



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

APROVEITAMENTO DO REJEITO DE CAULIM NA PRODUÇÃO DE ALUMINA PARA CERÂMICA E SÍLICA DE BAIXA GRANULOMETRIA

TESE APRESENTADA POR

SILVIA MARIA PEREIRA FLORES

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

Data de Aprovação: 29.11.2000

Comitê de Tese

Roberto de Freitas Neves

ROBERTO DE FREITAS NEVES (Orientador)

Antonio Carlos Vieira Coelho

ANTÔNIO CARLOS VIEIRA COELHO

Jose Roberto Zamian

JOSÉ ROBERTO ZAMIAN

Marcondes Lima da Costa

MARCONDES LIMA DA COSTA

Rômulo Simões Angélica

RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA

Aos meus pais Adamor e Aurenice.

Ao meu marido Cláudio.

**Aos meus queridos filhos Cláudio,
Fábio e Fernando.**

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Roberto de Freitas Neves, pela orientação competente, amizade e por me haver estimulado a vencer os desafios com determinação e espírito científico.

À FINEP, financiadora do Convênio 63.96.0618.00, o qual cobriu os custos desta pesquisa.

Aos Professores Dr. José Roberto Zamian, Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho, Dr^a Marilena Emmi Araújo e Dr. Célio Silva de Souza, pelas inúmeras contribuições, ensinamentos e apoios recebidos.

Ao bolsista Maurício Navega S. Castro, pela inestimável colaboração prestada durante a fase experimental inicial desta pesquisa.

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, na pessoa do Professor Dr. Pedro K. Kiyohara pela realização da microscopia eletrônica de varredura das aluminas e microssílica.

À ALUNORTE, na pessoa do Eng^o Químico Joaquim Ribeiro Alves Filho, pela realização das análises de área específica das aluminas e microssílica.

À Alumínio Brasileiro S.A. - ALBRÁS, na pessoa do Técnico Nonato Pinto de Oliveira, pelas análises químicas das aluminas.

À EMBRAPA, na pessoa do Eng^o Raimundo Nonato Batista da Silva, pela microscopia eletrônica dos corpos de prova das aluminas.

À CIBRASA, através do seu Gerente Geral, Dr. Paulo Francisco de Souza Júnior, do Chefe da Produção, Eng^o Sérgio Ricardo Alves e do Encarregado do Laboratório, Sr. Benedito Teles da Silva, por haver gentilmente cedido seus laboratórios para realização das análises físico-químicas e da parte experimental dos testes pozolânicos com a microssílica.

Ao Departamento de Engenharia Química / Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará, pela inteira disponibilidade da Usina e Laboratório de Materiais e do Laboratório de Produtos Naturais – LEPROM, para a realização desta pesquisa.

Ao Departamento de Engenharia Química da EPUSP, através dos Professores Dr. Célio Xavier, pela colaboração na confecção dos corpos de prova e sinterização das aluminas, e Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho, pelas determinações de área específica das aluminas e da microssílica.

Ao inesquecível Professor Dr. Walter Klaus Schuckmann, que muito colaborou na difratometria de raios-X, na fase inicial desta pesquisa.

Aos meus pais Adamor e Aurenice pelo incentivo; ao meu marido Cláudio pelo apoio e aos meus filhos Cláudio, Fábio e Fernando, pelo tempo e atenção que lhes foi subtraído em favor desta pesquisa, ao longo destes anos.

Aos colegas e amigos pela colaboração e incentivo em várias ocasiões.

A todas as pessoas e entidades que, de alguma forma, tornaram possível a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

	p.
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvii
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 – INTRODUÇÃO	3
1.1 - IMPORTÂNCIA DA PESQUISA.....	3
1.2 – OBJETIVOS DA PESQUISA.....	4
2 – CARACTERÍSTICAS GERAIS E ORIGEM DO MATERIAL DE PARTIDA	5
2.1 – LOCALIZAÇÃO.....	5
2.2 – ORIGEM.....	5
2.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MINÉRIO.....	6
2.4 – BENEFICIAMENTO DO CAULIM.....	6
2.4.1 – Generalidades.....	6
2.4.2 – Etapas do beneficiamento.....	9
3 – REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 – CERÂMICA DE ALTA TECNOLOGIA.....	14
3.2 – ALUMINA.....	15
3.2.1 – Aluminas calcinadas e de alta pureza.....	18
3.2.2 – Aplicações cerâmicas.....	24
3.3 – PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ALUMINAS.....	27
3.3.1 – Processo Bayer.....	28
3.3.2 – Outros processos.....	30
3.4 – EXTRAÇÃO DE ALUMINA A PARTIR DE SILICATOS DE ALUMÍNIO.....	36

3.4.1 – Caulinita.....	36
3.4.2 – Ativação das argilas.....	40
3.4.3 – Lixiviação ácida.....	41
3.4.4 – Alguns exemplos de lixiviação sulfúrica em materiais sílico-aluminosos..	42
3.4.5 – Alguns exemplos de utilização de H₂SO₄ com outras fontes de alumínio...	45
3.5 – OBTENÇÃO DE ALUMINA A PARTIR DE ALÚMEN DE AMÔNIO.....	47
3.5.1 – Alúmen de amônio.....	47
3.5.2 – Propriedades gerais do alúmen de amônio.....	48
3.5.3 – Decomposição térmica do alúmen de amônio.....	49
3.6 – REJEITO GERADO NA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE SILICATOS DE ALUMÍNIO.....	51
3.6.1 – Microsílica.....	51
3.6.1.1 – Características físicas e químicas da microsílica.....	52
3.6.2 – Concreto com microsílica.....	54
3.6.3 – Alguns estudos envolvendo microsílica.....	57
3.6.4 – Perspectivas de aplicação e desenvolvimento.....	60
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
4.1 – INTRODUÇÃO.....	62
4.2 – MATERIAIS.....	62
4.3 – MÉTODOS.....	64
4.3.1 – Obtenção da alumina.....	64
4.3.1.1 – Secagem e calcinação do rejeito (material de partida).....	64
4.3.1.2 – Extração do alumínio (lixiviação ácida).....	66
4.3.1.3 – Decantação e filtração do lixiviado.....	68
4.3.1.4 – Purificação do licor rico em alumínio: LIX-100 (extração do ferro).....	68
4.3.1.5 – Obtenção do alúmen de amônio.....	69
4.3.1.6 – Pirólise do alúmen de amônio.....	71
4.3.2 – Microsílica gerada no processo.....	72
4.3.2.1 – Tratamento e avaliação da atividade pozolânica da microsílica obtida.....	72

4.3.3 – Identificação, caracterização e ensaios cerâmicos.....	73
4.3.3.1 – Identificação dos materiais utilizados e obtidos.....	73
4.3.3.2 – Caracterização cerâmica dos materiais sintetizados.....	74
4.3.3.3 – Ensaio cerâmicos.....	75
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
5.1 – OBTENÇÃO DA ALUMINA.....	78
5.1.1 – Caracterização do material de partida (REJ-1).....	78
5.1.2 – Calcinação do REJ-1.....	87
5.1.3 – Extração do alumínio (lixiviação ácida).....	92
5.1.4 – Purificação do licor rico em alumínio (LIX-100).....	96
5.1.5 – Obtenção e caracterização dos alúmens de amônio (precursores).....	98
5.1.6 – Obtenção e caracterização das aluminas.....	108
5.1.7 – Fluxograma do processo.....	123
5.1.8 – Ensaio cerâmicos das aluminas.....	124
5.2 – MICROSSÍLICA GERADA NO PROCESSO: MS-100.....	145
5.2.1 – Caracterização da microsilica.....	145
5.2.2 – Atividade pozolânica da microsilica MS-100.....	154
6 – CONCLUSÕES.....	157
6.1 – CONCLUSÕES.....	157
6.2 – SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	163
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165
ANEXOS.....	185
ANEXO A.....	185
ANEXO B.....	187
ANEXO C.....	189
ANEXO D.....	190

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

	p.
Figura 2.1 – Localização da jazida de caulim do Morro do Felipe (Rio Jarí), Estado do Amapá (Coura <i>et al.</i> 1986).....	5
Figura 2.2 - Produção de caulim e respectivo rejeito de produção (em ton), gerados no período de 1976 a 1997, segundo CADAM (informação verbal, 1998).....	9
Figura 2.3 – Fluxograma simplificado de produção do caulim AMAZON-88.....	10
Figura 2.4 – Vista das lagoas de sedimentação, onde se depositam os rejeitos do beneficiamento do caulim Amazon-88 (Foto de Oscar Cabral/Abril Imagens, 2000).....	13
Figura 3.1 – Fluxograma generalizado de processo de lixiviação ácida (Mahi, 1988).....	33
Figura 3.2 – Fluxograma generalizado de um processo cal-soda (Mahi, 1988).....	34
Figura 3.3 – Uma unidade octaédrica simples e a estrutura da folha de unidades octaédricas.....	38
Figura 3.4 – Um único tetraedro de sílica e a estrutura da folha de tetraedros de sílica, arranjados em uma rede hexagonal.....	38
Figura 3.5 – Desenho diagramático da estrutura da camada de caulinita.....	39

Figura 5.1 – Difratoformas de raios-X do rejeito REJ-1 e do rejeito calcinado (650 ^o C/60 min), REJ-65.....	78
Figura 5.2 – Curvas da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) do rejeito REJ-1.....	83
Figura 5.3 – Distribuição granulométrica do REJ-1.....	84
Figura 5.4 – Micrografia eletrônica de varredura do rejeito seco REJ-1, com aumento de 6.250X.....	85
Figura 5.5 – Micrografia eletrônica de varredura do rejeito seco REJ-1, com aumento de 12.500X.....	85
Figura 5.6 – Micrografia eletrônica de varredura do rejeito seco REJ-1, com aumento de 25.000X.....	86
Figura 5.7 – Distribuição granulométrica do REJ-65.....	89
Figura 5.8 – Micrografia eletrônica de varredura do REJ-65, com aumento de 6.250X.....	90
Figura 5.9 – Micrografia eletrônica de varredura do REJ-65, com aumento de 12.500X.....	90
Figura 5.10 – Micrografia eletrônica de varredura do REJ-65, com aumento de 25.000X.....	91
Figura 5.11 – Representação gráfica da cinética da lixiviação do REJ-65, na LIX-100, à 90 ^o C.....	95

Figura 5.12 – Curva de calibração para medidas de pH de soluções de sulfato de alumínio ($\rho=1,1831$ g/mL, 25°C), acrescidas de H_2SO_4 concentrado.....	100
Figura 5.13 – Difratoformas de raios-X dos alúmens sintetizados, ALUM-I e ALUM-P.....	104
Figura 5.14 – Curvas das análises termogravimétrica e termodiferencial do alúmen de amônio sintetizado, ALUM-P.....	107
Figura 5.15 – Difratoformas de raios-X das aluminas sintetizadas ARKP-12, ARK-12 e da alumina de referência A-16SG da ALCOA (USA).....	112
Figura 5.16 – Difratoformas de raios-X dos materiais obtidos em cada etapa do processo: REJ-1, REJ-65, ALUM-I e alumina ARK-12.....	113
Figura 5.17 – Distribuição granulométrica das aluminas sintetizadas ARK-12 e ARKP-12 (60 h de moagem), e da A-16SG da ALCOA (USA).....	115
Figura 5.18 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARK-12, com aumento de 6.250X.....	117
Figura 5.19 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARK-12, com aumento de 12.500X.....	117
Figura 5.20 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARK-12, com aumento de 25.000X.....	118
Figura 5.21 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARKP-12, com aumento de 6.250X.....	119
Figura 5.22 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARKP-12, com aumento de 12.500X.....	119

Figura 5.23 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARKP-12, com aumento de 25.000X.....	120
Figura 5.24 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 6.250X.....	121
Figura 5.25 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 12.500X.....	121
Figura 5.26 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 25.000X.....	122
Figura 5.27 – Fluxograma do processo de obtenção das aluminas ARK-12 e ARKP-12 (*).	123
Figura 5.28 – Amostras dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12.....	124
Figura 5.29 – Gráfico comparativo dos valores de retração linear dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600 ^o C por 2 horas.....	127
Figura 5.30 - Gráfico comparativo dos valores de absorção de água dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600 ^o C por 2 horas.....	131
Figura 5.31 - Gráfico comparativo dos valores de porosidade aparente dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600 ^o C por 2 horas.....	131
Figura 5.32 - Gráfico comparativo dos valores de massa específica aparente dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600 ^o C por 2 horas.....	132

Figura 5.33 – Curvas Weibull demonstrando a probabilidade de fratura para corpos de prova das aluminas sintetizadas ARK-12, ARKP-12 e A-16SG (ALCOA), após sinterização a 1600°C por 2 horas.....	136
Figura 5.34 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARK-12, com aumento de 2.000X.....	137
Figura 5.35 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARK-12, com aumento de 3.500X.....	137
Figura 5.36 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARK-12, com aumento de 7.500X.....	138
Figura 5.37 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARKP-12, com aumento de 2.000X.....	139
Figura 5.38 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARKP-12, com aumento de 3.500X.....	139
Figura 5.39 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARKP-12, com aumento de 7.500X.....	140
Figura 5.40 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 2.000X.....	141
Figura 5.41 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 3.500X.....	141
Figura 5.42 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 7.500X.....	142
Figura 5.43 – Micrografia eletrônica de varredura da microssilica sintetizada MS-100, com aumento de 2.500X.....	147

Figura 5.44 – Micrografia eletrônica de varredura da microssílica sintetizada MS-100, com aumento de 12.500X.....	147
Figura 5.45 – Difratogramas de raios-X da MS-100 e da SILMIX (da Camargo Corrêa Metais S.A.).....	148
Figura 5.46 – Curva da análise térmica diferencial (ATD) da microssílica MS-100.....	149
Figura 5.47 – Espectroscopia no infravermelho da MS-100.....	150
Figura 5.48 – Distribuição granulométrica da MS-100 e da MSD-100 (moída em moinho de disco).....	151
Figura 5.49 – Distribuição granulométrica da MS-100, do REJ-1 e do REJ-65.....	152
Figura 5.50 – Isotermas de adsorção/dessorção do REJ-1, REJ-65 e da MS-100.....	153
Figura 5.51 – Resistência à compressão (MPa) das argamassas à base dos cimentos CP I-32 (sem adição) e CP II-Z (10% MS-100).....	155

TABELAS

Tabela 2.1 – Caulim para cobertura de papel e respectivo rejeito produzido pela CADAM, de 1976 a 1977 (expresso em ton/ano).....	p. 8
Tabela 3.1 – Dados de difração de raios-X da α - Al ₂ O ₃	18
Tabela 3.2 – Propriedades típicas e composição química das aluminas calcinadas normais.....	20

Tabela 3.3 – Propriedades típicas e composição química das aluminas calcinadas de baixo teor de soda e aluminas calcinadas de baixo teor de soda termicamente reativas.....	21
Tabela 3.4 – Propriedades típicas e composição química das aluminas calcinadas de alta pureza.....	22
Tabela 3.5 – Materiais aluminosos não-bauxíticos: fórmula mineral, teor de alumina e ocorrência.....	31
Tabela 3.6 – Produtos derivados do aquecimento do alúmen de amônio, a várias temperaturas.....	50
Tabela 3.7 – Finura da microssílica, comparada com outros materiais.....	52
Tabela 3.8 – Propriedades da microssílica.....	53
Tabela 3.9 – Composição química de microssílica brasileira e norueguesa.....	54
Tabela 5.1 – Dados de difração de raios-X dos padrões caulinita, anatásio, crandalita, moscovita, REJ-1 e REJ-65	80
Tabela 5.2 – Composição química do caulim bruto, do REJ-1 e da caulinita (teórica), expressos em % em peso.....	82
Tabela 5.3 – Rendimento da lixiviação do alumínio do REJ-1, em função da temperatura de calcinação, expresso como % em peso.....	87
Tabela 5.4 – Rendimento da lixiviação do alumínio do REJ-1 calcinado a 650°C, em função do tempo de calcinação, expresso como % em peso.....	88

Tabela 5.5 – Rendimento da lixiviação do REJ-1, em função da temperatura de lixiviação e da relação molar Al:H ₂ SO ₄ , após 120 min de lixiviação, expresso como % em peso.....	92
Tabela 5.6 – Teores (% em peso) de ferro e resíduo, e o pH, dos licores das lixiviações LIX-110 e LIX-100 (a 90°C / 120 min).....	93
Tabela 5.7 – Dados da cinética da lixiviação LIX-100, a 90°C.....	94
Tabela 5.8 – Valores médios de volume filtrado, densidade e resíduo de lixiviações LIX-110 e LIX-100.....	95
Tabela 5.9 – Dados experimentais da curva de calibração para medidas de pH e respectivos cálculos de [H ⁺] de 100 mL de solução de sulfato de alumínio (ρ=1,1831 g/mL a 25°C) pela adição de H ₂ SO ₄ concentrado.....	101
Tabela 5.10 – Dados de difração de raios-X dos alúmens sintetizados neste trabalho e da tschermigita.....	105
Tabela 5.11 – Efeitos endotérmicos (DTA) de alúmens de amônio aquecidos até 800°C.....	107
Tabela 5.12 – Composição química das aluminas ARK-12 e ARKP-12, comparadas à A-16SG (ALCOA).....	109
Tabela 5.13 – Dados de difração de raios-X das aluminas ARK-12 e ARKP-12 e da A-16SG da ALCOA (USA).....	114
Tabela 5.14 – Teores de alumina alfa das aluminas ARK-12, ARKP-12 e A-16SG (ALCOA).....	115
Tabela 5.15 – Área específica (BET) das aluminas ARK-12, ARKP-12 e A-16SG (ALCOA).....	116

