



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 477

**CRISTALOQUÍMICA DA SODALITA BAYER DERIVADA DE
BAUXITAS COM ALTA SÍLICA REATIVA DE
PARAGOMINAS-PA**

Dissertação apresentada por:

CAIO CÉSAR AMORIM DE MELO

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

**BELÉM
2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Melo, Caio César Amorim de, 1991-

Cristaloquímica da sodalita Bayer derivada de bauxitas com alta sílica reativa de Paragominas-Pa /

Caio César Amorim de Melo. - 2016.

Orientador: Rômulo Simões Angélica.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2016.

- .
1. Caulinita – Paragominas (PA).
 2. Bauxita - Paragominas (PA).
 3. Processo Bayer. I. Título.

CDD 22. ed. 549.67098115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**CRISTALOQUÍMICA DA SODALITA BAYER DERIVADA DE
BAUXITAS COM ALTA SÍLICA REATIVA DE
PARAGOMINAS-PA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

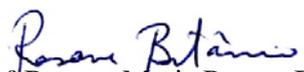
CAIO CÉSAR AMORIM DE MELO

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.**

Data de Aprovação: 24 / 05/ 2016

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Orientador-UFPA


Prof.^a Dr.^a Rosane Maria Pessoa B. Oliveira
Membro-UFS


Prof. Dr. Reiner Neumann
Membro-CETEM

Dedico este trabalho a minha querida esposa TAMIRES e ao nosso presente de Deus, nosso amado THEO.

AGRADECIMENTOS

Ao o único digno de receber todo louvor. Deus, que por sua misericórdia me concedeu a graça de chegar até aqui. Obrigado, Senhor!

A minha amada Tamires, pois não teria chegado até aqui sem o seu apoio e paciência.

Aos meus pais, Wagns e Georgina, por fazerem tudo que podiam pra me apoiar nessa jornada e também por me conduzirem ao princípio da sabedoria. Ao meu irmão Caique, por ter me dado o suporte necessário neste longo tempo que passei longe de casa.

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica, pela oportunidade e confiança demonstrada, e por todo aprendizado acadêmico, social e moral que me proporcionou.

A Prof. Msc Simone Aranha que muito me ajudou desde antes do início dessa carreira. Por todo conhecimento compartilhado.

Ao Prof. Dr. Roberto Neves pelas conversas e dicas valiosas que contribuíram na execução deste trabalho.

A todos os amigos do Laboratório de Caracterização Mineral-IG.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo auxílio financeiro;

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) Edital MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq N° 12/2009, 550.297/2010-3);

Bem como a FAPESPA (Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas), Edital 01/2010, ICAAF No 027/2011, também pelo apoio financeiro.

Agradeço também a Companhia Mineração Paragominas SA (Norsk Hydro), pelas amostras desse trabalho e pelo grande apoio laboratorial e pessoal, que contribui não somente para este trabalho, mas para os diversos outros realizados pelo grupo de pesquisa coordenado pelo professor Rômulo (tese da Simone, e dissertação da Kelly e Carla).

De uma forma geral e muito sincera, gostaria de agradecer a todos, que embora não tenham sido mencionados, mas que de alguma forma contribuíram durante este difícil caminho até a conclusão deste trabalho.

*“Quanto mais aumenta nosso
conhecimento, mais evidente
fica nossa ignorância”.*

(John F. Kennedy)

RESUMO

Na região de Paragominas, bem como, em toda região norte do Brasil os depósitos de bauxita gibbsíticas comumente apresentam quantidade elevada de caulinita. O processamento destas bauxitas (conhecidas como bauxitas com alta sílica reativa - BASR) tornou-se um desafio, pois, nas condições convencionais do processo Bayer, a caulinita é lixiviada, indesejavelmente, pela solução de NaOH e em seguida precipita-se na forma de sodalita. A formação dessa fase acarreta um aumento significativo nos custos do processo, tanto pelo aumento do tempo de processamento quanto pela perda irreversível de NaOH que é roubado do sistema na formação da sodalita a qual é descartada na lama vermelha. Diante desse problema minero-metalúrgico, este trabalho teve como objetivo investigar a cristalocímica da sodalita formada em condições convencionais do processo Bayer para que a partir desses resultados, estudos no sentido de reduzir estas perdas do processo e viabilizar o processamento das BARS possam ser desenvolvidos futuramente. Os materiais de estudo desse trabalho foram gangas caulínicas de 4 litologias de um poço de pesquisa na mina Miltônia 3 (BN, BNC, BC e BCBA), bem como um caulim produto da IMERYYS S.A.. As digestões foram realizadas em autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente com Teflon, utilizando em 1 g de material sólido, 25 mL de NaOH e temperatura de 150°C em estufa. A concentração da solução NaOH e o tempo de reação variaram de 2,5 à 5,0 M e 60 à 420 min, respectivamente. Os materiais foram caracterizados por DRX, ATD/TG, FTIR, MEV e ICP-OES. Os resultados dos materiais de partida revelaram que a amostra de caulim é constituída essencialmente por caulinita, e a mesma apresenta alto grau de ordenamento estrutural. Todas as gangas caulínicas apresentaram os mesmos minerais: gibbsita, caulinita, hematita, goethita e anatásio. A partir da observação dos difratogramas e das curvas de ATD pode-se observar que as amostras BN e BNC são mais reativas que as demais, possivelmente devido a um menor grau de ordenamento estrutural e tamanho das partículas. A partir dos resultados dos experimentos com o caulim foi possível observar que são formadas não só uma sodalita, mas duas que coexistem praticamente ao longo de todo o processo tendendo a um equilíbrio. Estas duas fases se diferenciam pela quantidade e pelo comportamento das moléculas de NaOH e H₂O que ocupam a cavidade da estrutura. Os resultados dos refinamentos mostraram que estas eram: sodalita básica com parâmetro de cela unitária (a_o) ~8,96 Å, predominante nos estágios iniciais da transformação e hidrosodalita com a_o ~8,85 Å, dominante nos estágios secundários (principalmente no tempo de 180 min). Os resultados de DRX do material obtido nos experimentos a partir das gangas caulínicas mostraram que em

60 min não há conversão completa da caulinita em sodalita, e que o padrão difratométrico da sodalita formada a partir das amostras BNC e BN apresentam picos mais intensos e bem definidos que os de BC e BCBA, confirmando a hipótese de que as caulinitas presente em BN e BNC são mais reativas. O aumento do tempo de reação e concentração de NaOH possibilitou um sutil aumento do ordenamento estrutural da sodalita. Observou-se que em praticamente todos os experimentos a única fase formada foi a sodalita básica. As únicas amostras onde houve a formação da hidrosodalita foram as amostras de BCBA e BC em maior tempo de reação e concentração de NaOH, mostrando assim que essa fase está diretamente associada a um maior tempo de reação, bem como a concentração e “cristalinidade” de caulinita disponível no meio reacional. Assim, durante a reação em tempos e concentrações menores não é possível alcançar um equilíbrio e conseqüentemente há uma constante alternância da fase predominante. Em tempos e concentrações maiores um equilíbrio é virtualmente alcançado, de modo que não se observa mais picos de difração separados. No entanto, não há significativo aumento do ordenamento estrutural inclusive para tempos extremos de 3 dias de digestão. Os experimentos com cloreto de amônio mostraram que este meio permite a formação de fases mais cristalinas que todas as outras obtidas neste trabalho. No entanto, não resultaram em uma diminuição do consumo de sódio.

.

Palavras-chave: Sodalita. Caulinita. Bauxita. Processo Bayer.

ABSTRACT

In the Paragomina's region, as well as the whole Brazilian north, gibbsitic bauxite deposits commonly shows high amount of kaolinite. The processing of this bauxites (called as High Silica Bauxites - BASR) became a challenge because in the conventional conditions of the Bayer process, the kaolinite is undesirably leached by NaOH solution, and then precipitated as sodalite. The formation of this phase brings a significant increase in process costs, both by increasing the processing time as the irreversible loss of NaOH robbed from the system to form sodalite, which is then discarded in the red mud. Given this metallurgical problem this study aimed to investigate the crystal chemistry of sodalite formed in conventional conditions of the Bayer process, so that, from these results, studies to reduce these losses of the process and facilitate the processing of BARS can be developed in the future. The materials investigated were kaolinitic gangues from 4 lithologies of an exploration well in Miltonia 3 mine (BN, BNC, BC and BCBA), as well as a kaolin from IMERY S.A. The digestions were carried out in Teflon-lined, stainless steel autoclaves, using 1 g of solid material, 25 mL of NaOH solution and at a temperature of 150°C in an oven. The NaOH concentration and the reaction time ranged from 2,5 to 5,0 M and 60 to 420 min, respectively. Then the solid material was characterized by XRD, DTA/TG, FTIR, SEM and ICP-OES. The results of the starting materials showed that the kaolin sample is essentially constituted by kaolinite, which has a high structural ordering degree. All the samples of kaolinitic gangue showed the same minerals: gibbsite, kaolinite, hematite, goethite and anatase. By the observation of the XRD patterns and DTA curves can be noted that the BN and BNC samples are more reactive than the others, possibly due a lower structural ordering degree and particle size. In the experiments with kaolin, it can be observed that are formed not one, but two sodalite phases, which coexist practically throughout the whole process and tending to an equilibrium phase. These two phases differs themselves by the amount and behavior of the NaOH and H₂O molecules within the framework. The results of the refinements showed that these phases were: basic sodalite with cell parameter (a_0) ~ 8,96 Å, which is predominant in the initial stages of the transformation, and hydrosodalite with a_0 ~ 8,85 Å dominant in the secondary stage (mainly in 180 min). The XRD results from kaolinitic gangues showed that in 60 min there was no full kaolinite/sodalite conversion, and the sodalite patterns in BN and BNC were more intense and well defined than BC and BCBA, confirming that these samples have more reactive kaolinites. The increase of the reaction time and NaOH concentration provided a slight increase of the structural sodalite order. It may be noted that in almost all experiments

the only phase formed was basic sodalite. The exceptions were the lithologies: BCBA and BC, which hydrosodalite was formed in the highest time of reaction and NaOH concentration, thus showing that this phase is directly associated with a higher time, concentration and crystallinity of kaolinite available in the reaction medium. It can be observed that throughout the reaction, in shorter time and concentration it is not possible to achieve a balance, which leads to a constant interchange of predominant phase in the system. In the higher time and concentration experiments, a balance is virtually reached, in order that it cannot be observed separated diffraction peaks. However there is no significant increase of the structural ordering even for extreme times as 3 days of reaction. The ammonium chloride experiments showed that this reaction medium allows the formation of more crystalline phases than all others achieved in this research. However, it did not result in the diminished of the sodium consumption.

Keywords: Sodalite. Kaolinite. Bauxite. Bayer Process.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 3.1: Estruturação de um perfil laterítico-bauxítico típico da região de Paragominas | 7 |
| Figura 3.2: Paragominas SA – NorksHydro: (A) usina; (B) mina; e (C) lagoas de rejeito | 8 |
| Figura 3.3: Fluxograma resumido do Processo Bayer | 9 |
| Figura 3.4: Estrutura da caulinita..... | 12 |
| Figura 3.5: Estrutura Sodalita | 14 |
| Figura 3.6: Formação de zeólita SOD, LTA, FAU e EMT a partir da cavidade-sodalita | 15 |
| Figura 3.7: Transformação Sodalita-Cancrinita descrita por Addai-Mensah et al., 1997 | 16 |
| Figura 3.8: Transformação Sodalita-Cancrinita descrita por Barnes et al., 1999..... | 17 |
| Figura 4.1: Reatores de aço inoxidável utilizados | 19 |
| Figura 5.1: Difratograma do caulim..... | 23 |
| Figura 5.2: Difratograma das gangas caulínicas | 24 |
| Figura 5.3: Curvas da Análise Termodiferencial (ATD) dos materiais de partida | 27 |
| Figura 5.4: DRX dos produtos; a) comparação do tempo de reação na concentração 5M; b) Comparação das concentrações no tempo de 120 min | 29 |
| Figura 5.5: Comparação da presença de cancrinita..... | 30 |
| Figura 5.6: Comparação das fases S1 e S2 com a variação da concentração; a) em 60 minutos; b) 120 minutos; c) 180 minutos e; d) 420 minutos..... | 32 |
| Figura 5.7: Variação das fases S1 e S2 com o tempo; a) em 4,5M e; b) 5,0M..... | 33 |
| Figura 5.8: Dendrograma da análise de agrupamento das amostras a partir do caulim | 34 |
| Figura 5.9: Variação do parâmetro (a_o) de rede das fases S1 e S2 | 36 |
| Figura 5.10: Esquematização da configuração dos constituintes da β -cavidade na Sodalita tetrahidratada (acima a esquerda), Sodalita dihidratada (acima a direita), e Hidrosodalita (abaixo). Adaptado de FELSHE <i>et al.</i> , 1987 | 37 |
| Figura 5.11: Curvas da Análise Termodiferencial e Termogravimétrica dos produtos a partir do caulim; variação do tempo a) em 3,0M; b) em 4,0 M; e c) 5,0M..... | 40 |
| Figura 5.12: Espectros de IV dos produtos a partir do caulim; em a) 3,0M; b) 4,0M e; c) 5,0M..... | 42 |
| Figura 5.13: Fotomicrografias dos produtos a) C-3,0M-180min; b) C-5,0M-180min | 45 |
| Figura 5.14: Difratogramas dos produtos das gangas caulínicas; a) em 5,0M-60min; e b) variação do tempo para a amostra BC em 5,0M..... | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.15: Comparação das amostras na região da reflexão d_{003} a) BN-5,0M; b) BCBA-5,0M e; c) BC-5,0M | 48 |
| Figura 5.16: Análise de agrupamentos das amostras a partir das gangas caulínicas | 50 |
| Figura 5.17: Difractogramas das amostras C-5,0M-180min e C-5,0M-5g-180min | 51 |
| Figura 5.18: Fotomicrografia da amostra C-5,0M-5g-180min | 51 |
| Figura 5.19: Refinamento da amostra C-5,0M-5g-180min utilizando as fichas ICSD a) 29443 – sodalita natural e; b) 36050 – sodalita básica | 53 |
| Figura 5.20: Modelo conceitual das sodalitas formadas e sua relação com as caulinitas presente em cada litologia..... | 55 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1: Composição química das Bauxitas para uso metalúrgico e não metalúrgico. | 4 |
| Tabela 5.1: Quantificação mineralógica das fases presente nas litologias (% massa). | 24 |
| Tabela 5.2: Variação dos valores de FWHM no perfil típico de Paragominas-PA | 25 |
| Tabela 5.3: Composição química (% massa). | 25 |
| Tabela 5.4: Valores de perda de massa obtidos por TG | 27 |
| Tabela 5.5: Valores refinados de parâmetro de cela unitária e posições atômicas. | 38 |
| Tabela 5.6: Valores de comprimento e ângulo das ligações; tamanho de cristalito (σ) e fração em peso de cada fase nas amostras (desvio-padrão estimado em parênteses). | 38 |
| Tabela 5.7: Composição química das amostras a partir do Caulim. | 44 |
| Tabela 5.8: Análise química da amostra C-5,0M-5g-180min (amostra sem amônio e sodalitas teóricas apresentadas para comparação). | 54 |

LISTA DE ABREVIACOES

| | |
|---------|--|
| AA | Alumina Aproveitável |
| ATD | Análise Termodiferencial |
| BA | Bauxita Amorfa |
| BASR | Bauxita com Alta Sílica Reativa |
| BCBA | Bauxita Cristalizada-Bauxita Amorfa |
| BC | Bauxita Cristalizada |
| BN | Bauxita Nodular |
| BNC | Bauxita Nodular Cristalizada |
| CADAM | Caulim da Amazonia S. A. |
| CAP | Capeamento Argiloso |
| DRX | Difração de Raios X |
| DSP | <i>Desilication Product</i> |
| FTIR | Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho |
| FWHM | <i>Full Width at Half Maximum</i> |
| GOF | <i>Goodness Of Fit</i> |
| HTD | <i>High Temperature Digestion</i> |
| ICSD | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> |
| ICP-OES | <i>Inductively-Coupled Plasma atomic emission spectroscopy</i> |
| IRCC/AS | Imerys Rio Capim Caulim S. A. |
| LF | Laterita Ferruginosa |
| LTD | <i>Low Temperature Digestion</i> |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MRN | Mineração Rio do Norte S. A. |
| MPSA | Mineração Paragominas S. A. |
| SiR | Sílica Reativa |
| TG | Análise Termogravimétrica |
| UFPA | Universidade Federal do Pará |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 2 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 2 |
| 2.1 | GERAL | 2 |
| 2.2 | ESPECÍFICOS | 2 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 3.1 | BAUXITAS | 3 |
| 3.1.1 | Formação dos depósitos de bauxitas lateríticas | 4 |
| 3.1.2 | Bauxitas com alta sílica reativa (BASR)..... | 5 |
| 3.1.3 | Bauxitas da região de Paragominas-PA..... | 6 |
| 3.2 | REFINO DE BAUXITA – PROCESSO BAYER | 8 |
| 3.2.1 | Bauxita high-grade | 8 |
| 3.2.2 | Bauxita low-grade..... | 10 |
| 3.3 | CAULINITA E SODALITA | 11 |
| 3.3.1 | Caulinita | 11 |
| 3.3.2 | Sodalita | 13 |
| 3.3.3 | Sodalita Bayer..... | 15 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 18 |
| 4.1 | AMOSTRAS CAULINÍTIAS | 18 |
| 4.1.1 | Caulim | 18 |
| 4.1.2 | Gangas Cauliníticas..... | 18 |
| 4.2 | PROCESSO DE DIGESTÃO | 18 |
| 4.2.1 | Etapa 1 – Caulim | 18 |
| 4.2.2 | Etapa 2 – Gangas cauliníticas..... | 19 |
| 4.2.3 | Etapa 3 – Digestão em presença de íons amônio..... | 19 |
| 4.3 | TÉCNICAS DE ANÁLISE..... | 20 |
| 4.3.1 | Difratometria de Raios-X (DRX)..... | 20 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3.2 | Análise Química | 21 |
| 4.3.3 | Análises Termodiferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) | 21 |
| 4.3.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 22 |
| 4.3.5 | Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (EIV) | 22 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 23 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA | 23 |
| 5.1.1 | Difração de Raios-X | 23 |
| 5.1.2 | Análise Química | 25 |
| 5.1.3 | Análise Térmica | 26 |
| 5.2 | SODALITAS FORMADAS A PARTIR DO CAULIM | 27 |
| 5.2.1 | Análise Mineralógica e Estrutural | 27 |
| 5.2.1.1 | Identificação das fases formadas | 28 |
| 5.2.1.2 | Análise de Agrupamento (Cluster Analysis) | 34 |
| 5.2.1.3 | Refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld | 35 |
| 5.2.2 | Comportamento Térmico | 39 |
| 5.2.3 | Análise de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho | 41 |
| 5.2.4 | Análise Química | 43 |
| 5.2.5 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 44 |
| 5.3 | SODALITAS FORMADAS A PARTIR DAS GANGAS CAULÍNÍTIAS | 46 |
| 5.3.1 | Análise Mineralógica e Estrutural | 46 |
| 5.3.1.1 | Caracterização das fases formadas | 46 |
| 5.3.1.2 | Análise de Agrupamento (Cluster Analysis) | 49 |
| 5.4 | SODALITA FORMADA EM PRESENÇA DE ÍONS AMÔNIO | 50 |
| 5.5 | INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS COM A PROBLEMÁTICA ABORDADA | 54 |
| 6 | CONCLUSÕES | 57 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 59 |

1 INTRODUÇÃO

A bauxita é um material regolítico, produto do intemperismo de rochas aluminossilicatadas com elevada concentração de minerais de alumínio que perfaz reservas economicamente exploráveis. O mineral-minério mais comum é a gibbsita, podendo menos comumente haver depósitos com significativa quantidade de boehmita e diásporo e, de maneira geral, associados a caulinita, quartzo, hematita, goethita e anatásio (Freyssinet *et al.*, 2005).

Para a produção de alumina via processo Bayer, a composição mineralógica das bauxitas reflete diretamente nos custos do processo, tanto em relação ao tipo do mineral-minério presente, quanto pela quantidade de minerais de impurezas reativos no processo. Quanto ao tipo de mineral-minério, bauxitas gibbsíticas são as mais apreciáveis por permitirem que a digestão ocorra consumindo menor quantidade de energia. Quanto as impurezas, o teor de sílica reativa (caulinita) não deve ser superior a 5%, pois nas condições convencionais do processo Bayer esta reage com o NaOH (agente lixiviante) formando indesejavelmente sodalita (mineral da família das zeólitas, grupo da Sodalita-Cancrinita, subgrupo da Sodalita), que em seguida é descartada na lama vermelha (Smith, 2009).

Sabe-se que os depósitos brasileiros de bauxita são quase que exclusivamente gibbsíticos. No entanto, muitas bauxitas brasileiras, como as gibbsíticas da região de Paragominas-PA, têm conteúdos expressivos de caulinita – essas constituem as chamadas bauxitas com alta sílica reativa (BASR) (Carvalho, 1990).

Parte da caulinita é removida durante o processo de beneficiamento nas operações de desagregação/lavagem da bauxita britada. Porém, são poucas as variedades de BASR, dessa região, que permitem uma separação ótima de gibbsita/caulinita, o que inviabiliza seu uso, e devido a isto, estas têm sido consideradas estéreis.

Nesse contexto, propõe-se investigar a sodalita Bayer formada a partir de caulinitas presente em bauxitas de litologias diferentes da região de Paragominas-PA, de forma a conhecer as condições ótimas de sua formação e suas características cristal químicas, para a partir de então, avaliar uma mudança nas condições convencionais que resulte num menor consumo de sódio durante o processo. Um estudo visando conhecer os produtos formados nas condições convencionais do processo Bayer, de forma que este possa nortear futuros estudos da viabilização do aproveitamento das BASR.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Conhecer as características da sodalita Bayer e as condições favoráveis de sua formação a partir de bauxitas com alta sílica reativa da região de Paragominas-PA.

2.2 ESPECÍFICOS

- Analisar as fases sodalita formadas nas condições convencionais do processo Bayer utilizando como referência uma caulinita de um caulim da região de Paragominas;
- Avaliar a formação de sodalita a partir de gangas caulínicas de quatro litologias bauxíticas de um poço de pesquisa de Paragominas-PA;
- Verificar se há diferença nas caulinitas da região que possam influenciar na sua conversão em sodalita;
- Tentar induzir numa mudança da composição química da sodalita formada durante o processo, e avaliar se há uma redução do consumo de sódio;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BAUXITAS

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

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

a) Quanto a composição química e mineralógica, são classificadas em função do mineral óxi-hidróxido de alumínio presente majoritariamente no depósito, dessa forma, as bauxitas podem ser: gibbsíticas, com a presença predominante do mineral gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmítica e diaspórica, pela presença predominante dos minerais boehmita e diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$), respectivamente (Smith, 2009). Segundo Freyssinet *et al.* (2005), podem ainda ser classificadas como *High-grade e Low-grade*, isto em função dos teores de sílica reativa, que está principalmente relacionada a caulinita. Assim bauxitas denominadas *High-grade* são aquelas que possuem pouca quantidade de caulinita, e a designação *Low-grade* aplica-se aquelas com altos teores de caulinita.

