSCOPIA ÓPTICA DA BAUXITA “IN NATURA”

A técnica de MO constituiu numa excelente ferramenta de identificação dos minerais cristalinos e amorfos existentes na bauxita bruta, já que estes últimos não são identificados pela difratometria de raios X. A técnica também esclareceu os aspectos texturais do material. Através da Figura 5.6 obtiveram-se informações sobre a textura da bauxita em análise.



Figura 5.6 - Micrografia obtida em MO: Identificação dos cristais de gibbsita e goethita utilizando aumento de 10x em luz natural.

A Figura 5.6, além de identificar a presença da gibbsita e goethita, mostra que a gibbsita apresenta um aspecto rendado que lembra o padrão de alteração dos feldspatos. A goethita é microcristalina e aparece acumulada em pequenos cristais opacos, substituindo pseudomorficamente a egirina, o que contribui para que a estrutura original da rocha seja reconhecível.

Além da goethita e gibbsita, identificaram-se agregados de pisólitos de cliachita ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_x$), um mineral de alumínio assim como a gibbsita, porém com estrutura amorfa e quantidade maior de hidroxilas. A cliachita é de fácil identificação devido ao seu formato arredondado. Isso é verificado na Figura 5.7 e também na Figura 5.8, sendo que esta última representa a mesma imagem da Figura 5.7, porém com luz polarizada para facilitar a visualização dos pisólitos de cliachita presentes na bauxita.

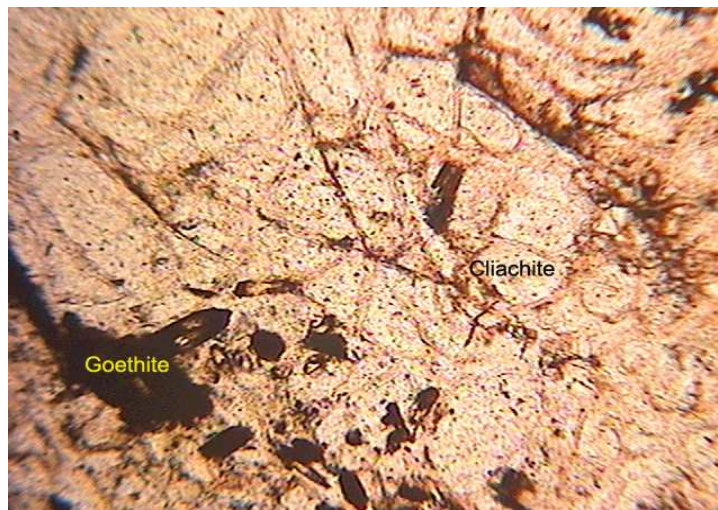


Figura 5.7 - Micrografia obtida em MO: Identificação dos cristais de gibbsita, goethita e cliachita utilizando aumento de 10x em luz natural.

A Figura 5.8 representa melhor a estrutura arredondada da cliachita, ratificando que esta é rodeada de cristais de gibbsita, a qual constitui grande parte do material.

As micrografias das Figuras 5.9 e 5.10 comprovam a presença de cristais prismáticos de boehmita na bauxita, que mesmo estando em pequena quantidade, foram identificados. Esses cristais também estão envolvidos por gibbsita e goethita.

As Figuras 5.9 e 5.10 representam uma mesma imagem com os mesmos cristais, porém utilizando, respectivamente, luz polarizada e luz refletida durante o ensaio.

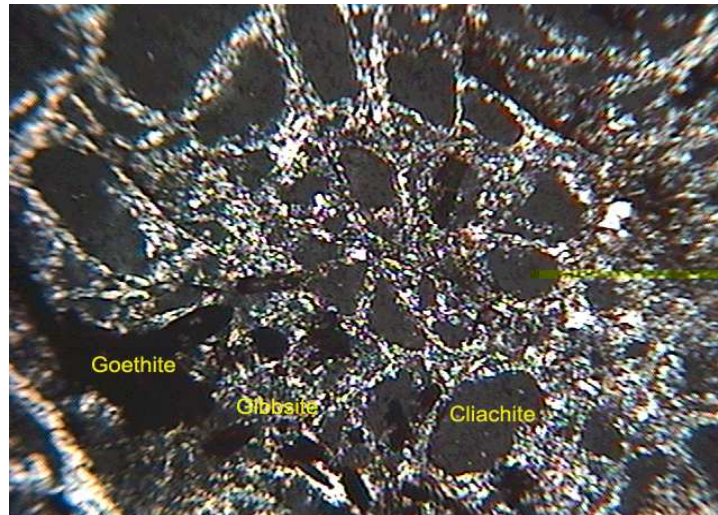


Figura 5.8 - Micrografia obtida em MO: Identificação dos cristais de gibbsita, goethita e cliachita utilizando aumento de 10x em luz polarizada.



Figura 5.9 - Micrografia obtida em MO a 45°. Identificação de um cristal de boehmita envolto por cristais de gibbsita e goethita utilizando aumento de 20x em luz polarizada.

Através da Figura 5.11 verifica-se que a presença de ferro não está só na forma microcristalina de goethita, mas também na sua forma oxidada, gerando manchas sobre os agregados de gibbsita. Estas manchas representam o óxido de ferro, que se deposita como uma espécie de ferrugem sobre esses agregados.

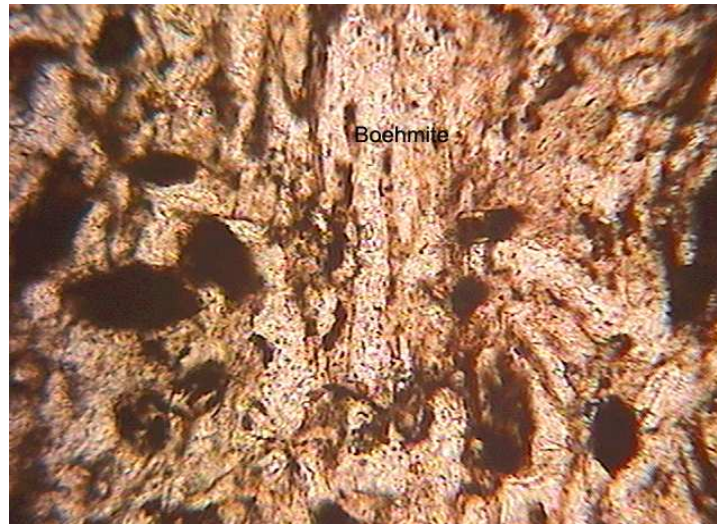


Figura 5.10 - Micrografia obtida em MO: Identificação de um cristal de boehmita envolto por cristais de gibbsita e goethita utilizando aumento de 20x em luz natural.

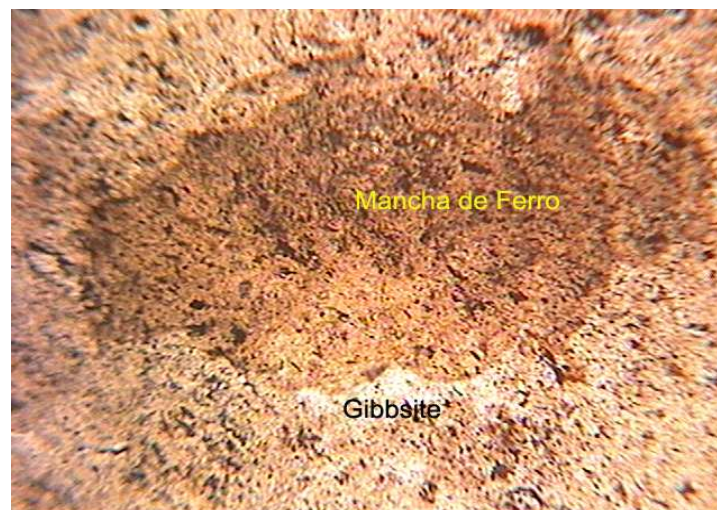


Figura 5.11 - Micrografia obtida em MO: Identificação de mancha de ferro sobre agregados de gibbsita utilizando aumento de 10X em luz natural.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

5.5.1 MEV E ANÁLISE QUÍMICA POR EDS DA BAUXITA “IN NATURA”

A microscopia eletrônica de varredura da bauxita bruta possibilitou a obtenção de resultados que comprovaram a predominância de agregados de gibbsita espalhados por toda a amostra. Essa gibbsita pode ser visualizada através dos agregados cinzas da Figura 5.12. Em meio a estes, há também alguns semicristalitos de goethita, que podem chegar a mais de 100 μm de tamanho. Essa semicristalinidade é proveniente da transformação parcial da egrina. Na Figura 5.12 também se verificou uma textura mais escura na amostra, que representam alguns agregados de gibbsita arrancados durante a fase de preparação das lâminas, sendo que estes espaços foram preenchidos por carbono durante a etapa de metalização, deixando uma aparência mais escura.

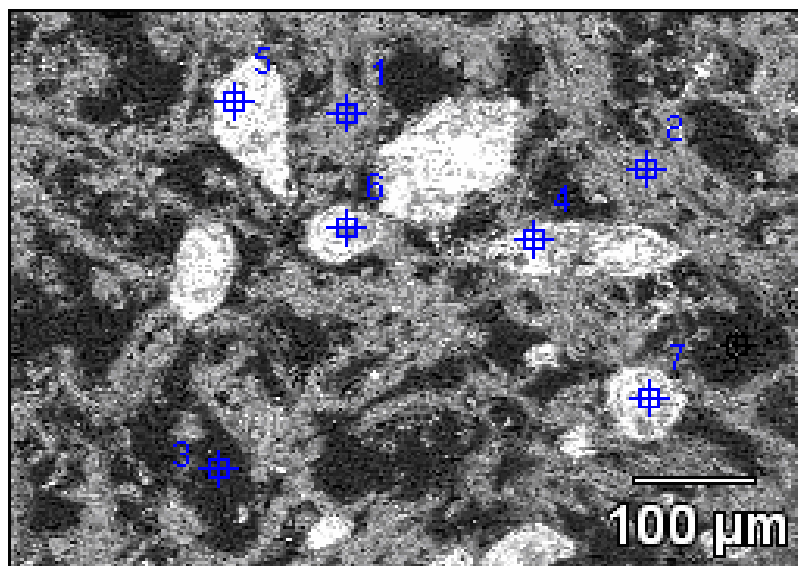


Figura 5.12 - Micrografia obtida em MEV sobre a amostra de bauxita bruta utilizando aumento de 200x.

Com o auxílio da análise por EDS obteve-se o resultado das análises químicas dos sete diferentes pontos assinalados na micrografia da Figura 5.12. O resultado dessas análises é mostrado na Tabela 5.4. Além dos percentuais de cada elemento químico nos diversos pontos, obtiveram-se também vários diagramas que representam as análises sobre estes pontos. Por possuírem uma composição muito parecida, alguns pontos também originaram diagramas muito semelhantes, sendo que para esses foi representado somente um dos diagramas.

Tabela 5.4 - Resultado das análises químicas elementares dos sete pontos assinalados na micrografia da Figura 5.12.