Tabela 5.16 – Retração linear (RL) dos corpos de prova da alumina A-16SG, após sinterização a 1600 ^o C por 2 horas.....	125
Tabela 5.17 – Retração linear (RL) dos corpos de prova da alumina ARK-12, após sinterização a 1600 ^o C por 2 horas.....	126
Tabela 5.18 – Retração linear (RL) dos corpos de prova da alumina ARKP-12, após sinterização a 1600 ^o C por 2 horas.....	127
Tabela 5.19 – Absorção de água (AA%), porosidade aparente (PA%) e massa específica aparente (MEA-g/cm ³) dos corpos de prova da alumina A-16SG.....	128
Tabela 5.20 – Absorção de água (AA%), porosidade aparente (PA%) e massa específica aparente (MEA-g/cm ³) dos corpos de prova da alumina ARK-12.....	129
Tabela 5.21 – Absorção de água (AA%), porosidade aparente (PA%) e massa específica aparente (MEA-g/cm ³) dos corpos de prova da alumina ARKP-12.....	130
Tabela 5.22 – Tensão de ruptura à flexão (TRF) dos corpos de prova da alumina A-16SG.....	133
Tabela 5.23 – Tensão de ruptura à flexão (TRF) dos corpos de prova da alumina ARK-12.....	134
Tabela 5.24 – Tensão de ruptura à flexão (TRF) dos corpos de prova da alumina ARKP-12.....	135
Tabela 5.25 – Tabela comparativa da média das propriedades cerâmicas das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600 ^o C, por 2 horas.....	143
Tabela 5.26 – Características químicas da microssílica MS-100.....	145

Tabela 5.27 – Características físicas da microssílica MS-100.....	146
Tabela 5.28 – Composição química dos cimentos CP I-32 e CP II-Z.....	154
Tabela 5.29 – Identificação e composição dos corpos de prova de argamassas com e sem adição de MS-100.....	155
Tabela 5.30 – Resistência à compressão (em MPa) das argamassas à base dos cimentos CP I-32 (sem adição) e CP II-Z (10% MS-100).....	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A-16SG	Alumina comercial da ALCOA (americana).
a/(c+ms)	relação água/ (cimento + microssílica), em massa.
a/c	relação água/cimento, em massa.
AA	absorção de água.
ALCOA	Aluminum Company of America.
ALUM-I	alúmen de amônio sem purificação
ALUM-P	alúmen de amônio purificado
ARK-12	alumina sintetizada a partir de rejeito, calcinada a 1200°C.
ARKP-12	alumina sintetizada a partir de rejeito, purificada e calcinada a 1200°C.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
BET	(Brunauer, Emmett e Teller) medida da superfície dos pós ou partículas pelo método da adsorção de gases em múltiplas camadas.
Cps	corpos de prova.
CSH	silicato de cálcio hidratado.
DRX	difração de raios-X.
DTA	análise térmica diferencial.
ICDD	International Centre for Diffraction Data.
LIX-100	lixiviação com o ácido na proporção estequiométrica.
LIX-110	lixiviação com o ácido na proporção 10% acima da estequiométrica.
LIX-100M	LIX-100 misturada com 30% de água de lavagem, para purificação.
MEA	massa específica aparente.
MEV	microscopia eletrônica de varredura.
MS	microssílica
MS-100	microssílica obtida a partir da LIX-100.
MSD-100	MS-100 moída em moínho de disco.
MS-110	microssílica obtida a partir da LIX-110.
NBR	Normas Brasileiras.

nd	não determinado.
PA	porosidade aparente.
Polpa	suspensão do rejeito de beneficiamento de caulim, em água.
ρ	massa específica.
REJ-1	rejeito do beneficiamento de caulim, seco a 90°C/48 h.
REJ-65	REJ-1, calcinado a 650°C/1h.
RLS	retração linear de sinterização.
TRF	tensão de ruptura à flexão.

RESUMO

A região Amazônica detém 10% das reservas mundiais de caulim. A partir dos anos setenta, duas grandes jazidas amazônicas de caulim vêm sendo exploradas, produzindo caulim para cobertura de papel. No processo de beneficiamento, é gerado um elevado volume de rejeito industrial poluente, o qual é depositado em extensas e onerosas lagoas de sedimentação. Pelo fato do rejeito ser bastante volumoso, essas lagoas tornam-se um problema ambiental de grandes proporções, devido às extensas áreas desmatadas para suas construções (Barata, 1998).

Neste trabalho, são propostas alternativas de utilização econômica desse rejeito, o qual constitui-se, basicamente, de uma suspensão do argilomineral caulinita, para a produção de pozolana, sulfato de alumínio, a síntese de alúmen de amônio e alumina para utilização cerâmica.

A metodologia constituiu-se na secagem e calcinação do rejeito, seguida da extração do Al contido via lixiviação ácida (H_2SO_4), seguida da cristalização de alúmen de amônio, por reação com NH_4OH concentrado, mediante controle de pH, e posterior calcinação a $1200^\circ C$, obtendo-se $\alpha-Al_2O_3$, isenta de sódio e de baixa granulometria.

Das aluminas assim obtidas, são confeccionados corpos de prova prensados e sinterizados a $1600^\circ C$, para determinação de suas propriedades cerâmicas, as quais são comparadas com as de uma alumina comercial.

Após a lixiviação ácida para a extração do Al, resulta como material insolúvel, uma sílica amorfa, para a qual sugere-se, como contribuição adicional, uma aplicação econômica, empregando-a como pozolana artificial em argamassas de cimento portland, realizando-se testes mecânicos para avaliação de seu desempenho.

Os materiais utilizados e sintetizados, foram caracterizados empregando-se difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, termogravimetria, análise térmica diferencial, distribuição granulométrica, área específica BET, porosidade, análises químicas por via úmida e por fluorescência de raios-X.

ABSTRACT

The Amazon region detains 10% of the world reserves of kaolim. Since the seventy's, two great amazonic beds of kaolim are explored, producing kaolim for paper cover. In the beneficiation process, it's generated an elevated volume of polluted industrial residue which is deposited in extensives and onerous lagoons of sedimentation. Because of the residue is very voluminous, these lagoons become an environmental problem of great proportions, due the extensives deforested areas used for their constructions (Barata, 1998).

In this work, are suggested alternatives of economic utilization of this residue, which is constituted, mainly, by a suspension of the claymineral kaolinite, for the production of pozolane, aluminium sulphate, the synthesis of the ammonium alum and alumina for ceramics utilization.

The methodology constitutes in the drying and the calcination of the residue, followed by the extraction of the Al retained by the acid lixiviation (H_2SO_4) followed by the ammonium alum crystallisation, for the reaction with the concentrated NH_4OH , by means of pH control, and later calcination at $1200^{\circ}C$, getting $\alpha-Al_2O_3$, with no sodium and low granulometry.

From the aluminas obtained, are made bodies of proof smashed and sintered at $1600^{\circ}C$, to the determination of the ceramics properties, which are compared to one of the commercial alumina.

After the acid lixiviation for the Al extraction, results as an insoluble material, an amorphous silica, for which it is suggested, as an additional contribution, an economic application, using it as artificial pozolane in building portland cement, making mechanics tests for the evaluation of its performance.

The material that were used and synthesized were characterized throught the use of the X ray diffraction, eletronic scanning microscopy, the infra-red spectroscopy, thermogravimetry, differential thermic analisys, particle size analysis, specific area BET, porosity, chemical analisys throught umid means and throught X ray fluorescence.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

A Região Amazônica apresenta pela sua própria natureza geológica, grandes e variados depósitos de caulins, amplamente utilizados em cerâmica vermelha, artesanal, utilitária, cimentos e outras aplicações. As jazidas amazônicas representam atualmente 90% das reservas brasileiras. Os Estados do Pará, Amapá e Amazonas, representam 10% das reservas mundiais de caulim (Moraes & Costa, 1993; 1994). A partir dos anos setenta, tem havido grande interesse na exploração de uma grande jazida de caulim secundário nas proximidades do Rio Jari, no Estado do Amapá, e a partir dos anos noventa uma outra no Rio Capim, no Estado do Pará (Santos, 1975), ambas com caulim de alto grau de cobertura. Atualmente o caulim do Rio Capim está sendo industrializado pelas empresas Pará Pigmentos S.A. e Imerys – Rio Capim Caulim S.A., e o caulim do Jari (jazida do Morro do Felipe) vem sendo industrializado pela empresa Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), esta última, produzindo caulim especialmente para cobertura de papel, o Amazon 88 (Kendall, 1996).

No processo de beneficiamento do caulim do Morro do Felipe (Rio Jari), o qual consiste de um processo misto físico e químico, é gerado um elevado volume de rejeito industrial poluente constituído por uma suspensão aquosa do argilomineral caulinita, correspondente a aproximadamente 25% do caulim produzido, sendo necessárias onerosas lagoas de sedimentação para sua deposição. O rejeito depositado nas lagoas não apresenta consistência que permita o revestimento convencional para a recuperação da área (DOBRAR a produção..., 1991); todavia, apresenta características próprias, que podem ser estudadas, buscando sua aplicabilidade econômica, seja como pozolana (metacaulinita), sulfato de alumínio, alúmen de amônio, ou como fonte alternativa de alumínio na síntese de alumina, para aplicação em cerâmica avançada, devido à importância que estas vêm assumindo no cenário mundial, por serem matérias primas valiosas para a produção de materiais de alto desempenho, por suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas, refratárias, alta dureza, resistência ao desgaste, inércia química etc. (Castro *et al.* 1979).

De acordo com os dados de produção fornecidos pela CADAM (informação verbal, 1998) de 1976 a 1997, e conhecendo-se a percentagem de rejeito gerado por tonelada de produto acabado (25%) estima-se em 1.664.982 ton de rejeito depositados nas lagoas de sedimentação durante este intervalo de tempo. Levando-se em conta o aumento de produção anual, que em 1976 era de 6.684 ton/ano sendo atualmente cerca de 660.000 ton/ano, percebe-se a necessidade e urgência do desenvolvimento de pesquisas para propor uma aplicabilidade econômica desse material, minimizando ou eliminando o impacto ambiental gerado pelo acúmulo desse rejeito. E como dizem Fonseca & Santos (1992), "a tentativa de agregar valor ao rejeito de um dado processo é, sem dúvida alguma, sensato, adequado e, muitas vezes, pode trazer benefícios, não só sociais, como também econômicos".

1.2 - OBJETIVOS DA PESQUISA

Esta pesquisa tem como objetivos gerais desenvolver uma tecnologia de aproveitamento do rejeito do beneficiamento do caulim Amazon 88, como fonte de alumínio para produção de sulfato de alumínio, alúmen de amônio e, alumina livre de sódio e baixa granulometria para utilização em cerâmica avançada, empregando a técnica da lixiviação ácida (H_2SO_4), seguida da precipitação (com NH_4OH) e pirólise do sal correspondente (alúmen de amônio).

Como objetivos específicos, definir parâmetros de calcinação do rejeito (temperatura e tempo de queima), da lixiviação ácida (tempo, temperatura, concentração do ácido), da purificação do extrato rico em alumínio (extração do Fe com solvente), da cristalização do sal correspondente, além de caracterizar o material de partida, os produtos intermediários e finais, realizando nestes últimos, ensaios cerâmicos e, comparando-os com produto comercial similar.

Como contribuição adicional, caracterizar e propor o aproveitamento econômico como pozolana artificial, do resíduo insolúvel (microssílica) remanescente da lixiviação ácida do rejeito.

2 - CARACTERÍSTICAS GERAIS E ORIGEM DO MATERIAL DE PARTIDA

2.1 - LOCALIZAÇÃO

Os depósitos de caulim do Morro do Felipe, localizam-se no município de Mazagão, Estado do Amapá, a 400 km a noroeste de Belém do Pará, como indicado na Figura 2.1 (Coura *et al.* 1986), distribuindo-se numa área total de aproximadamente 10.000 hectares, próximo à margem esquerda do rio Jari (Duarte & Kotschoubey, 1994) e têm previsão de vida útil de 300 anos (DOBRAR a produção...,1991).

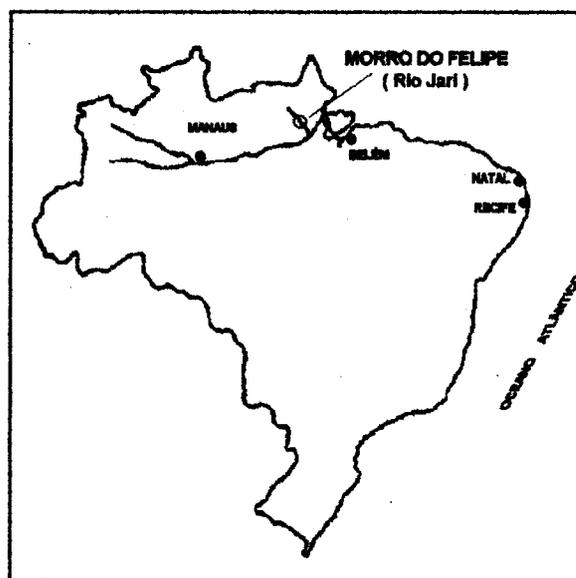


Figura 2.1 - Localização da jazida de caulim do Morro do Felipe (Rio Jari), Estado do Amapá (Coura *et al.* 1986).

2.2 - ORIGEM

Foi atribuído a este caulim uma origem sedimentar, tendo sido gerado por alteração de rochas cristalinas no Escudo das Guianas, transportado por cursos d'água e depositado numa bacia interna, de caráter lacustre. Além dessa hipótese, existe a de que a gênese parcial ou totalmente "in situ", por alteração intempérica de sedimentos

siliclásticos, pareça mais provável (Duarte & Kotschoubey, 1994), apesar de micrografias de varredura desse caulim não apresentarem estruturas típicas de caulinita autógena, formada *in situ* a partir de feldspatos, tais como estruturas “booklet” ou “sanfona” (Coura *et al.* 1986). Mais recentemente foi proposto para o caulim do Rio Jari um modelo de formação *in situ*, no contexto mais geral da evolução polifásica da cobertura de alteração (Kotschoubey *et al.* 1999).

2.3 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MINÉRIO

O caulim do Morro do Felipe compõe-se basicamente de caulinita, com presença secundária de quartzo (normalmente inferior a 5%), óxi-hidróxidos de ferro e anatásio (variando de 1 a 3%) e quantidades menores que 0,1% de esmectita, chamoisita e/ou beidellita (Coura *et al.* 1986; Duarte & Kotschoubey, 1994).

Análises de difração de raios-X mostraram que a caulinita não corresponde ao tipo dito “bem cristalizado” e sim, tende para o tipo “fire-clay”, indicativo de desordem estrutural ao longo do eixo b nos cristais, sendo a responsável por essa desordem, a substituição parcial de átomos de Al por átomos de Fe na rede cristalina. (Duarte & Kotschoubey, 1994).

Granulometricamente, o minério apresenta de 70 a 80% dos grãos abaixo de 2 μm e um resíduo acima de 25 μm , de 5 a 15%, onde os valores de resíduos correspondem ao teor de areia e outros grãos maiores, como aglutinações de caulim impuro, resistentes à desagregação. O diâmetro médio dos grãos de caulinita está entre 0,1 e 0,5 μm .

2.4 - BENEFICIAMENTO DO CAULIM

2.4.1 - Generalidades:

A Caulim da Amazônia S.A. - CADAM, é uma empresa de mineração, fabricante nacional de caulim para cobertura de papéis, o Amazon 88. As propriedades especiais do Amazon 88 (alvura, granulometria e viscosidade) são resultado de um processo de

beneficiamento via úmida, e rigoroso controle de qualidade que segue especificações internacionais (Ferraro Jr., 1988).

A CADAM iniciou suas operações em 1976 produzindo 6.684 ton/ano. Sua produção é destinada a suprir os mercados brasileiro (13%), argentino, europeu, coreano e japonês (87%) (Kendall, 1996). Os dados de produção de caulim dessa indústria encontram-se na Tabela 2.1, e estão representados na Figura 2.2, onde pode ser observado o seu crescimento.

Ressalte-se que, além da jazida do Morro do Felipe (atualmente com uma produção de 660.000 ton/ano), encontra-se também estabelecida desde 1992 a lavragem da bacia do Rio Capim (Ipixuna - Pa), realizada pela Pará Pigmentos S.A. (com produção de 330.000 ton/ano) e pela Imerys - Rio Capim Caulim S.A. (produção de 280.000 ton/ano), com substanciais reservas de caulim de excelente qualidade quanto a alvura (Kendall, 1996), o que deverá aumentar ainda mais o volume de rejeitos decorrentes do processo de beneficiamento desse material.

Tabela 2.1 - Caulim para cobertura de papel e respectivo rejeito produzido pela CADAM, de 1976 a 1997 (expresso em ton / ano).

ANO	CAULIM (ton/ano)	REJEITO (ton/ano)
1976	6.684	1.671
1977	26.900	6.725
1978	38.830	9.707
1979	95.046	23.761
1980	165.117	41.279
1981	94.525	23.631
1982	199.784	49.946
1983	186.619	46.654
1984	239.375	59.844
1985	227.024	56.756
1986	248.921	62.230
1987	268.628	67.157
1988	363.181	90.795
1989	333.396	83.349
1990	325.247	81.311
1991	380.664	95.166
1992	420.000	105.000
1993	500.000	125.000
1994	580.000	145.000
1995	620.000	155.000
1996	680.000	170.000
1997	660.000	165.000
TOTAL	6.659.941	1.664.982

Fonte: CADAM (informação verbal, 1998).

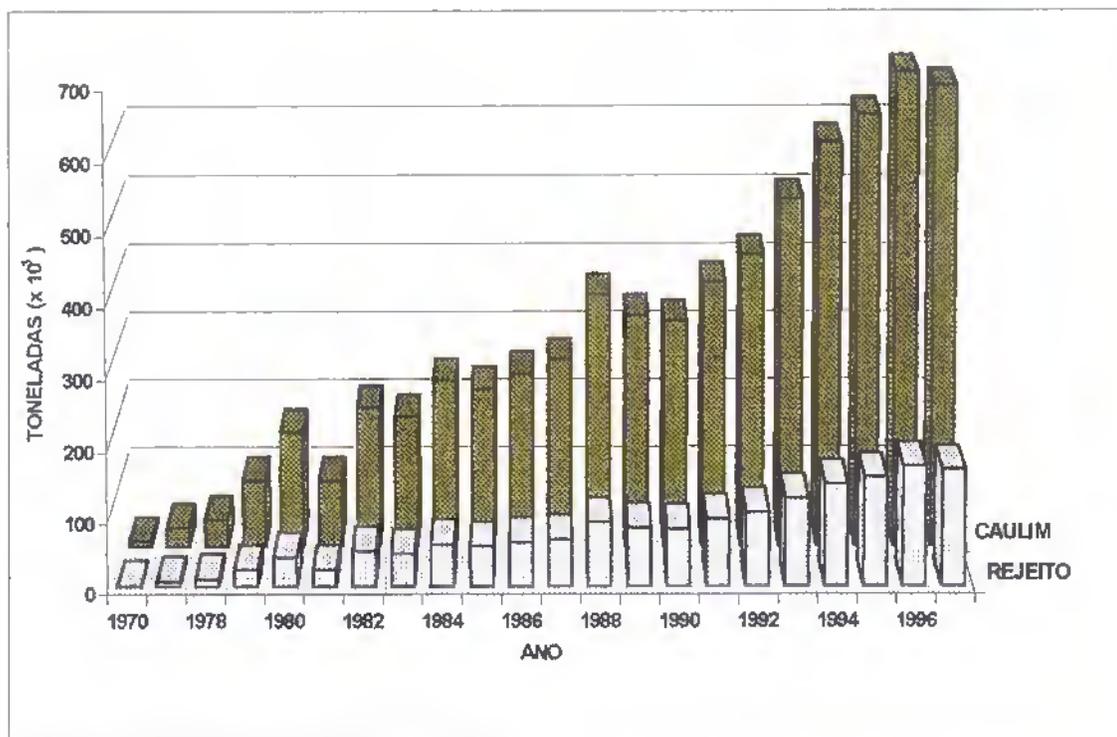


Figura 2.2 - Produção de caulim e respectivo rejeito de produção (em ton), gerados no período de 1976 a 1997, segundo CADAM (informação verbal, 1998).