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

c) Quanto a finalidade tecnológica, elas podem ser: metalúrgica e não metalúrgica. As metalúrgicas são destinadas a obtenção do alumínio metálico e as não metalúrgicas a fabricação de refratários, abrasivos e outros usos cerâmicos. A Tabela 3.1 mostra, em resumo, as composições químicas que caracterizam as bauxitas em metalúrgicas e não metalúrgicas. Em geral, bauxitas metalúrgicas devem ter teor de alumina aproveitável (medida indireta do mineral de alumínio) de cerca de 50 % e de sílica reativa (medida indireta da caulinita) abaixo

de 5%. Bauxitas refratárias devem ter alto teor de alumina e pouca impureza, principalmente Fe_2O_3 (Sampaio *et al.*, 2005 e Santos, 2011).

Tabela 3.1: Composição química das Bauxitas para uso metalúrgico e não metalúrgico.

| Bauxita metalúrgica | | a | |
|-------------------------|---------|-------------------------|------------|
| <i>Constituintes</i> | % | <i>Constituintes</i> | % |
| Fe_2O_3 | 11 – 12 | Fe_2O_3 | $\leq 2,5$ |
| SiR* | < 4 | SiR | 5 – 7 |
| AA** | > 48 | AA | 50 |

*SiR: *Sílica Reativa*; **AA: *Alumina Aproveitável*

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

Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM - Sumário Mineral 2014), as reservas mundiais de bauxita em 2013 somaram 25,6 bilhões de toneladas. No Brasil, tem-se disponível como reservas lavráveis um total de 714 milhões de toneladas, sendo 96% de bauxita tipo metalúrgico e 4% refratária.

O Brasil alcançou em 2013 a faixa de 32,8 milhões de toneladas de bauxita lavrada, o que representa 12,7% da produção mundial que é de 257 milhões de toneladas. Ainda segundo o DNPM, dentre as reservas brasileiras de bauxita, as mais expressivas estão localizadas no Estado do Pará, e atualmente, três minas se destacam na produção de bauxita tipo metalúrgica nessa região, sendo estas responsáveis por cerca 90% de toda produção brasileira de bauxita metalúrgica:

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

3.1.1 Formação dos depósitos de bauxitas lateríticas

Hoje, sabe-se que os depósitos lateríticos foram formados como resultado do intemperismo de uma grande variedade de rochas sedimentares, ígneas e metamórficas, em regiões de clima tropical e úmidas (Bocquier *et al.*, 1984).

A intensidade do processo de intemperismo varia de acordo com as composições químicas e mineralógicas das rochas matriz, e com as condições climáticas, de relevo e drenagem da região.

De forma geral, durante o processo todos os metais alcalinos e alcalino-terrosos dos minerais dissolvidos são completamente removidos, enquanto o Si pode ser completamente ou parcialmente lixiviada (mecanismo de alitização e monossilização, respectivamente). Dessa forma, pode-se distinguir o processo de bauxitização das rochas matriz em dois tipos: direto e indireto. Na bauxitização direta, pela hidrólise dos minerais originais os únicos minerais neoformados são gibbsita e goethita. Enquanto Al e Fe acumulam-se nos contornos da estrutura dos grãos e nas fissuras e clivagens, todos os elementos maiores da rocha matriz inclusive Si são removidos. Durante a bauxitização indireta, a hidrólise dos minerais originais é incompleta fazendo com que Fe, Al e parte da Si acumulem-se formando goethita e caulinita. A caulinita dissolve-se formando gibbsita e o Fe contido na goethita é então redistribuído e forma concreções de hematita nos microporos (Boulangé *et al.*, 1997; Toledo, 2000).

Os processos envolvidos durante a bauxitização direta e indireta são resumidamente: dissolução completa ou parcial dos minerais originais, perda da coesão das rochas matriz e aumento da porosidade, além da conservação de alguns minerais originais, que se fraturam, mas permanecem inalterados. Os horizontes que ainda não estão num estágio final de bauxitização, são chamados de saprólitos (Toledo, 2000).

Esses dois processos levam a formação das chamadas bauxitas originais, as quais ao longo do tempo podem passar por transformações químicas, estruturais e mineralógicas, formando bauxitas degradadas e novas unidades de acumulação, de acordo com o tipo de transferência química. Por exemplo, crostas argilo-ferruginosas são formadas pela migração de Fe em um saprólito adjacente. Novas fácies caulíníticas podem se formar pela ressilificação de acordo com as condições físico-químicas do ambiente de intemperismo (temperatura, humidade, vegetação) e topográfica (declive e drenagem). Os minerais neoformados podem estar associados a minerais originais da rocha matriz, assim, muitas unidades de intemperismo (horizontes, fácies) podem ser definidas pelas relações textural e estrutural das fases mineralógicas presentes. Essas diferentes unidades de intemperismo estão diretamente associadas ao mecanismo (direto ou indireto) de bauxitização que os originaram (Boulangé *et al.*, 1997).

3.1.2 Bauxitas com alta sílica reativa (BASR)

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

marginais ou gangas, e não são aproveitadas ainda que possam apresentar teor significativo de gibbsita. Estas bauxitas são frequentemente denominadas bauxitas com alta sílica reativa.

A percentagem em peso de sílica reativa presente nas bauxitas que constituem o minério que alimenta o processo Bayer é de forma geral, determinada pelas próprias empresas. No entanto, vários autores citam valores limites de caulinita que caracterizam as BASR (Grubbs, 1987; O'Connor, 1988; McCormick *et al.*, 2002; Rayzman *et al.*, 2003; Smith, 2009), assim, segundo estes, BASR são aquelas onde o teor de caulinita está acima de até 5% em peso.

A obtenção de alumina via processo Bayer, a partir dessas bauxitas são economicamente inviáveis, pois, durante a etapa de lixiviação há significativa perda de hidróxido de sódio (agente lixiviante do processo Bayer) pela formação de um precipitado insolúvel (Sodalita Bayer) que posteriormente é removido com os demais resíduos sólidos do processo. Devido a essa grande perda, estima-se que a quantidade soda caustica necessária para processar BASR acarretam um considerável aumento de cerca de 20% nos custos de produção de alumina metalúrgica (McCormick *et al.*, 2002 e Smith, 2009). Rayzman *et al.* (2003) quantifica que a Sodalita formada durante o processo Bayer tem 0,5 mol de Al_2O_3 por mol de SiO_2 , e como resultado, para cada 1 kg de SiO_2 dissolvida no processo 0,666 kg de NaOH e 0,85 kg de Al_2O_3 são perdidos irreversivelmente. Isto acarreta uma perda que pode chegar a 132 kg de NaOH e 170 kg de Al_2O_3 por tonelada de BASR processada.

3.1.3 Bauxitas da região de Paragominas-PA

Os platôs do Distrito de Paragominas são capeados por um espesso latossolo amarelo conhecida como Argila de Belterra, que sobrepõem as crostas lateríticas ferruginosas e aluminosas. As aluminosas constituem as bauxitas (Costa, 2010 e Mendes, 2012). A Figura 3.1 ilustra a estruturação de um perfil típico da região de Paragominas.

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

Paz *et al.* (2012) explica que há uma problemática durante estas operações. Isto ocorre porque a liberação da gibbsita do mineral de ganga (caulinita) depende da relação textural entre esses dois minerais (intercrescimento), entretanto, esta relação muda consideravelmente, no espaço de pequenas distâncias dentro do mesmo depósito, ou até mesmo dentro do mesmo nível ou horizonte de bauxita.

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

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

Figura 3.1: Estruturação de um perfil laterítico-bauxítico típico da região de Paragominas-PA (Fonte: Silva *et al.*, 2008, modificado).

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

Atualmente, a ganga caulínica removida do minério durante o seu beneficiamento é depositada em grandes e onerosas áreas situadas perto da lavra, formando enormes lagoas de rejeito (Figura 3.2).

Análise mineralógica desse rejeito mostra que sua composição média é: 48% gibbsita, 32% caulinita e 20% outros minerais (Nascimento *et al.*, 2013). Isso mostra que embora o pretendido seja separar a caulinita, muita gibbsita é perdida. Mas, ainda é mais economicamente viável perder gibbsita na remoção de caulinita do que soda caustica no processo Bayer.

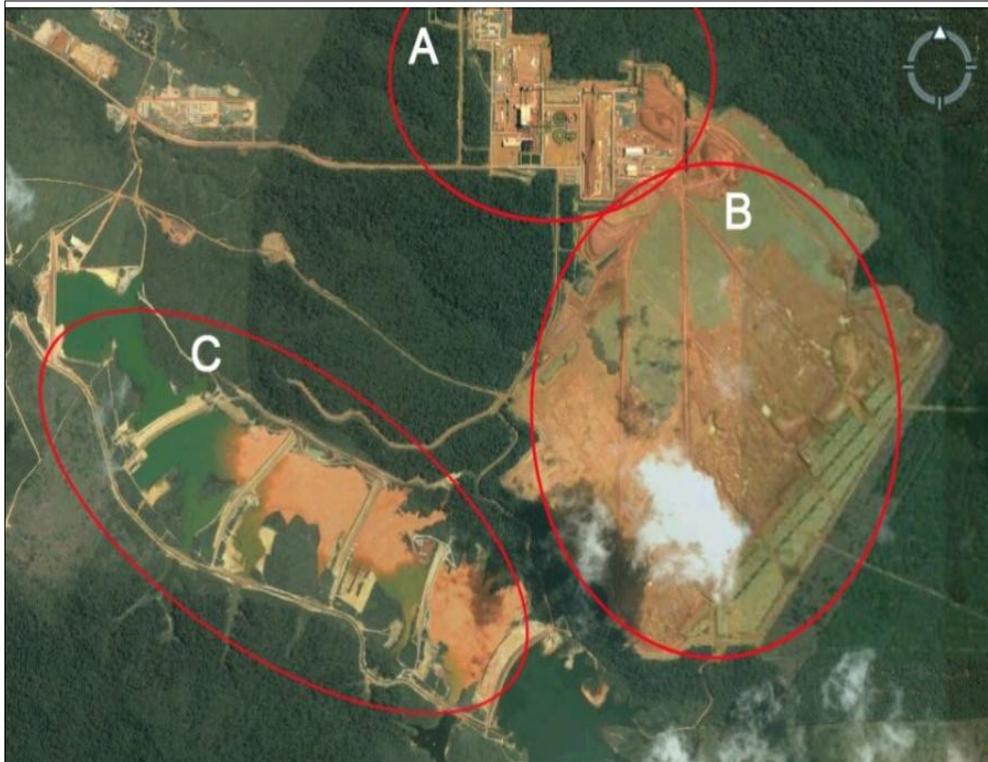


Figura 3.2: Mineração Paragominas SA – NorksHydro: (A) usina; (B) mina; e (C) lagoas de rejeito (Fonte: Google Earth - 2013, adaptado).

3.2 REFINO DE BAUXITA – PROCESSO BAYER

3.2.1 Bauxita high-grade

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

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

O processo Bayer consiste basicamente em quatro etapas: inicialmente, em autoclaves, ocorre a digestão da bauxita (ou dissolução) em solução concentrada de hidróxido de sódio (3,1 - 5,6 M) e temperaturas que podem variar entre 100°C e 260°C. Neste instante, os minerais de alumínio presentes são dissolvidos e obtém-se um licor rico em aluminato de sódio (Na_2AlO_2), como observado nas reações (1) e (2), enquanto que todas as impurezas permanecem insolúveis.

Para a gibbsita ($\text{Al}(\text{HO})_3$):



Para a boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$):



A próxima etapa é a separação deste resíduo insolúvel, também chamado de lama vermelha, por decantação e filtração. O licor rico é então resfriado e conduzido em uma sequência de tanques, nos quais são adicionadas sementes de alumina que induzem a precipitação. Na última etapa do processo, os cristais do precipitado trihidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) são classificados, lavados e calcinados para converter-se em alumina anidra (Al_2O_3) com elevada pureza (Pereira *et al.*, 2008). A Figura 3.3 mostra um fluxograma resumido do processo Bayer.

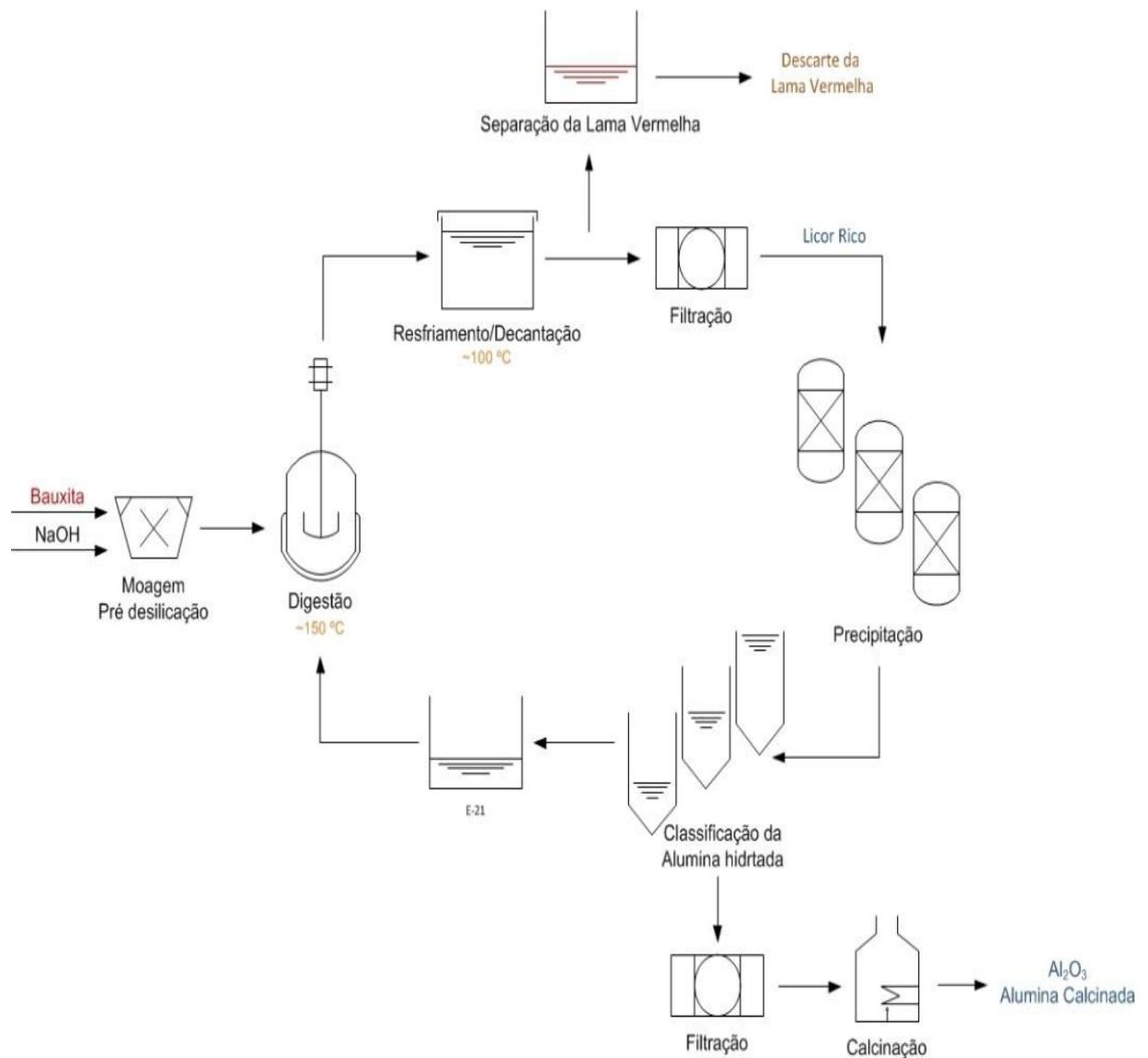


Figura 3.3: Fluxograma resumido do Processo Bayer (Fonte: Autor).

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

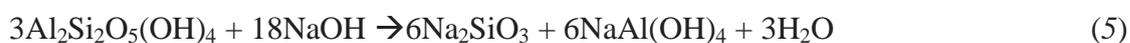
A composição mineralógica das bauxitas reflete diretamente nos custos de processamento. Assim, as bauxitas gibbsíticas passaram a ser as mais apreciadas para a obtenção de alumina via processo Bayer, pois permitem que a digestão ocorra consumindo menor quantidade de energia.

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

3.2.2 Bauxita low-grade

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

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



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



Onde X representa uma variedade de ânions inorgânicos, mais comumente OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻ e SO₄²⁻ (Smith, 2009).

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

Diante dessa problemática, vários estudos foram realizados em condições semelhantes ao do processo Bayer ou em condições específicas visando entender os mecanismos de formação da sodalita Bayer, bem como as transformações de fases que ocorrem durante o processo e a cinética dessa formação e transformação de fase (Whittington *et al.*, 1997; Gualtieri *et al.*, 1997; Buhl *et al.*, 1997; Barnes *et al.*, 1999; Armstrong & Dann, 2000; Croker *et al.*, 2008; Radomirovic *et al.*, 2013).

Roach e White (1980), ao investigar os parâmetros físico-químicos que regiam a dissolução do caulim puro em um licor sintético de aluminato de sódio, observaram que os mais importantes eram: primeiramente a concentração de soda caustica em solução; e a temperatura de reação. Ele reportou que o aumento da concentração de alumínio na solução reduziu a taxa de reação, e que a agitação do sistema não teve efeito sobre essa taxa.

Banvolgi *et al.* (1991) realizaram um estudo semelhante também utilizando caulim além de uma bauxita com alta sílica reativa. Utilizando técnicas de MEV e FTIR, o autor concluiu que os íons OH⁻ e Na⁺ reagem com outras camadas de gibbsita no retículo da caulinita, e em contrapartida, a ligação Si-O resiste ao ataque caustico e se transforma gradualmente em sodalita. Outra conclusão que os autores chegaram foi que a concentração caustica foi o fator principal na dissolução da caulinita (Croker *et al.*, 2008).

3.3 CAULINITA E SODALITA

3.3.1 Caulinita

A caulinita é um argilomineral de fórmula química Al₄Si₄O₁₀(OH)₈. Sua estrutura é formada pela sobreposição de folhas tetraédricas (Si-O) e octaédricas (Al-OH).

A estruturação das folhas tetraédricas acontece pela ligação de cada átomo de silício com quatro átomos de oxigênio, sendo que, três desses átomos de oxigênio são

compartilhados com os tetraedros vizinhos, resultando na configuração hexagonal característica dessa folha.

Nas folhas octaédricas, também conhecidas como folhas de gibbsita, cada átomo de alumínio é circundado por seis hidroxilas (OH⁻), formando os octaedros característicos dessa folha. Na realidade, o tipo de ligação é tal que cada OH⁻ recebe meia valência de cada 2Al³⁺ adjacentes, de modo que as cargas dessa folha são equilibradas. A disposição dos átomos e seu espaçamento resultam numa configuração hexagonal semelhante a da folha de sílica, o que permite a justaposição das mesmas formando uma camada 1:1. O resultado é uma estrutura ordenada (Figura 3.4) em que se tem igual número não só de folhas tetraédricas e octaédricas alternadas, como também de átomos de silício e de alumínio.

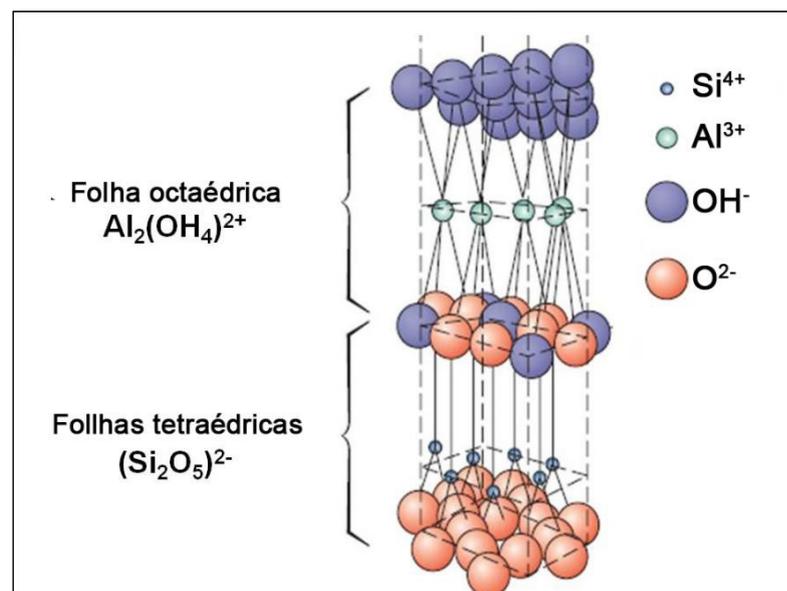


Figura 3.4: Estrutura da caulinita (Fonte: Callister, 2007, modificado).

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

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

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

3.3.2 Sodalita

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

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

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

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

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

alcalinos terrosos (mais comumente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}); n representa a hidratação, sendo $0 < n < 2$.

A sodalita é constituída por uma estrutura tridimensional cúbica do grupo espacial $P 3n$, com parâmetro de célula unitária $a_0 \sim 9,0 \text{ \AA}$ (Figura 3.5). Formada pela coordenação tetraédrica de átomos T (Si e Al) com oxigênios ligados a outros átomos T (T-O-T), formando uma conexão de cantos compartilhados TO_4 tetraédricos. A sodalita é estruturada pela formação e sequenciamento de anéis simples de 6 tetraedros, formando uma cavidade octaédrica tridimensional.

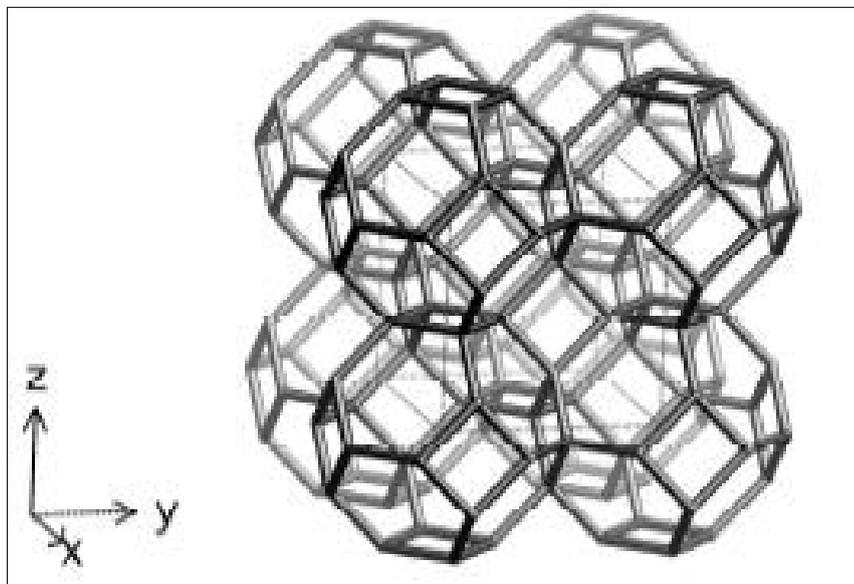


Figura 3.5: Estrutura Sodalita (Fonte: Baerlocher, 2001).