Pontos	% Al	% Fe	% Si	% Ti	% S	% P	% C
1	98,08	-	-	-	1,92	-	-
2	94,49	3,68	-	-	1,83	-	-
3	-	-	-	-	0,64	-	99,36
4	31,19	66,23	0,85	-	1,23	0,50	-
5	11,50	84,16	0,79	1,43	1,22	0,90	-
6	18,89	73,44	2,39	2,33	1,92	1,02	-
7	31,18	65,09	1,08	0,80	0,86	0,99	-

O resultado da composição química referente aos pontos 1 e 2 e o pico de alta intensidade do alumínio no diagrama da Figura 5.13, comprova que há alumínio praticamente puro nos agregados acinzentados de gibbsita.

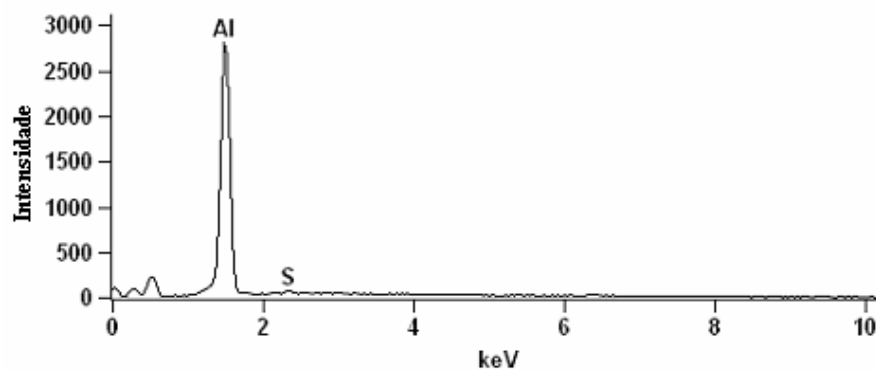


Figura 5.13 - Espectro em EDS que representa os pontos 1 e 2 da micrografia da Figura 5.12.

Na Figura 5.14 observa-se o diagrama da análise em EDS que representa os pontos 5 e 6. O pico mais intenso do elemento ferro comprova que os semicristalitos brancos da micrografia da Figura 5.12 são compostos basicamente por este elemento, que está na forma de goethita. Isso pode também ser comprovado pelo resultado da análise química realizada nos pontos 5 e 6, obtendo respectivamente 84,16 e 73,44% de ferro. Porém em alguns semicristalitos de goethita encontra-se um percentual relativamente alto de alumínio, resultando a semicristalinidade da goethita. Isto é evidenciado pelos valores da análise química referentes aos pontos 4 e 7 da Tabela 5.4. A visualização do diagrama da Figura 5.15, que demonstra um pico de alumínio mais intenso que o de ferro, confirma tal constatação.

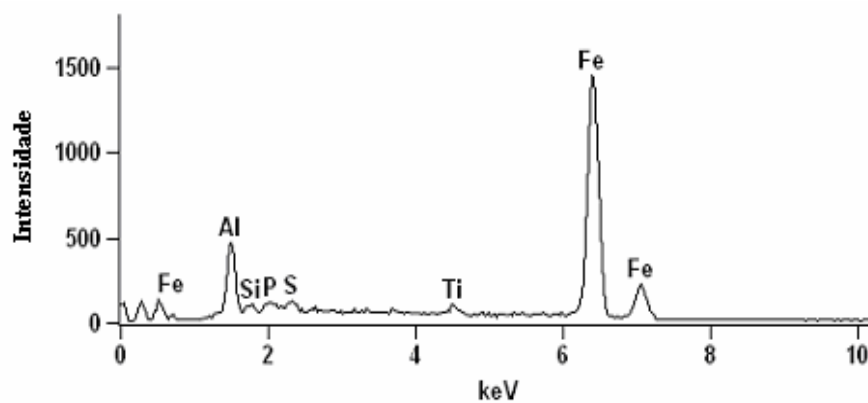


Figura 5.14 - Espectro em EDS que representa os pontos 5 e 6 da micrografia da Figura 5.12.

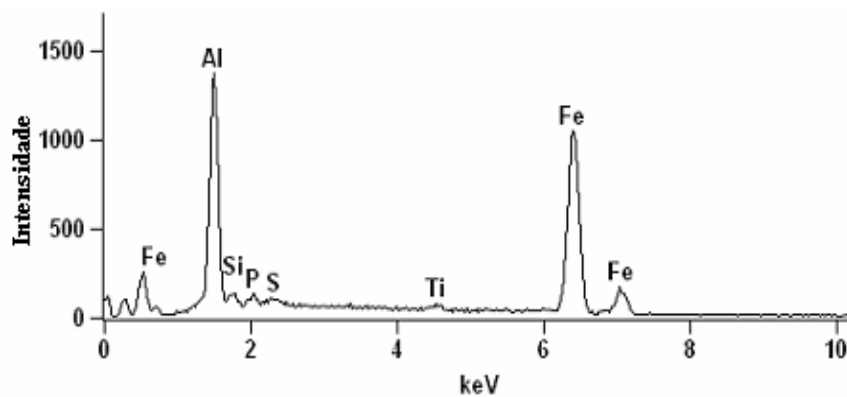


Figura 5.15 - Espectro em EDS que representa os pontos 4 e 7 da micrografia da Figura 5.12.

O resultado da composição do ponto 3 confirma que a textura mais escura presente na micrografia da Figura 5.12 é composta quase totalmente por carbono. O diagrama da Figura 5.16 ratifica isto por apresentar um pico de carbono de alta intensidade. A presença deste elemento é proveniente da etapa de metalização da amostra para a análise em MEV.

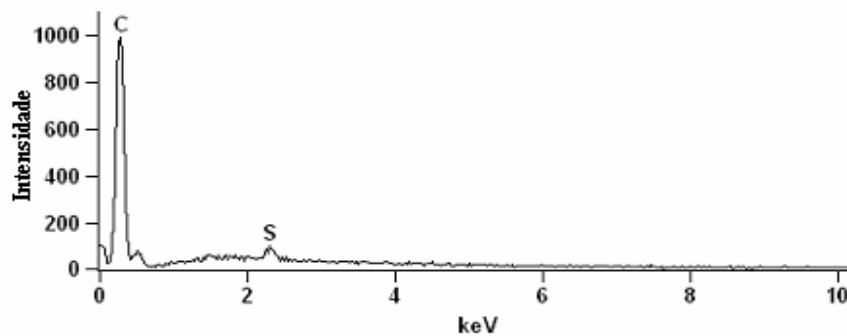


Figura 5.16 - Espectro em EDS que representa o ponto 3 da micrografia da Figura 5.12.

5.5.2 MEV E ANÁLISE QUÍMICA POR EDS DA BAUXITA “IN NATURA” E LIXIVIADA NA FORMA DE PÓ

As lâminas preparadas com amostras de bauxita na forma de pó “*in natura*” e lixiviada durante 90 minutos em HCl podem ser observadas na Figura 5.17.

Através desta figura, percebe-se que as partículas não alteram consideravelmente o seu tamanho após sofrer o processo de lixiviação. As partículas estão na faixa de tamanho de 53 - 106 μm .

As Figuras 5.18, 5.19 e 5.20 foram obtidas através das análises de MEV e EDS, sendo feita uma varredura de raios X sobre uma determinada área das amostras em pó no intuito de adquirir os teores de alumínio, ferro e silício antes e após o processo de lixiviação.

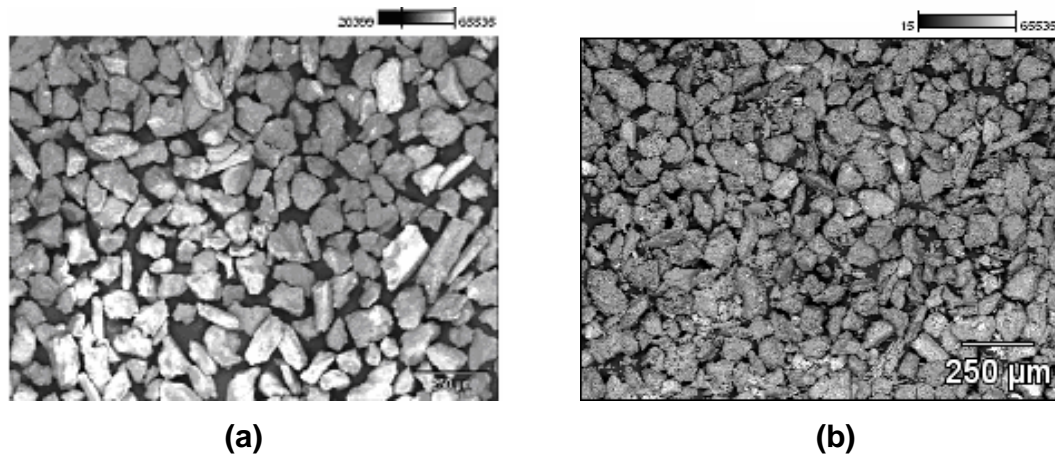


Figura 5.17 - Micrografias obtidas em MEV sobre as lâminas contendo bauxita em pó: **(a)** natural e **(b)** lixiviada por 90 minutos, com aumento de 80x.

Os teores dos três elementos em cada uma das amostras podem ser vistos na Tabela 5.5 e o ganho ou perda proporcional de alumínio (pontos em vermelho), ferro (pontos em azul) e silício (pontos em branco) após a dissolução são observados respectivamente nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20.

Tabela 5.5 - Análise química por EDS das amostras de bauxita em pó.

Amostra	Composição (%)		
	Al	Fe	Si
Bauxita em pó			
“ <i>in natura</i> ”	60,90	25,18	13,92
Lixiviada 60 min.	80,70	7,14	12,16
Lixiviada 90 min.	94,66	1,10	4,24

Sabe-se que associado a essa técnica há um erro referente à provável não representação dos teores exatos de cada elemento presente em todo material, pois os valores exibidos na Tabela 5.5 dizem respeito somente às imagens obtidas numa pequena área da amostra. Apesar disso, os resultados dos percentuais de ferro e alumínio tornaram-se importantes qualitativamente. Observa-se nesta tabela uma

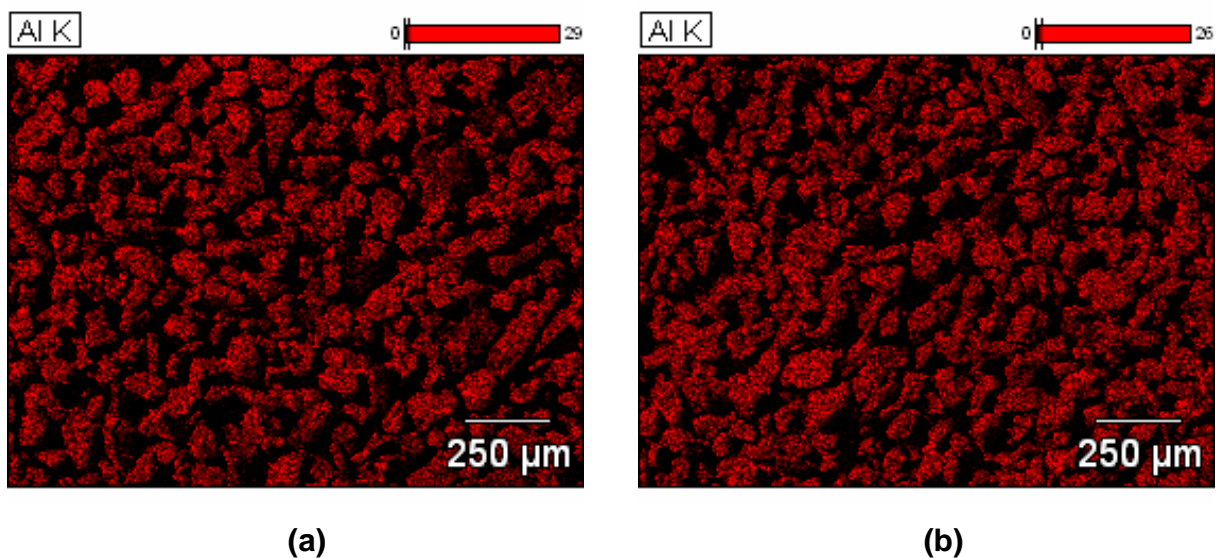
diminuição nos teores de ferro e consequentemente aumento da quantidade de alumínio após a dissolução em HCl.