2.4.2 - Etapas do beneficiamento:

Depois do desmonte, o minério passa por um misturador, por células de desareamento e vai ao tanque de armazenagem, para chegar ao mineroduto.

A mina, a lavra e o início do mineroduto situam-se no Amapá; a partir daí, atravessando o rio Jari, o minério é encaminhado para o beneficiamento no Pará, no município de Almeirim. Chegando à usina, inicia-se o processo de produção do Amazon 88, conforme o fluxograma da Figura 2.3.

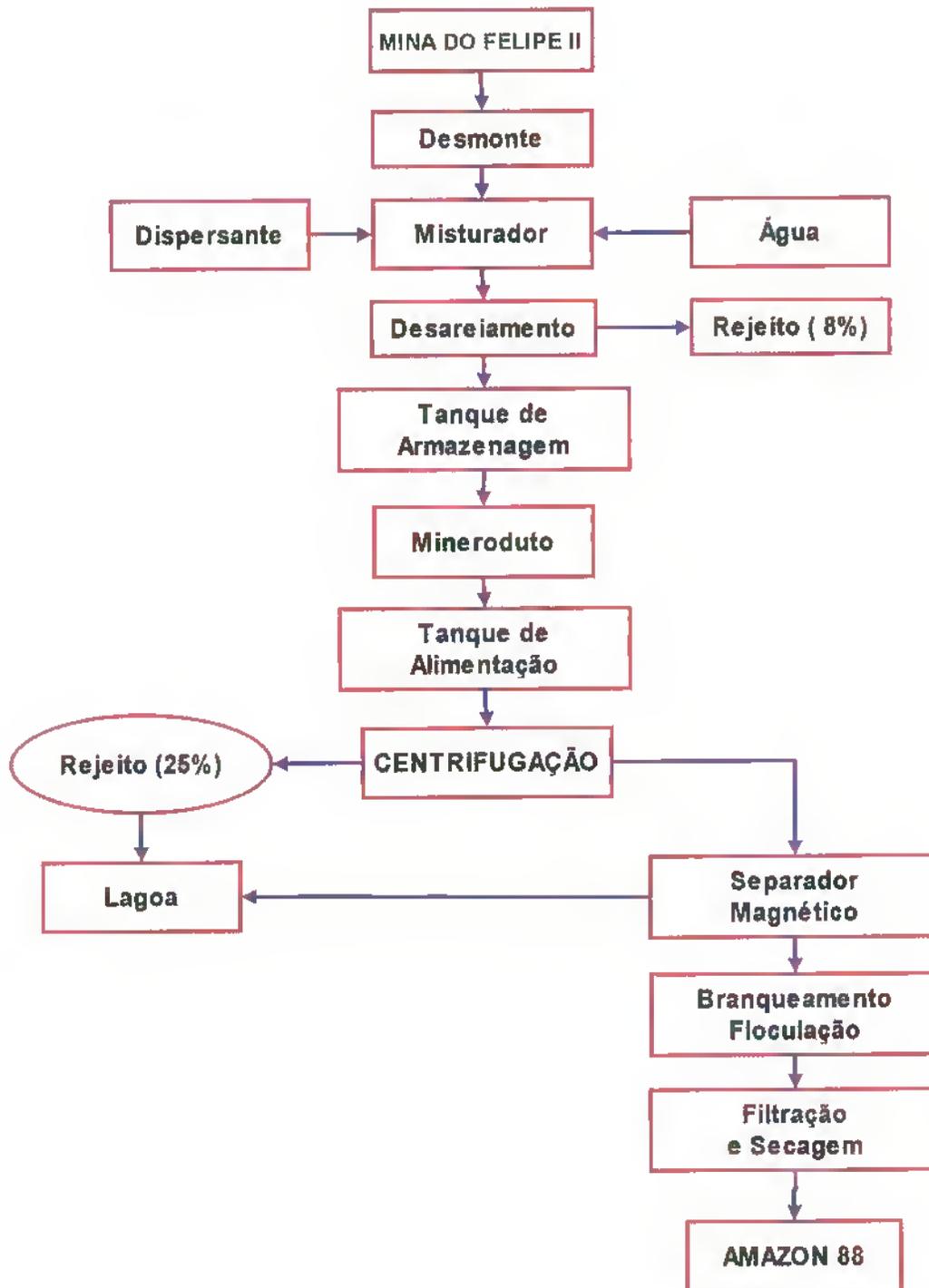


Figura 2.3 – Fluxograma simplificado de produção do caulim AMAZON 88.

As operações que compõem o processo são, resumidamente:

a) Dispersão ou Mistura - o minério, a água e a solução de uma mistura de hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio são agitados, liberando com a dispersão, areia e minerais pesados (óxidos e hidróxidos de Fe / Ti: hematita, goethita, ilmenita, anatásio, rutilo, etc.).

b) Desareamento - em média, são retirados nos desareadores, 8% de material superior a 325 mesh, classificados como rejeito e repostos no próprio local da lavra.

c) Centrifugação - classifica o material por tamanho de partículas buscando a distribuição granulométrica uniforme. Nessa operação a alvura é melhorada pois as partículas maiores são mais contaminadas (coloridas) com óxidos de ferro e titânio. A polpa de caulim centrifugada passa então por peneiras fixas de 400 mesh e é bombeada para o tanque de produto centrifugado. Nesta etapa é gerado um rejeito correspondente a cerca de 25% em relação ao caulim produzido, o qual é depositado em lagoas de sedimentação como as que pode-se observar na Figura 2.4. À medida em que a lagoa vai sendo preenchida com a polpa, as partículas de caulim vão sedimentando e a água excedente é removida da lagoa por meio de um tubo extravasor e lançada no rio, após a devida correção do pH. Após a evaporação da água remanescente, é colocada uma camada orgânica sobre sua superfície para desenvolvimento de vegetação (Barata, 1998). Porém, devido à estrutura original dos argiliminerais, que dificulta a sedimentação e a evaporação da água e à sua granulometria muito baixa, essas etapas são extremamente lentas.

d) Branqueamento e Floculação - é o tratamento químico dirigido à redução e solubilização dos compostos indesejáveis, possibilitando sua extração na fase de filtragem. Nesta etapa são utilizados o sulfato de alumínio - $Al_2(SO_4)_3$ (cuja função é o abaixamento do pH e floculação) e o ditionito de sódio - $Na_2S_2O_4$ que é o reagente branqueante, atuando como redutor dos compostos oxidados de ferro (Fe^{3+}), transformando-os em Fe^{2+} , que são solúveis em meio ácido e extraídos na filtragem.

e) Filtragem e Secagem - filtros-prensas e amassador, preparam uma massa homogênea com cerca de 72% de sólidos, a qual é extrudada e seca por ar quente até alcançar 6% de umidade. A seguir o Amazon 88 vai para os armazéns de estocagem, de onde é embarcado a granel em navios que levam o produto ao mercado mundial (DOBRAR a produção..., 1991).

Assim, o processo de beneficiamento de caulim origina dois tipos de rejeitos, sendo um, composto por partículas grosseiras (principalmente quartzo sob a forma de areia), reposto no próprio local da lavra podendo então a área ser preparada para reflorestamento; e um outro tipo de rejeito, volumoso (aproximadamente 25% em relação ao caulim produzido), constituído essencialmente por uma suspensão aquosa do argilomineral caulinita sob a forma de partículas empilhadas, que não foram totalmente dispersas durante o processamento, estando acompanhado de teores de ferro e titânio na ordem de 5%, constituindo-se no material de partida desta pesquisa.

Através do conhecimento da percentagem de rejeito gerado por tonelada de caulim produzido (aproximadamente 25%), bem como dos dados de produção da indústria durante os primeiros 22 anos de funcionamento (Tabela 2.1), pode-se fazer uma estimativa do rejeito que encontra-se depositado na lagoa - aproximadamente 1.664.982 ton - bem como do rejeito a ser gerado nos próximos anos, em função da meta de produção a ser atingida pela indústria.

Pelo fato do rejeito ser bastante volumoso essas lagoas já se tornaram um problema ambiental de grandes proporções, pois necessitam de imensas áreas de desmatamentos para suas construções (Barata, 1998).



OSCAR CABRAL

Figura 2.4 - Vista das lagoas de sedimentação, onde se depositam os rejeitos do beneficiamento do caulim Amazon-88 (Foto de Oscar Cabral/Abril Imagens, 2000).

3 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1 - CERÂMICA DE ALTA TECNOLOGIA

A ciência e a técnica trabalham com intensidade crescente em condições extremas. Nos últimos cinquenta anos, a Ciência dos Materiais desenvolveu-se muito rapidamente para satisfazer as necessidades da Engenharia, visando assim, obter melhores materiais, que possam apresentar níveis mais elevados de desempenho e de confiabilidade nas condições de uso em máquinas, equipamentos e estruturas de construção cada vez mais sofisticados, especialmente nas novas tecnologias, associadas com mísseis e foguetes destinados à pesquisa espacial, operando a velocidades muito elevadas; na Engenharia Nuclear; na Informática; em Eletro-Eletrônica, em equipamentos de controle em Engenharia; e em Biomateriais, isto é, materiais a serem usados como implantes no Homem (Kohl, 1961; Santos, 1988a).

Provavelmente o mais interessante grupo de materiais modernos de Engenharia é aquele classificado sob o nome genérico de "materiais cerâmicos" ou "cerâmicas". O termo cerâmica refere-se principalmente ao processo de produção do material, e não ao material em si mesmo (Devezas, 1983). A definição do termo, proposta pelo Prof. Dr. Pêrsio de Souza Santos e adotada pela Associação Brasileira de Cerâmica (Santos, 1986 b; 1987) é a seguinte:

"Cerâmica é a arte, ciência e tecnologia de fabricar e usar peças sólidas, as quais têm como componente essencial e são constituídas em grande parte por materiais inorgânicos não-metálicos, denominados materiais cerâmicos".

A Cerâmica Tradicional engloba os produtos das Indústrias de silicatos e caracteriza-se por usar, predominantemente, como matérias-primas, minérios baratos como argilas, feldspatos, quartzitos, dolomitas, calcários e outros, todos de origem natural.

De outro lado, a Cerâmica de Alta Tecnologia (também chamada: *Cerâmica Nova, Cerâmica Moderna, Cerâmica Fina, Cerâmica Especial, Cerâmica Avançada,*

Cerâmica de Alto Desempenho, Cerâmica Industrial, Cerâmica Técnica , Cerâmica de 2ª Geração), usa como matérias-primas substâncias químicas sintéticas, os chamados “pós cerâmicos”, isto é, partículas sólidas ultra-finas, de composição controlada e extremamente puras, as quais são produzidas, purificadas e colocadas com características específicas, de acordo com a natureza do corpo cerâmico que se quer que a peça cerâmica possua para poder desempenhar a função desejada (Santos, 1987 ; 1988 a, b). Por necessitarem de matérias-primas sintéticas, com rígidos controles químicos e físicos, exigem um grande desenvolvimento tecnológico para sua obtenção, antes mesmo da obtenção do produto final. Os “pós cerâmicos” utilizados são principalmente: óxidos (MgO ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; SiO_2 ; TiO_2 ; ZrO_2 ; ZnO); carbetos (SiC ; B_4C ; Cr_2C_2 ; TiC ; WC); hidróxidos $Mg(OH)_2$; $Al(OH)_3$; $FeOOH$; nitretos (BN-cúbico e hexagonal; AlN ; CrN ; Si_3N_4 ; TiN); carbonatos ($SrCO_3$) e boreto de titânio (ASSOCIAÇÃO brasileira..., 1990; Martelli, 1997).

Na nomenclatura de Cerâmica Avançada as substâncias químicas sintéticas usadas para dar origem aos “pós cerâmicos” são chamadas “precursores” ; as matérias primas naturais que levam aos precursores são chamadas “materiais de partida”. Essa é uma das diferenças significativas de nomenclatura entre a Cerâmica de Alta Tecnologia e a Tradicional (Xavier, 1992).

A Cerâmica de Alta Tecnologia está baseada em conhecimentos científicos fundamentais de Cristalografia, de Química, de Física do Estado Sólido, e da Ciência dos Materiais, e tecnologicamente na Cerâmica Tradicional e em processos químicos industriais (Santos, 1987).

3.2 - ALUMINA

Dentre os materiais cerâmicos modernos ou de alta tecnologia, o mais conhecido é o óxido de alumínio (Al_2O_3) ou alumina, devido a ampla variedade de peças e produtos em que vem sendo utilizado (Santos, 1987;1988 b).

A utilização das cerâmicas de alta alumina em larga escala iniciou-se a partir da terceira década do presente século, consolidando-se por volta da Segunda Guerra Mundial, com o emprego em isoladores de velas de ignição em substituição à porcelana

e, em equipamentos de laboratório. O aumento da utilização da alumina está diretamente relacionado com o desenvolvimento da tecnologia de fornos de alta temperatura e das técnicas de conformação. Por outro lado, a descoberta do efeito do MgO como agente de sinterização, por volta da metade da década de trinta, contribuiu enormemente para o desenvolvimento das referidas cerâmicas.

A partir da década de quarenta as cerâmicas de alta alumina vêm encontrando utilização em vários campos, onde destacam-se as aplicações para fins estruturais como guias-fio, eixos, selos mecânicos, ferramentas de corte, tubos para proteção de termopares, cadinhos, meios de moagem, bicos pulverizadores, cabeças de pistão e outros. Na área de eletro-eletrônica destacam-se o emprego em isoladores de velas de ignição, em substratos de circuito integrado e em tubos de lâmpada de vapor de sódio. Destacam-se ainda as aplicações voltadas para o campo da bio-engenharia - onde a alumina é utilizada como material de implante ósseo e dentário -, na área de química - onde é utilizada como suporte para catalisadores -, e na indústria bélica (Duailibi Filho, 1988). Por outro lado, materiais cerâmicos constituídos de Al_2O_3 vêm sendo utilizados na tecnologia nuclear como isolantes térmicos, absorventes de radiação, e como componentes estruturais e isolantes de primeira parede e diafragmas em reatores experimentais de fusão nuclear (Devezas, 1983).

O óxido de alumínio, ou alumina, que existe como mineral na Natureza, recebe o nome de córindon ; tem a fórmula mínima Al_2O_3 , ponto de fusão $2050^\circ C$ e estrutura cristalina chamada α -alumina. Pode ser opaco, translúcido ou transparente, quando constitui as pedras preciosas, conforme a cor : Rubí (vermelha), Safira (azul), Leucossafira (incolor). As cores são causadas por átomos que substituem o alumínio na estrutura cristalina: vermelha (Cr^{3+}), azul (Ti^{4+} e Fe^{2+}), marrom e rosa ($Fe^{3+,2+}$ e Mn^{2+}) e negra ($Fe^{3+,2+}$). Quando o córindon não constitui pedra preciosa, graças à sua alta dureza, torna-se matéria prima para a produção de abrasivos sob o nome de esmeril. Sua ocorrência está comumente associada com rochas ígneas e metamórficas. As reservas mundiais de córindon encontram-se na Rússia (as maiores do mundo), África do Sul, Rodésia do Sul, Índia, Malawi, Moçambique, República Malgache, Uruguai, Malásia e Brasil. As reservas brasileiras, não muito significantes, encontram-se

no Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba (Santos, 1984; Wefers & Misra, 1987; Santos, 1988b; Xavier, 1992).

A α -alumina é o único óxido de alumínio termodinamicamente estável. Apresenta densidade elevada ($3,986 \text{ g/cm}^3$), dureza 9 na escala de Mohs e cristaliza no sistema hexagonal. Na Tabela 3.1, encontram-se os dados de difração de raios-X da α -alumina.

Embora somente a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (córindon) seja encontrada na Natureza, outras estruturas cristalinas correspondentes à fórmula Al_2O_3 foram sintetizadas em laboratório; são elas, as aluminas de transição: gama (γ), eta (η) chi (χ) rho (ρ), delta (δ), teta (θ) e kappa (κ). Segundo Wefers & Misra (1987), as aluminas de transição não podem ser consideradas verdadeiros polimorfos do Al_2O_3 . As formas de baixa temperatura, em particular, contêm íons hidroxila. Além disso a seqüência de transformação não é reversível, isto é, nenhuma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nem qualquer das formas de alta temperatura podem ser convertidas a uma das aluminas de transição que ocorrem a temperaturas mais baixas. Elas podem portanto, ser classificadas como termodinamicamente instáveis, embora razoavelmente reprodutíveis estados de reordenamento estrutural. Este ponto de vista é suportado pelo fato de que a estrutura do material de partida determina o tipo e seqüência das formas de transição no curso da decomposição térmica.

Tabela 3.1 - Dados de difração de raios-X da α - Al_2O_3

d Å	I / I ₀	d Å	I / I ₀	d Å	I / I ₀
3,479	75	1,138	2	0,870	2
2,552	90	1,125	6	0,858	12
2,379	40	1,124	4	0,850	4
2,165	1	1,098	8	0,846	4
2,085	100	1,083	4	0,830	22
1,964	2	1,078	8	0,814	4
1,740	45	1,042	14	0,807	11
1,601	80	1,017	2	0,799	7
1,546	4	0,998	12	0,797	14
1,514	6	0,986	1	0,793	13
1,510	8	0,982	4		
1,404	30	0,943	1		
1,374	50	0,941	1		
1,337	2	0,934	4		
1,276	4	0,918	4		
1,239	16	0,908	14		
1,234	8	0,905	4		
1,189	8	0,899	8		
1,160	1	0,888	1		
1,147	6	0,880	4		

Fonte: ICDD, Ficha 10173

3.2.1 - Aluminas calcinadas e de alta pureza

As propriedades das cerâmicas avançadas, bem como dos demais materiais, são fundamentalmente determinadas pelas matérias primas a partir das quais as mesmas são fabricadas e pela microestrutura final. Assim sendo, qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento e controle das propriedades básicas dos materiais, bem como, do processo de fabricação durante o qual a microestrutura final se desenvolve (ASSOCIAÇÃO brasileira..., 1988).