O arranjo estrutural da sodalita se dá pelo truncamento ordenado e regular de cavidades octaédricas, chamadas de β -cavidade, também conhecidas como cavidade-sodalita. A fusão das subunidades sodalita pode ocorrer de diferentes maneiras, assim formando estruturas zeolíticas em comum: Sodalita (SOD), zeólita A (LTA), zeólitas X/Y (FAU) e EMT, como exemplificado na Figura 3.6 (Smith, 2000 e Paz *et al.*, 2010).

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

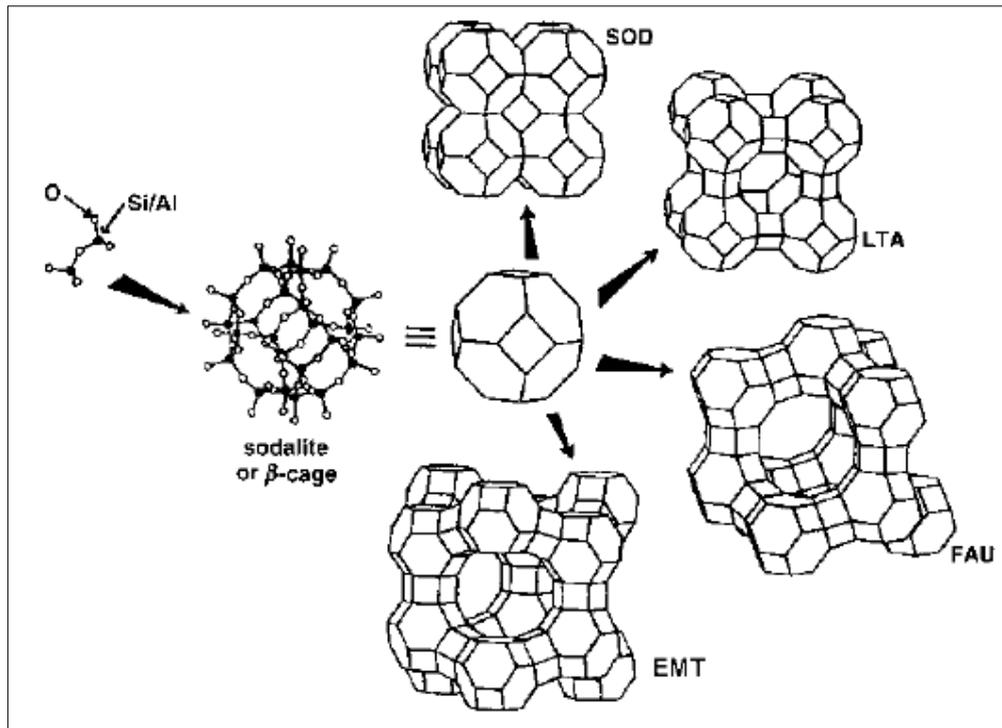


Figura 3.6: Formação de zeólita SOD, LTA, FAU e EMT a partir da cavidade-sodalita (Fonte: Auerbach, 2003).

3.3.3 Sodalita Bayer

A sodalita Bayer é fase zeolítica formada, indesejavelmente, durante a etapa de digestão do processo Bayer a partir da caulinita. A dissolução da caulinita e a precipitação como sodalita é favorecida pelas condições termodinâmicas do processo.

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

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

Após a precipitação, o sódio e o alumínio constituintes da Sodalita Bayer não são mais recuperados, pois essa fase é descartada junto com o resíduo sólido dos demais minerais insolúveis na etapa de digestão. Este resíduo sólido, proveniente do processo Bayer é

denominado Lama Vermelha, assim chamado devido a sua coloração avermelhada, característica dos minerais de ferro nela presentes.

Várias fórmulas químicas para a Sodalita Bayer são relatadas na literatura, como por exemplo: $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Habashi apud Sampaio *et al.*, 2005) ou $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Pagin apud Sampaio *et al.*, 2005), essas diferentes formas de Sodalita Bayer são obtidas devido a diferença na composição mineralógica das bauxitas, bem como, as condições de processo.

Embora a sodalita sintética seja um tipo de zeólita com potencial de utilização econômica (Paz *et al.*, 2010 e Silva *et al.*, 2011), o Produto da Dessilicação Bayer (*Dessilication Product* - DSP), ou Sodalita Bayer, representa apenas consumo indesejado de soda caustica e perda de alumínio.

Embora existam vários estudos que abordem esta problemática, algumas perguntas como: quais são as fases formadas ao longo do processo de digestão, ou qual o mecanismo em que estas são formadas, ainda não foram bem respondidas. Isto ocorre pelo fato de que a maioria desses estudos utilizam apenas o caulim e um licor sintético de aluminato de sódio, e esta condição ótima de reação embora seja ideal para se estudar a cinética e os mecanismos de dissolução e transformação, não levam em consideração as impurezas e associações mineralógicas das bauxitas. Outro fator é que as condições de digestão adotadas nos trabalhos variam com o tipo de bauxita avaliada (gibbsítica, boehmítica ou diaspórica), e dessa forma os produtos formados bem como as taxas de dissolução e formação são diferentes, não permitindo uma exata comparação entre eles de forma a se confirmar os resultados.

Addai-Mensah *et al.* (1997) usando metasilicato de sódio em um licor sintético de carbonato em várias concentrações a temperaturas de 100 – 160°C, descreve o mecanismo de transformação de caulinita para sodalita (Figura 3.7).

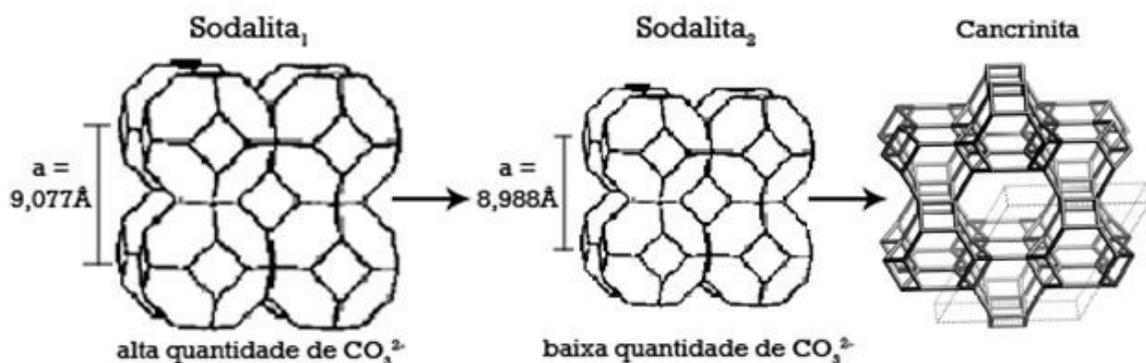


Figura 3.7: Transformação Sodalita-Cancrinita descrita por Addai-Mensah *et al.*, 1997 (Fonte: Barnes *et al.*, 1999 adaptado).

Ele conclui que duas formas de sodalitas são precipitadas. Sodalita 1 tendo uma maior quantidade de carbonato e uma cela unitária ($a= 9,077 \text{ \AA}$) maior que a Sodalita 2 ($a= 8.988 \text{ \AA}$). Este mesmo resultado foi observado por Hermeler *et al.* (1991) diferenciando apenas nas dimensões das celas unitárias das sodalitas 1 e 2 (8.965 \AA e 8.854 \AA , respectivamente).

Já Barnes *et al.* (1999) afirma que quando há uma supersaturação de SiO_2 no sistema a ordem de precipitação é diferente da descrita por Addai-Mensah *et al.* (1997), conforme ilustrado na Figura 3.8. O autor descreve que inicialmente uma fase amorfa e zeólita A se precipitam e subsequentemente se transformam em sodalita e cancrinita.

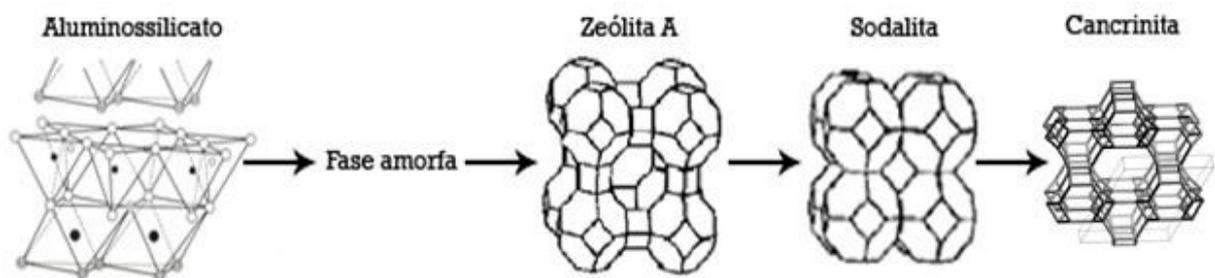


Figura 3.8: Transformação Sodalita-Cancrinita descrita por Barnes et al., 1999
(Fonte: Barnes et al., 1999 adaptado).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS CAULINÍTIICAS

4.1.1 Caulim

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

4.1.2 Gangas Cauliníticas

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

4.2 PROCESSO DE DIGESTÃO

Todos os experimentos foram realizados em autoclaves de aço inoxidável com revestimento interno de teflon e capacidade máxima de 50 mL (Figura 4.1) sob pressão autógena. A temperatura estabelecida para a realização das digestões foi de 150°C. Os experimentos foram realizados em três etapas distintas, descritas a seguir:

4.2.1 Etapa 1 – Caulim

Foi utilizado o caulim com o objetivo de estabelecer um material de referência e analisar a influência das condições físico-químicas de formação de sodalita sob um material mais puro.



Figura 4.1: Reatores de aço inoxidável utilizados. (Fonte: Autor).

Dessa forma, as digestões foram conduzidas utilizando um volume de 25 mL de solução de NaOH em várias concentrações (2,5 – 5,0 M), e 1 g de caulim. Essas condições foram reproduzidas nos tempos de 60, 120, 180 e 420 minutos. Uma digestão de 3 dias utilizando solução 5,0 M NaOH foi realizada para avaliar os produtos formados nestas condições extremas de tempo e concentração, que serviu como comparativo da formação de sodalita, bem como, de suas características, o que possibilitou uma melhor avaliação da sodalita formada a partir das gangas caulíníticas.

4.2.2 Etapa 2 – Gangas caulíníticas

Foram avaliadas quatro gangas de litologias bauxíticas (BN, BNC, BC e BCBA). As digestões foram conduzidas utilizando 1 g de material sólido e 25 mL de solução de NaOH. A concentração da solução alcalina e os tempos adotados para este procedimento foram semelhantes ao procedimento com o caulim.

4.2.3 Etapa 3 – Digestão em presença de íons amônio

Este procedimento foi realizado com o objetivo de induzir mudança na composição química da sodalita Bayer no sentido de diminuir o conteúdo de sódio. Em sistemas de troca iônica, é comum haver troca entre os cátions compensadores de carga Na^+ e NH_4^+ ou NH_3^+ e, portanto, será avaliado se isto pode acontecer também durante a formação.

As sínteses foram realizadas com o caulim para uma melhor interpretação dos resultados. Assim, o meio reacional foi preparado utilizando 1 g de caulim, 25 mL de NaOH e 2,5 g e 5 g de NH_4Cl .

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

4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE

4.3.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X tem sido amplamente utilizada na determinação de fases cristalinas nos mais diversos tipos de materiais, sejam eles de origem natural ou sintéticos. Neste trabalho, a técnica de DRX pelo método do pó foi empregada na análise mineralógica das amostras caulínicas, assim como, de fases formadas nos produtos obtidos das sínteses. A partir dos difratogramas obtidos, foram realizadas Análises de Agrupamento (*cluster analysis*), além do refinamento da estrutura pelo método de Rietveld.

As medidas foram realizadas em um Difrátometro de Raios X modelo X'PERT PRO MPD da PANalytical, tubo de Raios X cerâmico e anodo de cobre ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), com foco fino longo (2200W- 60 kV) e filtro $K\beta$ de níquel. O detector utilizado PIXcel 1D, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de 3,347° (255 canais).

As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 5° a 100° em 2θ ; voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA; tamanho do passo: 0,02° em 2θ e 90 s o tempo/passo; fenda divergente de 1/4° e anti-espalhamento de 1/2°; máscara de 10 mm. O software usado na coleta dos dados foi o X'Pert Data Collector, versão 4.4 da PANalytical.

O software X'Pert High Score versão 3.0, também da PANalytical, foi usado na identificação de fases cristalinas, no refinamento da estrutura das fases formadas pelo método de Rietveld e nas Análises de Agrupamento.

As Análises de Agrupamento foram realizadas com objetivo de discriminar em grupos amostras com similaridades e dissimilaridades. Os parâmetros de comparação adotados na análise foram: “Perfil + Picos” como *Fonte de Dados*, e “Posição + Intensidade” como *Tipo de Comparação*; e os parâmetros de agrupamentos foram: medida das distâncias “Euclidiana”, e Distância Média (*average linkage*) como método de distância entre os clusters.

Sabe-se que a largura de pico de difração de uma fase, em geral, é o resultado da contribuição da: largura instrumental, alargamento referente a microdeformação e tamanho de cristalito. Assim, antes de iniciar o refinamento pelo método de Rietveld dos produtos, a

largura instrumental foi determinada utilizando um padrão de cerianita (NIST SRM 674 - CeO_2).

Refinamentos com diversas fichas de sodalita foram realizados até se obter bons índices estatísticos de ajuste ($\text{GOF} < 8$). Índices de ajuste bem próximos a 1 não foram possíveis de se obter, principalmente nas amostras de 60 min onde havia muita caulinita não convertida, devido a excessiva sobreposição de picos das fases presentes e do baixo grau de ordenamento estrutural das sodalitas formadas.

Inicialmente refinou-se os parâmetros de deslocamento da amostra e background, fator de escala e os parâmetros estruturais da cela unitária. Posteriormente, os parâmetros de perfil foram refinados utilizando a função *pseudo-voigt* e “*constraints*” relacionando aos valores dos parâmetros instrumentais obtidos no refinamento da amostra padrão, dessa forma, para se obter o tamanho de cristalito, refinou-se apenas os termos W e U da função de Caglioti, os termos *peak shape* 1 e 2 e assimetria. A largura do perfil na base do pico foi estabelecida em todos os refinamentos como 22 vezes o FWHM (*Full Width at Half Maximum* – Largura à Meia Altura). Por último, foram refinadas as posições dos átomos O1, O2 e Na e o fator de temperatura isotrópica de todos os átomos.

As fichas de estrutura (ICSD) utilizadas foram: Gibbsita-36233; Hematita-33643; Goethita-109411; Anatásio-9852; Caulinita 2M-30285; Sodalita básica-36050; Hidrosodalita-418690 e Sodalita-29443. A orientação preferencial foi refinada para a caulinita (plano {001}) utilizando a função March-Dollase.

4.3.2 Análise Química

As análises químicas dos elementos maiores foram realizadas em laboratório comercial (ACME Labs), com o seguinte procedimento: fusão de 0,2 g da amostra com borato de lítio, seguida de digestão ácida e análise por ICP-OES (*Inductively-Coupled Plasma spectroscopy* – Espectroscopia por emissão atômica com plasma). A perda ao fogo foi realizada por calcinação das amostras a 1000°C após secagem à 105°C.

4.3.3 Análises Termodiferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)

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

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

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

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas e de superfície dos materiais sólidos obtidos foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura – Elétrons Secundários. Assim, a partir dos resultados obtidos foram estudados a microestrutura e o tamanho médio de cristalito.

Para permitir a condutividade elétrica necessária no processo de formação das imagens, as amostras foram metalizadas com Au/Pd utilizando um Equipamento de marca QUORUM TECHNOLOGIES, modelo SC7620. As fotomicrografias foram obtidas utilizando equipamento Tescan, modelo VEGA3, corrente do feixe de elétrons de 85-90 nA, voltagem de aceleração de 10 e 20 kV e distância de trabalho (WD) variável entre 5,90 e 6,10 mm.

4.3.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada na determinação de grupos funcionais presentes nos minerais de um dado material. Neste trabalho a técnica foi aplicada na caracterização dos produtos, de forma a se avaliar os grupos funcionais e a água zeolítica presente nas β -cavidades das sodalitas formadas em cada condição de síntese.

As análises foram realizadas utilizando um Espectrômetro Thermo modelo IR100. A região espectral analisada foi de 4000-400 cm^{-1} a 64 scans com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr em razão de 1 mg de amostra para 150 mg de KBr.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA

5.1.1 Difração de Raios-X

A partir dos difratogramas foram identificadas as fases presentes nos materiais de partida (Figura 5.1). Observa-se que a amostra de caulim é constituída essencialmente por caulinita (picos principais $d_{001} = 7,14 \text{ \AA}$ e $d_{002} = 3,57 \text{ \AA}$), apresentando um único pico de anatásio (pico principal $d_{011} = 3,52 \text{ \AA}$), o qual é um mineral acessório que, em geral, está sempre presente em pequena quantidade nas amostras de caulim da região, característico da sua origem geológica (Maia *et al.*, 2007).

Observa-se na região 2θ entre $19,5^\circ$ à 22° os picos bem definidos da região característica do “*triplet*” da caulinita, denotando que a amostra possui bom ordenamento estrutural, visto que para uma amostra com considerável desordem, na região do *triplet* se observa apenas picos mal definidos, de forma que não se têm três picos e sim uma banda alargada com formato triangular. Os “*triplets*” característicos da caulinita nas regiões 2θ entre $34,5^\circ$ à $36,5^\circ$ e $37,5^\circ$ à $39,5^\circ$ também são apresentados bem definidos como é possível observar na Figura 5.1.

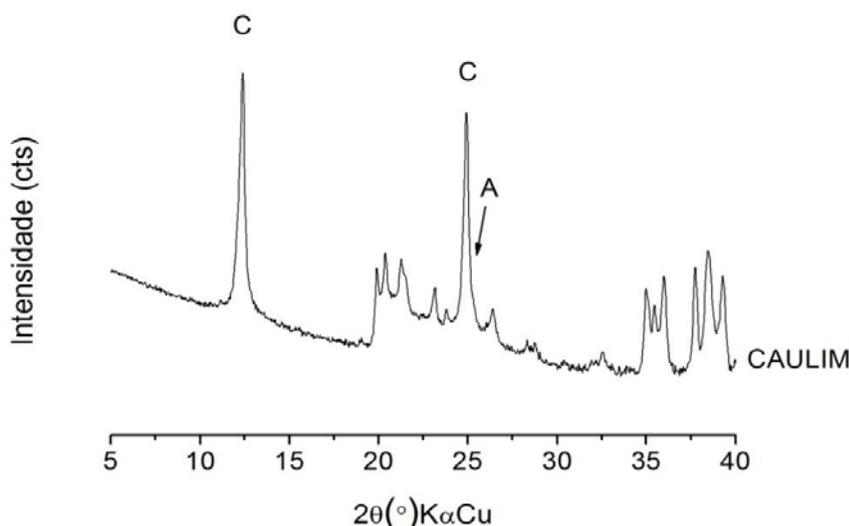


Figura 5.1: Difratograma do caulim.

As amostras das gangas caulínicas (Figura 5.2) apresentaram um padrão difratométrico semelhante entre si. As fases identificadas foram: caulinita ($d_{001} = 7,14 \text{ \AA}$ e $d_{002} = 3,57 \text{ \AA}$), gibbsita ($d_{002} = 4,84 \text{ \AA}$), Al-goethita ($d_{101} = 4,13 \text{ \AA}$), anatásio ($d_{011} = 3,52 \text{ \AA}$) e hematita ($d_{104} = 2,69 \text{ \AA}$).

É possível observar que a caulinita é a fase majoritária em todas as amostras. Esse fato é justificado por serem amostras de gangas caulínicas resultante da operação de lavagem (separação/concentração da fase caulinita da bauxita).

Nota-se que uma quantidade significativa de gibbsita é descartada durante este processo. Pela comparação da intensidade dos picos, a amostra com maior quantidade de gibbsita é a amostra BC, seguida por BCBA, BN e em menor quantidade BNC. Este resultado já era esperado, visto que, a litologia BC representa o horizonte do minério, o qual apresenta uma quantidade maior de gibbsita. Estas observações também foram obtidas nos resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld dessas amostras. Os valores das frações de cada fase obtidos nos refinamentos são apresentados na Tabela 5.1.

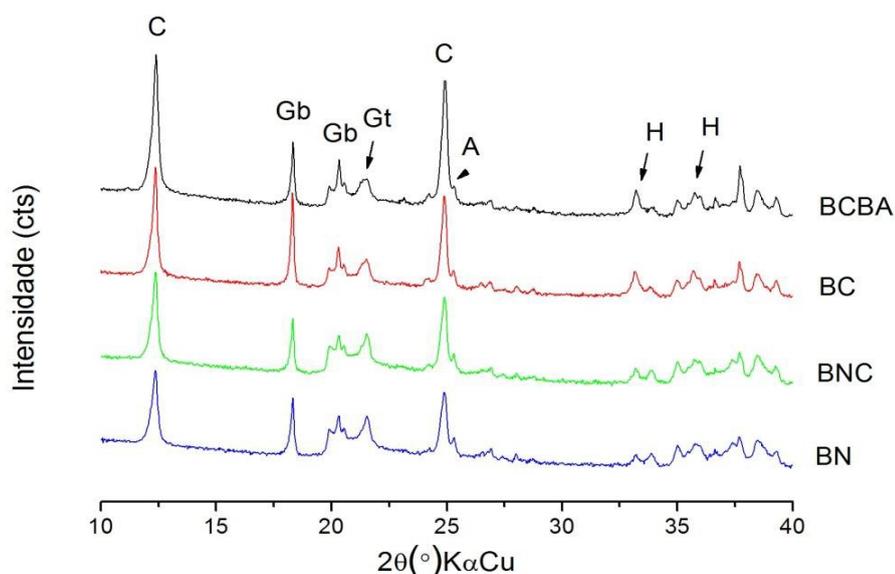


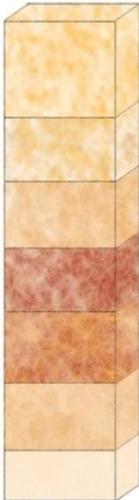
Figura 5.2: Difratograma das gangas caulínicas.

Tabela 5.1: Quantificação mineralógica das fases presente nas litologias (% massa).

| Amostras | Caulinita (%) | Gibbsita (%) | Goethita /substituição Al (%) | Hematita (%) | Anatásio (%) | GOF |
|----------|---------------|--------------|-------------------------------|--------------|--------------|------|
| BN | 50,3 | 19,2 | 26,9 (25,9) | 2,5 | 1,1 | 4,55 |
| BNC | 55,2 | 17,2 | 23,0 (23,9) | 4,3 | 1,2 | 5,31 |
| BC | 43,6 | 31,8 | 16,9 (32,2) | 6,5 | 1,2 | 5,47 |
| BCBA | 52,5 | 23,3 | 17,6 (31,1) | 5,6 | 0,9 | 7,64 |

A Tabela 5.2 mostra os valores de largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) das reflexões d_{001} e d_{002} da caulinita presente nas amostras das gangas caulínicas, dispostas na mesma ordem de sobreposição desses horizontes no perfil. Ao se observar que os valores de FWHM aumentam a medida que os horizontes se sobrepõem, nota-se que há uma diminuição do grau de ordenamento das caulinitas presente nas litologias mais ao topo.