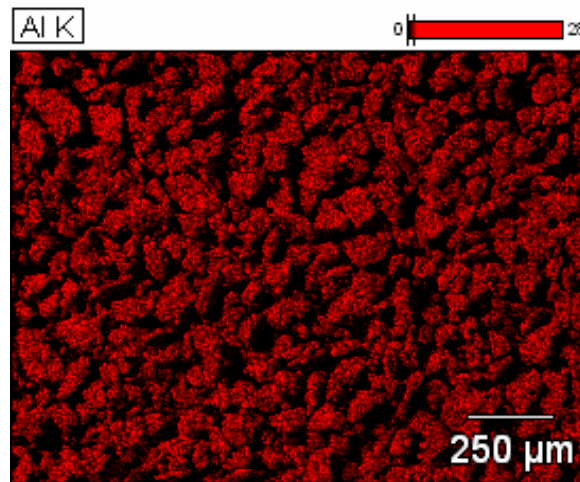
Os teores de silício e principalmente de ferro contidos na amostra de bauxita “*in natura*” não condizem com os teores de 4,77 e 6,70% obtidos por fluorescência de raios X , sendo este erro provavelmente associado à varredura de uma região rica nestes dois elementos, além do fato de não ter sido considerado os 30,48% de água e dos outros elementos minoritários contidos no material natural, aumentando o teor desses elementos analisados. Já o teor de alumínio nesta amostra se aproxima do valor obtido por FRX.

A composição da amostra lixiviada durante 60 minutos não foi obtida por FRX, mas os resultados demonstram que houve uma diminuição dos teores de ferro e consequentemente aumento percentual de alumínio após a reação de dissolução.

Os resultados referentes à amostra de bauxita após 90 minutos de dissolução estão bem próximos dos obtidos por FRX, comprovando a eficiência da diminuição dos teores de ferro após reação da bauxita em HCl.

O aumento da quantidade de alumínio após a dissolução também pode ser constatado na seqüência das micrografias da Figura 5.18.

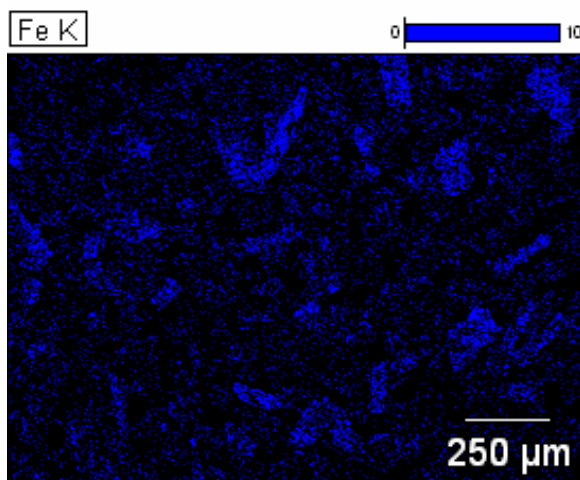




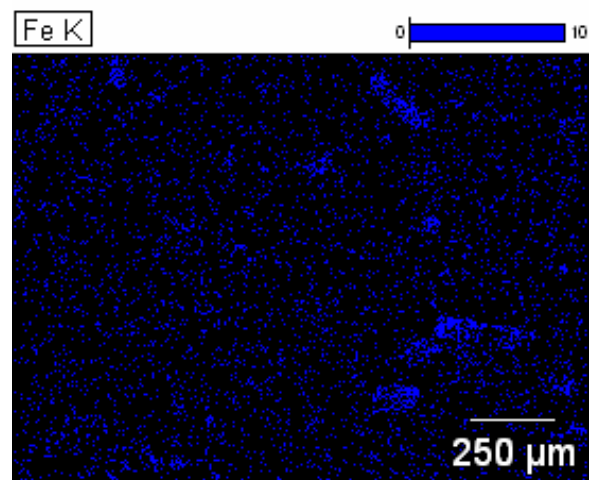
(c)

Figura 5.18 - Micrografias obtidas em MEV e EDS para a análise de alumínio sobre as lâminas contendo bauxita na forma de pó: **(a)** natural, **(b)** lixiviada durante 60 minutos e **(c)** lixiviada durante 90 minutos.

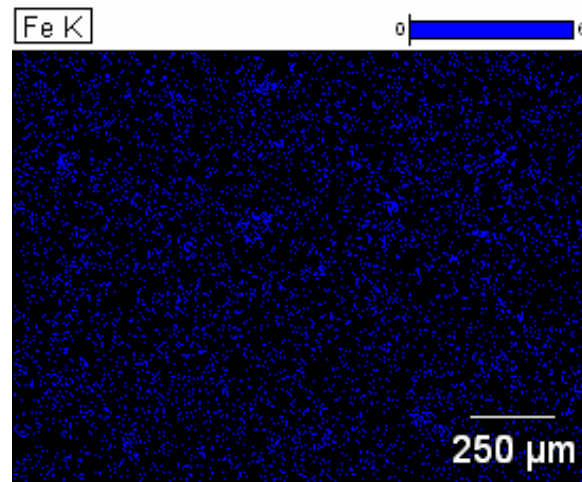
O contrário, ou seja, a diminuição da quantidade de ferro após a dissolução da bauxita natural pode ser vista pela seqüência das micrografias da Figura 5.19. Percebe-se que na micrografia da bauxita natural (a) há muitos grãos que possuem uma quantidade grande de ferro. Já a micrografia da bauxita lixiviada durante 60 minutos (b) apresenta uma quantidade menor de grãos que possuem grande quantidade de ferro, sendo que esta quantidade é menor ainda na micrografia (c).



(a)



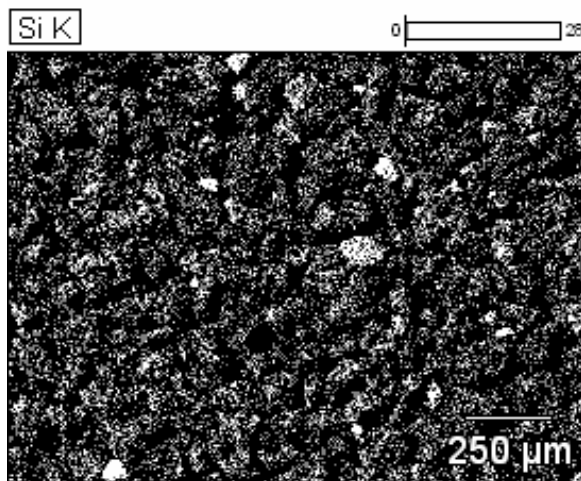
(b)



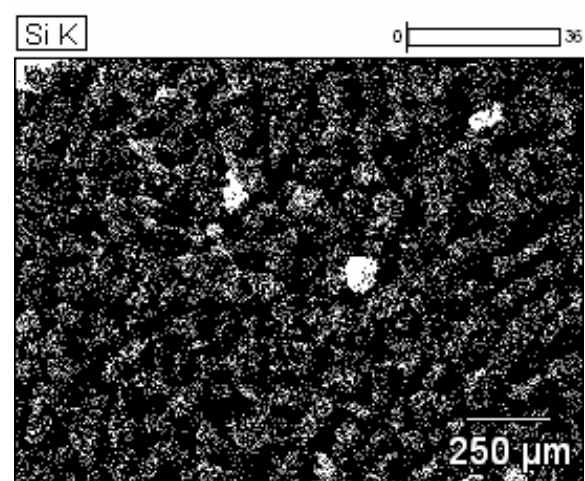
(c)

Figura 5.19 - Micrografias obtidas em MEV e EDS para a análise de ferro sobre as lâminas contendo bauxita na forma de pó: **(a)** natural, **(b)** lixiviada durante 60 minutos e **(c)** lixiviada durante 90 minutos.

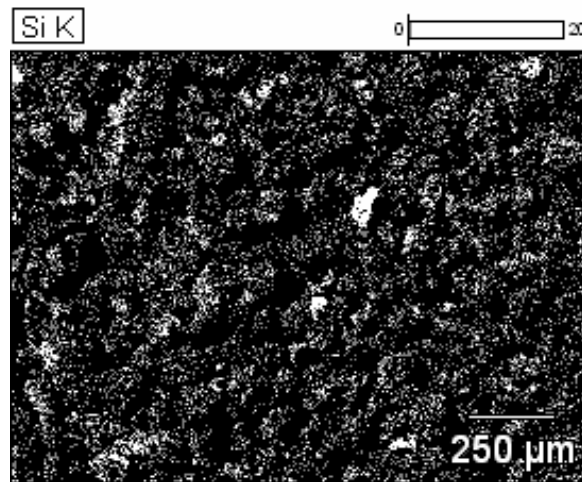
A quantidade de sílica presente nas amostras é mostrada nas micrografias da Figura 5.20.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.20 - Micrografias obtidas em MEV e EDS para a análise de silício sobre as lâminas contendo bauxita na forma de pó: (a) natural, (b) lixiviada durante 60 minutos e (c) lixiviada durante 90 minutos.

Uma observação na seqüência destas micrografias mostra que a quantidade de sílica condiz com os resultados da Tabela 5.5, mostrando que não houve muita alteração nos teores deste elemento da bauxita natural para a lixiviada durante 60 minutos e que na seqüência houve uma diminuição na quantidade de sílica, evidenciada pela micrografia (c). No entanto, sabe-se que esta diminuição do teor de sílica após o processo de dissolução não ocorre, ratificando que há possivelmente um erro associado à não representatividade do teor deste elemento através das duas primeiras análises.

5.5.3 MEV E ANÁLISE QUÍMICA POR EDS DA BAUXITA LIXIVIADA/CALCINADA

A bauxita após sofrer os processos de dissolução (90 min, 75°C, 5M) e calcinação a 1500°C durante três horas transforma-se em um material denominado alta alumina, que é composto basicamente por grãos de alfa alumina (grãos arredondados)

e mulita (grãos em forma de bastões). A micrografia da Figura 5.21 obtida em MEV mostra estes grãos formados, notando-se que os de mulita estão juntos aos de alfa alumina.