Melhoras na qualidade de aluminas de grau cerâmico desenvolveram-se em dois diferentes passos: (1) a redução de impurezas das aluminas Bayer normais, e (2) o desenvolvimento de distribuições de tamanhos de partículas, apresentando melhores propriedades técnicas (Gitzen, 1970).

As aluminas calcinadas termicamente reativas, de normal e baixa soda, são produzidas pelo processo Bayer enquanto que as aluminas de alta pureza, são predominantemente obtidas pela decomposição de sais de alumínio (sulfatos, cloretos,

nitratos, acetatos, etc.). Existem por volta de 100 variedades de aluminas calcinadas produzidas no mundo (Carbone, 1990).

Mesmo que não haja uma padronização, tem-se procurado reunir as aluminas com propriedades e características semelhantes, como uma forma de facilitar ao usuário a escolha do produto mais adequado aos seus objetivos (Xavier, 1992). Seguindo este critério, aluminas calcinadas têm sido divididas em três categorias principais, considerando critérios químicos tais como teores de óxido de sódio e impurezas totais (Carbone, 1986; 1990) a saber:

- A) Aluminas calcinadas normais - com teor de soda de 0,1% a 0,6% e teor de alumina, em geral, de 99,0% a 99,5%. (Tabela 3.2).

- B) Aluminas calcinadas de baixa soda e/ou termicamente reativas - com teor de soda menor que 0,1% e teor de alumina de cerca de 99,7%. (Tabela 3.3).

- C) Aluminas calcinadas de alta pureza - com pureza mínima de 99,9% em alumina. Purezas de 99,95% são obtidas quando hidratos Bayer são os precursores. Aluminas com 99,99% de pureza vêm, geralmente, da hidrólise de alcóxidos de alumínio, da decomposição térmica de alúmen de amônio ou sais de alumínio recristalizados (sulfatos, cloretos, nitratos) ou de alumínio metálico (Yamada, 1990), (Tabela 3.4).

Tabela 3.2 - Propriedades típicas e composição química das aluminas calcinadas normais

	Kaiser C-70	Alcoa C-1	Alcoa C-13	Kaiser C-1	Alcoa Chemie CT-105	VAV 103-60	Mettler- werk FN	Shomo A-14	Sumi- tomo A-12	Alcoa A-12	Kaiser C-3R	Alcoa C-71	Alcoa Chemie CT-19	VAV 105	Mettler- werk DX	Pechiney GCT	Shomo A-12	Sumitomo A-21
Tamanho final do cristal (µm)	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1	0,3		0,3	<1,0	3-5	4-6		4-5,5	1,5-3,0	6		5	2-4
Área superficial (m ² /g)			6-12		6	6	8-15	5		0,5			0,5	0,5-1	0,3-0,7	0,5	0,6	
Al ₂ O ₃ (% peso)	98,5	99,3	99,2	99,2	99,0	99,1	99,3	99,7	99,7	99,4	99,4	99,7	99,5	99,3	99,6	>99	99,7	99,7
Na ₂ O (% peso)	0,45	0,55	0,25	0,45	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,25	0,45	0,18	0,25	0,3	0,25	0,3	0,3	0,3
SiO ₂ (% peso)	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
Fe ₂ O ₃ (% peso)	0,01	0,03	0,04	0,01	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,04	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01
Perda na ignição (%)																		
Al ₂ O ₃ Alfa (%)	0,9	1,0	0,4	0,35	0,5	0,4	>80	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,01	0,1	0,1
			65-90		>80	80	>80			98		98	98	98	98	>88		

Fonte: Carbone, 1990.

Tabela 3.3 - Propriedades típicas e composição química das aluminas calcinadas de baixo teor de soda e aluminais calcinadas de baixo teor de soda termicamente reativas

Alumina Baixa Soda	ALCOA			ALCAN			ALCOA CHEMIE			VAW		MARTINSWERK			SUMITOMO		SHOWA
	A-3500	A-4000	A-10	A-14	A-10	C-75	3	4	5/6	7	0625-25-10	ZS-6	ES-6	DS-6	AL-43	ACL-27	AL-15H
Tamanho do Cristalito μm	2,5	3-4	6-10	2-5	6-10		5,5	4	4	3	2,4	3,5	4,5	5,5	2,3	3,5	3
Área Específica m^2/g	<1	<1	0,4	0,5	0,4		0,3	5	0,5	0,7	1,5	1	0,7	0,5	99,9	99,9	0,7
Al_2O_3 %	99,7	99,7	99,5	99,6	99,5	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,3	99,8	99,8	99,8	99,9	99,9	99,9
Na_2O %	0,08	0,08	0,1	0,03	0,1	0,05	0,03	0,05	0,07	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,03	0,02	0,03
SiO_2 %	0,02	0,02	0,08	0,08	0,08	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03	0,05	0,02	0,02
Fe_2O_3 %	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02
PF %	98	98	98	98	98	98	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	98	>95	>95	>95	0,1	0,1	0,08
Alumina Alfa %																	

Alumina Baixa Soda Termicamente Reativa	ALCOA			ALCOA CHEMIE			MARTINSWERK			SUMITOMO			SHOWA				
	A-16	A-152	A-15	A-17	A-1000	A-3000	CTI1000	SG	CT3000SG	CS-400M	ALM-41	AES-11	AL-31	I-45-I	A-150	ALI60	ALI70
Tamanho do cristalito μm	0,3-0,5	1,5	2-2,5	3-3,5	0,3-0,5	3-3,5	1,3	3	0,5	0,5	1,8	0,3	0,3-4	1,8	0,3-5	0,5	0,3-5
Área específica m^2/g	10	3	6	3	10	3	3	6	6-10	6-10	99,9	99,8	99,9	2	5	7	2,5
Al_2O_3 %	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,6	99,6	>99	>99	99,9	99,8	99,9	99,8	99,9	99,9	99,8
Na_2O %	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,06
SiO_2 %	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,1	0,08	0,1	0,1	0,04	0,04	0,02	0,08	0,03	0,03	0,05
Fe_2O_3 %	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
PF %	0,5	1,5	2	3,0	0,5	3,0	<0,5	<0,5	0,7	0,7	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5	0,7	0,2
Diâmetro médio μm	2,15	2,25	2,50	2,50	2,15	2,50	1,3	0,5	0,4	0,4	2,20	2,23	2,60	1,8	2,0	0,6	2,0
Densidade a verde g/cm^3	3,91	3,84	3,89	3,75	3,91	3,75					3,2	3,96	3,72	2,30	2,60	2,25	2,55
Densidade calcinada g/cm^3	345	345	345	345	345	345					300	300	300	3,70	3,80	3,91	3,80
Pressão de compactação (MPa)											kg/cm ²	kg/cm ²	kg/cm ²				
Sinterização											1600	1600	1700	1700	1700	1550	1700
Temperatura °C	1540	1620	1670	1750	1540	1750					2	2	2	2	2	2	2
Tempo de sinterização h	1	1	1	1	1	1					2	2	2	2	2	2	2

Fonte: Carbone, 1990.

Tabela 3.4 - Propriedades típicas e composição química das aluminas calcinadas de alta pureza

	Alcoa		Reynolds RC-HP DBH	Baikowski CR Series	Criteram EXAL Serie A6Z	Sumitomo		Showa UA Series UA-5055	Union Carbide Linde A	Condea (Arco) HPA
	Alumalux 39	Alumalux 49				A-HP30	A-HPT			
Tamanho do cristal (μm)	< 0,5	< 0,5	0,5	CR-6 0,25	5-7 99,98	0,3	0,3	0,1	0,3	5-30
Área específica (m^2/g)	7-10	6	7-10	5-7 99,99	5-7 99,98	5-7 > 99,95	5-6 > 99,99	5	10-18 99,98	99,97
Al_2O_3 (%)	> 99,95	99,99	99,95	20	48	30	15	10		44
Na (ppm)	75 (Na_2O)	5 (Na_2O)	< 80 (Na_2O)	18	40	50	8	6		93
Si (ppm)	200 (SiO_2)	60 (SiO_2)	120 (SiO_2)	10	10	20	7	4		21
Fe (ppm)	100 (Fe_2O_3)	20 (Fe_2O_3)	32 (Fe_2O_3)	< 0,6	0,6	0,4	0,4	0,5		0,6
Tamanho de partícula (μm)	0,5	0,5	2,12	1,55		2,25	2,11	1,90		2,16
Densidade Verde g/cm^3	2,15	2,10								
Pressão de Compactação (MPa)	345	345	345	138		300 kg/cm^2				345
Sinterização										
Temperatura $^\circ\text{C}$	1540	1540	1510							1510
Tempo de sinterização h	1	1	2							2
Densidade queimada g/cm^3	3,91	3,91	3,96			3,95	3,95			3,95

Fonte: Carbone, 1990.

Uma outra tentativa de classificação de aluminas comerciais, agrupa-as em cinco categorias (Pandolfelli *et al.* 1981; Xavier, 1992):

- A) Alumina não-reativa, alta pureza - caracterizada pelo aglomerado uniforme de fase alfa; baixa reatividade térmica; alta temperatura de sinterização; alta pureza química; alta compactação à verde; área específica de 0,15 - 0,25 m²/g; uso em materiais onde se requer boas características elétricas.

- B) Alumina não-reativa, baixa pureza - caracterizada por aglomerados randômicos; altos teores de sódio; presença de fase não-alfa; área específica de 0,9 - 1,0 m²/g; uso onde não se exige controle de tamanho ou propriedades elétricas, como meio de moagem e como cargas em cerâmica branca.

- C) Alumina reativa, alta pureza - caracterizada pelo baixo teor de sódio; presença de fase não-alfa, devido à calcinação a temperaturas mais baixas; alta reatividade térmica; área específica de 4 - 6,5 m²/g; uso para obtenção de substratos superlisos.

- D) Alumina reativa, baixa pureza - caracterizada pela abundância de fase não-alfa; altas retrações; baixa compactação à verde; área específica de 7,5 m²/g.

- E) Alumina reativa, ultra-alta pureza.

O termo "alta pureza" não se limita a uma norma específica, entendendo-se como tal, a alumina com teores de sódio, ferro e silício muito menores do que os apresentados pela alumina Bayer usual. O termo "reatividade" refere-se à elevada velocidade de sinterização. Entende-se que, para uma alumina ser reativa, ela deve conter a fase alfa, mas outras condições deverão ser consideradas para que se obtenha elevadas velocidades de sinterização (Xavier, 1992). Então, consideram-se aluminas reativas aquelas que densificam em um corpo compacto à temperaturas abaixo de 1800°C (Maczura *et al.* 1976).

3.2.2 - Aplicações cerâmicas

As aluminas calcinadas têm uma ampla faixa de aplicações, devido às suas características especiais, valiosas para a produção de materiais de alto desempenho. As justificativas para o uso da alumina, comparado a outros pós cerâmicos (SiC , Si_3N_4 , ZrO_2) são a disponibilidade do pó, o seu custo, propriedades elétricas, resistência ao desgaste e à abrasão, inércia química e relativa facilidade em se processar produtos sinterizados (Castro *et al.* 1979; Carbone, 1986).

Alumina para aplicações cerâmicas deve apresentar uma série de propriedades que permitam otimizar e racionalizar o processo de produção de materiais homogêneos. Entre estas propriedades deve-se mencionar um alto teor e uniformidade da fase alfa, boa compactabilidade, baixo índice de aglomeração, partículas pequenas e reativas, etc... (Castro *et al.* 1979).

Existem várias tendências no contínuo desenvolvimento de cerâmicas avançadas envolvendo aluminas. Segundo Wachtman & Haber (1990), elas incluem:

- (1) melhoramentos nas propriedades mecânicas de cerâmicas de alumina relacionadas à cerâmica branca (*whiteware*), por melhoramento da microestrutura e composição;
- (2) transformação na dureza da cerâmica de alumina para dar alta resistência combinada com alta dureza;
- (3) uso de pós sub-micrométricos para alterar a cinética de sinterização e produzir corpos de granulação muito fina;
- (4) desenvolvimento de um novo processo para produzir compósitos de alumina por oxidação direta de alumínio fundido;
- (5) desenvolvimento de cerâmicas de alumina reforçada com fibra, com excelentes propriedades mecânicas;
- (6) desenvolvimento de cerâmicas de alumina microporosa parcialmente sinterizada, para aplicações tais como filtração;
- (7) aplicação de combinações de tais avanços para produzir cerâmicas de alumina avançadas para aplicações tais como: ferramentas de corte, substratos eletrônicos, sensores, filtros, etc...

As aluminas de soda normais foram encontradas primeiro e foram usadas na fabricação de produtos abrasivos, alumina fundida, como um complemento para vidro e vidrado e, como aluminas de polimento.

A necessidade de aluminas com teores de soda intermediárias foi gerada primeiramente pelos produtos cerâmicos usados em aplicações eletrônicas. Estas compreendem velas de ignição, substratos e isolantes de porcelana. Outros usos incluem porcelanas brancas, semi-condutores e catalisadores, e várias peças mecânicas que sofrem desgaste, como os meios de moagem, forração de moinhos, placas de desgaste, bocais e peças de bombas.

As aluminas grossas, de baixo nível de soda, apresentam propriedades elétricas melhores que as aluminas anteriores.

As aluminas cristalinas mais finas, com o mais baixo teor de soda, são usadas para se obter cerâmicas de alta densidade à temperaturas de sinterização mais baixas, com um mínimo de aditivos.

Maczura *et al.* (1976) e Castro *et al.* (1979) , descrevem algumas propriedades e alguns usos típicos de aluminas calcinadas comerciais, disponíveis para a indústria, conforme apresentado a seguir:

Alumina A-1 : é um produto de baixa calcinação, usado para a produção de alumina fundida, como adição para vidros, *fiberglass* e, para aumentar o teor de alumina de refratários. Provavelmente, é mistura de α e γ aluminas.

Alumina A-2 : especialmente disponível em estado moído para aumentar as propriedades físicas de porcelanas elétricas e de hotel e, para enriquecer refratários de Al_2O_3 .

Alumina A-3 : devido sua finura e ausência de cristais grandes, é usada como alumina para polimento de metais básicos.

Alumina A-5 : contém cristais hexagonais muito grandes e finos, os quais exibem boas características de moagem-polimento como um abrasivo, baixa retração em cerâmica e composições refratárias.

Alumina A-10 : é uma alumina cristalina grosseira (diâmetro médio de cristais = 4 - 8 μm), de baixa soda, muito conveniente para cerâmica eletrônica de baixa retração e, isolantes de vela de ignição.

Alumina A-12: é uma alumina de soda intermediária, predominantemente utilizada na produção de velas de ignição automotivas.

Alumina A-13: é uma alumina de soda intermediária, considerada ideal para a produção de suportes catalíticos de alta alumina e alta resistência.

Alumina A-14: é uma das aluminas de mais baixa soda, disponível comercialmente. Ela moe facilmente até seus monocristais, de tamanho médio de 2-5 μm . Seu baixo nível de soda (máx. 0,05%), assegura excelentes propriedades dielétricas. Usada em substratos de cerâmica eletrônica e outras cerâmicas elétricas prensadas.

Alumina A-15SG: é uma alumina de baixa soda, supermoída, para uso na produção geral de cerâmicas de alta alumina. Ela caracteriza-se pela baixa retração e máxima reatividade, servindo à fabricação de grandes moldes, com ótimo controle de retração e mínima distorção na queima.

Alumina A-16SG: sendo a alumina cristalina mais fina, apresenta a maior reatividade térmica à temperaturas de queima relativamente baixas e, a maior retração de todas as aluminas comerciais o que, restringe o seu uso para peças menores; mas as excelentes propriedades cerâmicas (pequeno tamanho de cristal, alta densidade, excelente acabamento superficial, alta resistência) estão estendendo suas aplicações. É usada

na produção de substratos eletrônicos de primeira qualidade, placas de desgaste, ferramentas de corte, cerâmica nuclear e, biocerâmica (Carbone, 1986).

Alumina A-17: é a cristalina mais grosseira e, portanto, a menos reativa das aluminas classificadas como reativas. Projetada especialmente para o processamento de fundição, com barbotagem de várias peças cerâmicas, eletrônicas e mecânicas.

Alumina XA-139: algumas novas tecnologias cerâmicas requerem que se considerem extremos de pureza. Avanços futuros na cerâmica técnica e eletrônica, indubitavelmente dependerão da disponibilidade de aluminas de alta pureza, tais como a XA-139, a qual pode ser dopada com outros elementos, para obter propriedades específicas. Moinhos de bola, de 99,8% Al_2O_3 , com alta resistência ao uso (feitos de A-16SG), tornam possível a supermoagem desta alumina, à uma pureza de >99,95% Al_2O_3 .

Alumina T-60: é uma alumina tabular, produzida pela sinterização da alumina calcinada à temperaturas exatamente abaixo do ponto de fusão da alumina. Esta matéria prima refratária é disponível, em 20 diferentes tamanhos de grãos, o que permite versatilidade na composição de refratários, pelo ajuste da distribuição dos tamanhos das partículas. A fração mais fina (- 325 mesh) está sendo usada, também, como um filler, em plásticos.

3.3 - PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ALUMINAS

A primeira referência conhecida a um composto de alumínio foi feita por Herodotus a 425 A.C. Plínio descreveu o alúmen e seu uso como mordente para tinta à cerca de 80 A.C. Em 1786, de Marveau chamou o óxido de alumínio " aluminæ ", que

traduzido para o Inglês tornou-se alumina. Em 1875, o químico francês Le Chatelier obteve alumina pura por decomposição térmica de sais de alumínio e por sinterização de bauxito com soda (Hart, 1990).