Tabela 5.2: Variação dos valores de FWHM no perfil típico de Paragominas-PA.

| Perfil | Sigla | Horizonte | FWHM d_{001} | FWHM d_{002} |
|---|-------|--|----------------|----------------|
|  | CAP | Capreamento/Cobr (Argila de Belterra) | - | - |
| | BN* | Bauxita Nodular | 0,202 | 0,206 |
| | BNC* | Bauxita Nodular Cristalizada | 0,178 | 0,181 |
| | LF | Laterita Ferruginosa | - | - |
| | BC | Bauxita Cristalizada | 0,146 | 0,146 |
| | BCBA | Bauxita de transição entre BC e BA | 0,132 | 0,125 |
| | BA | Bauxita Amorfa | - | - |

5.1.2 Análise Química

Os valores da composição química dos materiais de partida estão listados na Tabela 5.3. A quantidade percentual de silício e alumínio na amostra de caulim resulta em uma razão Si/Al~1, o que comprova que o material é composto essencialmente por caulinita, visto que a relação estequiométrica desses elementos na caulinita é 1:1.

A observação dessa razão nas amostras de gangas caulínicas comprova os resultados obtidos nos refinamentos, que mostra que a litologia BC apresenta maior quantidade de gibbsita e, portanto, menor razão Si/Al. A baixa razão Si/Al na amostra BCBA não reflete a quantidade de caulinita presente devido a quantidade de Al_2O_3 apresentada estar relacionada também a gibbsita e Al-goethita, as quais representam 23,3% e 17,6% em peso da amostra, respectivamente, sendo o fator de ocupação do Al na goethita obtidos no refinamento de ~ 30%.

Tabela 5.3: Composição química (% massa).

| Amostras | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | Outros | P.F. | Total | Razão Si/Al |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|-------|-------|-------------|
| CAULIM | 45,21 | 39,14 | 0,64 | 0,41 | 0,43 | 14,14 | 99,97 | 0,98 |
| BN | 30,13 | 37,61 | 12,34 | 2,10 | 0,14 | 17,5 | 99,83 | 0,68 |
| BNC | 31,65 | 36,68 | 12,37 | 2,11 | 0,14 | 16,9 | 99,85 | 0,73 |
| BC | 27,21 | 37,45 | 15,15 | 2,15 | 0,18 | 17,7 | 99,84 | 0,61 |
| BCBA | 31,28 | 37,23 | 12,81 | 1,78 | 0,15 | 16,6 | 99,85 | 0,71 |

5.1.3 Análise Térmica

Os resultados da análise Termodiferencial (ATD) das amostras estudadas estão apresentados na Figura 5.3. Nesta observa-se as curvas de perda de energia (reações endotérmicas) e de absorção de energia (reações exotérmicas) para as amostras de caulim e das gangas caulínicas das litologias BN, BNC, BC e BCBA.

A curva do caulim apresenta um declive alargado entre 450-600°C com o ponto máximo do pico em ~550°C, correspondente a desidroxilação da caulinita, e conseqüentemente, um desordenamento da estrutura cristalina, originando a metacaulinita. Adicionalmente, observa-se um pico exotérmico em ~1000°C referente a cristalização da mullita (Holdridge & Vaughan, 1957; Souza Santos, 1975).

As curvas de ATD das amostras das gangas apresentam além dos picos já citados referentes a caulinita (endotérmico em ~550°C e exotérmico em ~950°C), um intenso pico endotérmico em ~290°C e outro menor em ~380°C referentes as reações de desidroxilação da gibbsita e goethita e dos óxidos hidróxidos amorfos, respectivamente. Segundo Földvári *et al.* (2011 a desidroxilação da gibbsita ocorre em três etapas: entre 200-220°C, 270-340°C o qual sobrepõe pico da goethita, e 500-540 °C sobreposto pelo pico da caulinita (Mercury *et al.*, 2006; Földvári *et al.*, 2011).

Quando se compara o perfil dos picos da desidroxilação da caulinita (picos endotérmicos em ~550°C) de cada amostra, observa-se que as litologias BN e BNC apresentam um maior declive da curva e picos mais estreitos que BCBA e BC. Estes resultados conduzem ao entendimento de que as caulinitas presentes em BN e BNC possuem uma maior reatividade que as demais, estando essa reatividade relacionada a diferenças estruturais como grau de desordem estrutural, e tamanho de partícula. Esta observação está baseada nos estudos de Carthew (1955), o qual estudou o comportamento térmico da caulinita e concluiu que a razão de inclinação e a largura do pico tendem a ser maior quanto menor for o tamanho de partícula, o grau de cristalinidade, e a quantidade de caulinita (Carthew, 1955).

Os resultados do percentual de perda de massa obtidos pela análise termogravimétrica (TG) estão apresentados na Tabela 5.4. Observa-se que estes resultados estão de acordo com os obtidos pela perda ao fogo.

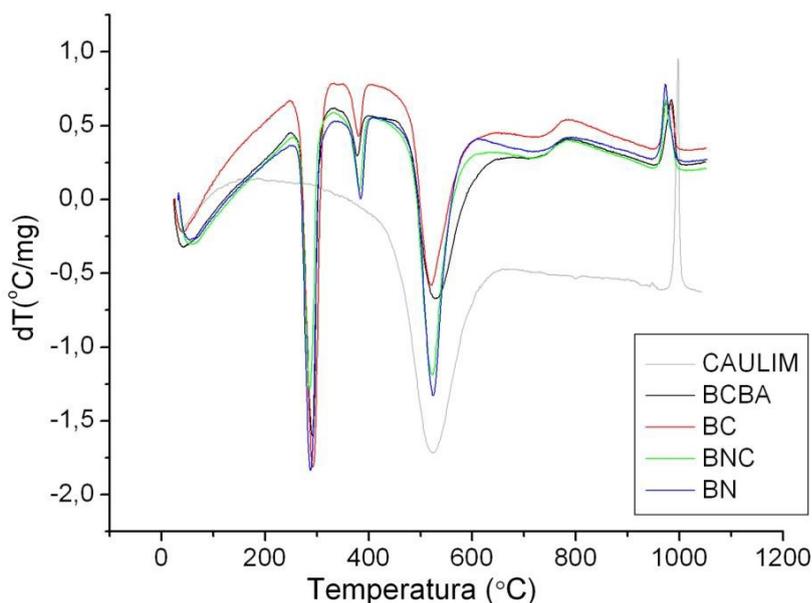


Figura 5.3: Curvas da Análise Termogravimétrica (ATD) dos materiais de partida.

Tabela 5.4: Valores de perda de massa obtidos por TG.

| Amostras | Perda de Massa (%) |
|----------|--------------------|
| CAULIM | 14,50 |
| BN | 17,19 |
| BNC | 17,07 |
| BC | 17,39 |
| BCBA | 16,72 |

5.2 SODALITAS FORMADAS A PARTIR DO CAULIM

5.2.1 Análise Mineralógica e Estrutural

Após todos os experimentos, os difratogramas dos produtos foram tratados no software X'Pert Highscore Plus 3.0, da Panalytical. Neste foram realizadas: a identificação das fases presentes em cada amostra, assim como o refinamento pelo método de Rietveld a partir do qual foram obtidos: o parâmetro da cela unitária “ a_0 ”, o tamanho médio de cristalito das sodalitas, e as distâncias das ligações entre os átomos que constituem o *framework* (Al-O1 e Si-O1) e dos átomos hóspedes que ocupam a cavidade (Na-O1, Na-O2 e O1-O2), além do ângulo da ligação Al-O-Si. Através do software, todas as amostras também foram classificadas por Análise de Agrupamento (*Cluster Analysis*), para uma observação mais detalhada das variações dos perfis e posições dos picos das fases Sodalita obtidas para cada condição de tempo de reação e concentração da solução alcalina utilizada.

5.2.1.1 Identificação das fases formadas

A destruição/conversão da caulinita em sodalita em meio fortemente alcalino já é bastante conhecida e estudada em muitos trabalhos (Addai-Mensah *et al.*, 1997; Barnes *et al.*, 1999; Paz *et al.*, 2010). A caulinita é atacada pela solução de NaOH formando um licor de aluminato e silicato de sódio que rapidamente se precipita na forma de sodalita.

Os resultados dos experimentos mostraram que o tempo de reação e a concentração molar da solução de NaOH influenciam na composição das fases formadas, resultando, assim, em características estruturais distintas entre essas fases.

Nas condições estudadas, constatou-se que tempos de reação abaixo de 120 min não foram suficientes para que toda caulinita seja convertida em sodalita. Como se observa na Figura 5.4a, em 60 min a caulinita ainda é a fase predominante mesmo para a maior concentração de NaOH (5,0 M), sendo que abaixo de 3,5 M não houve conversão. Na Figura 5.4b observa-se a influência da concentração molar da solução alcalina na cinética de reação, mostrando que no mesmo tempo de reação (120 min), maiores concentrações favorecem a conversão da caulinita em sodalita.

Os difratogramas obtidos nas condições mais extremas desde estudo revelam o aparecimento de cancrinita. Como pode ser observado na Figura 5.5, parte da sodalita é convertida em cancrinita, dessa forma os picos principais desta ($d_{121} \sim 27,5^\circ$ e $d_{011} \sim 19,0^\circ$ $2\theta K\alpha Cu$) começam a aparecer na amostra C-5M-420min e aumentam com o tempo na amostra C-5M-3dias. Estudos de cinética, reações químicas e mecanismos de conversão Sodalita/Cancrinita já foram reportados por diversos autores (Barnes *et al.*, 1999; Rüscher, 2005; Croker *et al.*, 2008; Grader & Buhl, 2013).

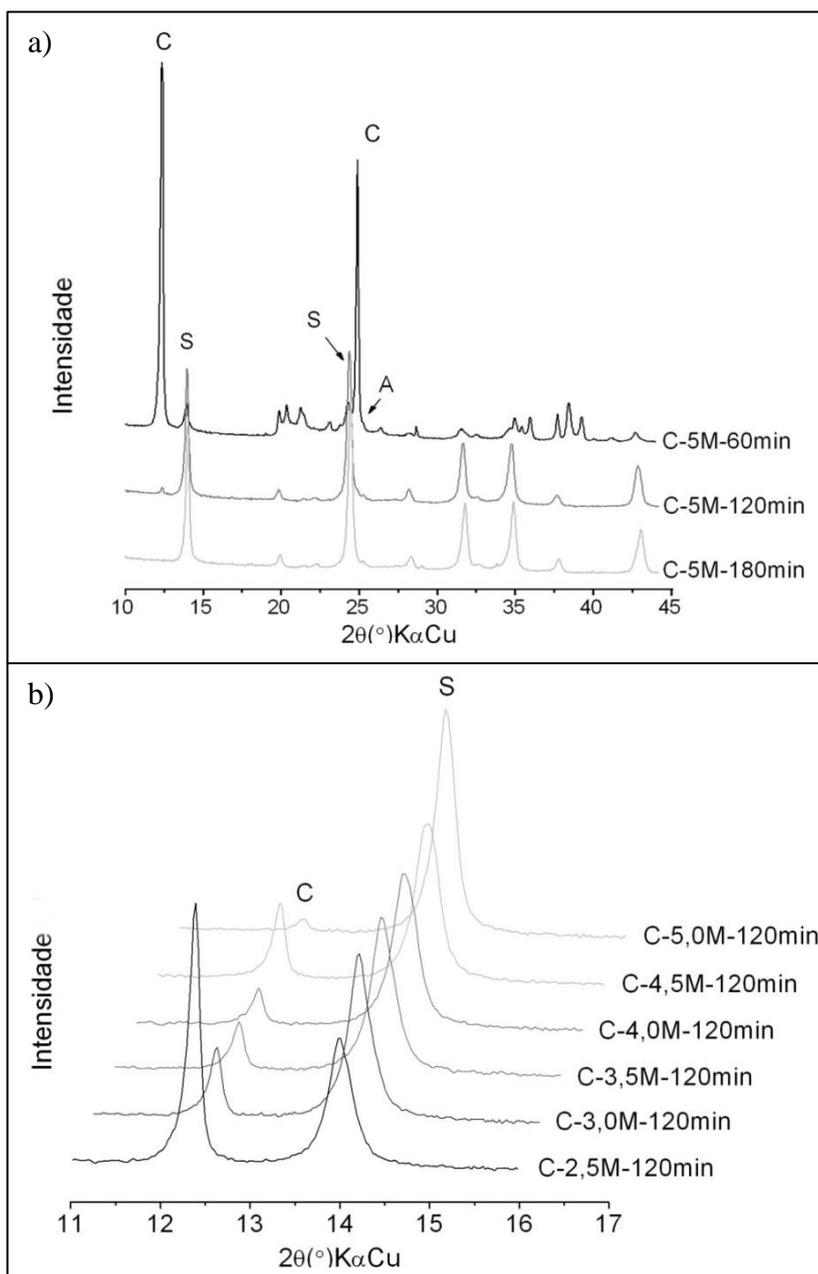


Figura 5.4: DRX dos produtos; a) comparação do tempo de reação na concentração 5 M; b) Comparação das concentrações no tempo de 120 min.

Esta nova fase (cancrinita) é reportada como apresentando a mesma estequiometria da sodalita, porém, com estrutura cristalina distinta. Croker *et al.* (2008) cita que a sodalita é menos estável que a cancrinita, e dessa forma, precipita-se primeiro e transforma-se em cancrinita a uma razão que aumenta com o aumento da temperatura. Essa transformação também está associada a presença de íons CO_3^{2-} dissolvidos na solução lixiviante. Neste estudo, nenhum carbonato foi propositalmente adicionado durante os experimentos. No entanto, é comum haver formação de carbonato na solução NaOH, quando esta é exposta ao CO_2 da atmosfera.

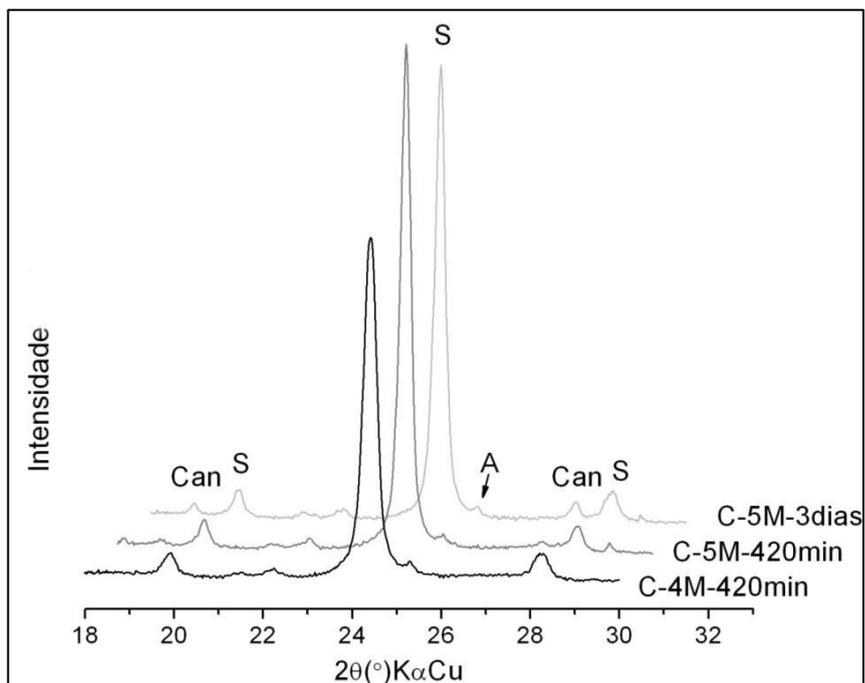
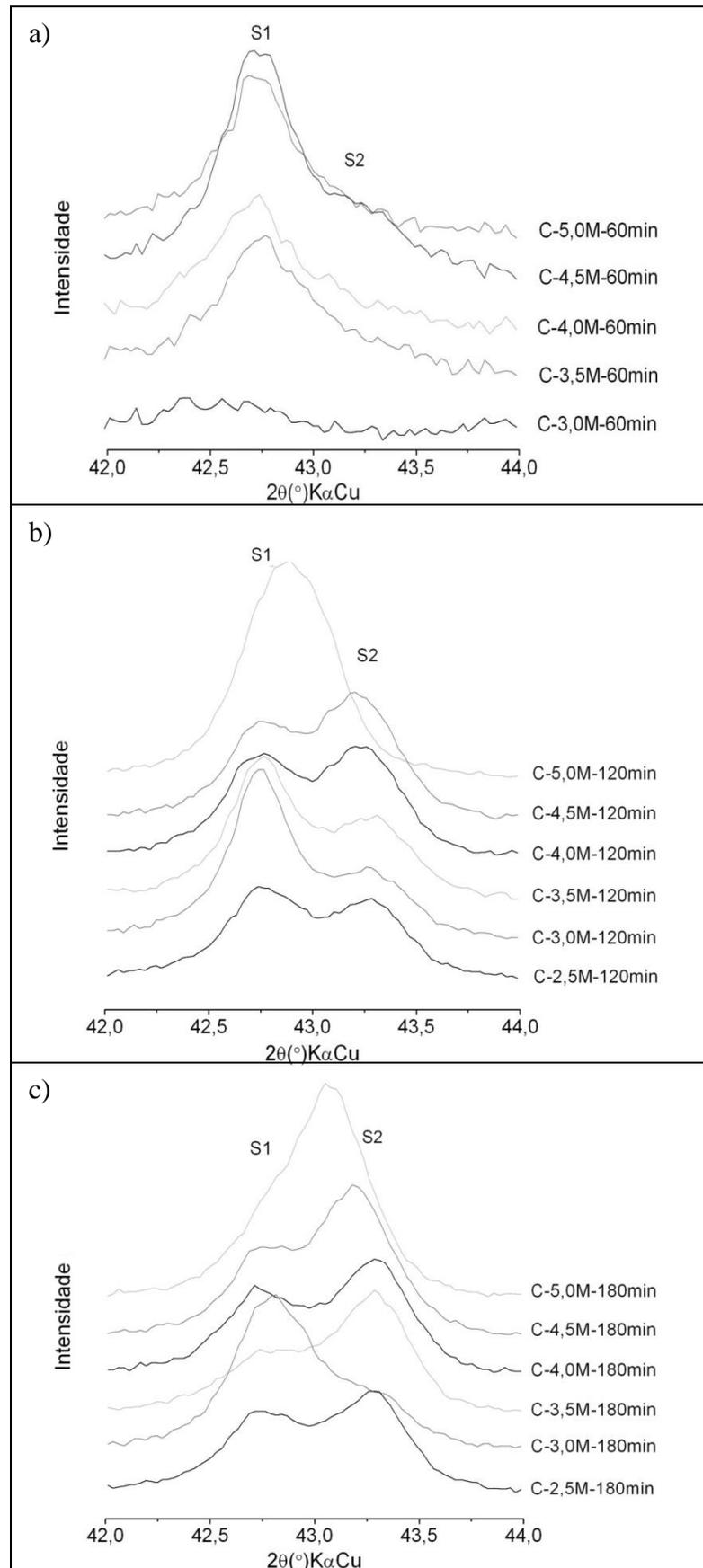


Figura 5.5: Comparação da presença de cancrinita.

A avaliação cuidadosa dos difratogramas dos produtos (Figura 5.6) revelou a presença de picos duplos no padrão difratométrico da sodalita, concluindo-se tratar de duas fases sodalita que coexistiam, denominadas, temporariamente, como S1 e S2. Observa-se nos difratogramas que os picos principais e de mais baixo ângulo destas duas fases (reflexões d_{011} e d_{112} em $\sim 14,0^\circ$ e $24,3^\circ$, respectivamente), em geral, apresentam uma total sobreposição. Porém, em alto ângulo, como é sabido na DRX, aumenta a resolução e estes picos se afastam, possibilitando uma melhor interpretação.

A Figura 5.6 apresenta o detalhe da região 2θ entre $42,0^\circ$ e $44,0^\circ$ onde se observa o pico d_{033} das duas fases em todas as amostras obtidas com a variação da concentração de NaOH, comparados em relação ao tempo de reação.



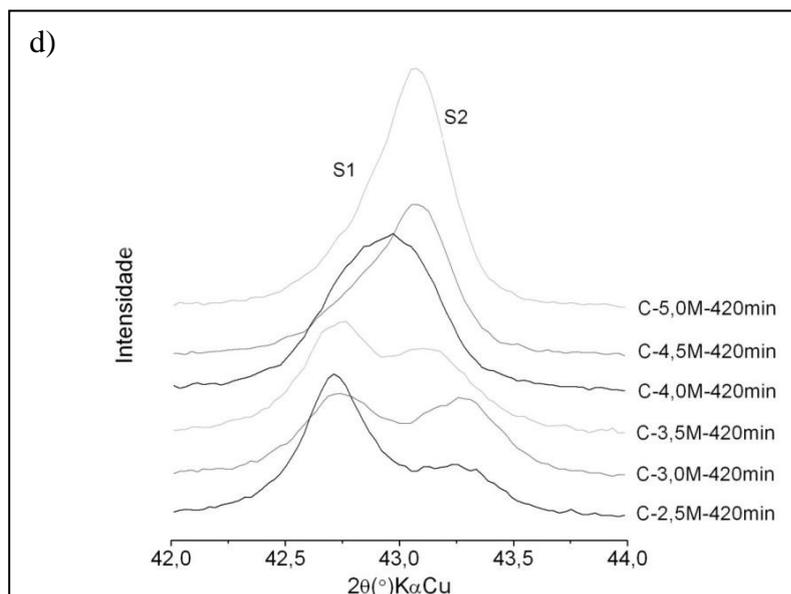


Figura 5.6: Comparação das fases S1 e S2 com a variação da concentração; a) em 60 minutos; b) 120 minutos; c) 180 minutos e; d) 420 minutos.

Os difratogramas das amostras de 60 min (Figura 5.6a) mostram que a fase S1 é predominante, e a fase S2 aparece apenas como um pequeno ombro a direita de S1 nas amostras de maior concentração molar, sugerindo que S1 é a primeira fase formada no processo.

Em 120 min (Figura 5.6b), S2 já aparece com um pico mais evidente a direita de S1. Nas concentrações abaixo de 3,5 M, S1 se apresenta predominante, enquanto nas concentrações acima de 3,5 M, se observa S2 com o pico mais intenso. No entanto, a amostra C-5M-120min já apresenta um pico alargado mais deslocado a esquerda de S2, indicando a predominância de S1.

Nos difratogramas da Figura 5.6c (tempo de reação de 180 min), observa-se S2 como a fase predominante em todas as concentrações estudadas, exceto pela amostra C-3,0M-180min que apresentou comportamento oposto. Novamente, as mais altas concentrações molares de NaOH no meio reacional favoreceram tanto a formação da fase S2, quanto o aumento do ordenamento estrutural.

Os resultados obtidos no tempo de 420 min (Figura 5.6d) apresentam uma alternância entre S1 e S2 como fase predominante. O que se pode observar é a tendência de formação de uma fase intermediária dominante (entre S1 e S2), quando a concentração molar de NaOH e o tempo de reação são maiores, como observado nas amostras de 4,5 M e 5,0 M (Figura 5.7 a e b).