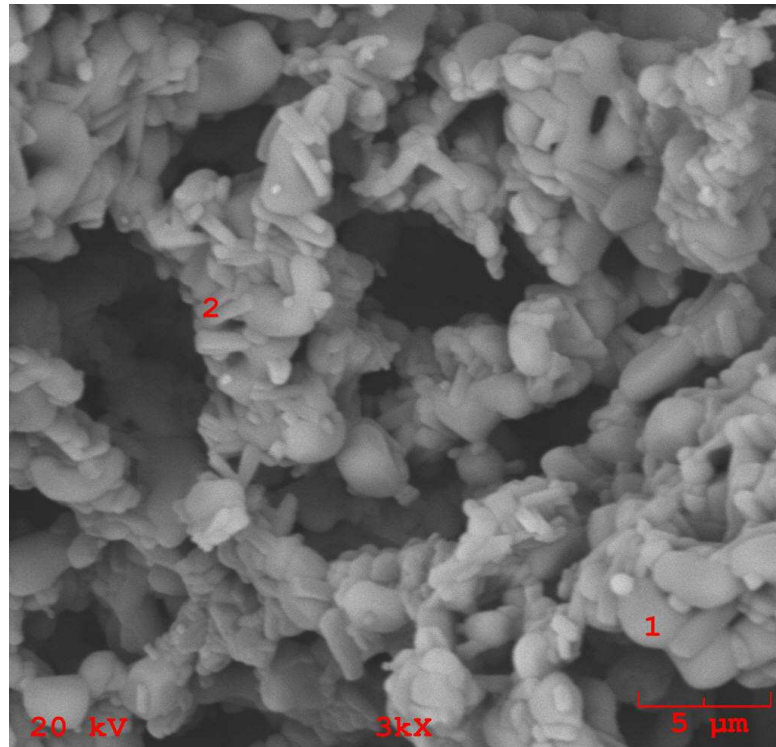


Figura 5.21 - Micrografia obtida em MEV sobre uma amostra de bauxita lixiviada/calcinada utilizando um aumento de 3000x no modo BSE.

As Figuras 5.22 e 5.23 representam os diagramas obtidos em EDS sobre os pontos 1 e 2 presentes na micrografia da Figura 5.21. Os picos relativos ao alumínio e à sílica comprovaram que os grãos arredondados e na forma de bastões são respectivamente de alfa alumina e mulita.

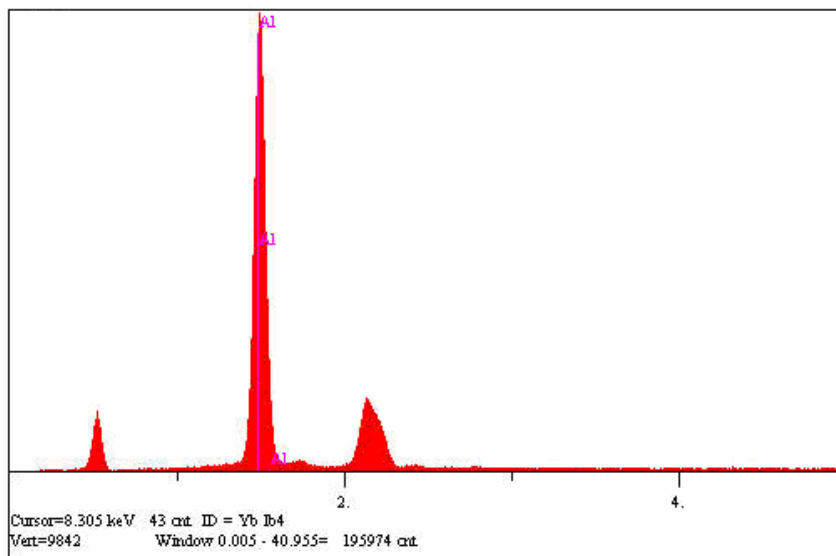


Figura 5.22 - Diagrama de análise em EDS que representa o ponto 1 da micrografia da Figura 5.21.

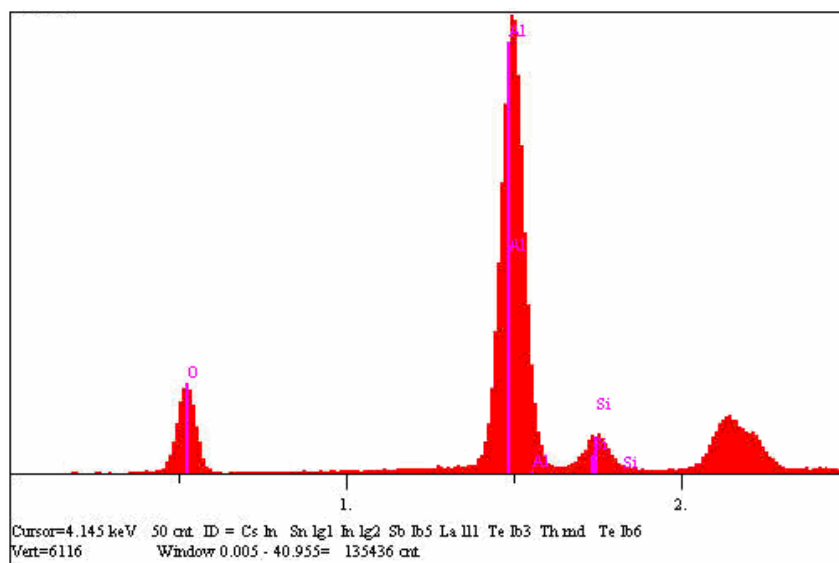


Figura 5.23 - Diagrama de análise em EDS que representa o ponto 2 da micrografia da Figura 5.21.

5.6 DENSIDADE REAL DAS BAUXITAS “IN NATURA”, CALCINADA E LIXIVIADA/CALCINADA

Uma das propriedades importantes relacionadas a materiais refratários é a densidade real. Segundo MERGEN (2004), os valores típicos desta propriedade para bauxitas refratárias comerciais estão na faixa de 2,90 - 3,25 g/cm³. A Tabela 5.6 demonstra os valores de densidade real obtidos para a bauxita “*in natura*” calcinada em diferentes temperaturas, sabendo que o valor alcançado para a bauxita natural não calcinada foi de 2,46 g/cm³. Este valor é o típico encontrado em bauxitas de outras regiões do Brasil e do mundo.

Em relação aos resultados obtidos após as calcinações, nota-se que a densidade real da bauxita bruta catarinense está bem acima dos valores comerciais, ultrapassando até o valor normalmente encontrado para a bauxita refratária da Guiana, que é, em média, de 3,77 g/cm³ a 1700°C, sendo esta considerada referência comercial. Isso ocorre devido ao alto teor de ferro contido na bauxita “*in natura*”, que aumenta o valor da densidade. Após o processo de lixiviação deste ferro em HCl 5M por 90 minutos a uma temperatura de 75°C, seguido de calcinação a 1500°C por 3 horas, o valor da densidade real foi para 3,74 g/cm³. Este valor ficou muito próximo da bauxita refratária da Guiana considerada referência comercial.

Tabela 5.6 - Valores de densidade real das amostras de bauxita “*in natura*” obtidos a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Densidade Real (g/cm ³)
1000	3,50
1400	3,89
1500	3,95

5.7 PROPRIEDADES FÍSICAS DA BAUXITA “IN NATURA” OBTIDAS PELA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM N₂

Algumas características texturais dos materiais como a área superficial, volume, área e tamanho de poros, podem ser obtidas através de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77,35 K. As metodologias DR (Dubinin-Radushkevich), BJH (Barrett-Joyner-Halenda) e HK (Horvath-Kawazoe), baseadas nestas isotermas, foram utilizadas para encontrar tais propriedades (SOARES, 2003). As isotermas são observadas na Figura 5.24 e nota-se que o comportamento das curvas é típico de sólido que não apresenta mesoporosidade.

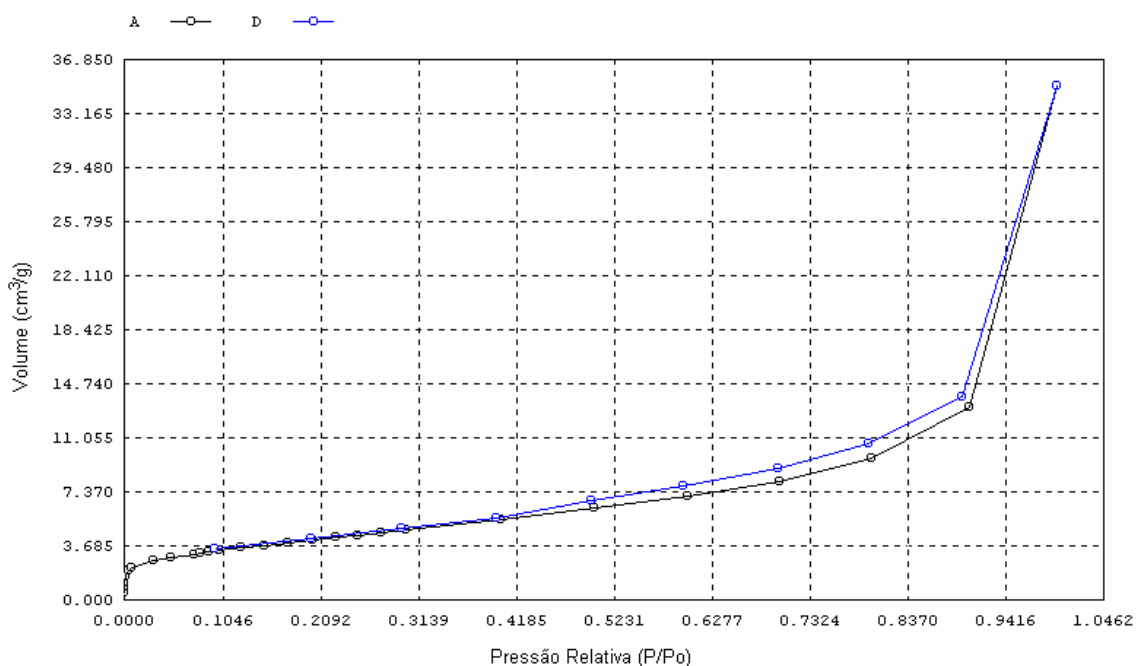


Figura 5.24 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77,35 K para o cálculo da área superficial, volume, tamanho e área de poros da bauxita “*in natura*”.

A Tabela 5.7 mostra os resultados das propriedades calculadas, sendo que o baixo valor de área superficial total está associado ao baixo volume de microporos. O preenchimento dos microporos ocorre na região de pressão relativa baixa, compreendida no intervalo de 0 a 0,05 (isoterma de Langmuir).

A área superficial total foi calculada do intervalo de validade do modelo BET (Brunauer-Emmet-Teller) na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,30. O resultado (Tabela 5.7) é consistente com o valor de bauxitas presentes em outras regiões do país, que é em média de 16,55 m²/g, segundo VILLAR (2002).

Tabela 5.7 - Propriedades físicas da bauxita natural obtidas pela adsorção de N₂ a 77,35 K.

Propriedades	Bauxita "in natura"
Área superficial total BET (m ² /g)	15,3
Área de microporos método DR (m ² /g)	15,4
Volume de microporos DR (cm ³ /g)	0,00548
Largura dos poros método HK (Å)	6,37

A Tabela 5.7 também mostra que a bauxita em estudo possui pequena largura e área de microporos.