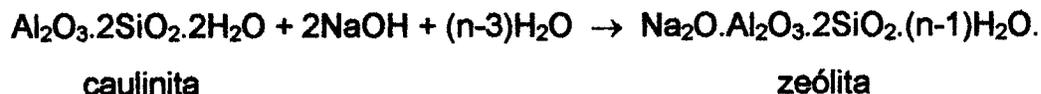
Durante os séculos XVIII e XIX, muitos pesquisadores experimentaram uma variedade de processos para a produção do metal alumínio, mas o esforço de vários deles contribuiu, significativamente, para uma melhor compreensão do alumínio e seus compostos falhando, entretanto, na busca de um processo comercial economicamente viável em larga escala (Hart, 1990).

Há aproximadamente 100 anos um significativo avanço na produção comercial de alumínio foi realizada pelo Dr. Karl Josef Bayer, o qual desenvolveu o processo Bayer para a extração de alumina de bauxito. O processo Bayer é capaz de produzir grandes quantidades de óxido e hidróxido de alumínio de alta pureza a custos relativamente baixos e é, ainda hoje, usado quase exclusivamente para a produção da alumina (Jackson, 1986; Hart, 1990; Reed, 1995) embora a tendência atual seja o desenvolvimento de outros processos, que possam produzir aluminas reativas com alta qualidade e preços competitivos (Mahi, 1988; Xavier, 1992).

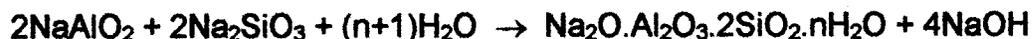
3.3.1 - Processo Bayer

Avanços na tecnologia têm resultado em muitas modificações no processo Bayer mas, este processo complexo, ainda consiste de cinco etapas básicas comuns a todas as plantas: a) preparação da matéria prima; b) digestão; c) clarificação; d) precipitação e, e) calcinação à alumina (Carbone, 1986).

O processo Bayer baseia-se na digestão, sob pressão, de bauxito moído, em solução de hidróxido de sódio. A alumina é extraída como aluminato de sódio solúvel. A maioria das espécies diferentes do alumínio, principalmente óxidos de ferro e titânio e sílica na forma de quartzo, não são extraídas. Entretanto, sílica reativa, a qual pode estar presente no bauxito como argila (caulinita ou haloisita) ou outros silicatos, é dissolvida pelo NaOH e é removida do licor como zeólita de sódio que precipita:



A sílica livre forma Na_2SiO_3 que reage com o aluminato de sódio dando zeólita de sódio e reformando o hidróxido de sódio:

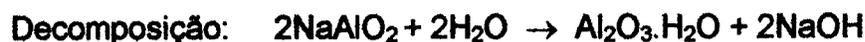
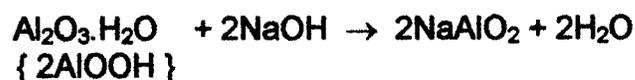
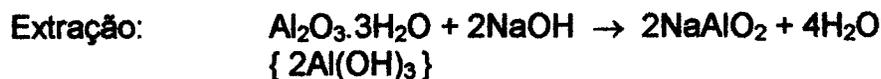


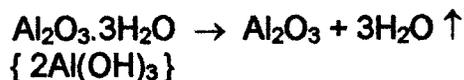
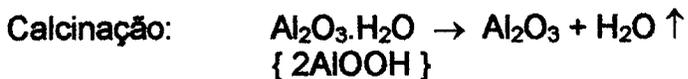
Como consequência dessas duas reações nenhuma sílica permanece presente na solução de aluminato de sódio; a caulinita leva à formação de zeólita, resultando em perda de parte do alumínio do bauxito; ambas as reações levam à perda de sódio da solução na forma de uma das duas zeólitas de sódio; daí a preferência por bauxitos com menos de 7% de sílica reativa para o processo Bayer.

Os outros componentes do bauxito (sílica, óxidos de Fe e Ti) que permanecem insolúveis, acrescentam-se às zeólitas de sódio formando juntamente com aproximadamente 7% de NaOH, a "lama vermelha", que é o resíduo industrial (Santos, 1975; O'Connor, 1988; Lammert, 1993).

Após filtração do licor de aluminato para remoção dos insolúveis, o filtrado é resfriado e semeado com finos cristais de gibbsita. O aluminato de sódio hidrolisa sobre a grande superfície das sementes, e trihidróxido de alumínio cristalino é precipitado. Após filtração e lavagem ele é calcinado a alumina (O'Connor, 1988).

As equações químicas que governam o processo Bayer são:





3.3.2 - Outros processos

Outros processos industriais para obtenção de aluminas foram propostos numa tentativa de industrialização, mas quase sempre abandonados por não poderem equiparar-se ao processo Bayer, em razão dos altos custos (Xavier, 1992).

As mais convenientes matérias primas para a produção da alumina são aquelas que contêm os mais altos teores de alumínio, a saber, bauxitos (especialmente os gibbsíticos), argilas bauxíticas. Correntemente é anti-econômico tratar bauxitos que contêm mais que 5-7% de sílica reativa pelo processo Bayer, devido a excessivas perdas de soda e alumina, conforme citado anteriormente. Muitos processos alternativos têm sido pesquisados e propostos para a recuperação da alumina destes materiais, tão bem como de materiais não bauxíticos (Gee *et al.* 1947; Eisele *et al.* 1976; Bengston, 1979; Nunn *et al.* 1979; Schultze *et al.* 1979; Carneiro, 1987; Morschbacker *et al.* 1987; Mahi, 1988; O'Connor, 1988; Mercury & Neves, 1996; Flores *et al.* 1997 a; b; Martelli, 1997).

Materiais não bauxíticos podem ser classificados em dois grupos - depósitos minerais primários (de ocorrência natural: lateritos, argilas, xistos aluminosos, rochas e minerais) e materiais secundários, compreendendo refugos e sub-produtos industriais, como pode ser visto na Tabela 3.5 (O'Connor, 1988). Esses materiais secundários apresentam um suficientemente alto teor de alumínio para serem considerados convenientes fontes de alumina do ponto de vista da disponibilidade, custo e teor de alumina. Estes incluem: rejeitos de minas, resíduos micáceos de caulins, cinzas de combustível pulverizado (pfa), rejeitos de ardósia e sub-produtos industriais (Mahi, 1988). Dentro desta classificação de materiais secundários encontra-se o rejeito produzido no beneficiamento do caulim, em escala industrial (Flores *et al.* 1996; 1997).

Tabela 3.5 - Materiais aluminosos não-bauxíticos: fórmula mineral, teor de alumina e ocorrência.

Material *	Mineral Principal e Fórmula	% Al ₂ O ₃ Teórico no Mineral	Ocorrência	% Al ₂ O ₃ no Material
Fontes Primárias				
Argilas	Caulinita: Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	39,5	Alteração de Feldspatos	30 - 35
	Ilita: KAl ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O	38,5	Alteração de Feldspatos	15 - 30
Fosfato de Alumínio (Rocha)	Crandalita: CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ .H ₂ O	19,6	Lixiviação de areia fosfórica	5 - 15
	Milisitita: (Na,K)CaAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ .3H ₂ O	37,4		
	Wavelita: Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₃ .5H ₂ O	37,1		
	Alunita: KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	37,0		
Feldspato	Alunita: KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	37,0	Produto de alteração de atividade fumarólica ou rochas vulcânicas próx. superfície	5,5 - 15
Anortosita	Plagioclásio(sol. sólida de albita e anortita - albita: NaAlSi ₃ O ₈ anortita: CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	19,4 36,6		
Rochas Ígneas	Ortoclásio: KAlSi ₃ O ₈	18,3	Principal constituinte de nefelina sienitos e rochas leucíticas	
Rochas Ígneas e Metamórficas	Moscovita: KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	>38	Rochas Ígneas, pegmatitos e metamórficas	
Nefelina Sienito	Nefelina: NaAlSi ₃ O ₈	35,9	Constituinte de nefelina sienito	20 - 30
Algumas vulcânicas	Leucita: KAlSi ₂ O ₆	23	Minerais ígneos raros	20
Rochas Metamórficas	Andalusita, Silimanita, Cianita: Al ₂ SiO ₅	63	Gnaisses, xistos cristalinos	
	Estauroilita: (Fe,Mg) ₂ Al ₆ Si ₄ O ₂₃ (OH)	>54	Mineral metamórfico	
	Pirofilita: Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	28	Mineral metamórfico	
Argila Xistosa	Dawsonita: NaAl(OH) ₂ CO ₃	35,4	Mineral diagenético raro associado com argila US	3
Saprólito	Mineral não específico (gibbsita, haloisita, mica)	38 - 65	Solo laterítico	20 - 35
Fontes Secundárias				
Rejeito de Carvão	Contém ilita e caulinita		Plantas de preparação de carvão	25 - 30
Cinza de Carvão e Volante	Contém mulita (Al ₆ Si ₂ O ₁₃), vidro		Sub-produto da combustão do carvão em estações térmicas	5 - 35
Rejeitos	Caulim		Plantas de flotação	>15
Escórias			Escórias metalúrgicas	
Soluções de lixiviação ácida			Operações de lixiviação do cobre	

* Nem todos os materiais listados são fontes potenciais de aluminas comerciais.

Fonte: O'Connor (1988).

A extração de alumina de uma extensa faixa de materiais não-bauxíticos tem sido amplamente pesquisada em muitos países. Muitos processos novos, assim como modificações nos já existentes, têm sido descritos. Os principais processos baseiam-se na variedade de tratamentos, usados algumas vezes isolados ou combinados. Cada processo pode também acomodar uma série de variantes (O'Connor, 1988). Esses processos podem ser classificados em cinco grupos (Mahi, 1988):

- A) Processo da Lixiviação Ácida - onde o alumínio é dissolvido como cátion Al^{3+} hidratado. O sal de alumínio do ácido é usualmente cristalizado e decomposto termicamente a Al_2O_3 , sendo os vapores ácidos reciclados para a etapa de lixiviação. Os métodos de remoção do ferro do licor da lixiviação, formam a diferença básica entre muitos dos processos propostos. O fluxograma correspondente pode ser observado na Figura 3.1.

- B) Rotas Alcalinas - onde o alumínio é dissolvido como ânion aluminato AlO_2^- . A matéria-prima é aquecida a alta temperatura com calcáreo ou uma mistura de calcáreo e carbonato de sódio. O material calcinado é lixiviado com uma solução alcalina. Após a remoção da sílica, trihidróxido de alumínio é precipitado e então, calcinado a alumina. O fluxograma do processo pode ser observado na Figura 3.2.

- C) Processo Combinado Sal e Ácido - onde o alumínio é dissolvido como sulfato duplo de potássio ou amônio, sendo então decomposto e calcinado a alumina.

- D) Rota Direta a Alta Temperatura - onde silicatos de alumínio são reduzidos a alumínio por carvão ou outros agentes redutores, sem a formação de alumina como intermediário.

- E) Rotas de Cloração - onde o alumínio é removido do material cru, por vaporização como $AlCl_3$, o qual é decomposto ou reduzido a metal.

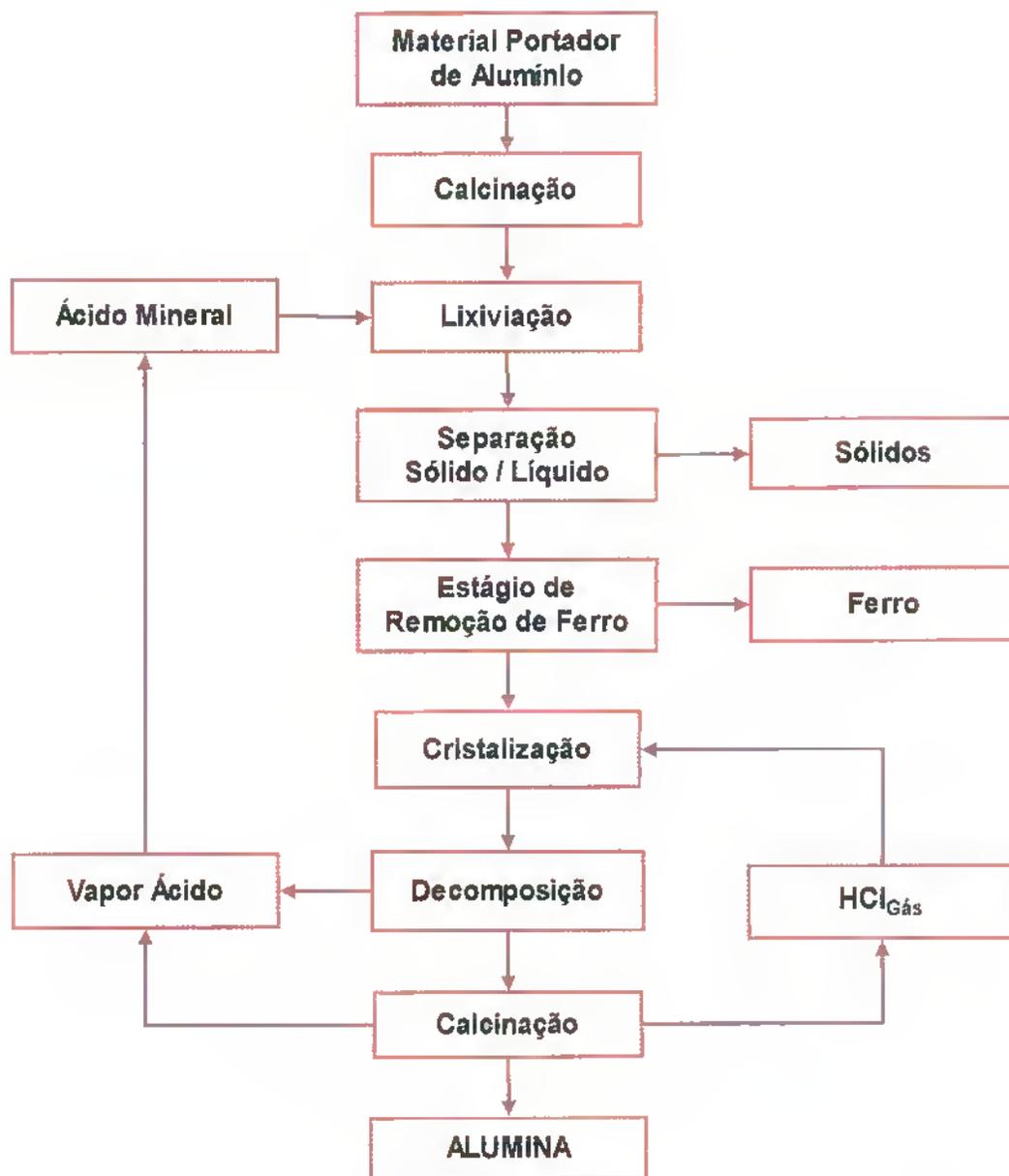


Figura 3.1 - Fluxograma generalizado de processo de lixiviação ácida (Mahi, 1988).

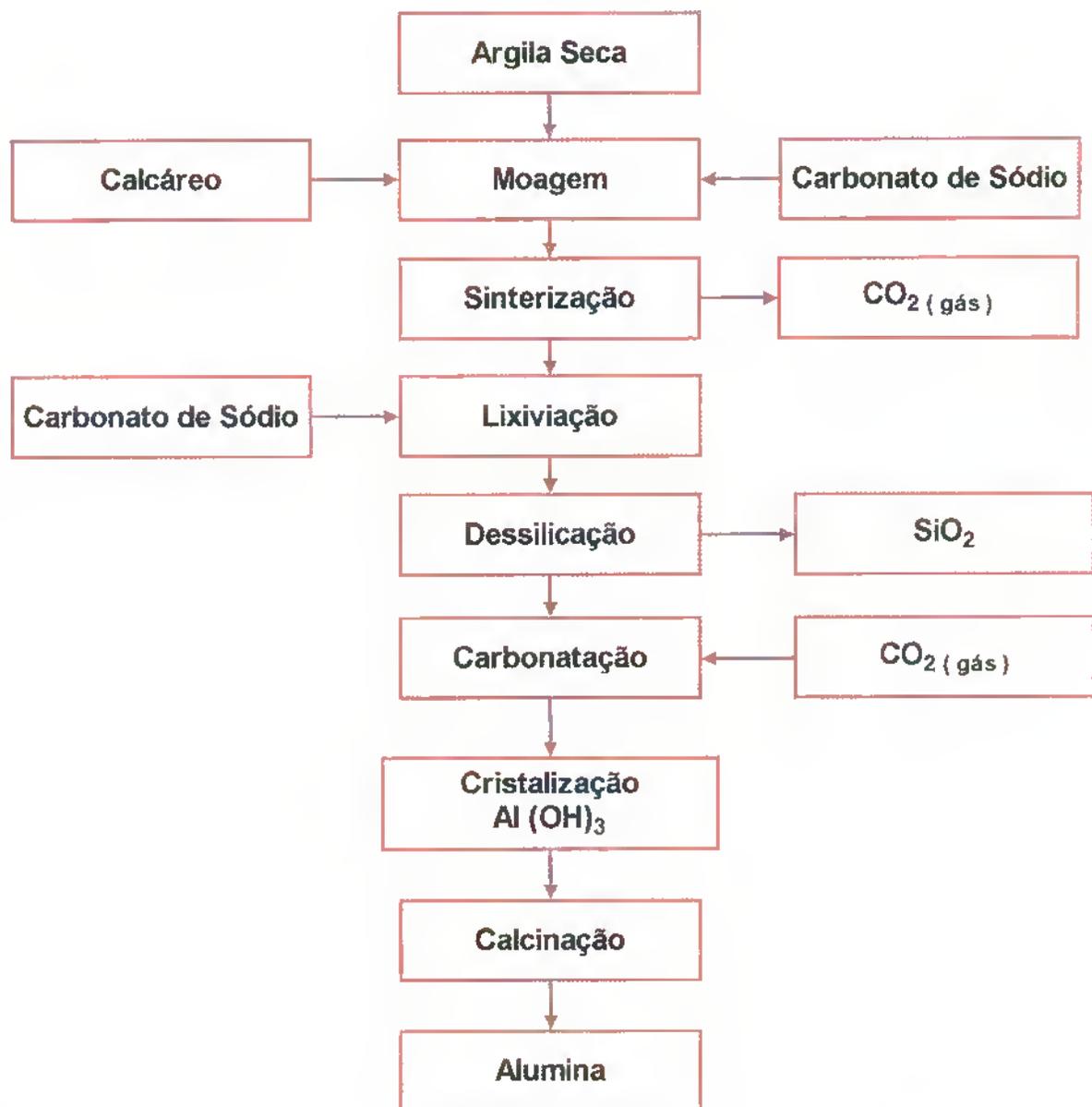


Figura 3.2 - Fluxograma generalizado de um processo cal-soda (Mahi, 1988).