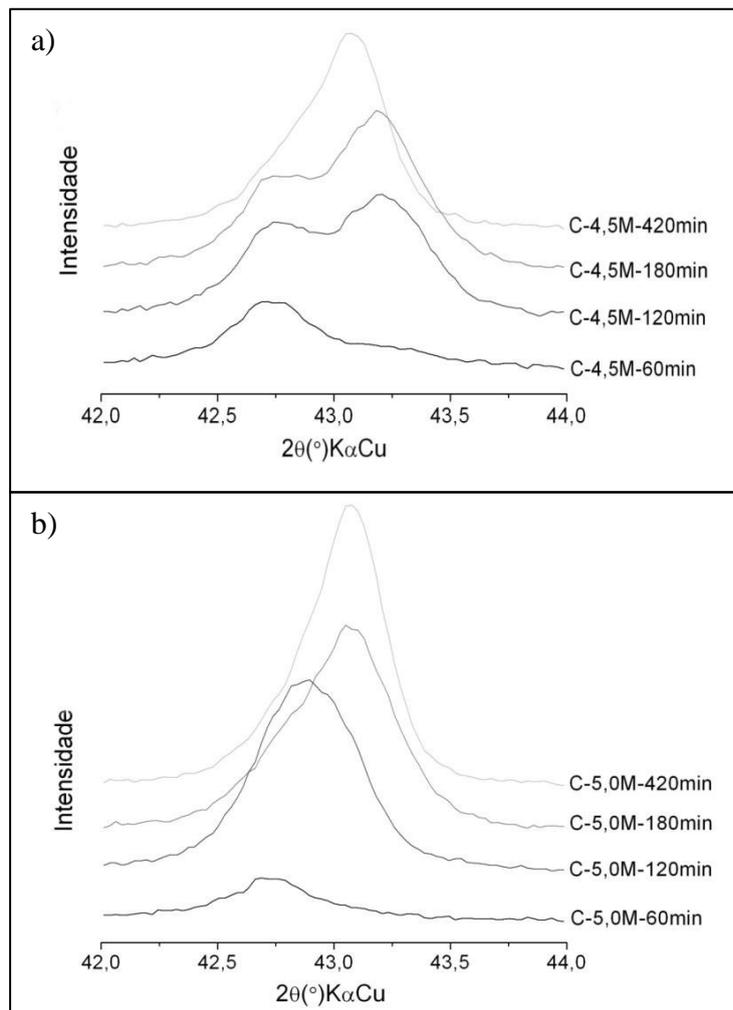


Figura 5.7: Variação das fases S1 e S2 com o tempo; a) em 4,5M e; b) 5,0 M.

A sodalita formada a partir da reação do caulim com NaOH apresenta a fórmula química genérica $\text{Na}_{6+x}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_x n\text{H}_2\text{O}$, onde $0 < x < 2$ representa a quantidade de NaOH e $0 < n < 8$ representa a quantidade de H_2O , ambas moléculas ocupantes da cavidade-sodalita (Felsher & Luger, 1987; Kendrick & Dann, 2004).

O que se observa a partir destes resultados, é uma espécie de solução sólida de duas fases que diferem entre si na quantidade e posição dos átomos hóspedes que ocupam as β -cavidades. Estas fases coexistem praticamente durante todo o processo de destruição da estrutura da caulinita e conversão em sodalita, e continua até que o tempo de reação e/ou a concentração favoreça a predominância de uma fase mais estável, como observado nas Figuras 5.7a e 5.7b, onde os picos das duas fases variam entre $42,7^\circ$ e $43,3^\circ 2\theta$, a medida que as condições de reação mudam (Felsher et al., 1986; Felsher & Luger, 1987; Kendrick & Dann, 2004).

5.2.1.2 Análise de Agrupamento (Cluster Analysis)

A Figura 5.8 mostra o dendrograma com os agrupamentos das amostras. Neste foram discriminados 6 grupos de amostras, os quais foram analisadas individualmente com o objetivo de se verificar as características (mineralógicas) intrínsecas a cada grupo de amostra.

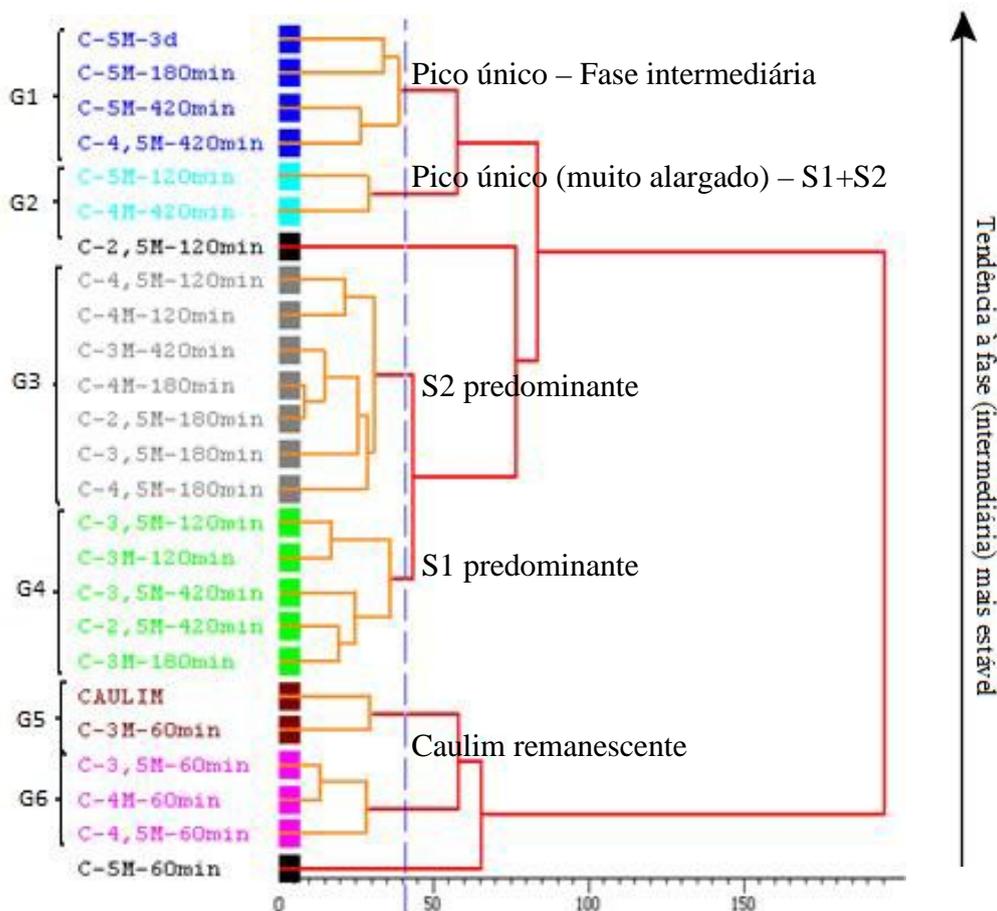


Figura 5.8: Dendrograma da análise de agrupamento das amostras a partir do caulim.

O cluster 1 (G1) agrupa as amostras sintetizadas nas condições de concentração molar e tempo reacional mais extremos adotados neste estudo, incluindo a amostra C-5,0M-3d. Tal amostra foi sintetizada com o objetivo de se conhecer os produtos formados numa condição extrapolada de síntese (concentração de 5,0 M NaOH e tempo de reação de 3 dias), e compara-los com os produtos formados sob as condições propostas. Os difratogramas dessas amostras apresentam apenas picos de uma fase sodalita entre S1 e S2 e com melhor ordenamento estrutural que todas dos demais grupos. Isto revela que essa fase é estável, não havendo significativa mudança da estrutura desde o tempo reacional de 180 min a 3 dias, em 5,0 M.

As amostras agrupadas em G2 e G1 têm sutil semelhança por apresentarem um padrão difratométrico com picos aparentemente de uma única fase sodalita. No entanto, como a base e o topo dos picos difratométricos nas amostras do grupo G2 são muito largos, indicando serem picos duplos de S1 e S2 tendendo a uma fase intermediária, estas amostras não constituem um único grupo. G2 ainda se diferem de G1, pois os picos são mais deslocados a S1, enquanto em G1 estes se aproximam mais de S2.

As amostras dos grupos G3 e G4 se assemelham por apresentarem as duas fases sodalita S1 e S2 (picos duplos bem nítidos). A heterogeneidade entre estes, no entanto, refere-se a fase predominante na amostra. O cluster G3 agrupou, portanto, amostras cuja fase predominante é S2 (praticamente todas as amostras de 180 min e as de mais alta concentração de 120 min), e o cluster G4 agrupou as amostras em que S1 era a fase majoritária (amostras de baixas concentrações de 120 min e 420 min).

Os clusters G5 e G6 reúnem todas as amostras de 60 min, onde o tempo não foi suficiente para a conversão total da caulinita em sodalita, sendo a primeira a fase majoritária nas amostras, e por este motivo, diferindo completamente dos demais grupos.

As amostras C-5,0M-60min e C-2,5M-120min não foram agrupadas pois seus difratogramas apresentam picos da caulinita remanescente e da sodalita formada em intensidades sem consonância com as das amostras dos clusters G5/G6 e G3/G4, respectivamente.

5.2.1.3 Refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld

Os resultados dos refinamentos mostraram que as sodalitas denominadas S1 e S2 são: sodalita básica tetrahidratada ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{OH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e hidrosodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), sendo estas fases representantes finais das séries $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{OH}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. A fase intermediária e mais estável foi, portanto, a sodalita básica $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{OH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os resultados de análise térmica e espectroscopia na região do infravermelho auxiliaram nessa interpretação, de forma que, os resultados do comportamento da hidratação destas fases, assim como os valores do parâmetro de cela unitária (a_o) obtidos nos refinamentos se mostraram compatíveis com os observados por Felsche *et al.*, 1986; Felsche & Luger, 1987; Engelhardt *et al.*, 1991; e Kendrick & Dann, 2004. As fichas CIF adotadas nestes refinamentos foram: sodalita básica (ICSD 36050 – Grundy & Hassan, 2002) e hidrosodalita (ICSD 418690 – Gresing & Murshed, 2008).

A Figura 5.9 apresenta os valores dos parâmetros de cela unitária (a_0) das fases S1 e S2 obtidos nos refinamentos. O gráfico mostra a tendência do a_0 diminuir na fase S1 (sodalita básica tetrahidratada) e de aumentar na fase S2 (hidrosodalita), a medida que se aumentou a concentração molar da solução NaOH e o tempo de reação. A sodalita básica tetrahidratada formada nos estágios iniciais da digestão, como já explicado anteriormente, apresentou valores de $a_0 \sim 8,97 \text{ \AA}$ que tendem a diminuir até $\sim 8,94 \text{ \AA}$. Em contrapartida, a hidrosodalita formada em estágios intermediários (predominante nas amostras de 180min) apresentou um aumento dos valores de $a_0 \sim 8,85 \text{ \AA}$ à $8,90 \text{ \AA}$.

A sodalita básica, que corresponde a fase mais estável formada não pode ser refinada juntamente com as demais fases sodalita devido a sobreposição excessiva dos picos. No entanto, os valores de $a_0 \sim 8,9 \text{ \AA}$ obtidos nos refinamentos referem-se a esta fase, sendo este valor compatível com a literatura (Felsche *et al.*, 1986; Felshe & Luger, 1987; Engelhardt *et al.*, 1991; Kendrick & Dann, 2004).

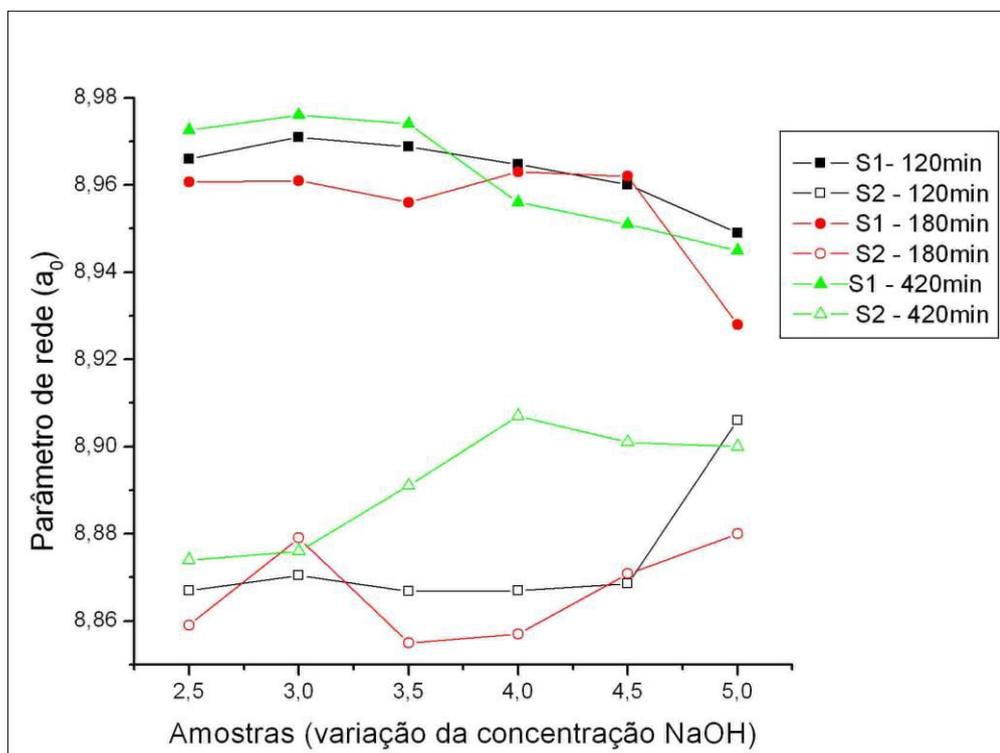


Figura 5.9: Variação do parâmetro (a_0) de rede das fases S1 e S2.

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 estão sumarizados os valores dos parâmetros refinados, bem como os índices estatísticos de erro (R_{bragg}) e o percentual das frações em peso de cada fase nas respectivas amostras.

A sodalita apresenta uma estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $P 3n$, onde os átomos de Si e Al ocupam as posições especiais $6c$ ($1/4, 1/2, 0$) e $6b$ ($1/4, 0, 1/2$), enquanto os

átomos de O da estrutura, em geral, ocupam a posição $24i$ (x,y,z). Os valores obtidos dos comprimentos das ligações Al-O~1,7 Å e Si-O~1,6 Å e do ângulo da ligação Al-O-Si ~136° estão de acordo com a literatura (Felshe *et al.*, 1987; Kendrick & Dann, 2004).

Os átomos que ocupam a cavidade da estrutura se organizam em uma coordenação di-tetraédrica de átomos de Na na posição $8e$ (x,y,z), de forma que, em cada cavidade estão presentes 4 átomos de Na (nas sodalitas básicas), ou 3 (na hidrosodalita) situados centralizados e próximos a abertura do anel de 6 tetraedros (TO₄ da estrutura) . Esses átomos formam cátions complexos com os átomos de O e H arranjados de diversas maneiras de acordo com a estequiometria das fases, como apresentado na Figura 5.10 (Moloy *et al.*, 2006).

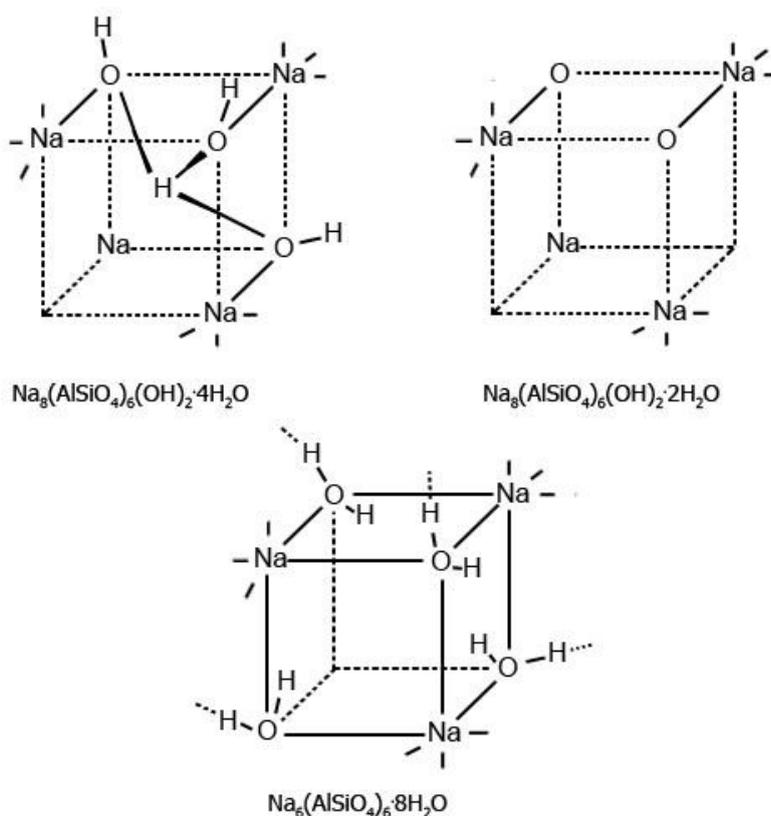


Figura 5.10: Esquemática da configuração dos constituintes da β -cavidade na Sodalita tetrahidratada (acima a esquerda), Sodalita dihidratada (acima a direita), e Hidrosodalita (abaixo). Adaptado de Felshe *et al.*, 1987.

Moloy *et al.* (2006) explica que estruturas Na_8 são mais estáveis que os Na_6 , visto que há uma distribuição simétrica dos cátions de sódio em todos os anéis de 6 tetraedros da estrutura da sodalita, enquanto que para as sodalitas da série Na_6 há vacâncias em dois dos oito anéis senários.

Tabela 5.5: Valores refinados de parâmetro de cela unitária e posições atômicas.

| Fase | Amostra | R_{bragg} | a (Å) | Posições atômicas | | | | | | |
|-----------------|-------------|--------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | | O1x | O1y | O1z | O2x | O2y | O2z | Nax |
| Sodalita básica | C-3M-120min | 0,104 | 8,971 | 0,0628 | 0,3496 | 0,3514 | 0,1054 | 0,0729 | 0,1163 | 0,3234 |
| | C-4M-120min | 0,0998 | 8,9648 | 0,0604 | 0,3426 | 0,3513 | 0,1212 | 0,0815 | 0,1115 | 0,3245 |
| | C-5M-120min | 0,153 | 8,949 | 0,0611 | 0,3453 | 0,3539 | 0,1422 | 0,0716 | 0,1143 | 0,3246 |
| Hidro-sodalita | C-3M-120min | 0,1063 | 8,8705 | 0,0697 | 0,3527 | 0,3551 | 0,1175 | 0,1175 | 0,1175 | 0,3407 |
| | C-4M-120min | 0,0725 | 8,867 | 0,0695 | 0,3532 | 0,3568 | 0,1176 | 0,1176 | 0,1176 | 0,3344 |
| | C-5M-120min | 0,1124 | 8,906 | 0,0649 | 0,3569 | 0,3688 | 0,0998 | 0,0394 | 0,0134 | 0,3248 |
| Sodalita básica | C-3M-180min | 0,104 | 8,971 | 0,0628 | 0,3496 | 0,3514 | 0,1054 | 0,0729 | 0,1163 | 0,3234 |
| | C-4M-180min | 0,0998 | 8,9648 | 0,0604 | 0,3426 | 0,3513 | 0,1212 | 0,0815 | 0,1115 | 0,3245 |
| | C-5M-180min | 0,153 | 8,949 | 0,0611 | 0,3453 | 0,3539 | 0,1422 | 0,0716 | 0,1143 | 0,3246 |
| Hidro-sodalita | C-3M-180min | 0,1063 | 8,8705 | 0,0697 | 0,3527 | 0,3551 | 0,1175 | 0,1175 | 0,1175 | 0,3407 |
| | C-4M-180min | 0,0725 | 8,867 | 0,0695 | 0,3532 | 0,3568 | 0,1176 | 0,1176 | 0,1176 | 0,3344 |
| | C-5M-180min | 0,1124 | 8,906 | 0,0649 | 0,3569 | 0,3688 | 0,0998 | 0,0394 | 0,0134 | 0,3248 |
| Sodalita básica | C-3M-420min | 0,104 | 8,971 | 0,0628 | 0,3496 | 0,3514 | 0,1054 | 0,0729 | 0,1163 | 0,3234 |
| | C-4M-420min | 0,0998 | 8,9648 | 0,0604 | 0,3426 | 0,3513 | 0,1212 | 0,0815 | 0,1115 | 0,3245 |
| | C-5M-420min | 0,153 | 8,949 | 0,0611 | 0,3453 | 0,3539 | 0,1422 | 0,0716 | 0,1143 | 0,3246 |
| Hidro-sodalita | C-3M-420min | 0,1063 | 8,8705 | 0,0697 | 0,3527 | 0,3551 | 0,1175 | 0,1175 | 0,1175 | 0,3407 |
| | C-4M-420min | 0,0725 | 8,867 | 0,0695 | 0,3532 | 0,3568 | 0,1176 | 0,1176 | 0,1176 | 0,3344 |
| | C-5M-420min | 0,1124 | 8,906 | 0,0649 | 0,3569 | 0,3688 | 0,0998 | 0,0394 | 0,0134 | 0,3248 |

Tabela 5.6: Valores de comprimento e ângulo das ligações; tamanho de cristalito (σ) e fração em peso de cada fase nas amostras (desvio-padrão estimado em parênteses).

| Fase | Amostra | Comprimento das ligações (Å) | | | | | Ângulo (°) | | σ (nm) | % peso |
|-----------------|-------------|------------------------------|----------|----------|----------|-----------|------------|-------|------------------|-----------|
| | | Al-O1 | Si-O1 | Na-O1 | Na-O2 | O1-O2 | Al-O1-Si | | | |
| Sodalita básica | C-3M-120min | 1,722(1) | 1,69(1) | 2,331(7) | 2,391(1) | 3,04(2) | 135,8(6) | 344,7 | 44 | |
| | C-4M-120min | 1,763(3) | 1,661(9) | 2,39(1) | 2,424(2) | 2,93(8) | 135,5(2) | 309,5 | 18,5 | |
| | C-5M-120min | 1,755(7) | 1,654(7) | 2,379(7) | 2,298(2) | 2,806(7) | 136,3(2) | 278,6 | 56 | |
| Hidro-sodalita | C-3M-120min | 1,72(3) | 1,69(3) | 2,37(3) | 2,492(2) | 2,99(3) | 133,5(3) | 244,4 | 51,7 | |
| | C-4M-120min | 1,724(8) | 1,682(8) | 2,351(2) | 2,377(2) | 2,9747(1) | 133,99(1) | 291 | 79,7 | |
| | C-5M-120min | 1,7543(9) | 1,614(8) | 2,365(2) | 2,059(1) | 3,122(2) | 138,32(2) | 425 | 42,4 | |
| Sodalita básica | C-3M-180min | 1,734(1) | 1,656(9) | 2,416(2) | 2,342(6) | 3,012(1) | 138,26(2) | 323,6 | 46,9 | |
| | C-4M-180min | 1,748(2) | 1,679(2) | 2,364(2) | 2,309(2) | 3,247(2) | 135,2(2) | 310,8 | 20,1 | |
| | C-5M-180min | 1,74(2) | 1,65(2) | 2,38(2) | 2,187(2) | 3,16(2) | 137,3(9) | 252,9 | 37,6 | |
| Hidro-sodalita | C-3M-180min | 1,724(1) | 1,681(1) | 2,373(2) | 2,58(2) | 3,026(2) | 136,27(2) | 248,6 | 52,7 | |
| | C-4M-180min | 1,728(7) | 1,642(7) | 2,396(1) | 2,583(1) | 3,034(1) | 136,55(1) | 288,9 | 79,6 | |
| | C-5M-180min | 1,72(1) | 1,66(1) | 2,41(2) | 2,598(1) | 3,03(1) | 136,77(8) | 378 | 62,2 | |
| Sodalita básica | C-3M-420min | 1,726(1) | 1,674(1) | 2,357(2) | 2,362(2) | 3,284(2) | 137,91(2) | 250,4 | 52,7 | |
| | C-4M-420min | 1,735(9) | 1,633(8) | 2,394(2) | 2,561(2) | 3,057(2) | 140,14(2) | 320,3 | 46,2 | |
| | C-5M-420min | 1,70(2) | 1,70(2) | 2,38(2) | 2,648(3) | 3,13(1) | 136,7(2) | 282,9 | 24,8 | |
| Hidro-sodalita | C-3M-420min | 1,70(2) | 1,68(2) | 2,44(2) | 2,548(2) | 2,97(2) | 135,8(2) | 328,2 | 46,9 | |
| | C-4M-420min | 1,754(1) | 1,643(1) | 2,408(2) | 2,605(2) | 3,048(2) | 136,27(2) | 414,7 | 53,4 | |
| | C-5M-420min | 1,737(4) | 1,653(4) | 2,344(7) | 2,732(8) | 3,056(8) | 136,3(7) | 457,5 | 75 | |

De acordo com essa configuração dos átomos hóspedes, Felshe *et al.* (1987) explica não haver evidências de interações de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e hidroxilas com os oxigênios da estrutura nas sodalitas básicas. Em contrapartida, os quatro oxigênios da água de hidratação da hidrosodalita estão coordenados octaedricamente com três ligações aos átomos de Na e outras três ligações de ponte de hidrogênio com os oxigênios da estrutura. Isso resulta em pequenos ângulos da ligação Al-O-Si $\sim 136^\circ$, de forma que ocorre um resultado antagônico de diminuição do parâmetro da cela unitária com o aumento da hidratação (Felshe *et al.*, 1987; Moloy *et al.*, 2006).