5.8 DISSOLUÇÃO DO FERRO CONTIDO NA BAUXITA EM ÁCIDO CLORÍDRICO

Na tentativa de diminuir o teor de ferro presente na bauxita sem que haja uma redução também do percentual de alumínio, o material foi submetido à dissolução em ácido clorídrico. A expressão que descreve a reação de dissolução do ferro na forma de goethita é dada pela equação 5.1.



O valor encontrado para o coeficiente estequiométrico **b** da equação 5.1 foi de 1/3.

Durante os vários processos de lixiviação da bauxita natural foram avaliados os parâmetros que influenciaram a dissolução do ferro. Para medir a influência de cada um

destes parâmetros foi medida a conversão do ferro em determinados de tempos de reação. Essas conversões foram encontradas através da utilização da equação 5.3.

$$X_b = \left(\frac{C_{bo} - C_b}{C_{bo}} \right) x 100 \quad (5.3)$$

Sendo que C_{bo} é a concentração percentual inicial de ferro contido na bauxita e C_b é a concentração final obtida após a retirada de cada alíquota nos tempos estabelecidos. Através dos resultados dessas conversões tornou-se possível encontrar os dados cinéticos do processo reacional de dissolução do ferro, além da determinação das melhores condições de reação para alcançar os teores desejados.

Há uma conversão ótima de ferro para que a bauxita lixiviada seja adequada para ser calcinada e posteriormente ser utilizada na fabricação de refratários.

O percentual de ferro deve ser menor que 1%, mais especificamente em torno de 0,60%, ou seja, uma conversão acima de 90%, considerando uma concentração inicial C_{bo} de 6,51%, obtida experimentalmente. Isso porque após a calcinação esse teor de ferro aumenta, ficando próximo de 2%.

5.8.1 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO CLORÍDRICO NA DISSOLUÇÃO DO FERRO

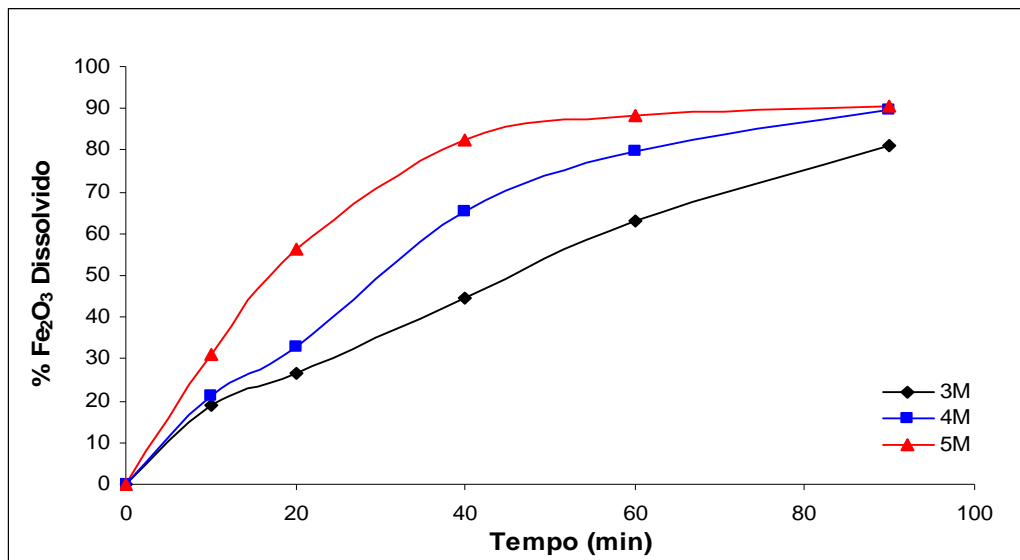
Um dos parâmetros que pode influenciar no processo de dissolução é a concentração do reagente. A Tabela 5.8 mostra os valores das conversões obtidas utilizando-se diferentes concentrações molares de ácido clorídrico. Os outros parâmetros utilizados foram: velocidade de agitação de 600 rpm, partículas na faixa de 53 - 106 μm e temperatura de 75°C.

Uma observação na tabela a seguir, bem como no comportamento das curvas de dissolução de ferro da Figura 5.25, prova que a concentração de HCl interfere na conversão do ferro presente na bauxita.

Tabela 5.8 - Valores de conversão de ferro a diferentes concentrações molares de HCl.

Tempo (min)	Conversão (%)		
	3 M	4 M	5 M
0	0,00	0,00	0,00
10	19,06	21,33	31,14
20	26,40	32,85	56,31
40	44,58	65,39	82,54
60	63,08	79,95	88,51
90	80,93	89,49	90,71

Nota-se que somente após 90 minutos de reação, a uma concentração de 5M, é atingida a conversão desejada, ou seja, superior a 90%, mas percebe-se também que após 60 minutos de reação a conversão está muito próxima da desejada. Utilizando a concentração de 3M, a conversão após 90 minutos é de apenas 80,93%, estando relativamente distante da almejada.

**Figura 5.25** - Curvas de dissolução do ferro contido na bauxita “*in natura*” a diferentes concentrações de HCl.

Já a 4M de concentração aproxima-se bastante do percentual de dissolução de ferro desejado, mas o tempo de 90 minutos é ainda insuficiente. Com isso, percebe-se que a melhor das três concentrações para o processo é de 5M.

Não se utilizou uma concentração ainda maior devido a já ter uma conversão de 90% a 5M, além de que a utilização de concentrações muito altas geram maiores quantidades de vapores de ácido clorídrico altamente corrosivos durante o processo de dissolução a temperaturas em torno de 70°C. Isto limitaria a aplicação industrial do processo, pois haveria a necessidade da utilização de equipamentos caros e até mesmo de resinas de revestimento no intuito de se evitar a corrosão dos equipamentos.

5.8.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DO MEIO REACIONAL NA DISSOLUÇÃO DO FERRO

Outro parâmetro importante avaliado durante os experimentos foi a velocidade de agitação do meio reacional. Foram testadas três velocidades diferentes nos mesmos tempos já estabelecidos. Os outros parâmetros envolvidos neste experimento foram: concentração de 5M, partículas na faixa de 53 - 106 μm e temperatura de 75°C. Os valores das conversões podem ser observados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Valores de conversão de ferro obtidos a diferentes velocidades de agitação.

Tempo (min)	Conversão (%)		
	300 rpm	600 rpm	900 rpm
0	0,00	0,00	0,00
10	26,62	31,14	33,08
20	52,97	56,31	56,82
40	77,67	82,54	82,69
60	86,56	88,51	88,51
90	89,74	90,71	91,93

Os resultados apresentados na Tabela 5.9 e também o comportamento das curvas de dissolução da Figura 5.26 demonstram que uma variação da velocidade de agitação do meio reacional não interfere diretamente no processo de dissolução. Através destes resultados pode-se dizer que o mecanismo de difusão externa não controla o processo reacional.

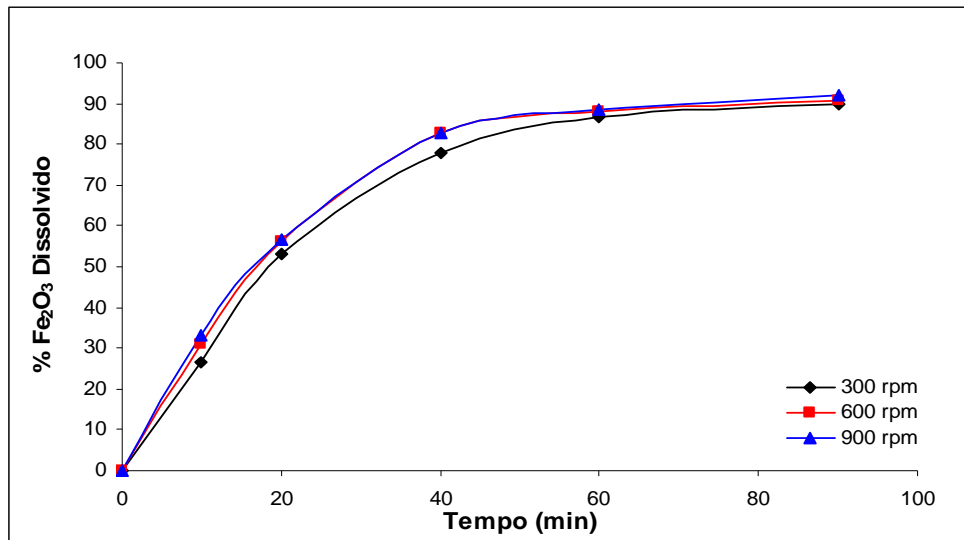


Figura 5.26 - Curvas de dissolução do ferro contido na bauxita “*in natura*” a diferentes velocidades de agitação.

5.8.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE BAUXITA NA DISSOLUÇÃO DO FERRO

A avaliação da influência do tamanho de partículas na lixiviação da bauxita foi realizada mediante a utilização de quatro diferentes faixas de tamanhos: < 53 μm , 53 - 106 μm , 106 - 250 μm e 250 - 500 μm . Os outros parâmetros envolvidos neste experimento foram: concentração de 5M, velocidade de agitação de 600 rpm e temperatura de 75°C. Os valores de conversão podem ser vistos na Tabela 5.10 e o comportamento das curvas de dissolução na Figura 5.27.

Uma análise nos resultados desta tabela mostra que não houve grandes diferenças de valores de conversão para as quatro faixas de tamanhos de partículas avaliadas. O comportamento das curvas da Figura 5.27 comprova tal constatação. Isso ratifica que a resistência à transferência de massa externa na camada circundante pode ser desprezada, ou seja, a difusão externa para as quatro faixas de tamanhos de partículas avaliadas é muito rápida e não controla a reação global. Desta forma, constata-se que a dissolução pode ser realizada em qualquer uma das faixas de tamanhos, mas o fato da bauxita em estudo ser constituída basicamente de partículas finas (< 53 μm) faz com que esta faixa seja a mais adequada para realizar a dissolução.

Tabela 5.10 - Valores de conversão de ferro obtidos a diferentes tamanhos de partículas.