Os critérios usados para a determinação de um processo particular, são baseados na natureza do material, seu teor de Al_2O_3 , assim como nos teores de impurezas, nas quais incluem-se sílica e metais. Por exemplo, a ocorrência de sílica e ferro em materiais não-bauxíticos pode criar diferentes problemas no processo de extração da alumina, dependendo se o processo utilizado é ácido ou alcalino. Os processos ácidos caracterizam-se por dissolverem pouca sílica, mas muito ferro. Os processos alcalinos, por outro lado, produzem soluções contendo sílica dissolvida mas são substancialmente livres de ferro. Como consequência, os processos ácidos são projetados para minimizar a solubilidade do ferro e/ou remove-lo da solução após a sua dissolução; enquanto que os processos via álcalis são projetados para possibilitar a remoção da sílica em solução (dessilicação) (O'Connor, 1988).

Nos processos que utilizam materiais aluminosos de baixo grau (baixo teor de alumina) como matéria prima, a quantidade de resíduo do processo será maior do que a quantidade de alumina produzida. Na avaliação dos vários processos deve-se considerar o destino a ser dado aos resíduos. Estes devem, portanto, ser dispostos em condições aceitáveis ou, de preferência, ser utilizados economicamente (Bengston, 1979; O'Connor, 1988).

Uma extensa revisão a respeito dos processos pesquisados e patenteados sobre a extração de alumina de materiais não-bauxíticos, pode ser encontrada em O'Connor (1988).

3.4 - EXTRAÇÃO DE ALUMINA A PARTIR DE SILICATOS DE ALUMÍNIO

Processos ácidos são particularmente apropriados para os chamados materiais acídicos tais como argilas, materiais caulíníticos, argilitos e materiais básicos pobres em metais alcalinos e alcalino-terrosos. Eles têm também sido usados para extração de alumina de alunite, anortosita, nefelina, leucita, labradorita e cinzas volantes. Uma calcinação preliminar dos materiais aluminosos é geralmente necessária para aumentar a eficiência da extração. A dissolução de sílica não é, em geral, um problema com a digestão ácida de minerais aluminosos, entretanto, a principal desvantagem é que a lixiviação ácida não é seletiva para alumínio. O mais sério problema é a dissolução de ferro, metais alcalinos e alcalino-terrosos, fósforo e talvez algum titânio. Conseqüentemente, a purificação da solução rica em alumínio é necessária para assegurar a especificação da alumina a ser obtida (O'Connor, 1988).

O Brasil dispõe de reservas minerais em quantidade e diversidade suficientes para produzir praticamente todos os pós de grau cerâmico necessários à indústria nacional. Há, entretanto, falta de tradição da indústria nacional, tanto do setor de mineração como do setor químico, quando se trata de produzir pós cerâmicos com pureza e granulometria controladas (ASSOCIAÇÃO brasileira..., 1990). A abundância de argilas caulíníticas, seu alto grau com respeito a alumina, a facilidade com a qual essa alumina pode ser solubilizada em ácidos, a possibilidade de evitar o principal constituinte indesejável da argila (sílica) sem consumo de reagente e a alta razão alumina / impurezas solúveis em ácido, combinados, fazem da argila caulínítica a matéria prima preferida, após o bauxito, para a extração da alumina (Bengston, 1979).

3.4.1 - Caulinita

Chama-se caulinita o argilomineral constituído pelo silicato de alumínio hidratado enquanto o termo caulim, designa o produto, ou a rocha, composta principalmente do argilomineral caulinita e, algumas vezes, de haloisita, obtido de um depósito mineral contendo quantidades significativas deste argilomineral além de quartzo, mica,

feldspato, óxidos de ferro, de alumínio e de titânio, como impurezas de maior ocorrência (Araújo, 1995).

A caulinita é um mineral comum e é sempre um mineral secundário, formado pelo intemperismo ou por alteração hidrotermal de silicatos de alumínio, particularmente feldspato. É encontrada misturada com feldspatos em rochas que estão sofrendo alteração (Klein & Hurlbut JR., 1993).

A caulinita tem uma estrutura característica, a qual consiste de folhas alternadas de dois tipos. Uma folha consiste de íons Al^{3+} , O^{2-} e OH^- ; os íons negativos formam octaedros em torno do Al^{3+} , sendo a quantidade relativa de O^{2-} e OH^- ajustada de forma a satisfazer as valências de toda a estrutura; os O^{2-} e OH^- são compartilhados por octaedros adjacentes de forma que a estrutura é contínua em duas dimensões, conforme a Figura .3.3. Este arranjo em si é idêntico à estrutura da gibbsita $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$; é freqüentemente chamado como "folha de gibbsita" ou "folha octaédrica". A segunda espécie de folha é constituída de Si^{4+} , O^{2-} e OH^- ; cada íon Si^{4+} está no centro de um tetraedro de íons oxigênio; todos os tetraedros estão voltados para a mesma direção e os oxigênios de suas bases estão ligados de modo a formar anéis hexagonais (Figura 3.4). Esta folha é a "folha de sílica", ou "folha tetraédrica". A estrutura da caulinita está indicada na Figura 3.5; uma única folha octaédrica está ligada a uma única folha tetraédrica, compartilhando alguns dos íons oxigênio. A dupla camada estende-se indefinidamente em duas direções, e o cristal é constituído de uma sucessão destas camadas, umas sobre as outras (Krauskopf, 1972). A distância interplanar basal (d_{001}) encontra-se na faixa de 7,15 - 7,2 Å. A ligação entre as camadas é feita por ligação de H^+ entre átomos de O^{2-} e grupos OH^- , ligações estas consideradas fracas. Os íons dentro das folhas estão ligados fortemente, de forma que o mineral se cliva mais facilmente ao longo das camadas do que no sentido perpendicular às mesmas. Na folha octaédrica os íons alumínio ocupam duas das três posições octaédricas, daí a caulinita ser dioctaédrica, para neutralizar as cargas residuais dos silicatos (Santos, 1975).

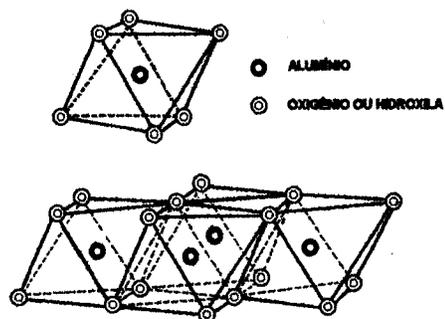


Figura 3.3 - Uma unidade octaédrica simples e a estrutura da folha de unidades octaédricas.

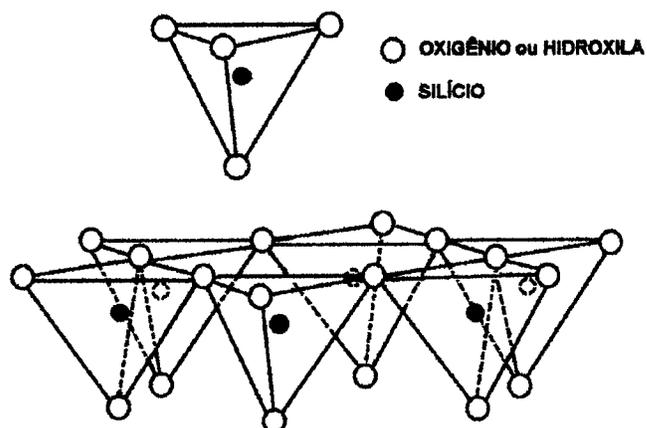


Figura 3.4 - Um único tetraedro de sílica e a estrutura da folha de tetraedros de sílica, arranjados em uma rede hexagonal.

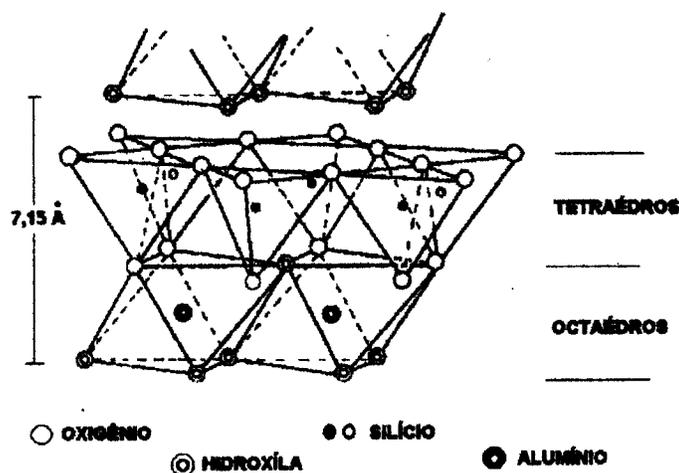


Figura 3.5 - Desenho diagramático da estrutura da camada de caulinita.

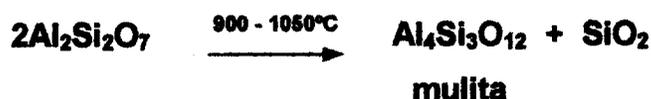
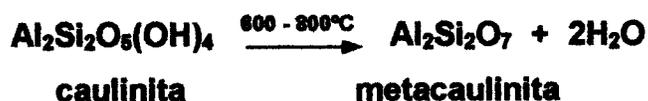
Segundo Grim (1968), a estrutura da caulinita foi primeiro sugerida por Pauling em 1930 e revista posteriormente por Brindley e Nakaahira (1958), Newnhan (1961), Bailey (1963), Radoslovich (1963) dentre outros, em cujos trabalhos tem sido mostrado que a estrutura diagramaticamente ilustrada na Figura 3.5 é substancialmente modificada por distorções do retículo.

Teoricamente poder-se-ia esperar uma grande quantidade de substituições isomórficas na estrutura dos minerais do tipo caulinita, pois o Si^{4+} e o Al^{3+} seriam aparentemente substituíveis por muitos outros íons com números de coordenação 4 e 6 (Krauskopf, 1972). Segundo Grim (1968), muitos dados disponíveis sugerem que existe somente ligeira substituição de Al por Ti ou Fe na caulinita e que tais substituições são restritas à caulinita pobremente cristalizada, também chamada de caulinita com desordem ao longo do eixo b e que não está necessariamente estabelecido que algum Ti presente, esteja na sua estrutura pois o anatásio é um quase universal componente menor de caulins. No entanto, Loughbrough (1993) in Araújo (1995), refere-se a caulinitas de baixa cristalinidade, cujas análises têm revelado Fe e/ou Ti substituindo o Al na folha octaédrica.

O alumínio contido nas argilas ocorre, portanto, na forma de silicatos hidrosos, os quais são relativamente insolúveis em ácidos minerais. Entretanto, a solubilidade em ácidos diluídos pode ser grandemente aumentada por ativação das argilas.

3.4.2 - Ativação das argilas

A ativação térmica (embora também se possa obter ativação por tratamento com íon fluoreto) é a mais comum e envolve a desidroxilação da argila por calcinação a 600°-800°C. A desidroxilação transforma a rede cristalina da caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ em uma estrutura mais desordenada, a da metacaulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, mas que mantém a forma de placas hexagonais da caulinita original, segundo Comeforo *et al.* (1948) citado por Santos (1975). Ocorrendo pouca mudança no volume, a rede cristalina aberta resultante é mais facilmente atacada pelos ácidos. Entretanto, temperaturas elevadas (acima de 800°C) são capazes de torna-la novamente insolúvel, devido à formação de mulita, a qual é mais resistente ao ataque ácido, segundo as reações indicadas a seguir (Brindley & Nakahira, 1959 a b; Grim, 1968 ; Santos, 1975; Bengston, 1979; O'Connor, 1988; Carneiro, 1987):



A ativação térmica, além de remover a água livre e as hidroxilas, oferece a vantagem de destruir matérias orgânicas que possam estar presentes nas argilas (Bengston, 1979).

Segundo Cohen & Mercier (1976) in O'Connor (1988), a calcinação das argilas não é necessária, se for utilizado H_2SO_4 concentrado (55%) a 135°C como extractante, uma vez que a desidroxilação da argila é efetuada pelo ácido.

3.4.3 - Lixiviação ácida

A extração por via ácida de materiais aluminosos tem sido muito estudada. Os ácidos mais comumente utilizados têm sido os ácidos minerais - HCl, H₂SO₄ e HNO₃ - e ácidos sulfurosos. Trabalhos de laboratório têm sido realizados também, utilizando H₃PO₄, HF e ácidos orgânicos (carbônico, acético, cítrico). Os processos ácidos envolvem a reação do material (geralmente calcinado) com uma solução ácida aquosa, geralmente sob condições hidrotermais, para dissolver espécies como Al³⁺. Por exemplo, a lixiviação ácida de uma argila calcinada é governada pela reação:

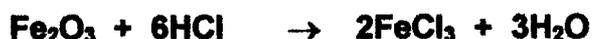


Existem várias versões do processo de lixiviação ácida. Eles são caracterizados pelo ácido utilizado, pelas técnicas empregadas para a remoção de Fe e outras impurezas do licor de lixiviação e pelo tipo de sal precipitado. As variáveis do processo - temperatura, pressão, tempo de extração, densidade da polpa - são otimizadas para maximizar a recuperação da alumina. Processos de lixiviação aquosa consomem relativamente baixa energia.

O mais sério problema é a dissolução do ferro e outros metais como impurezas (alcalinos e alcalino-terrosos), fósforo e talvez algum titânio. Em geral, menos ferro é dissolvido com H₂SO₄ e HNO₃ do que com HCl. Conseqüentemente, a purificação da solução rica em alumínio é necessária para assegurar a especificação da alumina. Problemas com corrosão de recipientes, são dificuldades inerentes, associadas com o processo ácido (particularmente HCl). Devido o menor custo (dependendo da localização) e a reduzida ação corrosiva, o H₂SO₄ tem sido preferido por alguns pesquisadores, em detrimento do HCl e HNO₃. Mas ele apresenta também algumas desvantagens que podem levar à preferência dos outros ácidos à ele, como por exemplo, sua regeneração (O'Connor, 1988).

As reações na lixiviação, segundo o ácido utilizado são (Bengston, 1979; O'Connor, 1988):

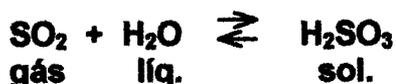
a) Lixiviação Clorídrica



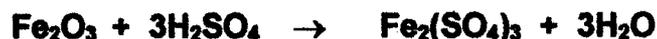
b) Lixiviação Nítrica



c) Lixiviação Sulfurosa



d) Lixiviação Sulfúrica



Se reconhece que, uma das maiores dificuldades com processos que utilizam H_2SO_4 ou outros processos ácidos, é a separação de Al do Fe. Muitos dos processos propostos diferem somente no modo pelo qual o Fe é removido do licor de sulfato de alumínio lixiviado. Em alguns casos, Zn foi usado para remover o Fe da solução de lixiviação, via reação tipo cementação. Presentemente, o Al é separado do Fe utilizando-se extração com solvente ou por troca de íons (Eisele *et al.* 1976; Bengston, 1979; Pyun *et al.* 1979; Schultze *et al.* 1979; Carneiro, 1987).

3.4.4 - Alguns exemplos de lixiviação sulfúrica em materiais sílico-aluminosos

Peters *et al.* (1963), citado em O'Connor (1988), avaliaram três processos utilizando H_2SO_4 para recuperação de alumina como sulfato de alumínio, de argila calcinada, com a sílica insolúvel removida por filtração. Os passos iniciais da preparação da argila - desidratação, lixiviação (com H_2SO_4 a 40% a 165°F, pressão

atmosférica, por 2,5 h) e separação sólido-líquido - foram os mesmos para todos os processos. Cerca de 85% de Al_2O_3 foram recuperados em um filtrado de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 20%. Cada processo foi caracterizado pelo método usado para remover o Fe do extrato.

Hurlburt (1978), produziu soluções de alumínio partindo da reação de H_2SO_4 com minérios de bauxito ou argilas, usando processos contínuos ou em bateladas. O alumínio de amônio foi produzido pela adição de sulfato de amônio à solução de sulfato de alumínio. Alumínio seco foi obtido pela evaporação da solução de alumínio, ligeiramente básica.

Schultze *et al.* (1979), prepararam soluções de sulfato de alumínio a partir da lixiviação de uma argila caulinitica ($\text{Al}_2\text{O}_3=42,8\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=1,3\%$; $\text{SiO}_2=50,4\%$; $\text{TiO}_2=5,2\%$; $\text{MgO}=0,8\%$), após calcinação a $750^\circ - 800^\circ\text{C}$ seguida de moagem (peneira 20 mesh), com solução de H_2SO_4 , numa temperatura de 105°C , sob agitação, durante 2 horas. O material foi deixado sedimentar até o dia seguinte. A solução sobrenadante foi decantada e clarificada por filtração. O resíduo da lixiviação foi lavado com água, sendo esta adicionada ao licor da lixiviação. A solução do lixiviado + água da lavagem do resíduo foi submetida à purificação para extração do ferro, utilizando o método da extração por solvente, empregando a amina Primene JM-T. A solução de sulfato de alumínio purificada foi evaporada para obter cristais de sulfato de alumínio, os quais foram calcinados para produzir alumina com 0,003% de ferro.

Stoch *et al.* (1982), realizaram estudos baseados na reação dos cátions das folhas octaédricas dos argilo-minerais, com sulfato de amônio, sob aquecimento. O estudo, dividido em duas partes, pesquisa inicialmente a reação da caulinita, haloisita, moscovita e biotita, com sulfato de amônio, numa temperatura de 350°C , originando soluções de sulfato de alumínio. Deste estudo, observaram que a reatividade dos silicatos em camadas depende do tipo das camadas e do cátion da folha octaédrica. Posteriormente, pesquisaram o efeito da temperatura na reação da haloisita com o sulfato de amônio. O alumínio de amônio e o sulfato de alumínio são formados como produtos da reação da haloisita com sulfato de amônio, os quais são extraídos por lixiviação.

Peloso *et al.* (1985), realizaram estudo experimental de recuperação de alumina de cinzas volantes, via sulfato de amônio. Eles utilizaram cinzas de carvão, originárias

da África do Sul, de composição 27,4% Al_2O_3 ; 3,3% Fe_2O_3 ; 45,8% SiO_2 e 4,7 % CaO (em peso), as quais foram moídas, misturadas com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (numa razão sulfato / cinza igual a 4) e sinterizadas a 400°C por 1 h. Para formar sulfato de alumínio e amônio, o material sinterizado foi lixiviado com H_2SO_4 , numa temperatura de 60°C .