5.2.2 Comportamento Térmico

Os resultados da análise termodiferencial e termogravimétrica dos produtos são apresentados na Figura 5.11 em comparações com os diferentes tempos de reação para cada concentração estudada.

Como já apresentado nos resultados da caracterização mineralógica, as amostras dos produtos em 60 min apresentam majoritariamente caulinita não reagida e, portanto, estes resultados não são apresentados. De forma semelhante, sabia-se que em 120 min existe uma pequena quantidade de caulinita não reagida, e assim, é possível observar nas curvas de ATD dessas amostras um pico endotérmico em $\sim 530^\circ\text{C}$ referente a desidroxilação da mesma.

Os eventos térmicos referentes a sodalita básica são semelhantes em todas as amostras. É reportado na literatura que a desidratação da sodalita ocorre em duas etapas (Felsche & Luger *et al.*, 1987; Moloy *et al.*, 2006; Khajavi *et al.*, 2010). Nas curvas obtidas neste trabalho (Figura 5.11) observa-se estas duas etapas ocorrendo entre $\sim 100^\circ\text{C}$ e 150°C , e entre $\sim 220^\circ\text{C}$ e 350°C . No estudo térmico a partir da $\text{Na}_8[\text{SOD}]\text{OH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Felsche & Luger *et al.* (1987) reporta que há perda de 1,5 moléculas de água em $\sim 150^\circ\text{C}$, seguida por uma completa perda de água resultando na formação da hidroxosodalita ($\text{Na}_8[\text{SOD}]\text{OH}_2$) em $\sim 370^\circ\text{C}$.

Entre aproximadamente 700°C e 950°C ocorre uma nova perda de massa, a qual é referente a desidroxilação da hidroxisodalita. Diferente da caulinita, onde a estrutura colapsa após a desidroxilação, a hidroxisodalita sofre uma transformação estrutural para carnegieita (NaAlSiO_4) a qual é a primeira fase de alta temperatura da sodalita e tem estrutura cristalina semelhante a cristobalita. Logo em seguida, entre 900°C e 1000°C observa-se um segundo pico exotérmico referente a transformação polimórfica da carnegieita em nefelina (NaAlSiO_4) a qual possui estrutura análoga a tridimita (Felsche *et al.*, 1987; Moloy *et al.*, 2006; Khajavi *et al.*, 2010).

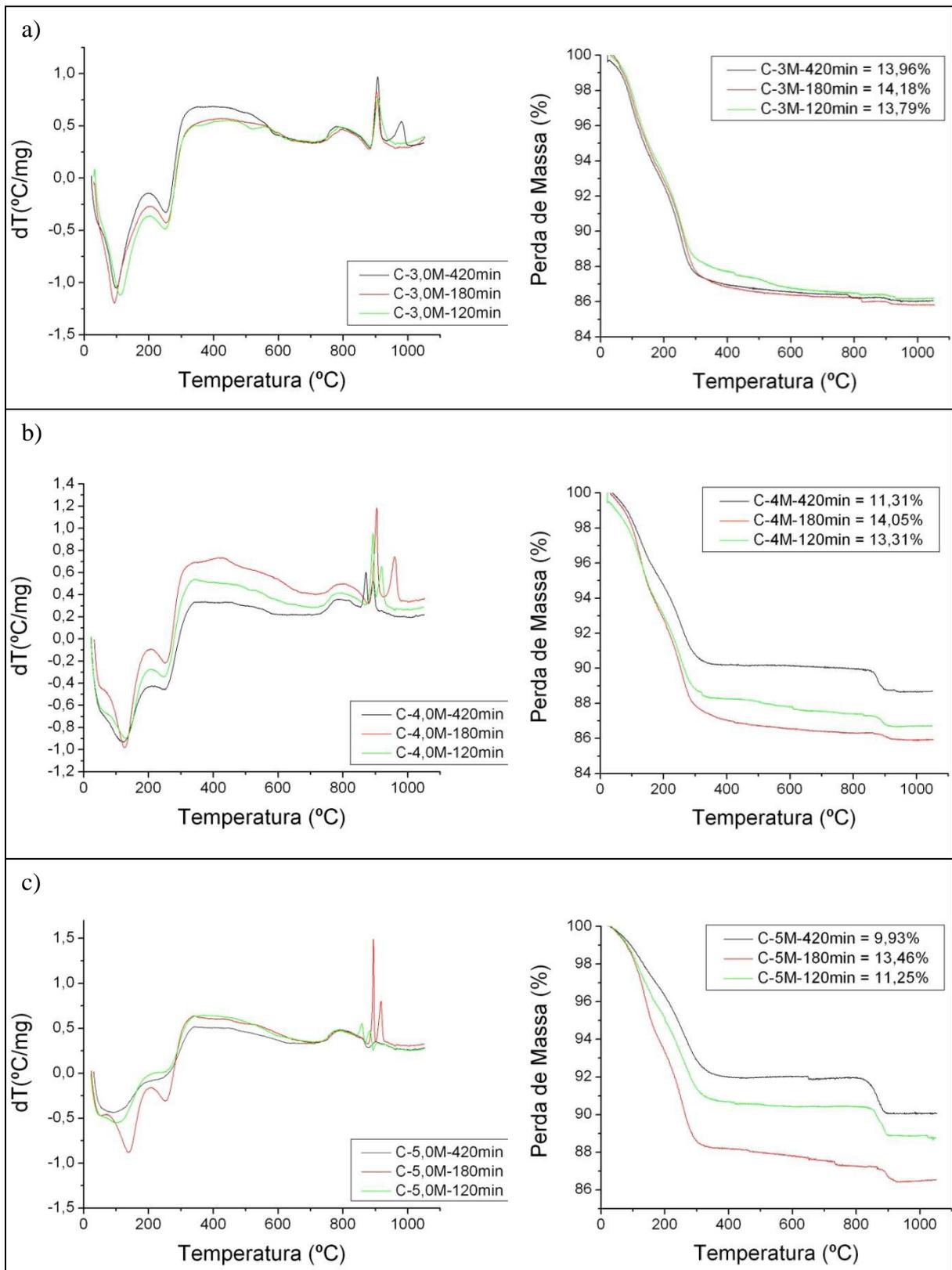


Figura 5.11: Curvas da Análise Termodiferencial e Termogravimétrica dos produtos a partir do caulim; variação do tempo a) em 3,0 M; b) em 4,0 M; e c) 5,0 M.

Felshe *et al.* (1987) reportam que na hidrosodalita não há um colapso parcial da estrutura como ocorre na sodalita básica após a desidroxilação (devido a hidrosodalita não possuir OH⁻), em contrapartida, há na verdade uma expansão anômala da estrutura após a completa desidratação (8H₂O). Assim, a transformação da hidrosodalita em carnegieita é reportada acontecendo em 1000°C.

Como todas as amostras correspondem a misturas das duas séries de sodalita, todos esses eventos térmicos são observados. No entanto, a maior perda de massa (até 400°C) e a pequena perda de massa (a 750°C; perda da OH⁻) nas amostras de 180 min, revelam a predominância da hidrosodalita nessas amostras, e da sodalita básica nas demais amostras.

5.2.3 Análise de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Os espectros de espectroscopia de absorção no infravermelho dos produtos são apresentados na Figura 5.12. Como pode se observar, os espectros são semelhantes entre as amostras, pois se tratam das mesmas fases, como já identificado nos difratogramas.

Todas as amostras apresentam bandas de absorção características de sodalita básica (990, 720, 700, 660, 465 e 430 cm⁻¹), onde as bandas em 720 e 700 cm⁻¹ correspondem a vibração da ligação Al-O, a banda em 465 cm⁻¹ a vibração da ligação Si-O e as bandas próximas a 1000 e 430 cm⁻¹ correspondem a vibrações das ligações e T-O-T, onde T= Si e Al (Rabo, 1976; Naskar *et al.*, 2011).

A presença do grupo funcional OH⁻ (bandas situadas entre 3500 e 3400 cm⁻¹) nestas amostras, revelam a presença de água zeolítica, e caracterizam a presença das sodalitas básica di e tetrahidratada. O espectro vibracional da hidrosodalita não apresenta essas bandas, visto que esta fase não apresenta OH⁻ na estrutura. No entanto, estas bandas foram observadas em todas as amostras, de fato, por estas serem uma mistura das duas séries de sodalitas (básica e não básica). A presença de H₂O livre é observada pelas bandas nas regiões entre 3400 e 3000 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹ (Felshe *et al.*, 1987; Paz *et al.*, 2010).

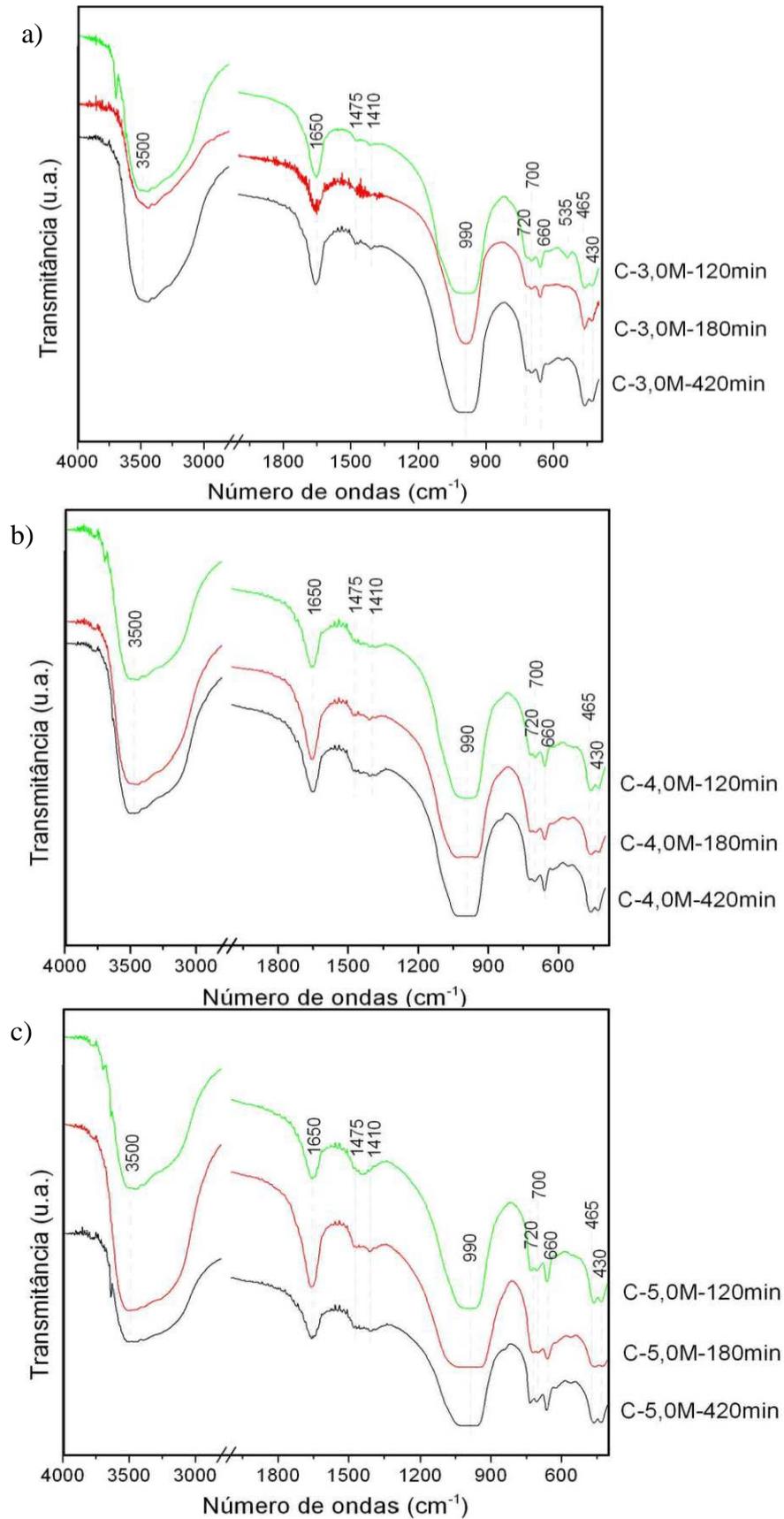


Figura 5.12: Espectros de FTIR dos produtos a partir do caulim; em a) 3,0 M; b) 4,0 M e; c) 5,0 M.

Estas amostras ainda apresentam bandas referentes ao grupo funcional CO_3^{-2} as quais são observadas em todos os produtos nas bandas 1475 e 1410 cm^{-1} , levando ao entendimento de que uma pequena quantidade de CO_3^{-2} está presente na estrutura da sodalita formada, visto que a única amostra que apresenta cancrinita é a C-5,0M-420min. Observa-se nos espectros das amostras uma relação de aumento da intensidade dessas bandas de absorção ao passo que há um aumento da concentração de NaOH durante a síntese e, em contrapartida, não se observa relação com tempo de reação. Isso mostra que essas sodalitas formadas a partir de soluções mais concentradas contêm mais anions CO_3^{-2} substituindo OH. Vale notar que nenhum carbonato foi adicionado no sistema, dessa forma, todo CO_3^{-2} presente é oriundo da formação do mesmo pela exposição da solução NaOH ao CO_2 atmosférico. Ressalta-se ainda que essa exposição ocorreu em tempos muito curtos, apenas durante a preparação dos reatores. Assim, nota-se que soluções de NaOH mais concentradas também favorecem essa reação com o CO_2 do ambiente.

A espectroscopia de absorção no infravermelho não possibilita a distinção das fases sodalita, visto que esta técnica revela apenas a presença de grupos funcionais e comportamentos vibracionais de algumas ligações da amostra, portanto, os espectros obtidos, de fato, referem-se as duas fases sodalita. No entanto, a observação do comportamento das bandas referentes a água livre nas amostras possibilita associar a fase majoritária em cada amostra. Assim, as amostras com maior quantidade de água são as sintetizadas em 180 min, as quais a fase S2 (hidrosodalita) é predominante, com exceção da amostra C-3,0M-180min onde S1 é dominante, como já observado no difratograma e confirmado pela pequena banda de absorção de água no espectro do infravermelho.

As amostras de 120 e 420 min apresentaram menores bandas de absorção referentes a água, o que de fato está associado a fase majoritária nessas amostras: sodalita básica tetrahidratada em 120 min; e sodalita básica dihidratada em 420 min.

5.2.4 Análise Química

A Tabela 5.7 apresenta a composição química das amostras C-3,0M-180min e C-5,0M-180min. Observa-se que a relação Si/Al permaneceu $\sim 1,0$ como já se esperava, de acordo com os difratogramas que mostraram que a única fase formada foi a sodalita, a qual, de fato, apresenta a relação estequiométrica Si/Al = 1:1.

Adicionalmente, na Tabela 5.7 também são apresentados os valores da composição química teórica das fases sodalita básica di e tetrahidratada ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{OH}]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e

$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6 [\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, respectivamente), e da hidrosodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) calculados a partir das massas moleculares de cada elemento e suas respectivas frações, de acordo com as fórmulas químicas citadas acima.

Tendo em vista que essas amostras representam uma mistura de duas séries de sodalita, não é possível obter uma quantificação das fases presentes. No entanto, ao se comparar os resultados obtidos da análise química dessas duas amostras com a composição teórica das três sodalitas propostas, pode-se observar claramente a predominância da hidrosodalita nessas amostras.

Vale ressaltar que devido a ausência das hidroxilas nesta fase, a reorganização dos átomos de sódio e moléculas de água dentro da β -cavidade resultam numa estrutura onde apenas 75% dos sítios de Na são ocupados. Assim, a hidrosodalita consome 25% menos NaOH que a sodalita básica formada no estágio inicial da digestão (Felsche *et al.* 1986).

Tabela 5.7: Composição química das amostras a partir do Caulim.

| Amostra | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | TiO ₂ | Outros | P.F. | Razão Si/Al |
|---------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|--------|-------|-------------|
| C-3,0M-180min | 35,92 | 30,00 | 18,85 | 0,41 | 0,52 | 14,3 | 1,01 |
| C-5,0M-180min | 35,85 | 29,88 | 18,90 | 0,41 | 0,56 | 14,4 | 1,02 |
| Sodalita Básica* Teórica | 37,19 | 31,61 | 25,62 | - | - | 5,58 | 1,00 |
| Sodalita Básica** Teórica | 35,80 | 30,47 | 24,70 | - | - | 8,96 | 0,99 |
| Hidrosodalita Teórica | 36,14 | 30,72 | 18,67 | - | - | 14,45 | 0,99 |

* Sodalita Básica dihidratada; ** Sodalita Básica tetrahidratada.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias das amostras C-3,0M-180min e C-5,0M-180min são apresentadas na Figura 5.13. Pode-se observar que ambas as amostras apresentam pequenos cristais de sodalita, que se aglomeram repetidas vezes, resultando em um formato arredondado característico dessa fase (Paz *et al.*, 2010). Pode-se notar também que não há distinção morfológica entre as duas fases sodalita presentes na amostra.

Foi possível medir o diâmetro dos cristais da sodalita formada de cada amostra, assim, obteve-se o tamanho médio das fases presentes nas amostras: ~0,26 μm na amostra C-3,0M-180min e ~0,30 μm na amostra C-5,0M-180min. Mesmo em todas as amostras analisadas não se encontrou cristais com tamanhos superiores a ~0,4 μm . Estes resultados se assemelham aos obtidos nos refinamentos dessas amostras.

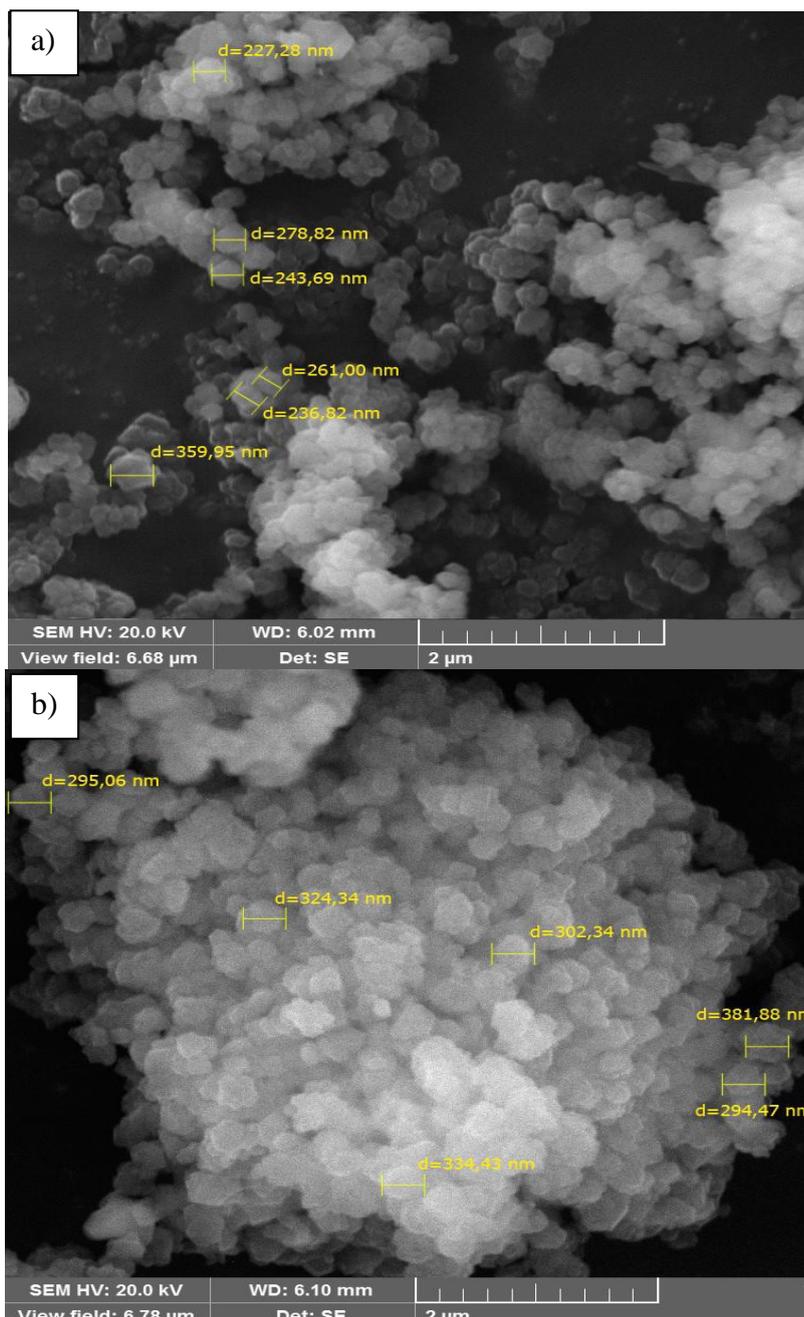


Figura 5.13: Fotomicrografias dos produtos a) C-3,0M-180min; b) C-5,0M-180min.

Com base nos resultados obtidos, pode-se assumir que nas condições estudadas, sodalitas de duas séries são formadas. Em presença da solução fortemente alcalina há uma nucleação e precipitação inicial da sodalita básica. Ao passo que o NaOH é consumido pela conversão da caulinita em sodalita básica, a hidrosodalita é formada pela troca de moléculas de NaOH e H₂O presentes na sodalita inicialmente formada e o meio reacional, respectivamente (Engelhardt *et al.*, 1992; Khajavi *et al.*, 2010).