Tempo (min)	Conversão (%)			
	< 53 μm	53 - 106 μm	106 - 250 μm	250 - 500 μm
0	0,00	0,00	0,00	0,00
10	36,15	31,14	35,71	24,57
20	57,46	56,31	57,43	49,45
40	78,97	82,54	80,93	73,76
60	86,57	88,51	87,53	84,99
90	91,63	90,71	89,55	87,60

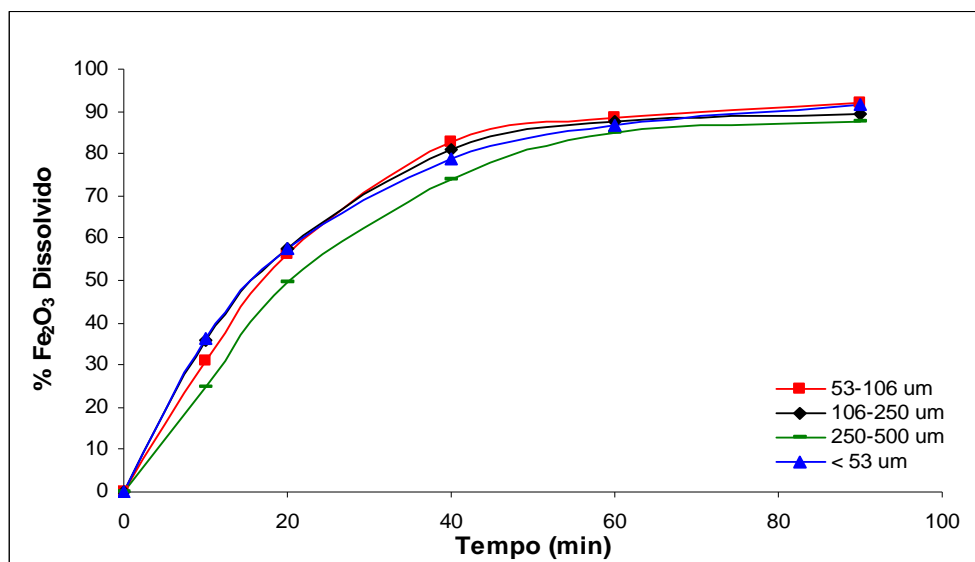


Figura 5.27 - Curvas de dissolução do ferro contido na bauxita “*in natura*” a diferentes tamanhos de partículas.

5.8.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO MEIO REACIONAL NA DISSOLUÇÃO DO FERRO

Os dados de percentual e de conversão de ferro obtidos nos tempos estabelecidos podem ser observados respectivamente nas Tabelas 5.11 e 5.12.

Tabela 5.11 - Valores de percentual de ferro obtidos a diferentes temperaturas de dissolução.

Tempo (min)	Concentração (% , massa/massa)				
	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C
0	6,5144	6,5144	6,5144	6,5144	6,5144
10	6,1231	5,7928	5,5014	4,1594	3,8403
20	5,7043	5,3293	4,3839	2,7712	1,7445
40	5,1643	4,3501	2,8155	1,3699	0,8136
60	4,6400	3,3129	1,9032	0,8748	0,5582
90	3,9327	2,2334	1,0688	0,5452	0,4527

Tabela 5.12 - Valores de conversão de ferro obtidos a diferentes temperaturas de dissolução.

Tempo (min)	Conversão (%)				
	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	6,01	11,08	15,55	36,15	41,05
20	12,44	18,19	32,70	57,46	73,20
40	20,72	33,22	56,78	78,97	87,51
60	28,77	49,14	70,78	86,57	91,43
90	39,63	65,72	83,59	91,63	93,05

Os valores da Tabela 5.12, obtidos a partir dos dados da Tabela 5.11, além do comportamento das curvas da Figura 5.28, comprovam que a temperatura reacional influencia bastante na dissolução do ferro. Os valores de conversão nas temperaturas de 75 e 80°C ultrapassam os 90% e a dissolução nas temperaturas abaixo de 75°C não foi

muito grande, o que levaria um tempo relativamente alto para alcançar o teor de ferro desejado.

A Figura 5.28 mostra as curvas de dissolução de ferro em HCl a diferentes temperaturas do meio reacional.

A conversão na temperatura de 80°C após 60 minutos de reação já é superior a 90%, evidenciando que esta temperatura é a melhor para se obter mais rapidamente o teor de ferro desejado.

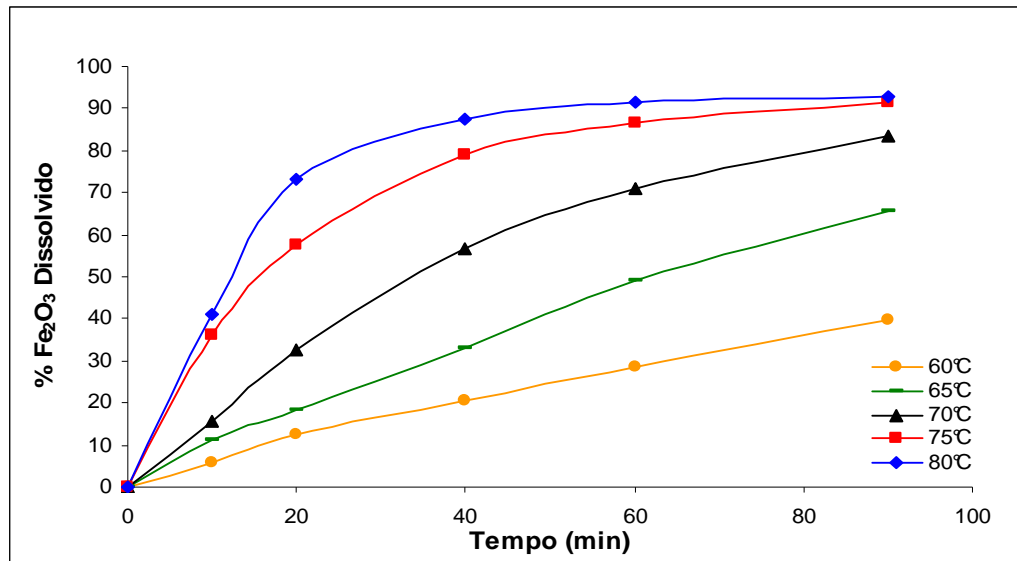


Figura 5.28 - Curvas de dissolução do ferro contido na bauxita “*in natura*” a diferentes temperaturas de reação.

5.8.4.1 DETERMINAÇÃO DO MECANISMO CONTROLADOR DA REAÇÃO PELO MÉTODO GRÁFICO E PELO CRITÉRIO DE WEISZ PRATER (C_{wp})

Para encontrar o mecanismo controlador da reação nas diferentes temperaturas foram utilizadas as equações do modelo do núcleo não-reagido para partículas de tamanho constante. Através destas equações e dos valores de conversão da Tabela 5.12, os gráficos referentes a cada mecanismo foram plotados, gerando os dados que definiram o mecanismo controlador nas diferentes temperaturas de dissolução. Estes dados são os coeficientes de regressão (R^2), evidenciando em qual estágio os valores

se ajustaram melhor. Através destas curvas obtiveram-se também os valores das constantes de velocidade (K), que serão usados para o cálculo da energia de ativação da reação. Os valores de R^2 e K podem ser observados na Tabela 5.14.

Tabela 5.13 - Valores dos coeficientes de regressão e constantes de velocidade calculados pelas curvas nos diferentes mecanismos controladores e temperaturas de reação.

Temperatura (°C)	Mecanismos Controladores da Reação					
	Difusão Externa		Reação Química		Difusão Interna	
	Coef. R^2	K (min^{-1})	Coef. R^2	K (min^{-1})	Coef. R^2	K (min^{-1})
60	0,9799	0,0047	0,9937	0,0018	0,9171	0,0006
65	0,9848	0,0077	0,9987	0,0033	0,8918	0,0020
70	0,8964	0,0108	0,9851	0,0053	0,9646	0,0044
75	0,5234	0,0131	0,8342	0,0074	0,9622	0,0073
80	0,2841	0,0139	0,6474	0,0084	0,8246	0,0086

As Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 mostram respectivamente as curvas obtidas através das equações da difusão externa, reação química e difusão interna como estágio controlador. A Figura 5.30 ratifica que a difusão externa não controla a reação, pois seus pontos não estão bem ajustados à reta, além dos valores de seus coeficientes de regressão serem inferiores aos outros dois estágios, principalmente a altas temperaturas (75 e 80°C).

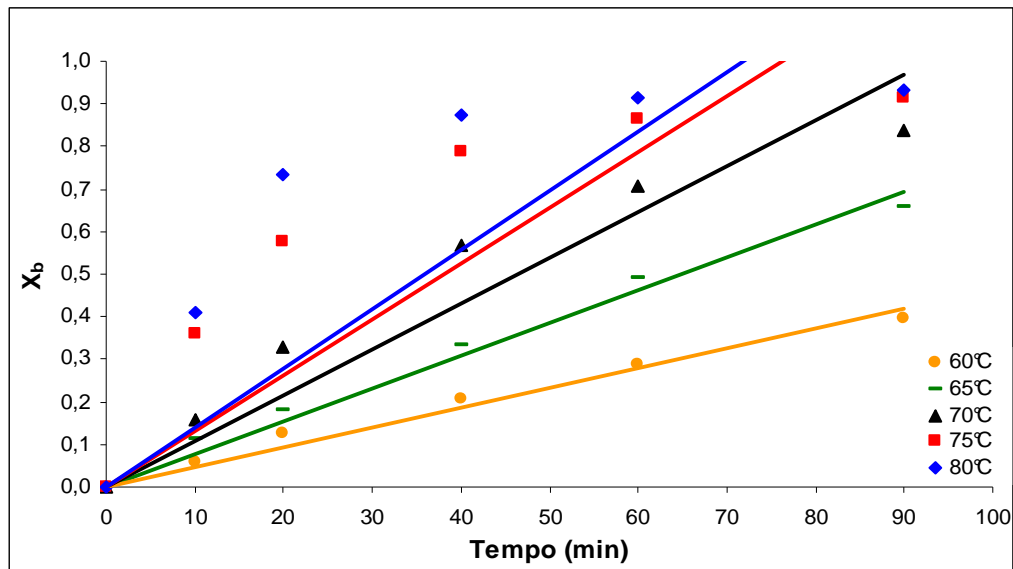


Figura 5. 29 - Gráfico obtido através da equação do mecanismo de difusão externa.

A Figura 5.31 prova que a baixas temperaturas (60, 65 e 70°C) a reação é o mecanismo controlador do processo de dissolução do ferro. Os valores de R^2 muito próximos de um ratificam tal constatação.

Porém, nas temperaturas de 75 e 80°C os valores dos coeficientes de regressão são relativamente baixos se comparados com os dados do mecanismo de difusão interna nas mesmas temperaturas. Isso ocorre devido à velocidade da reação de dissolução a altas temperaturas aumentar, mudando de controle cinético para difusional interno.

A Figura 5.32 mostra que apesar dos dados não se ajustarem exatamente à equação da difusão interna nas temperaturas de 75 e 80°C, eles possuem um menor desvio em relação às retas se comparados com os outros dois mecanismos nestas temperaturas.