Carneiro (1987), obteve aluminas via lixiviação ácida, usando o H_2SO_4 e o HCl , a partir de uma argila branca (33,5% Al_2O_3 ; 50,4% SiO_2 ; 1,28% Fe_2O_3 ; 1,42% TiO_2) e de uma argila vermelha (29,5% Al_2O_3 ; 52,3% SiO_2 ; 4,64% Fe_2O_3 ; 1,56% TiO_2). As argilas foram inicialmente calcinadas, sendo a seguir lixiviadas, em alguns casos, com HCl e em outros, com H_2SO_4 . Foram feitos ensaios de extração do Fe dos licores da lixiviação sulfúrica, por precipitação química e por extração com solvente. Hidróxido de alumínio foi obtido dos licores de lixiviação por reação com NaOH seguido de ajuste do pH entre 8 e 9. O hidróxido de alumínio formado, após filtrado e lavado, foi calcinado a 1200°C .

Wu *et al.* (1990), estudaram o processo de substâncias aluminosas de baixo grau para manufatura química, utilizando para seus estudos bentonita, bauxito ou argila contendo de 25 a 38% de Al, para produção de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, Al_2O_3 e SiO_2 , leve ou pesada. Estas substâncias de baixo grau, com 25 a 35% de pasta são reservadas para promover a remoção da areia acima de 60 mesh, sendo então lixiviadas com 10 a 50% de H_2SO_4 , em temperaturas de 50 a 100°C , para a retirada de Fe_2O_3 . O sólido é então separado, queimado por 1 a 3h a $600 - 1000^\circ\text{C}$, triturado a 120 mesh e lixiviado com 20 a 50% de H_2SO_4 . Após filtração, recupera-se o SiO_2 e, o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ contido no filtrado é processado para obter alúmen de potássio, alúmen de amônio e alumina.

Yoo *et al.* (1991), lixiviaram haloisita calcinada, com solução de H_2SO_4 , obtendo soluções de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, as quais proporcionaram a precipitação de alúmen de amônio e hidróxido de alumínio ajustando-se o pH para intervalos de 1,5 - 2,5 e 6,0 - 8,0, respectivamente, sem contudo especificarem a fonte de NH_3 para a reação. Alúmen e hidróxido de alumínio assim obtidos, geraram α -Alumina com 99,7 e 99,0% de pureza.

Flores *et al.* (1996; 1997 a; b) extraíram alumínio via lixiviação ácida, utilizando soluções de H_2SO_4 3,5N, de um rejeito de beneficiamento de caulim, devidamente ativado por calcinação a 650°C , o qual se constituía essencialmente do argilo-mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O licor da lixiviação, uma solução concentrada de

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, foi tratado com NH_4OH concentrado, gerando alúmen de amônio (rendimento de 96,13%), precursor de alumina de baixa granulometria.

3.4.5 - Alguns exemplos de utilização de H_2SO_4 com outras fontes de alumínio

Liu (1976), utilizou as partículas mais leves de pirita para produzir alúmen de amônio. Esse tipo de pirita normalmente encontra-se acompanhada de argilas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O FeS_2 , por intemperismo, decompõe-se em FeSO_4 e H_2SO_4 , como também $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se decompõe em Al_2O_3 , SiO_2 e H_2O ; então, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ formam $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Logo, o alúmen $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ pode ser obtido pelo resfriamento da mistura de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em solução, com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Kvichko *et al.* (1978) obtiveram alúmen de amônio misturando sais de alumínio (AlCl_3 ou $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) com H_2SO_4 , para a formação de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, e fazendo este reagir com NH_4OH , precipitando o alúmen, o qual é filtrado, recristalizado e seco.

Pyun *et al.* (1979), extraíram alumina de alta pureza (99,9% Al_2O_3) de alunite Coreana de baixo grau, tratando o minério com solução de NH_4OH a 15%, seguido por lixiviação com H_2SO_4 a 10%; impurezas metálicas tais como Fe e Ti, foram removidas por extração com solventes. A solução de sulfato de alumínio assim obtida, após reação com NH_4OH , formou o alúmen de amônio, precursor da alumina.

Zsembery *et al.* (1988), obtiveram alumina com estreita distribuição de tamanho de partículas a partir da conversão de hidróxido de alumínio a sulfato de alumínio ou alúmen de amônio, os quais foram purificados e cristalizados. O sulfato de alumínio e/ou alúmen de amônio, foram moídos, classificados e calcinados a 1270 - 1400°C, para a produção da alumina. O hidróxido de alumínio foi dissolvido em H_2SO_4 concentrado, quente, e tratado com um agente surfactante (molibdato de amônio) e um quelante (dietilenotriaminapentaacetato de sódio). A solução resultante foi tratada com NH_4OH , para precipitar alúmen de amônio, o qual foi aquecido a 220 - 330°C, durante 6 a 8h. O sal obtido foi calcinado a 1290°C por 0,5h e moído, produzindo uma alumina de alta pureza, com distribuição de tamanho de partículas homogênea, útil na eletrônica, cerâmica, e outras indústrias.

Zhong *et al.* (1992), utilizaram a água residual do processo catalítico de Friedel-Crafts, contendo alumínio, para a precipitação de alúmen de amônio. O processo constitui-se da separação das impurezas orgânicas do licor mãe, aumentando a concentração de íons Al^{3+} no licor para 0,8 - 2,5 mol/L, e adição de 30 - 98% de H_2SO_4 , com relação molar Al / SO_4 igual a 1 :2,0 - 2,4, formando o sulfato de alumínio, o qual reage com a NH_3 adicionada para manter o pH em torno de 2,5 a 4,0 no licor. Por fim, o licor é resfriado para obter os cristais de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$. Os cristais são então separados e lavados para dar o produto final.

Genova & Bressiani (1994), seguindo instruções de Henry & Kelly (1965) para a preparação de alumina ultra-fina e de alta pureza, dissolveram em água aquecida (3,3 L / 80°C / agitação por 2 h.) e nas proporções adequadas, sulfato de alumínio (643 g) e sulfato de amônio (128 g), ocorrendo com o resfriamento da solução a precipitação dos cristais de alúmen de amônio. Estes cristais foram dissolvidos em água aquecida e novamente precipitados, ocorrendo a cada etapa de cristalização, uma maior purificação do material. Após purificados os cristais foram calcinados em duas etapas: 1000°C / 4 h. (ocorrendo a liberação de gases de amônia e enxôfre) e 1250°C / 3 h. (para transformação da alumina à fase alfa).

Horita & Goulart (1996), descrevem o processo de síntese de alúmen de amônio a partir de matérias primas de grau comercial. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório, partindo da dissolução de alumina hidratada $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ em solução de H_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sob aquecimento e agitação mecânica. Após a reação se completar, efetuou-se filtração, sendo o filtrado imerso em banho termostático (60°C) e resfriado sob agitação mecânica, ocorrendo a cristalização do alúmen de amônio, o qual foi purificado por recristalizações sucessivas.

Martelli & Neves (1996) e Martelli (1997), obtiveram alúmen de amônio através do produto da reação de alumínio metálico em pó com H_2SO_4 , que forneceu uma solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 200 g/L, a qual foi submetida a reação com NH_4OH concentrado, sob rigoroso controle de pH, produzindo-se cristais de alúmen após 30 minutos de reação.

3.5 - OBTENÇÃO DE ALUMINA A PARTIR DE ALÚMEN DE AMÔNIO

A obtenção do óxido de alumínio a partir da decomposição térmica do alúmen de amônio tem sido atualmente considerada como processo bastante interessante, pela possibilidade de se atingir um grau de pureza elevado através de sucessivas cristalizações (Henry & Kelly, 1965; Carbone, 1990; Yamada, 1990; Horita & Goulart, 1996), além de produzir aluminas de mais baixa granulometria, sendo inclusive possível sua utilização na síntese de gemas (safiras, rubis) por calcinação a 1000°C, segundo Helmboldt (1985).

O alúmen de amônio é produzido pela cristalização de uma mistura de sulfato de amônio e sulfato de alumínio, ou pelo tratamento de sulfato de alumínio e ácido sulfúrico com gás amônia (Baerwind, 1950; Darragh, 1982; Helmboldt, 1985).

Martelli (1997) fez um levantamento bibliográfico relacionando alguns métodos de obtenção de alúmens de amônio, classificando-os conforme os reagentes de partida da reação em:

A) Alúmen de amônio a partir de silicatos de alumínio, segundo métodos já descritos neste trabalho (Liu, 1976; Stoch *et al.* 1982; Peloso *et al.* 1985; Park *et al.* 1987; Yoo *et al.* 1991; Fouda *et al.* 1993; Flores & Neves, 1997; Flores *et al.* 1996; 1997a; b).

B) Alúmen de amônio a partir de bauxitos e hidróxidos de alumínio (Hurlburt, 1978; Zsembergy *et al.* 1988; Wu *et al.* 1990; Horita & Goulart, 1996).

C) Alúmen de amônio a partir de rejeitos industriais (Ninomiya *et al.* 1980; Mueller *et al.* 1988; Zhong *et al.* 1992).

D) Alúmen de amônio a partir de sais de alumínio (Kvichko *et al.* 1978; Pyun *et al.* 1979; Mitev *et al.* 1980; Genova & Bressianil, 1994; Martelli & Neves, 1996).

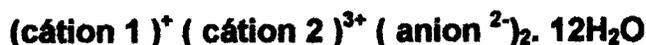
3.5.1 - Alúmen de amônio

O alúmen é conhecido desde os tempos antigos. Os escritos egípcios mencionam-no como mordente da garança (*Rubia tinctorum*) e em algumas preparações medicinais. Os romanos empregavam-no para tornar à prova de fogo as máquinas bélicas de cerco, e provavelmente preparavam-no a partir da alunita

[$K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$], abundante na Itália. Hoje, os alúmens são usados no tratamento de água e, algumas vezes, em tinturaria. Nessas aplicações foram substituídos, em grande parte, pelo sulfato de alumínio, que tem maior equivalente de alumina por unidade de peso (Shreve & Brink Jr., 1980).

3.5.2 - Propriedades gerais do alúmen de amônio

Os alúmens são sais duplos cristalinos, de fórmula geral:



Os alúmens mais comuns são aqueles com cátions Al^{3+} e ânions sulfato: $M^+Al^{3+}(SO_4^{2-})_2 \cdot 12H_2O$. O cátion monovalente pode ser um metal alcalino ou amônio, alquilamônio, arilamônio ou talium. Quando $M^+ = NH_4^+$, tem-se o alúmen de amônio. Os componentes individuais dos alúmens podem ser substituídos, retendo tanto a forma cristalina regular quanto a água de hidratação (Helmboldt, 1985).

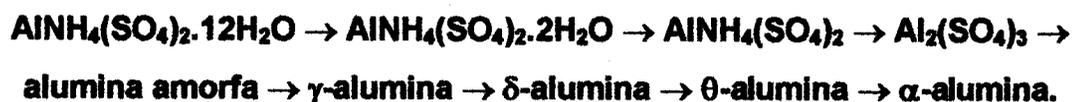
O alúmen de amônio, um cristal incolor, apresenta: massa molar = 453,33; P.F.= 94,5°C; $d=1,645$; Solubilidade = 15,0 g / 100 cm³ H₂O, a 20°C, sendo solúvel também em ácidos diluídos e glicerol e, insolúvel em álcool; Sabor: adstringente. Cristaliza no sistema cúbico onde recebe o nome de tschermigita, sendo encontrado na natureza (Darragh, 1982; Horita & Goulart, 1996).

Difração de Raios-X: Os padrões difratométricos da tschermigita, contidos na Ficha 7-22 do ICDD da American Society for Testing and Materials (ASTM), apresentam as seguintes intensidades dos principais picos característicos, correspondentes às distâncias interplanares (dÅ):

d (Å):	4,33	4,08	3,27	7,07
I / I ₀ :	100	80	75	55

3.5.3 - Decomposição térmica do alumínio de amônio

A decomposição térmica do alumínio de amônio, segundo as conclusões de Sato *et al.* (1978), ocorre segundo a seqüência:



demonstrando que a seqüência de decomposição produz alumina amorfa, a qual progride a γ -, δ -, θ - e α - alumina.

A curva ATD apresenta cinco picos endotérmicos: a 115, 145, 220, 560 e 880°C. O pico endotérmico a 115°C, indica que o alumínio de amônio se dissolve na própria água de cristalização, embora parte desta, se perca durante a reação (Sato *et al.* 1978 ; Wojciechowska *et al.* 1988; Genova & Bressiani, 1994; Horita & Goulart, 1996).

Os passos da decomposição do $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Al_2O_3 , apresentam como perdas de peso teóricas, 40,0; 48,0; 62,6 e 89,2%. Na curva T.G. obtida por Sato *et al.* (1978), as perdas de peso observadas durante o aquecimento do alumínio de amônio foram: 40,0%; 46,7%; 60,3% e 87,0%, correspondentes às temperaturas de 200°C, 450°C, 550°C e 900°C, respectivamente, concordando com os valores teóricos.

De acordo com Sato *et al.* (1978), após os 900°C, começam a ocorrer mudanças mineralógicas na alumina formada, segundo a Tabela 3.6:

Tabela 3.6 - Produtos derivados do aquecimento do alúmen de amônio, a várias temperaturas.

TEMPERATURA (° C)	FASE DETECTADA $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
200	$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
250	$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$
300	$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$
400	$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$
500	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$
600	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
700	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
800	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Am}$
900	γ
1000	γ
1050	$\theta + \delta$
1100	$\theta + \alpha$
1200	α

Fonte: Sato *et al.*(1978).

Como se observa na Tabela 3.6, entre 500° e 600°C há desprendimento de NH_3 e, a partir dos 800°C, começa a haver emissão de SO_x (SO_2 e SO_3). Entre os diversos poluentes gasosos dos processos industriais, o SO_2 foi o que, possivelmente, recebeu maior atenção, constituindo-se em um dos parâmetros mais importantes na determinação da poluição atmosférica, por representar um dos poluentes mais danosos à saúde (Shreve & Brink Jr., 1980; Guekezian *et al.* 1997). Os ácidos sulfuroso e sulfúrico, ligados à presença de SO_2 e de SO_3 , são responsáveis por cerca de 60 a 70% da acidez das chuvas (Benachour & Abreu, 1995). Órgãos governamentais (Conselho Nacional de Meio Ambiente-CONAMA, no Brasil) têm estabelecido padrões primários e secundários, isto é, concentrações de SO_x que, se ultrapassadas, poderão ocasionar prejuízos ao meio ambiente em geral (Andrade *et al.* 1994).

Embora existam diversos métodos de remoção de SO_x de gases efluentes de indústria, como os citados por Benachour & Abreu (1995), eles podem ser enquadrados em duas categorias fundamentais - Processos regeneráveis e Processos "Throwaway" (Andrade *et al.* 1994).

3.6 - REJEITO GERADO NA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE SILICATOS DE ALUMÍNIO

A extração do alumínio de materiais não bauxíticos (argilas, rejeitos de minas, rejeitos industriais) via lixiviação ácida (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), como anteriormente mencionado, tem sido amplamente pesquisada em muitos países. Todavia, como resultado da lixiviação ácida desse tipo de material, independente do método utilizado, fica sempre um resíduo sólido de baixa granulometria, constituído de SiO_2 (além de argila e pequenas quantidades de minerais acessórios não reagidos), para o qual, embora haja sugestões para utilização como sub-solo em alguns casos, em geral não se especifica o seu destino. Estes devem, entretanto, ser dispostos em condições ambientais aceitáveis ou, de preferência, ser utilizados economicamente (Bengston, 1979).

3.6.1 - Microssílica

A microssílica (termo adotado neste trabalho como tradução de *silica fume* ou *microsilica*, e também chamada poeira de sílica, farinha de sílica, aerosol, sílica volatilizada, sílica pirogênica, fumo de sílica, sílica fume condensada ou pó de silício, já que não se tem no Brasil uma denominação de consenso, nem normas vigentes relativas ao tema) é um sub-produto das Indústrias de ferro-ligas, coletada nos filtros a partir dos gases do forno; são pós brancos (dependendo da quantidade de carbono não queimado) e fofos, apresentando-se como partículas esféricas vítreas de natureza silicosa, extremamente finas (diâmetro médio=0,2 μm), com baixo grau de cristalização (amorfo aos raios-X) (Mehta, 1986; Wason, 1987; Dal Molin, 1995). Kihara & Bucher (1986) ressaltam a alta finura da microssílica expressando-a em função de sua área específica, e comparando-a com outros materiais, como pode ser observado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Finura da microssilica , comparada com outros materiais.

Material	Finura (m²/Kg)
Microssilica	20.000
Negro de fumo	10.000
Cinzas volantes	400 a 700
Cimento portland	300 a 400

Fonte: Kihara & Bucher (1986)

Devido seu reduzido tamanho de partícula e morfologia esférica, alta área superficial, superfície química única, estes produtos são usados em inúmeras aplicações industriais.

Os fumos de sílica foram criados pela Degussa, em 1940 e, são oferecidos sob o nome de Aerosil ®.

No Brasil, existem seis fábricas de silício-metálico, sendo uma no Pará e cinco em Minas Gerais; e doze fábricas de ferro-silício, sendo uma no Ceará, duas na Bahia, duas em São Paulo e sete em Minas Gerais. Destas, apenas duas possuem sistema de captação de microssilica: uma no Pará e uma em São Paulo (Dal Molin, 1995).

3.6.1.1 - Características físicas e químicas da microssilica

Dependendo do tipo de liga silícica produzida, tipo de forno, composição química e dosagem das matérias primas, resultam diferentes tipos de microssilica no que se refere à composição química, cor, distribuição granulométrica e demais características (Mehta, 1986; Dal Molin, 1995). Até mesmo o projeto do forno influencia a composição química: geralmente um forno equipado com sistema recuperador de calor, produz microssilica com uma perda por ignição (ou teor de C) mais baixa. As partículas possuem cor que pode variar de cinza claro a escuro, dependendo do excesso de carbono residual proveniente do carvão combustível ou da madeira usados na carga do forno. Quando os gases ascendentes da zona de produção da liga (na parte inferior do forno) esfriam muito rapidamente, uma parcela de carvão pode permanecer sem queimar no conduto de exaustão, produzindo uma microssilica de cor cinza mais

escura, em função da percentagem de carvão residual. Caso a temperatura na parte superior do forno seja mantida em níveis elevados, a maior parte do pó de carvão ascendente irá queimar, originando uma microssílica de cor mais clara. O conteúdo de ferro, em menor grau, parece também influenciar a cor da microssílica (Malhotra *et al.* 1992; Dal Molin, 1995).