Observa-se que durante toda a reação em tempos e concentrações menores não é possível alcançar um equilíbrio, e assim, há uma constante alternância da fase predominante.

Em tempos e concentrações maiores um equilíbrio é virtualmente alcançado, de modo que não se observa mais picos de difração separados. No entanto, não há significativo aumento do ordenamento estrutural inclusive para tempos extremos de 3 dias de digestão, como observado nos difratogramas após refinamento, bem como pelo imagens ao MEV.

5.3 SODALITAS FORMADAS A PARTIR DAS GANGAS CAULINÍTICAS

5.3.1 Análise Mineralógica e Estrutural

Os produtos obtidos dos experimentos com as gangas caulíníticas foram submetidos a mesma rotina de análises utilizada para os produtos a partir do caulim apresentados anteriormente.

5.3.1.1 Caracterização das fases formadas

A Figura 5.14 apresenta os difratogramas dos produtos da digestão das gangas caulíníticas referentes as quatro litologias. Em todas as condições estudadas a única fase formada foi sodalita a partir da caulinita presente. As fases hematita, goethita, e anatásio permaneceram inalteradas, como se observa nos difratogramas, mostrando não serem reativas no meio reacional.

Nota-se que não há picos referentes a gibbsita pois esta foi lixiviada. A única exceção foi na amostra BC-5,0M-60min (Figura 5.14a), a qual representa a litologia com maior concentração dessa fase e, portanto, o tempo de 60 min não foi suficiente para que toda a gibbsita presente pudesse ser completamente lixiviada.

Pode se observar ainda na Figura 5.14a que em 60 min existe uma quantidade significativa de caulinita não reagida. Uma comparação das intensidades dos picos principais da caulinita não reagida de cada litologia mostram que estas seguem a mesma ordem do material de partida, sendo BCBA com picos mais intensos, seguida por BC, BNC e BN, respectivamente. No entanto, quando se compara a sodalita formada, observa-se que as litologias BN e BNC apresentam maiores intensidades dessa fase em detrimento da caulinita remanescente, mostrando, assim, que elas apresentam caulinitas com maior reatividade que BC e BCBA.

Na Figura 5.14b são apresentados os difratogramas da amostra de BC obtidas em concentração de 5,0M nos diversos tempos estudados. É possível observar que não há

significativa mudança nos picos da sodalita formada, tanto em relação a intensidade quanto ao perfil e deslocamento do pico.

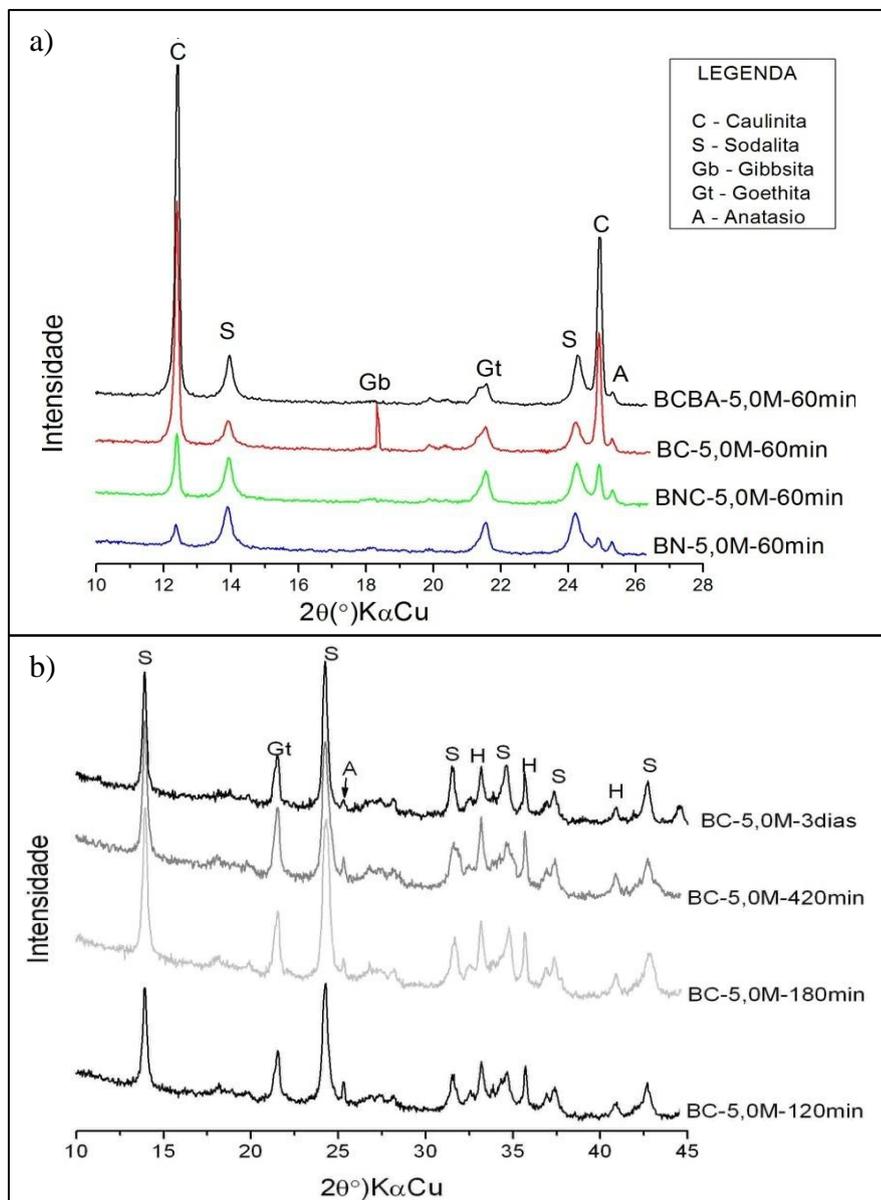


Figura 5.14: Difratomogramas dos produtos das gangas caulínicas; a) em 5,0M-60min; e b) variação do tempo para a amostra BC em 5,0M.

Ainda em relação aos difratogramas da Figura 5.14, uma ampliação da região $^{\circ}2\theta$ entre 41° e 44° é apresentada na Figura 5.15, onde é possível observar a reflexão d_{033} da sodalita. Nota-se que, diferente dos resultados obtidos a partir do caulim, em praticamente todas as amostras existe apenas um pico em $42,7^{\circ}$ ($2\theta K\alpha Cu$), mostrando que apenas uma fase sodalita é formada, independente do tempo de reação. Esta fase é semelhante as S1 obtidas nos experimentos com o caulim nas menores concentrações e tempos de reação.

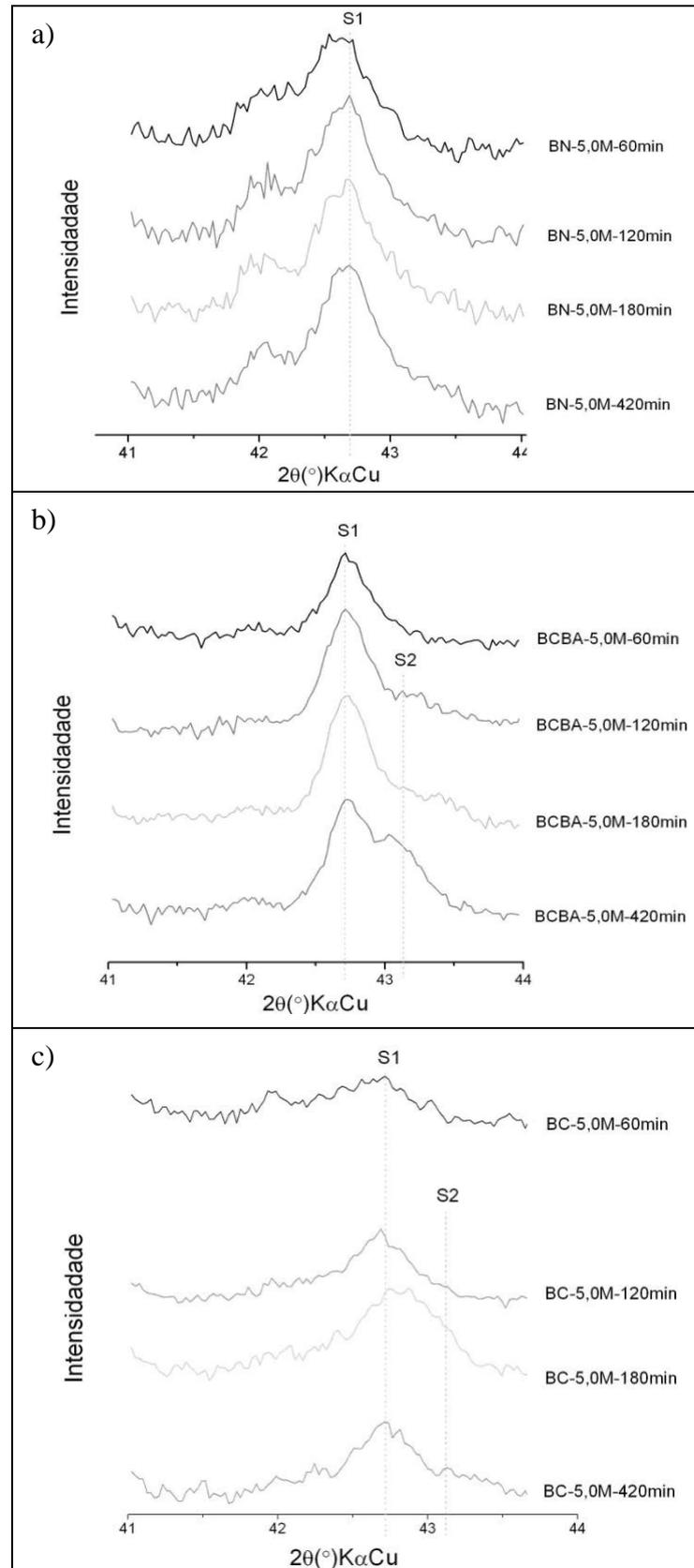


Figura 5.15: Comparação das amostras na região da reflexão d_{003} a) BN-5,0 M; b) BCBA-5,0 M e; c) BC-5,0 M.

As únicas amostras em que se observou a formação da fase S2 foram BCBA e BC, sendo esta mais evidente nos maiores tempos de reação (Figura 5.15). Sabendo que as litologias BNC e BN apresentam caulinitas com maior desordenamento estrutural, quando comparadas a BCBA e BC, como já foi descrito anteriormente, observa-se que a nucleação da sodalita S2 (hidrosodalita) está associada a quantidade e ordenamento estrutural da caulinita presente no material de partida, bem como a maiores tempos de reação e concentração da solução lixiviante.

5.3.1.2 Análise de Agrupamento (Cluster Analysis)

A análise de agrupamentos realizada para as amostras a partir das gangas caulínicas seguiu a mesma metodologia adotada para as amostras a partir de caulim. O dendrograma apresentado na Figura 5.16 mostra os cinco grupos criados.

Os grupos G1 e G2 são formados pelas amostras de 60 min onde há quantidade significativa de caulinita não reagida, como já descrito anteriormente. No entanto, observa-se grande dissimelhança das amostras do grupo G1 (BC e BCBA) com os demais grupos, o que já não ocorre com as amostras do grupo G2 (BN e BNC). Isso ocorreu porque as caulinitas de BN e BNC por serem mais reativas, apresentaram além de picos relativamente pequenos de caulinita, picos da sodalita com intensidade, forma e posicionamento semelhantes aquele obtidos com maiores tempos de reação.

Os demais (G3, G4 e G5), agruparam quase que precisamente as amostras de cada litologia. Isto ocorreu pois houve a predominância da sodalita S1 em todas as amostras dos produtos, de forma que as dissimelhanças das amostras estão relacionadas aos minerais acessórios inertes no processo.

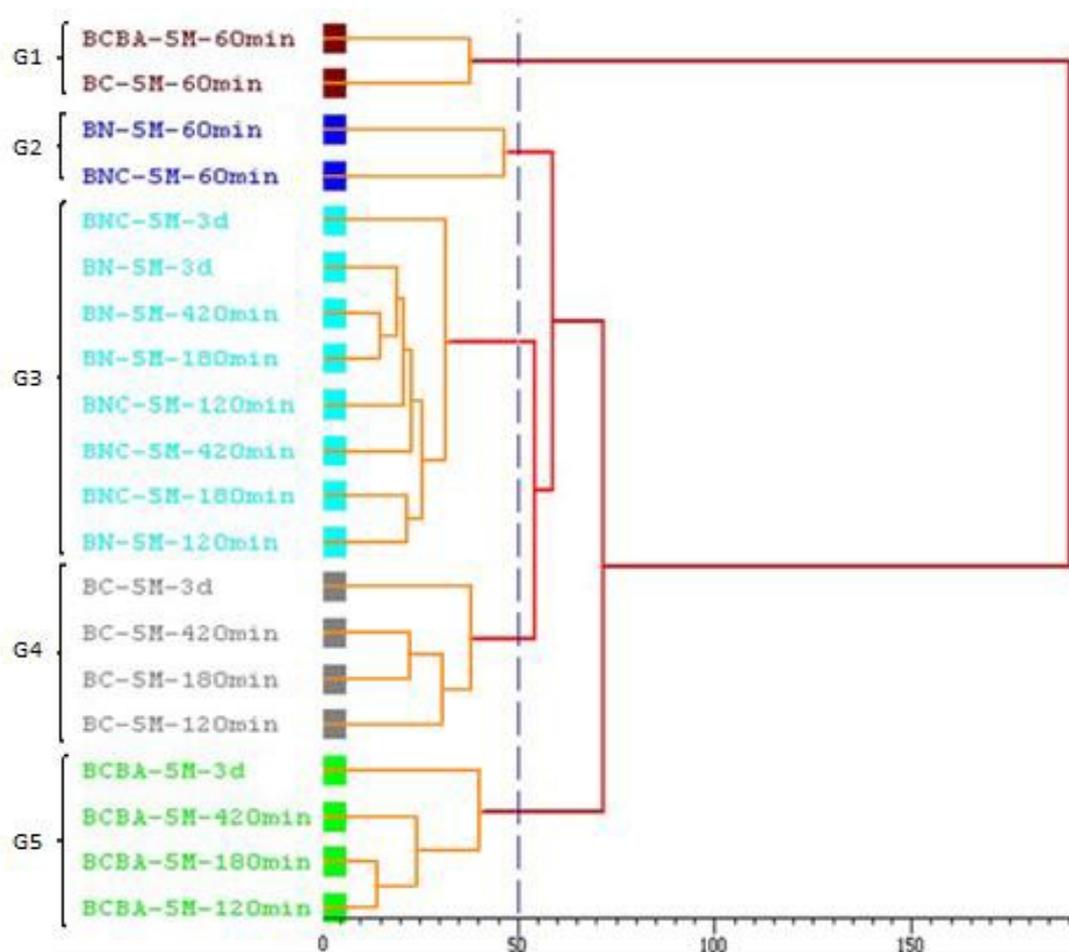


Figura 5.16: Análise de agrupamentos das amostras a partir das gangas cauliniticas.

5.4 SODALITA FORMADA EM PRESENÇA DE ÍONS AMÔNIO

Segundo Auerbach *et al.* (2003) de forma geral, em sistemas de trocas catiônicas todas as zeólitas preferem NH_4^+ à Na^+ . Baseado neste princípio foi proposto este estudo buscando favorecer uma disputa entre esses cátions, porém, não em um sistema de troca catiônica, mas ainda durante a nucleação e precipitação da sodalita, no intuito de diminuir o consumo de sódio do processo. No entanto, os experimentos utilizando NH_4Cl não resultaram em uma fase de menor consumo de sódio.

O que se observou nos difratogramas (Figura 5.17) foi a presença de uma única fase sodalita. Diferentemente dos experimentos anteriores, essa fase permaneceu estável e apresentou um melhor ordenamento estrutural comparado a mesma amostra formada sem NH_4Cl no meio reacional, como pode ser observado pelo difratograma (Figura 5.17) e pela fotomicrografia (Figura 5.18). O valor de tamanho médio de cristaito obtido pelo refinamento foi de 431,4 μm .

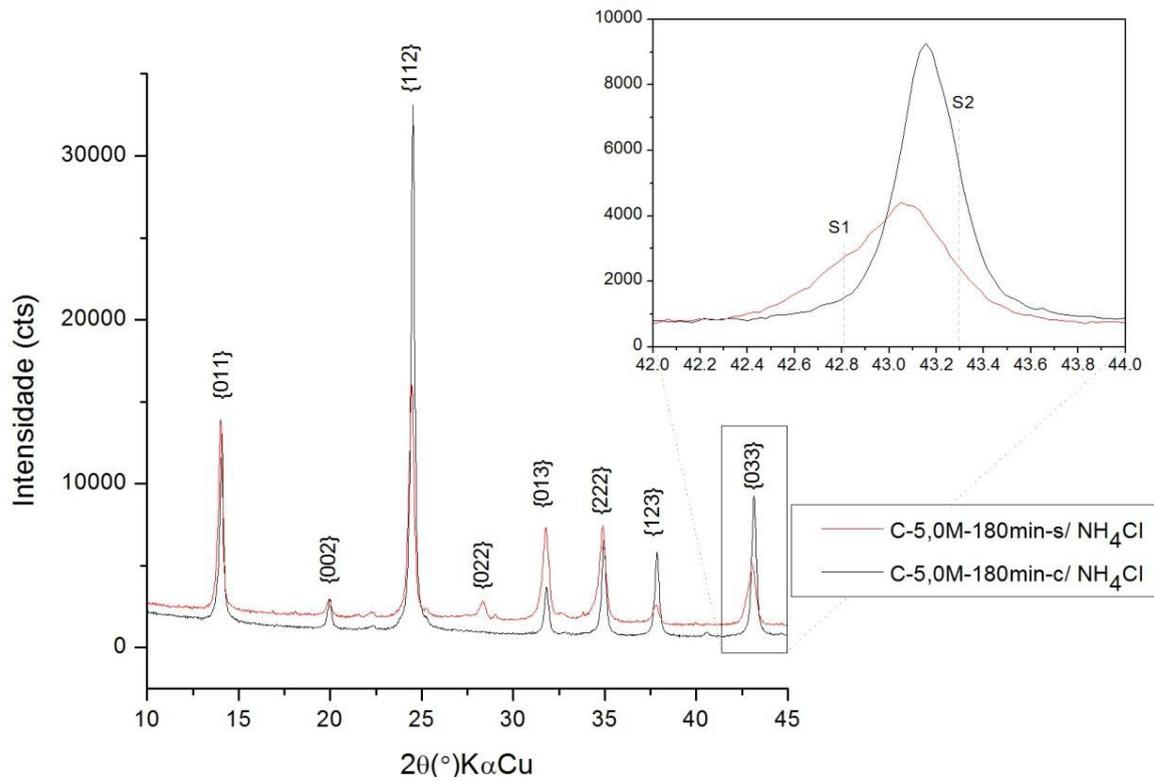


Figura 5.17: Difratomogramas das amostras C-5,0M-180min e C-5,0M-5g-180min.

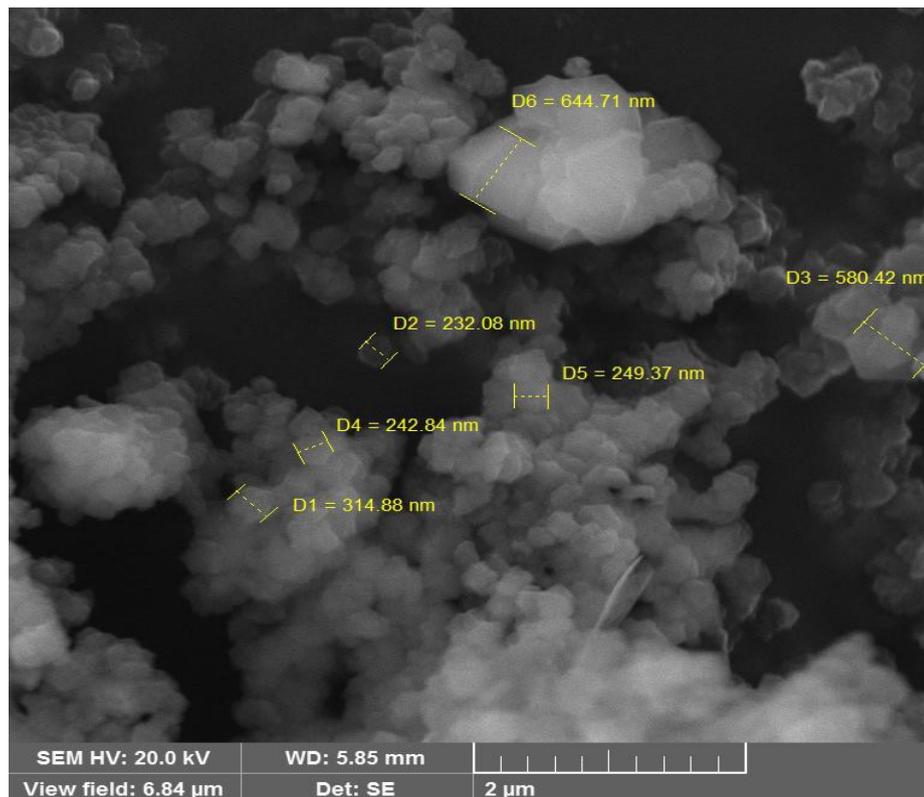


Figura 5.18: Fotomicrografia da amostra C-5,0M-5g-180min.

Pela comparação dos difratogramas (Figura 5.17) pode-se observar que a amostra sem amônio apresenta o pico principal d_{112} bem mais intenso que o segundo pico principal d_{011} , diferentemente dos difratogramas obtidos sem amônio. Percebe-se ainda que os picos das reflexões d_{002} , d_{123} e d_{033} são mais intensos nas amostras com amônio, em contrapartida, não é observado o pico referente a reflexão d_{022} a qual é encontrada em todos os demais difratogramas sem amônio.

De fato, se observou que os difratogramas das amostras formadas em presença de NH_4Cl tem um padrão difratométrico muito semelhante ao da sodalita natural ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$). Tanto a sodalita natural quanto a sodalita básica apresentam parâmetro de cela unitária (a_o) $\sim 8,90 \text{ \AA}$, no entanto, se diferenciam pela ausência de hidratação, o que leva a um rearranjo dos átomos que ocupam a β -cavidade, aonde os 4 átomos de Na se coordenam por um átomo de Cl na posição $2a$ (0,0,0) no centro da cavidade. Essas diferenças de posições atômicas têm influência direta com as intensidades, o que de fato foi observado na comparação dos difratogramas (Figura 5.17).

Os refinamentos da amostra produzida com 5 g de NH_4Cl (C-5,0M-5g-180min) apresentados na Figuras 5.19 foram realizados utilizando as fichas de $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ (ICSD 29443, Grundy & Hassan, 1984) e $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICSD 36050, Grundy & Hassan, 2002), a qual foi também utilizada nos demais refinamentos. Conforme se observa nas Figuras 5.19a e 5.19b, se obteve um ótimo ajuste quando se refinou a estrutura utilizando inicialmente a ficha da sodalita natural (GOF = 3,9), o que não aconteceu quando se utilizou a ficha da sodalita básica (GOF = 51,19).