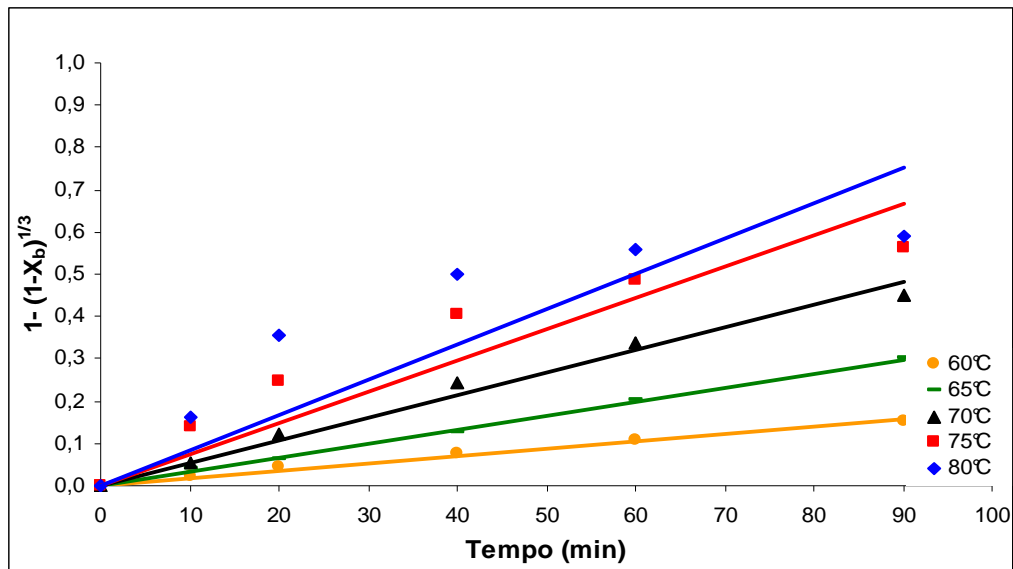


Figura 5.30 - Gráfico obtido através da equação do mecanismo de reação.

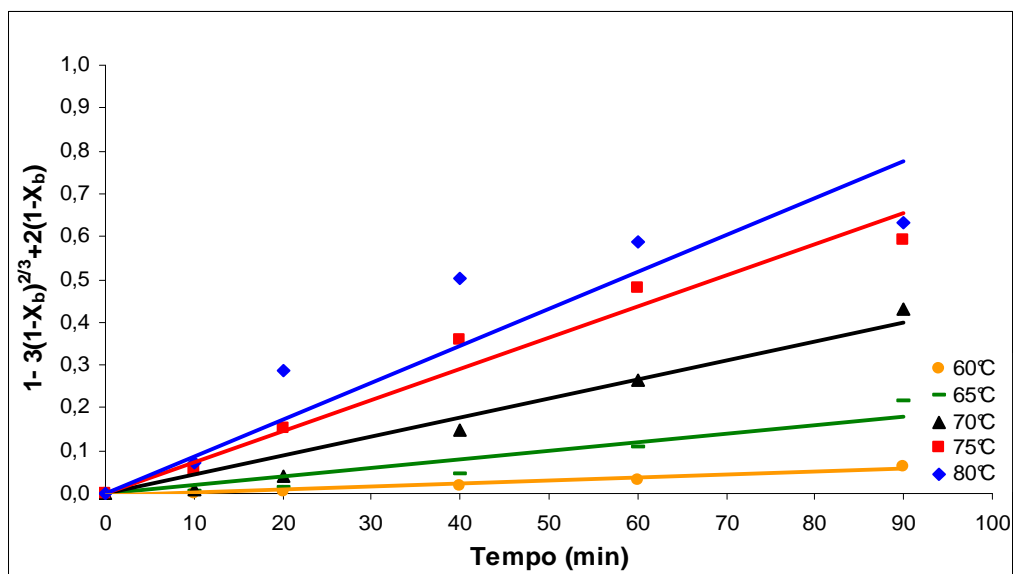


Figura 5.31 - Gráfico obtido através da equação do mecanismo de difusão interna.

Os resultados dos respectivos coeficientes comprovam a mudança do estágio controlador da reação.

Um outro critério utilizado para a determinação do estágio controlador é o de Weisz Prater. Ele é obtido através dos valores do módulo de Thiele e do fator de efetividade interno. Para o cálculo destes dados é necessário o valor do coeficiente de

difusão efetivo do HCl na bauxita. A estimativa deste coeficiente é feita após a obtenção do tempo para a completa conversão do ferro. A Figura 5.33 descreve o comportamento da curva de concentração versus o tempo na temperatura de 75°C. A equação que descreve esta curva torna possível uma extrapolação da mesma, obtendo uma estimativa do tempo para a conversão completa (τ). Pela extrapolação da curva, realizada através da equação 5.5 (para $y=0$), obteve-se um valor de τ muito grande, tendendo ao infinito. Um valor extremamente alto do tempo para a conversão completa leva a uma difusividade efetiva muito pequena, o que origina um valor de módulo de Thiele bastante grande. Desta forma, pelo critério de Weisz Prater, tem-se $C_{wp} \gg 1$, confirmando que a difusão interna é o mecanismo controlador do processo.

Na temperatura de 80°C ocorre o mesmo comportamento na curva de concentração versus o tempo. Isso fez com que os valores de D_{ef} , módulo de Thiele e consequentemente C_{wp} sejam muito próximos aos valores encontrados para a temperatura de 75°C, ou seja, o mecanismo controlador também é a difusão interna.

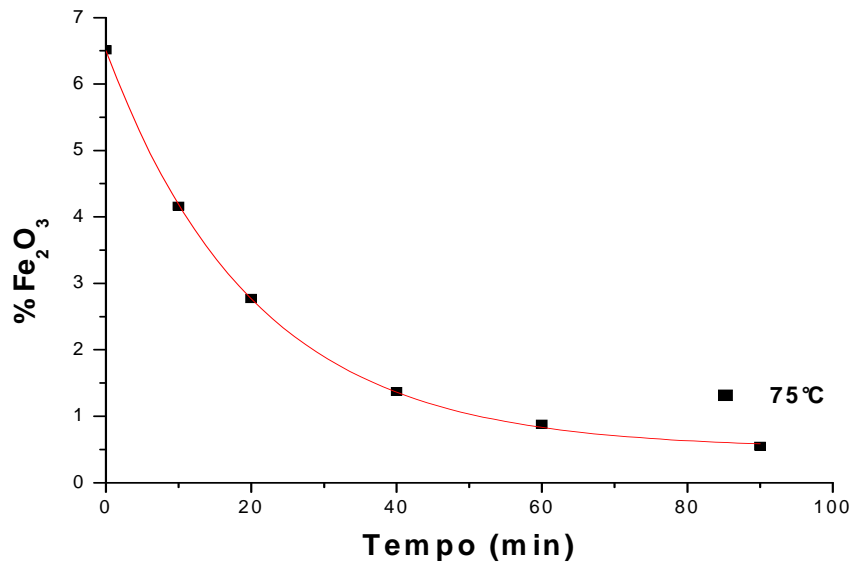


Figura 5.32 - Curva da concentração de Fe₂O₃ versus o tempo na temperatura de 75°C.

A equação da curva a 75°C para a extrapolação e estimativa do tempo para a conversão completa é dada pela seguinte expressão:

$$y = 0,51176 + 5,98992 \exp\left(\frac{-x}{20,4777}\right) \quad (5.5)$$

Para $y = 0$, $x = 9,99 \times 10^{499}$, ou seja, tende ao infinito.

5.8.4.2 CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO

A energia de ativação foi calculada através da equação de Arrhenius, sendo que os valores das constantes de velocidade foram retirados para os melhores valores de coeficientes de regressão obtidos nas curvas das Figuras 5.31 e 5.32. A Tabela 5.15 exibe os valores destas constantes, do logaritmo natural das mesmas, das temperaturas em Kelvin e do inverso das temperaturas.

Tabela 5.14 - Dados para o cálculo da energia de ativação da reação.

$K \times 10^{-5} (s^{-1})$	$\ln K (s^{-1})$	T (K)	1/T (K ⁻¹)
3,00	-10,41	333,15	3,00
5,50	-9,80	338,15	2,95
9,67	-9,24	343,15	2,91
12,20	-9,01	348,15	2,87
14,30	-8,85	353,15	2,83

O gráfico para o cálculo da energia de ativação e para o fator de frequência k_0 está na Figura 5.34.

Através do coeficiente angular da reta calcula-se a energia de ativação e através do coeficiente linear o fator de frequência.

Nota-se pelo comportamento da curva da Figura 5.34 que há uma alteração na inclinação da reta a partir do terceiro ponto (70°C). Esta mudança de inclinação ocorre devido à modificação de estágio controlador, como discutido anteriormente.

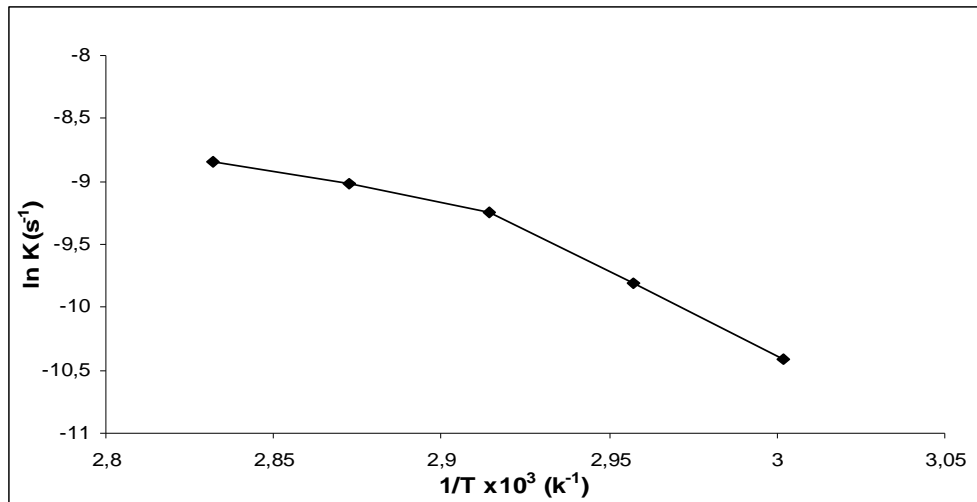


Figura 5.33 - Curva de $\ln K$ versus o tempo para o cálculo da E_a e do k_0 .

O valor da energia de ativação calculado para as temperaturas na faixa de 60 a 70°C foi de 102,7 kJ/mol, confirmando que a estas temperaturas a reação química é o mecanismo controlador. Nos estudos realizados por REDDY *et al.* (1999), foi encontrado um valor de energia de ativação de 81,0 kJ/mol, sendo também a reação o estágio controlador do processo de dissolução da bauxita. O valor do fator de frequência nesta primeira faixa de temperatura foi de $3,87 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Na segunda parte da curva, relativa às temperaturas na faixa de 70 a 80°C, encontrou-se um valor de energia de ativação de 39,7 kJ/mol e um fator de frequência de $108,48 \text{ s}^{-1}$. Este baixo valor para a E_a reafirma o controle por difusão interna a altas temperaturas.

5.9 AMOSTRAS DE BAUXITA “IN NATURA” E BENEFICIADA QUIMICAMENTE

A Figura 5.35 mostra as amostras de bauxita em pó antes e depois do processo de beneficiamento em ácido clorídrico 5M. A cor alaranjada da Figura 5.35a é devido à presença dos 6,51% de ferro contido na bauxita natural. Já a cor branca da bauxita beneficiada é obtida pelo percentual muito pequeno de ferro presente na amostra após o processo de dissolução.

Os resultados referentes à dissolução da bauxita de Santa Catarina em HCl comprovam a eficiência da redução dos teores de ferro contido no material, tornando-o apto para a fabricação de materiais refratários de alta qualidade.



Figura 5.34 - (a) Bauxita “*in natura*”; (b) Bauxita beneficiada quimicamente em HCl por 90 minutos a 80°C.