Por apresentarem a mesma estrutura e o mesmo parâmetro de cela unitária não são observados picos duplos nos difratogramas, no entanto, é descrito por Grundy & Hassan (1984, 2002) uma diferença das intensidades relativas principalmente das reflexões d_{011} , e d_{123} , sendo estes iguais a: 32,2% e 22,9% (na sodalita natural) e 70,5% e 10% (na sodalita básica), respectivamente.

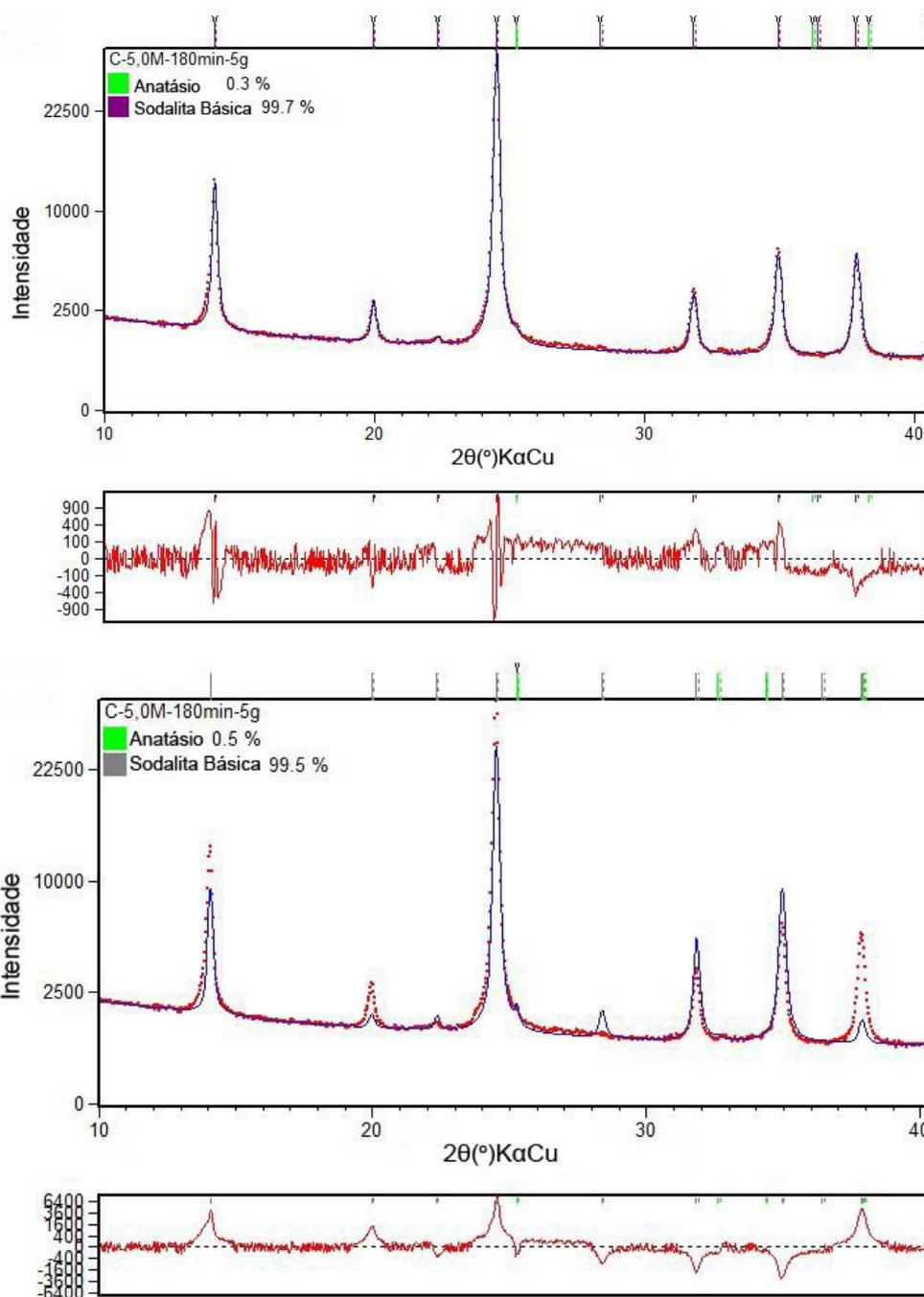


Figura 5.19: Refinamento da amostra C-5,0M-5g-180min utilizando as fichas ICSD a) 29443 – sodalita natural e; b) 36050 – sodalita básica.

A presença da sodalita ($\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$) nestas amostras, mostra que a adição de NH_4Cl no meio reacional proporcionou uma competição entre os anions OH^- e Cl^- , de modo que durante a nucleação da fase houve uma preferência pelo Cl^- . A formação dessa fase, por sua vez, inibiu a formação da hidrosodalita, de modo após a sua nucleação não ocorreu trocas entre as moléculas de NaCl presentes na cavidade da estrutura e as moléculas de NaOH e H_2O .

do meio reacional. Assim, percebeu-se que maiores tempos apenas favoreciam a cristalização da mesma.

A Tabela 5.8 apresenta os valores da análise química da amostra C-5,0M-5g-180min obtida com a adição 5 g de NH_4Cl no meio reacional, além dos valores de sodalitas teóricas. Pela comparação com os valores teóricos se confirma que a fase presente na amostra é a sodalita natural. Embora a análise apresente um valor referente a perda ao fogo de 5,4%, este pode estar associado à presença de amorfos, secagem insuficiente da amostra antes da calcinação, ou por uma pequena quantidade de sodalita básica presente na amostra

Tabela 5.8: Análise química da amostra C-5,0M-5g-180min (amostra sem amônio e sodalitas teóricas apresentadas para comparação).

| Amostra | SiO₂ | Al₂O₃ | Na₂O | TiO₂ | Outros | P.F. | Razão Si/Al |
|--------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------|-------------|--------------------|
| C-5,0M-5g-180min | 37,79 | 31,87 | 23,96 | 0,40 | 0,58 | 5,40 | 1,01 |
| Sodalita Natural | 37,20 | 31,56 | 25,58 | - | 5,56 | - | 1,00 |
| Sodalita Básica* Teórica | 37,19 | 31,61 | 25,62 | - | - | 5,58 | 1,00 |
| Hidrosodalita Teórica | 36,14 | 30,72 | 18,67 | - | - | 14,45 | 0,99 |

* *Sodalita Básica dihidratada;*

5.5 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS COM A PROBLEMÁTICA ABORDADA

A sílica reativa do Processo Bayer, que no caso das bauxitas de Paragominas corresponde apenas a caulinita, é o principal fator do aumento de custos do processo e do descarte dos horizontes BNC e BN como estéril. Isso ocorre pela quantidade excessiva de caulinita ainda presente após a desagregação/lavagem destas bauxitas. Sabe-se também, que isso é devido a relação textural desse mineral com a gibbsita nestes horizontes, ambas de granulometria muito fina e difícil separação através dos processos de moagem autógena (moinhos SAG), utilizados, por exemplo, na MPSA (Mineração Paragominas S.A.).

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que as caulinitas de cada horizonte apresentam grau de ordenamento estrutural distintos, numa tendência de diminuição deste ordenamento da base para o topo do perfil. Essa diferença é inerente a complexa gênese desses depósitos, relacionadas a diferentes ciclos de lateritização, com a formação de diferentes gerações de caulinita e gibbsita (Costa, 1997). Estes resultados reforçam a argumentação de Pereira (2015), que realizou estudos de caracterização química e mineralógica em perfis de uma frente de lavra da mina Miltônia 3, a qual propõe que essa baixa “cristalinidade” das caulinitas sobrejacentes é devido a: 1) degradação das caulinitas a

medida que houve o desenvolvimento do perfil e/ou; 2) Essa caulinita de mais baixa “cristalinidade” é resultado de uma resilificação da gibbsita (caulinita neoformada).

A Figura 5.20 esquematiza o perfil típico de Paragominas, apresentando essa tendência de diminuição do grau de ordenamento estrutural da caulinita de cada litologia da base ao topo (observada pelo aumento dos valores de FWHM das reflexões basais d_{001} e d_{002}). A figura ainda resume o comportamento dessas caulinitas durante o processo de digestão, de forma que se observa que: 1) as caulinitas de mais baixa cristalinidade (BNC e BN) originam apenas Sodalita Básica ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{OH}]_2n\text{H}_2\text{O}$), e; 2) as caulinitas de maior cristalinidade (BC e BCBA) originaram uma solução sólida das séries: Sodalita Básica e Hidrosodalita ($\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_68\text{H}_2\text{O}$) a partir de maiores tempos e concentrações de NaOH.

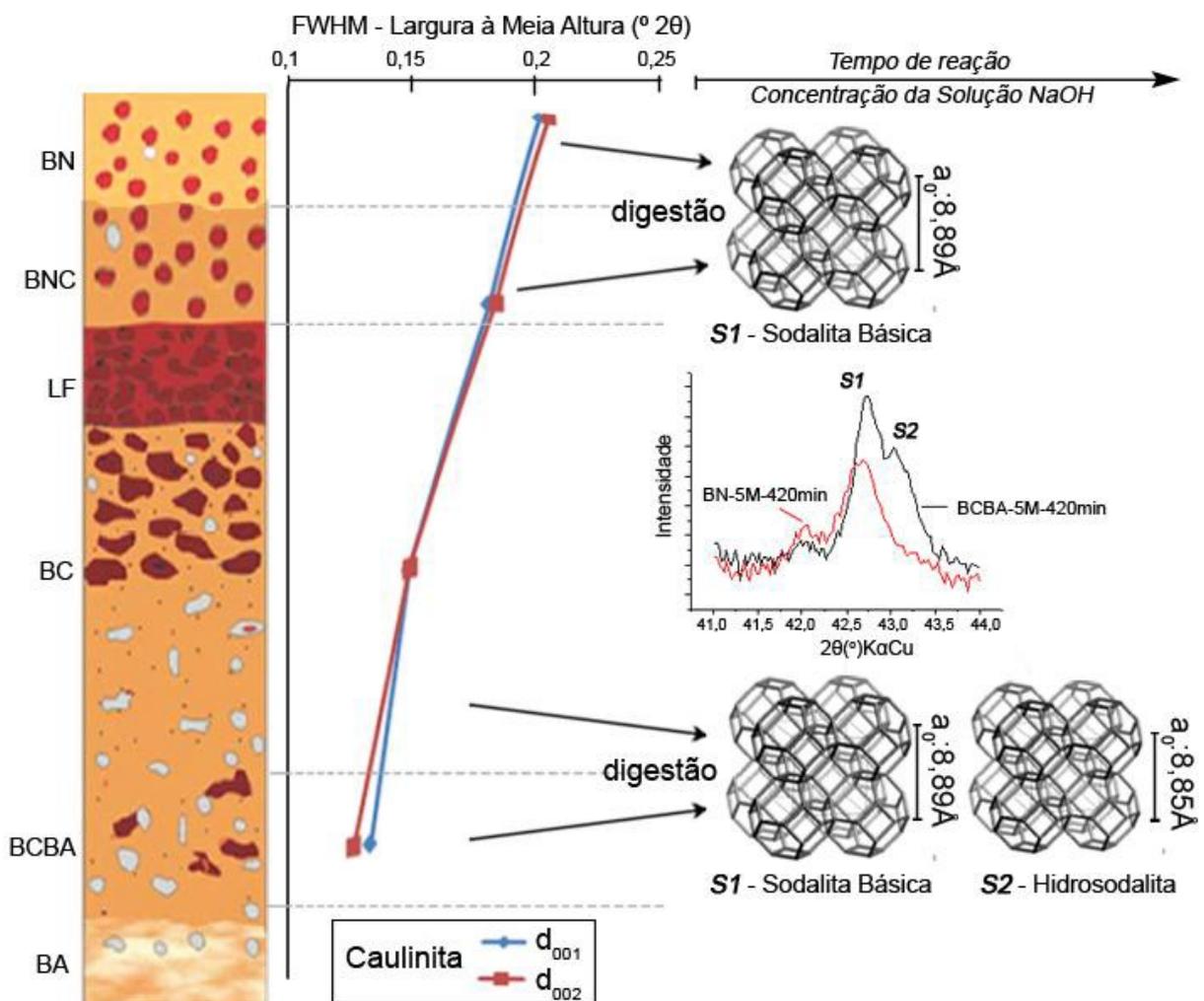


Figura 5.20: Modelo conceitual das sodalitas formadas e sua relação com as caulinitas presentes em cada litologia. (Perfil litológico adaptado de Pereira, 2015).

Essas duas fases de sodalita possuem uma diferença marcante na composição química, que é a ausência de duas moléculas NaOH por cela unitária da hidrosodalita. Essa diferença é relevante porque todo Na presente na sodalita formada é oriundo da solução lixiviante. Dessa forma, a hidrosodalita consome 25% menos NaOH do processo do que a sodalita básica. Vale, portanto, ressaltar a problemática das litologias BN e BNC, que além de conterem uma quantidade maior de caulinita, esta por sua vez é mais reativa no processo e origina apenas a sodalita com maior consumo de Na.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos dos experimentos com o caulim foi possível verificar que as condições de síntese adotadas neste trabalho proporcionaram a formação de pelo menos duas fases sodalita. Dessa forma, conclui-se que: 1) o aumento da concentração da solução lixiviante e; 2) o aumento da temperatura de reação, não somente contribuem para a aceleração da conversão caulinita/sodalita, mas também propiciam uma condição favorável a estabilização da sodalita básica dihidratada em detrimento as demais fases das duas séries de sodalita (básica e não básica) formadas previamente.

Os resultados obtidos das amostras desse trabalho (parâmetros estruturais, comportamento térmico e vibracional das duas séries de sodalita) estão em boa concordância com os trabalhos de Felshe *et al.* (1986, 1987), Kendrick & Dann (2004), Moloy *et al.* (2006) e Khajavi (2010).

Embora não tenha sido possível precisar qual o momento inicial e a condição termodinâmica que, de fato, favorece cada uma das séries observadas, foi possível perceber que em todos os experimentos a primeira fase formada foi a sodalita básica, havendo a nucleação e o crescimento da hidrosodalita apenas em condições de concentração e tempo intermediários.

Com os experimentos utilizando as gangas caulínicas pode se concluir que não houve variação significativa dos resultados entre as diferentes litologias, bem como com as variações de concentração e tempo adotados. No entanto, observou-se que:

- Em praticamente todas as amostras apenas a sodalita básica foi formada. As únicas amostras que apresentaram uma pequena presença de hidrosodalita foram as litologias BCBA e BC e nos maiores tempos e concentrações adotados.

- As litologias BN e BNC apresentam caulinitas mais reativas, o que foi observado pelas medidas de FWHM e ATD e comprovadas pela rápida conversão dessas caulinitas em sodalita.

- Não houve um aumento significativo do ordenamento estrutural da sodalita formada com o aumento do tempo, mostrando que é alcançado um equilíbrio em tempos de 180 min.

- Embora num contexto de processamento dessas bauxitas a hidrosodalita seja favorável em detrimento a sodalita básica (pelo menor consumo de Na durante o processo), concluiu-se que a sua nucleação e crescimento desta fase depende de: 1) maiores tempos de reação, 2) maior quantidade de caulinita no meio reacional, além de 3) bom ordenamento

estrutural da caulinita utilizada. Assim, a estabilização dessa fase se torna completamente inviável economicamente no processo Bayer.

Os experimentos utilizando o NH_4Cl mostraram que não se obteve uma redução do consumo de sódio, ao contrário, as fase formadas $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{Cl})_2$ apresentam maior consumo que as demais (sódio representa cerca de 25% em peso da sodalita).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIASSI, J.L. “A Difração de Raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA.” *Dissertação de Mestrado*. São Paulo: Escola Politécnica da USP (Departamento de Minas e de Petróleo), 2010.

ARMSTRONG, J. A., DANN, S. E. Investigation of zeolites scales formed in the Bayer process. *Microporous and Mesoporous Materials* 49 (2000): 89-97.

AUERBACH, S.M., CARRADO, K.A., e DUTTA, P.K.. *handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, 2003.

AUTHIER-MARTIN, M., FORTÉ, J., OSTAP, S., e SEE, J. The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina. *Mineralogy*, 2001.

BAERLOCHER, Ch, MEIER, W.M., e OLSON, D.H. *Atlas of zeolite framework types*. 5ª ed. Elsevier, 2001.

BARNES, M.C., ADDAI-MENSAH, J., e GERSON, A.R. The mechanism of sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer. *Microporous and Mesoporous Materials* 31 (1999): 287-302.

BOULANGÉ, B., AMBROSI, J. P., e NAHON, D. Laterites and Bauxites. Cap. 3. 49-55, 1997.

BRAGA, A.C., e MORGON, N.H. Descrição estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova* 30 (2007): 178-188.

CALLISTER, W.D., RETHWISCH, D.G. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 8ª ed. LTC, 2012.

CARDOSO, J.G.R., CARVALHO, P.S.L., FONSECA, P.S.M., SILVA, M.M., e RÓCIO, M.A.R.A indústria do alumínio: estrutura e tendências. Vol. 33, BNDES Setorial, In: *Insumos Básicos*, 43-88.

CARTHEW, A.R. The quantitative estimation of kaolinite by differential thermal analysis. *American Mineralogist* 40 (1955): 107-117.

CARVALHO, A. Bauxitas no Brasil: síntese de um programa de pesquisa. 1989. Tese (Livre Docência em Geoquímica) – Instituto de Geociências, University of São Paulo, São Paulo, 1990. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/livredocencia/44/tde-12082013-160544/>>. Acesso em 12-02-2016.

CLEARFIELD, A., REIBENSPIES, J., BHUVANESH, N. *Principles and Applications of Powder Diffraction*. 1ª ed. WILEY, 2008.

COSTA, M.L. Lateritization as a major process of ore deposit formation in the Amazon region. *Exploration and Mining Geology* 6, (1997): 79-104.

- CROKER, D., LOAN, M., HODNETT, B. K. Dessilication reactions at digestion conditions: an *in situ* X-ray diffraction study. *Crystal Growth & Design* 8 (2008): 4499-4505.
- ERNST, H., PFEIFER, H., ZHDANOV, S. P. The structure and motion of water and hydroxyl groups in hydrosodalites. *Zeolites* 3 (1983): 209-213.
- FELSHE, J., LUGER, S., BAERLOCHER, Ch. Crystal structure of the hydro-sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and of the anhydrous sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$. *Zeolites* 6 (1986): 367-372.
- FELSHE, J., LUGER, S. Phase and thermal decomposition characteristics of hydro-sodalites $\text{Na}_{6+x}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta* 118 (1987): 35-55.
- FÖLDVÁRI, M. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. vol. 213, Budapest, Geological Institute of Hungary, 2011.
- GESING, T.M. MURSHED, M.M. Gallium substitution in the aluminosilicate framework: synthesis and structural studies of hydro sodalites. *Zeitschrift fuer Kristallographie* 223 (2008): 178-185.
- GRUNDY, H.D. HASSAN, I. Structure of basic sodalite, $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. *Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw*, 1 (2002): 1-145.
- GRADER, C., BUHL, J. C. The intermediate phase between sodalite and cancrinite: Synthesis of nano-crystals in the presence of $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{TEA}$ and its thermal- and hydrothermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials* 171 (2013): 110-117.
- GRUBBS, D.K. Reduction of fixed soda losses in the Bayer process by low temperature processing of high silica bauxites. *Light Metals TMS, Warrendale*, (1987): 19–25.
- GUALTIERI, A., NORBY, P., ARTIOLI, G., HANSON, J. Kinetic study of hydroxysodalite formation from natural kaolinites by time-resolved synchrotron powder diffraction. *Microporous Materials* 9 (1997): 189-201.
- HELLER-KALLAI, L., LAPIDES, I. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH – comparison of different samples (Part 1). *Applied Clay Science* 35 (2007): 99-107.
- HERMELER, G., BUHL, J. CH., HOFFMANN, W. The influence of carbonate on the synthesis of an intermediate phase between sodalite and cancrinite. *Catalysis Today*, (1991): 415- 426.
- HOLDRIDGE, D.A., VAUGHAN, E. The kaolin minerals (Kandites). In: MACKENZIE R.C. *The differential thermal investigation of clays*, Londres: Mineral Society, (1957): 98-139.
- KHAJAVI S., KAPTEIJN F., JANSEN J. C. Synthesis of thin defect-free hydroxy sodalite membranes: New candidate for activated water permeation, *Jour. Membr. Sci.*, 299 (2007): 63-72.

KENDRICK, E., DANN, S. Synthesis, properties and structure of ion exchanged hydrosodalite. *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004): 1513-1519.

LUZ, A.B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Rio de Janeiro: CETEM,CNPq, 1995.

MAIA, A.A.B. Síntese de Zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da amazônia: aplicação como adsorvente. *Dissertação de Mestrado*. Belém, PA: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ - UFPA (Centro Tecnológico - Programa de pós-graduação em Engenharia Química), 2007.

McCORMICK, P.G., PICARO, T., e SMITH, P.A.I. Mechanochemical treatment of high silica bauxite. *Minerals Engineering* (PERGAMON), n. 15 (2002): 211-214.

MENDES, F.A. Operating experience with Paragominas bauxitas wash plant. *ICSOBA, BX 20-T*, 2012.

MERCURY, J. M. R., PENA, P., AZA, A. H., SHEPTYAKOV, D., TURRILLAS, X. On the Decomposition of Synthetic Gibbsite Studied by Neutron Thermodiffraction. *Journal American Ceramic Society* 9 (2006): 3728-3733.

MOLOY, E. C., LIU, Q., NAVROTSKY, A. Formation and hydration enthalpies of the hydrosodalites family of materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 88 (2006): 283-292.

NASCIMENTO, L.G., PAZ, S.P.A., ANGÉLICAR.S., e KAHN, H. Síntese de zeólitas a partir do rejeito gibbsítico/caulinítico do beneficiamento de bauxita de Paragominas-PA. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA & 5º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE CERÂMICA. 2013, Natal-RN.

O'CONNOR, D.J. Alumina extraction from non-bauxitic materials. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1988.

PAZ, S.P.A., ANGÉLICA R.S., e SCHELLER, T. X-ray diffraction (XRD) studies of kaolinites to support mineralogical quantification of high silica bauxites from the Brazilian Amazon region *ICSOBA, BX 16-T*, 2012.

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

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

RODOMIROVIC, T., SMITH, P., SOUTHAM, D., TASHI, S. JONES, F. Crystallization of sodalite particles under Bayer-type conditions. *Hydrometallurgy* 137 (2013): 84-91.

RÜSCHER, C. H. Chemical reactions and structural phase transitions of sodalites and cancrinites in temperature dependent infrared (TIR) experiments. *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005): 58-68.

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

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

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

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

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

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

SILVA, L.N., PAZ, S.P.A., ANGÉLICA, R.S., e NEVES, R.F. Estudo cinético da formação de Sodalita a partir de um rejeito de caulim do Rio Jari-PA. 55^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 2011, Porto de Galinhas-PE.

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

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

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

THIEL, R. Zum system α -FeOOH- α -AlOOH. *Anorganische und Allgemeine Chemie* 329 (1963): 70-78.

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

WHITTINGTON, B., FALLOWS, T. Formation of lime-containing desilication product (DSP) in the Bayer process: factors influencing the laboratory modelling of DSP formation. *Hydrometallurgy* 45 (1997): 289-303.