5.10 CUSTO DO BENEFICIAMENTO QUÍMICO DA BAUXITA “IN NATURA” SEGUIDO DE CALCINAÇÃO

Após a comprovação de que é possível a obtenção de um material refratário de alta qualidade a partir da bauxita, graças a aplicação dos processos de beneficiamento químico com HCl seguido de calcinação, torna-se necessário calcular o custo do processamento da bauxita “*in natura*”, incluindo as etapas de extração e beneficiamento

físico. A Tabela 5.16 mostra os custos das diferentes etapas de processamento até a obtenção do custo total para a produção de 1 tonelada de material refratário.

Tabela 5.15 – Custo de processamento da bauxita “*in natura*” para a produção de material refratário.

Processo	Custo/tonelada (R\$)*
Extração	18,00
Beneficiamento físico	14,00
Beneficiamento químico	112,34
Calcinação	170,00
Total	314,34

***Base de cálculo Fevereiro/2007**

O processo de beneficiamento físico é realizado através da desagregação e classificação da bauxita bruta. O custo do beneficiamento químico foi calculado utilizando HCl como solvente na lixívia.

Sabendo que o preço de venda por tonelada de bauxita calcinada no mercado mundial está na faixa de R\$ 560,00 a R\$ 600,00 (PD Group Management Industries – Technologies GmbH-Alemanha, 2007) e que o custo total calculado para a produção de uma tonelada de bauxita calcinada foi de R\$ 314,34 conclui-se que é viável economicamente processar bauxita “*in natura*” para a produção de material refratário de alta qualidade.

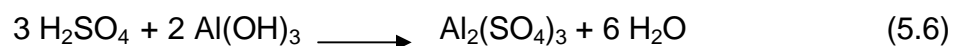
5.11 DISSOLUÇÃO DO FERRO CONTIDO NA BAUXITA EM ÁCIDO SULFÚRICO

Para verificar se havia a possibilidade da dissolução do ferro em outro ácido forte, foram realizados dois experimentos de lixiviação da bauxita em ácido sulfúrico. Para que o processo fosse eficiente não poderia haver uma diminuição do teor de alumínio na bauxita natural. Uma observação na Tabela 5.17 prova que isso não ocorreu, pois houve uma dissolução de quase 55% de Al_2O_3 após 90 minutos de reação a $75^\circ C$, já que o percentual de Al_2O_3 na bauxita “*in natura*” é de 56,82.

Tabela 5.16 - Percentual de Al_2O_3 após dissolução da bauxita em H_2SO_4 5M.

Tempo (min)	Al_2O_3 (%)
10	51,72
90	25,63

O alumínio, na forma de gibbsita, quando dissolvido em H_2SO_4 transforma-se em $Al_2(SO_4)_3$ segundo a equação 5.6.



Desta forma, verificou-se que o processo de dissolução do ferro em H_2SO_4 não é eficiente, pois a diminuição do teor de alumínio é muito grande, fazendo com que o percentual de Fe_2O_3 originalmente presente no material natural aumente após a reação.

Estudos realizados por PRASAD *et al.* (2000) mostraram que é possível produzir grandes quantidades de sulfato de alumínio a partir da reação entre bauxita e ácido sulfúrico.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

A pesquisa realizada propiciou as seguintes conclusões:

1. A composição química da bauxita do estado de Santa Catarina mostrou que o material é de boa qualidade ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 50 \%$), comprovando suas propriedades refratárias. Apesar disso, a bauxita "*in natura*" em estudo não está apta para a aplicação como matéria-prima na fabricação de refratários devido ao seu alto teor de ferro (em torno de 6,5 %), necessitando de um beneficiamento químico prévio para redução deste teor.
2. A bauxita catarinense apresentou a seguinte composição mineralógica: fase cristalina de gibbsita como majoritária seguida da goethita parcialmente cristalizada e boehmita, que são as fases minoritárias. Constataram-se também algumas modificações na bauxita durante o processo de calcinação do material. Isso se deve principalmente ao fato da perda de hidroxilas presentes no minério bruto. Outra transformação relevante ocorreu através da formação de fases metaestáveis de alumina e posterior formação da

fase de alumina alfa durante a calcinação, além da formação da fase mulita, que garante resistência e menor expansão térmica ao material.

3. Através da comparação entre os DRX's da bauxita natural/calcinada e da bauxita lixiviada/calcinada, constatou-se que após a retirada do ferro por dissolução os picos de mulita ficaram mais acentuados, pois se sabe que o ferro é solúvel nesta fase a uma temperatura de 1500°C, inibindo uma maior formação de mulita.

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

5. O valor de 3,74 g/cm³ de densidade real para a bauxita refratária catarinense, após a lixiação em HCl seguida de calcinação a 1500°C por 3 horas, evidenciou a boa qualidade do material, uma vez que esse valor está muito próximo da densidade real da bauxita refratária da Guiana, considerada referência comercial.

6. O processo de dissolução do ferro contido na bauxita em HCl se mostrou eficiente, obtendo uma conversão superior a 90% quando são utilizados os valores mais adequados dos parâmetros envolvidos na reação. O valor de concentração mínima de ferro encontrada após a lixívia foi de 0,45 %.

7. Os resultados de dissolução provaram que parâmetros como concentração de HCl e temperatura reacional influenciam significativamente no grau de conversão do ferro. O mesmo não pode ser afirmado em relação à velocidade de agitação e ao tamanho das partículas, sendo que a variação desses fatores não interferiu no percentual de dissolução do ferro.

8. Os melhores valores dos parâmetros avaliados para se obter um melhor custo benefício no processo de dissolução são: concentração de HCl 5M, velocidade de agitação 300 rpm, tamanho de partícula < 53 μm e temperatura de 80°C. Essas conclusões são úteis para uma possível aplicação deste processo em escala industrial.

9. Quanto à determinação do mecanismo controlador da reação, concluiu-se que a baixas temperaturas (60, 65 e 70°C) o processo é controlado pela reação química e a temperaturas mais altas (75 e 80°C) o estágio muda para difusão interna.

10. O resíduo formado da reação do HCl com a bauxita é o cloreto de ferro (FeCl_3), que é largamente utilizado como defloculante na indústria de tratamento de efluentes. O processamento de 100 Kg de bauxita originam em torno de 10,68 Kg de FeCl_3 em solução.

11. A lixiviação da bauxita em ácido sulfúrico dissolveu quase 55% de todo o alumínio presente no material, provando que a utilização desse ácido além de reduzir o teor de alumínio, conseqüentemente aumenta o teor de ferro. O processamento da bauxita em H_2SO_4 seria bom se o objetivo do estudo fosse a obtenção de sulfato de alumínio, que é o principal produto desta reação.

12. A bauxita catarinense após os processos de beneficiamento químico e calcinação está apta a ser usada na fabricação de refratários de alta qualidade, salientando apenas que o teor de sílica está 0,13% acima das especificações, mas este teor também pode ser reduzido através de um beneficiamento prévio específico para diminuição do SiO_2 .

13. Através dos dados econômicos apresentados pode-se concluir que é viável processar bauxita bruta para a obtenção de material refratário de alta qualidade.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade dos estudos relacionados a esta pesquisa pode-se sugerir:

1. O estudo da possibilidade de diminuição dos teores de sílica através das técnicas de hidrociclonagem ou flotação.
2. A quantificação das fases alumina e mulita do material refratário de alta alumina obtido, sendo que isso pode ser realizado através do método de Rietveld.
3. A caracterização da alta alumina obtida, estudando suas propriedades como: densidade real, refratariedade, resistência a quente e sob carga, estabilidade do volume a altas temperaturas, resistência ao choque térmico, resistência a escórias e metais, porosidade, permeabilidade, resistência mecânica, condutividade térmica, propriedades elétricas e volatilização.

4. O estudo do reuso da solução ácida após o processo de lixiviação da bauxita, bem como avaliar a dissolução do ferro utilizando diferentes concentrações de sólido na solução.
5. Caracterização do resíduo gerado, estudando sua separação e purificação para posterior venda.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO (2005): Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, Brasília.

BÁRDOSSY, G.B. (1997). **Les Baux et l'histoire de la bauxita**: Académie des sciences/Elsevier, Paris, v. 324, p. 1031-1040.

CHESWORTH, W. (1972). **The stability of gibbsite and boehmite at the surface of the earth**: Clay and Clay Min., v. 20, p. 369-374.

CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI, K.; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W. (2002) **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático**: Química Nova, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

DANI, N. (1988). **Alteração supergênica de rochas alcalinas na região de Lages, SC – Formação de bauxita**: Dissertação de mestrado, UFRGS.

FLÔRES, J.C.C. (1992) **Bauxita: características, usos e comparação de metodologias de pesquisa**: Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina.

FOGLER, H. S. (2002). **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro.

FRITZ, J.S.; SCHENK, G.H. (1987) **Quantitative Analytical Chemistry**, Prentice Hall, New Jersey.

LEVENSPIEL, O. (1980). **Engenharia das reações químicas – cinética aplicada**, Edgar Blücher. São Paulo.

LINS, F.A.F.; LUZ, A.B. (2005) **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**: CETEM/MCT – RJ, p. ISBN 8572272178.

MÁRTIRES A.C.M. (2001) **Balanço mineral brasileiro**: Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, Brasília.

MERGEN A. (2004). **Production of sintered high alumina refractories from Turkish bauxite ore**: British Ceramic Transactions, Vol.103, nº 1, p.42- 46.

OLIVEIRA, S.M.B. (1985). **Gênese da Bauxita de Lages – SC**: Boletim IG-USP: Série Científica, v. 16, p. 46-81.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. (2000). **Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte I**: Cerâmica, Jun., vol.46, nº.298, p.76-82.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. (2000). **Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte II**: Cerâmica, Set., vol.46, nº.299, p.131-138.

PD Group Management Industries – **Technologies GmbH-Alemanha**, 2007

PRASAD, S.; FREIRE, J.A.; SILVA, F.M. (2000). **Estudo sobre a reação de ácido sulfúrico com bauxita**: Minérios e Minerais, v. 249, p. 35-38.

REDDY, B.R.; MISHRA, S.K.; BANERJEE, G.N. (1999). **Kinetics of leaching of a gibbsítica bauxite with hydrochloric acid**: Hydrometallurgy/Elsevier, India, v. 51, p. 131-138.

SHAW, Kenneth. (1972). **Refractories and their uses**: Applied Science Publishers, London, 269 p.

SCHEIBE, L.F.; GOMES, C.B.; COUTINHO, J.M.V. (1984). **Caracterização petrográfica das rochas alcalinas de Lages, SC**: Anais XXXIII Congresso Brasileiro Geologia, RJ, IX: 4377-4391.

SCHELLMANN, W. (1981). **Considerations on the definition and classification of laterites**: Proc. I Int. Sem. Lat. Proc., Índia, p. 1-10.

SOARES, J.L. **Desenvolvimento de novos adsorventes e processos híbridos em reforma catalítica em vapor de água**, Tese de doutorado, 2003, UFSC.

SZUBERT, E.C.; VERGARA, V.D. (1975). **Avaliação das reservas e da qualidade dos depósitos da bauxita do município de Lages, SC**: Rel. CPRM, ag. Porto Alegre, 68p.

VILLAR, L.F.S. (2002). **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita**: Tese de doutorado, PUC-Rio.