As propriedades gerais das microssílicas são listadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Propriedades da microssílica.

Cor	branca
Estrutura	amorfa aos raios-X
Área superficial	50 - 380 m ² / g
Densidade do grupo silanol	2 - 4 SiOH / nm ²
Índice de refração	1,45
Tamanho da partícula primária	7 - 40 nm

Fonte: Wason (1987)

Um material tão fino como a microssílica, tem uma massa específica muito baixa: 200 a 300 Kg/m³. O manuseio deste material é difícil e caro. Por esse motivo, a microssílica é encontrada na forma de micropelotas, isto é, aglomerados de partículas (produzidos por aeração), com uma massa específica de 500 a 700 Kg/m³. Outra apresentação é na forma de uma suspensão (calda) com partes iguais de microssílica e água. A massa específica dessa suspensão é de cerca de 1300 a 1400 Kg/m³. Podem ser incluídos na suspensão aditivos tais como: redutores de água, superplastificantes ou, retardadores (Neville, 1997).

Quimicamente, a microssílica é constituída essencialmente de SiO₂ e, secundariamente, em proporções muito baixas de Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, S e C.

A microssílica obtida a partir da produção de silício-metálico caracteriza-se por ser mais rica em SiO₂ e mais pobre em Fe₂O₃ do que aquela obtida a partir da produção de ferro-silício. Kihara & Bucher (1986) apresentam a composição química de uma

microssílica brasileira, coletada em um forno elétrico destinado à produção de silício elementar, e de uma microssílica norueguesa, conforme demonstrado na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Composição química de microssílica brasileira e norueguesa.

Constituintes	Microssílica brasileira	Microssílica norueguesa
SiO ₂	94,56	97,13
Al ₂ O ₃	0,26	0,94
Fe ₂ O ₃	-	-
CaO	0,53	0,78
MgO	0,52	-
Na ₂ O	0,05	0,14
K ₂ O	1,29	0,45
P.F.	2,47	1,35

Fonte: Kihara & Bucher (1986)

Segundo Mehta (1989) e Oliveira *et al.* (1991) in Dal Molin (1995), a ação da microssílica no concreto depende principalmente de suas características mineralógicas e granulométricas, sendo pouco importantes a composição química e a sua fonte de origem.

3.6.2 - Concreto com microssílica

A microssílica tem encontrado aplicação no melhoramento dos parâmetros técnicos do concreto, devido seu efeito pozolânico e de microfiller, que afetam propriedades fundamentais de concretos que contenham cimentos hidráulicos. A adição de pequenas quantidades de microssílica ao cimento proporciona: alta resistência mecânica, excepcional durabilidade em ambientes agressivos, alta resistência a abrasão, eliminação de exsudação, alta impermeabilidade, dentre outras vantagens (Kihara & Bucher, 1986; Mehta, 1986; Wason, 1987; Cortes & Cortes, 1994).

O uso da microssílica como material cimentício continua a crescer, apesar do seu custo elevado. Sem dúvida, o uso mais difundido da microssílica tem a finalidade de se obter concretos com melhores propriedades, principalmente alta resistência inicial e baixa penetrabilidade. Os efeitos benéficos da microssílica não se limitam à reação

pozolânica; existe também um efeito físico, da capacidade de as partículas extremamente finas da microssílica se posicionarem muito próximas das partículas de agregado, isto é, na interface agregado-pasta. Essa região é conhecida como sendo a de menor resistência do concreto, em razão do efeito de parede, que impede as partículas de cimento portland de se arrumarem de forma compacta. Essa arrumação é conseguida pelas partículas de microssílica que são, tipicamente, 100 vezes menores do que as partículas de cimento. Um fator a mais é o fato de que a microssílica, devido à sua grande finura, reduz a exsudação, de modo que não fica água aprisionada sob as partículas maiores do agregado graúdo. Em conseqüência, fica reduzida a porosidade na zona da interface em relação ao que ocorre com um concreto sem microssílica. A reação subsequente da microssílica resulta numa porosidade ainda menor na região da interface que, em conseqüência, deixa de ser a mais suscetível quanto à resistência e quanto à permeabilidade (Detwiler & Mehta, 1989; Neville, 1997).

Essas considerações explicam porque um teor tão baixo quanto <5% de microssílica, em relação ao total de material cimentício, não resulta em alta resistência do concreto: o volume de microssílica é insuficiente para cobrir toda a superfície das partículas do agregado graúdo. Também é evidente que um grande volume de microssílica é apenas marginalmente mais benéfico, do que cerca de 10%, pois o excesso desse material não pode se posicionar na superfície dos agregados e, quando essa quantidade excede 20% por peso de cimento, o concreto tende a ficar pegajoso. O *Canadian Standards* sugere que a proporção de microssílica no concreto se restrinja a 10% por peso de cimento, a menos que evidências de desempenho satisfatório sejam provados, para justificar o uso de quantidades maiores. Malhotra *et al.* (1992), dizem que a dosagem de microssílica é, obviamente, um importante parâmetro de influência na resistência à compressão do concreto com microssílica e que, para construção geral, a dosagem ótima varia geralmente entre 7 e 10%; entretanto, em situações especiais, acima de 15% de microssílica tem sido incorporada com sucesso em concretos. É oportuno lembrar que os efeitos benéficos das mudanças na pasta de cimento endurecida, na região da interface, não podem existir em pastas de cimento puras porque, sem agregado não existe interface (Mehta, 1986; Neville, 1997).

A sílica na forma de material vítreo, é altamente reativa e o pequeno tamanho das partículas acelera as reações com o Ca(OH)_2 produzido na hidratação do cimento portland, formando CSH (silicato de cálcio hidratado) bem cristalizado, em uma textura densa. A forma esférica e diminuta das partículas ocupando os espaços intergranulares da pasta de cimento aumenta o espaço disponível para a precipitação das fases hidratadas provocando, conseqüentemente, um aumento na taxa de hidratação do cimento e facilitando a fluidez do concreto. A ativação da cinética de hidratação do cimento, a reação pozolânica com consumo de Ca(OH)_2 disponível, a formação de fibras curtas de CSH bem cristalizado e a textura compacta dos hidratados, são os fatores responsáveis pelo desenvolvimento das resistências mecânicas, menor permeabilidade e maior durabilidade do concreto aos meios agressivos.

Pela definição, a atividade pozolânica é considerada como sendo a capacidade de uma substância silicosa ou sílico-aluminosa, finamente dividida, reagir, à temperatura ambiente, com hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades aglomerantes. Nesta definição estão implícitos dois conceitos: uma reação química (cuja cinética depende da temperatura, da finura e da concentração dos reagentes) na qual se processa um consumo de cal e a geração de resistência mecânica decorrente da aglomeração das partículas, formadas durante esta reação química (Kihara & Bucher, 1986). Devido à depleção do Ca(OH)_2 liberado durante a hidratação do cimento portland, através da reação pozolânica com a microssílica, reduzindo a quantidade de cal disponível para lixiviação, o concreto fica resistente a sulfatos e outros agentes químicos pois, sulfatos reagem com a cal, formando etringuita, a qual causa expansão e rachaduras no concreto. Outros agentes químicos e ácidos, ingressando no concreto contendo cal, reagem com esta formando sais solúveis em água, sendo estes lixiviados do concreto, aumentando a permeabilidade e possibilitando posteriores ingressos de mais agentes agressivos (Malhotra *et al.* 1992).

A microssílica chegou recentemente entre os materiais cimentícios. No entanto, sua atuação no concreto não é apenas igual à de uma pozolana bastante reativa mas também traz outros benefícios. Ela tem um valor particularmente significativo para a obtenção de concretos de alto desempenho, apesar de seu custo elevado (Neville, 1997).

Concreto de alto desempenho significa concreto com uma resistência alta ou uma permeabilidade baixa. Essas duas propriedades embora não necessariamente concomitantes, estão interligadas, porque uma resistência elevada exige um volume reduzido de poros, principalmente dos poros capilares maiores. A única maneira de ter um volume pequeno de poros é que a mistura contenha partículas graduadas até o menor tamanho; isto é conseguido com a microssilica, a qual preenche os espaços entre as partículas de cimento e, entre as partículas de cimento e do agregado.

3.6.3 - Alguns estudos envolvendo microssilica

Kihara & Bucher (1986), apresentam os primeiros estudos de caracterização e de comportamento mecânico de uma microssilica nacional (originária de um forno elétrico destinado à produção de silício elementar), em comparação com material estrangeiro similar (microssilicas da Noruega, Canadá, França, Islândia e Japão) e pozolanas brasileiras tradicionais (cinzas volantes e argilas calcinadas). Os resultados demonstraram que, comparativamente com as pozolanas tradicionais, a microssilica apresenta uma atividade pozolânica quantitativamente muito superior a longo prazo (acima dos 28 dias) e, o que é ainda mais importante, já nas idades iniciais (3 a 14 dias) esta atividade se manifesta significativamente, sendo que os materiais clássicos, são praticamente inertes neste mesmo intervalo de tempo. Os estudos preliminares desenvolvidos em amostras de microssilica brasileira não revelam diferenças químicas e mineralógicas com relação ao material estrangeiro. Mecanicamente, as resistências da microssilica norueguesa, são ligeiramente superiores à nacional. Assim, no nível de 10% de adição, a eficiência absoluta da argila calcinada aos 7 dias é zero e a da microssilica norueguesa é 45%. Aos 90 dias, a microssilica brasileira tem uma eficiência absoluta de 49% e uma eficiência relativa de 27% com relação à cinza volante.

Detwiler & Mehta (1989), fizeram exame da contribuição relativa dos efeitos físicos e químicos da microssilica no comportamento mecânico de concretos. Para separar os efeitos químicos da microssilica dos efeitos puramente físicos, foram introduzidos em pastas de cimento portland e agregados, carvão, o qual é fisicamente

similar à microssílica mas não é pozolânico, e avaliados seus efeitos aos 7 e 28 dias. Os resultados da pesquisa mostraram que aos 7 dias de cura a influência da microssílica na resistência à compressão do concreto pode ser atribuída principalmente a efeitos físicos. Aos 28 dias de cura, as reações pozolânicas estão bem avançadas e, ambos efeitos, físicos e químicos, tornam-se importantes, acreditando-se que a eficiência do empacotamento das fases hidratadas na microestrutura da pasta de cimento endurecida, que é importante. Ficou claro dos resultados encontrados que os mecanismos físicos desempenham um importante papel, particularmente nos primeiros dias. Aos 28 dias as reações pozolânicas trazem um aumento adicional da resistência pelo empacotamento das fases hidratadas.

Baldo & Staffa (1990), testaram a reatividade da microssílica (procedente da Noruega) frente a componentes usualmente encontrados nos concretos refratários (utilizando misturas de cimento aluminoso + microssílica + alumina calcinada e microssílica + alumina calcinada) em temperaturas até 1350°C, concluindo que, nestas condições, a reatividade da microssílica é bastante baixa, a despeito do seu tamanho de partícula e do carácter amorfo inicial, e que o material tende primeiro a cristalizar-se em formas de sílica termodinamicamente estável, dificultando reações posteriores, tanto com o cimento como com alumina, ambos de granulometria bastante fina. Não foram detectadas as fases Gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e/ou Anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) como encontrado por alguns autores. Além disso, de modo análogo, não foi detectada mulita na faixa de temperatura estudada, podendo-se considerar que o efeito da microssílica no aumento aparente das propriedades de alta temperatura dos concretos de baixo cimento resulta, não da possível cristalização de mulita mas sim, da presença de cristobalita e/ou tridimita, provocando um aumento da viscosidade das fases líquidas que eventualmente vierem a se formar.

Ferreira Júnior (ASSOCIAÇÃO brasileira..., 1992), apresenta resultados do estudo de laboratório sobre os efeitos da adição de látex de estireno-butadieno, de microssílica e de fibras de aço sobre as principais características tecnológicas do concreto, com o objetivo de verificar quais alterações sofrem essas propriedades e, com isso, fornecer dados para que se possa especificar adequadamente tais concretos especiais de pavimentos. A microssílica foi testada nas proporções de 8% e 15% em

relação ao teor de cimento, usando relações água/(cimento + microssílica) variando entre 0,32 e 0,54, e 1,5% de superplastificante em relação à soma das massas de cimento e microssílica. As principais alterações observadas, sempre em relação aos concretos de referência, foram as seguintes: em relação à consistência, quanto maior o teor de microssílica, menor é a redução de água, tal como acontece quando se aumenta o consumo de cimento; quanto ao teor de ar, o uso de aditivo superfluidificante nessa mistura é o responsável pela incorporação de ar, que é maior do que a dos concretos de referência. Observaram ainda que o aumento do teor de microssílica, diminui o teor de ar dos concretos; quanto à exsudação, as adições de microssílica eliminam esse fenômeno; quanto à resistência à tração na flexão dos materiais estudados, a microssílica é a que tem melhor desempenho. Os aumentos de resistência quanto à idade e ao consumo de cimento, mantiveram-se diretamente proporcionais, exceto os concretos com 15% de microssílica e 19 mm de dimensão. Embora previsto que maiores teores proporcionassem maiores valores de resistência, o aumento do teor implica maior quantidade de água, para uma mesma consistência e, conseqüentemente, ligeiro acréscimo na relação água/cimento fazendo com que, em muitos casos, os concretos com 8% tenham melhor desempenho; quanto à resistência à compressão, a adição de microssílica é destacadamente a de melhor desempenho, percebendo-se pequena vantagem com o aumento do teor ; quanto à resistência à abrasão, percebe-se um aumento expressivo da resistência, proporcional ao aumento do teor da adição de microssílica; quanto à retração, percebe-se um aumento expressivo com as adições de microssílica e quanto à resistência química, a adição de microssílica melhora a resistência do concreto ao ácido, tornando-o resistente também ao hidróxido de sódio.

Cortes & Cortes (1994), avaliaram o comportamento de concretos refratários de ultra-baixo teor de cimento produzidos a partir de microssílica constituída, predominantemente, por aglomerados de dimensões grandes (tamanho médio de 150 μm), de difícil desagregação. A microssílica empregada foi derivada de silício metálico, numa quantidade tradicionalmente utilizada pelo mercado brasileiro e sul-americano. Em seus estudos concluíram que a microssílica, conforme se apresentava, não deveria ser empregada na fabricação de concretos de ultra-baixo teor de cimento. Esta deveria

pelo menos ser peneirada através de uma malha 60, numa tentativa de minimizar os efeitos negativos dos aglomerados mais grossos que $250 \mu\text{m}$. Que é possível obter-se suspensões de microssílica em água, sendo o melhor resultado obtido com concentrações de 55% de microssílica. Que os resultados de massa específica aparente e de resistência mecânica por compressão a frio apresentaram melhores valores para os concretos produzidos a partir de suspensões, do que de microssílica em pó. Que são portanto mais homogêneos os concretos produzidos a partir de suspensões. Finalmente, os autores recomendaram a utilização de suspensões de microssílica em concretos de ultra-baixo teor de cimento, para a obtenção da qualidade final desejada e com consistência.

Dal Molin (1995), investigou as diferenças entre as propriedades mecânicas de concretos de alta resistência, com e sem adições de microssílica, e as de concretos convencionais (resistências de até 40 MPa), nas quais as normas estão baseadas, e concluiu que a adição de microssílica mostrou-se efetiva para fins de resistência do concreto. Que o aumento da resistência em concretos com 10% de adição, comparativamente aos concretos de referência (sem adição), variaram de 7 a 16%. Esta variação, no entanto, oscilou com o aumento do fator $a/(c + ms)$, onde: a=água; c=cimento; ms=microssílica, não ficando clara a lei que rege o comportamento dos concretos analisados. Os valores da resistência à compressão não são praticamente alterados com a adição de microssílica até 1 dia de idade; a partir deste ponto, o crescimento da resistência nos concretos com microssílica foi maior, principalmente entre 1 e 28 dias. A autora também faz menção à escassez de trabalhos realizados sobre concretos de alta resistência, no Brasil, com técnicas e materiais nacionais.

3.6.4 - Perspectivas de aplicação e desenvolvimento

A introdução de microssílica em pastas, argamassas ou concretos, altera radicalmente as propriedades físicas dos materiais em estado fresco, e as características mecânicas, a durabilidade e o desempenho em relação à ataques químicos ou eletroquímicos externos, em estado endurecido (Diamond, 1984 citado por Kihara & Bucher, 1986). Essas mudanças são especialmente interessantes do ponto

de vista tecnológico, quando o teor de microssílica substitui acima de 5% da massa de cimento e, neste caso, é inevitável o emprego de aditivos químicos superfluidificantes para a redução da água requerida de amassamento. O custo da microssílica (da ordem de três vezes o preço de igual massa de cimento) mais o do aditivo químico, somados às despesas provenientes da apropriada dosagem e mistura destes ingredientes na obra ou usina, elevam consideravelmente o custo total. Portanto, somente se justificam economicamente aquelas utilizações não tradicionais, nas quais se substituem, em equivalência técnica, outros materiais mais caros (produtos cerâmicos, metais, pedras naturais desbastadas e plásticos usinados ou fundidos), ou soluções compostas (laminados, recobrimentos especiais, reforços com fibras e tratamentos especiais).

Até o presente, os materiais à base de microssílica têm invadido áreas nas quais são necessários cimentos especiais (de alta resistência contra sulfatos, de baixo teor de álcalis, de baixo calor de hidratação, de altíssima resistência à compressão) ou concretos com propriedades especiais (de ultra-alta resistência à compressão, impermeabilidade extremamente alta, resistência contra forte ataque químico e excelente desempenho contra o desgaste abrasivo). Porém, as potencialidades inexploradas da microssílica fazem prever que em determinadas aplicações, sejam invadidos campos dos produtos cerâmicos (isoladores elétricos, revestimentos antiácidos, pisos de alta resistência, refratários isolantes), metais fundidos (tubulações centrifugadas, bases de máquinas, peças estampadas, etc...) e laminados (cascos de navios, poliéster reforçado com fibra de vidro e plásticos de recobrimento). Estas substituições poderão ser materializadas na medida em que possa ser aperfeiçoado o beneficiamento da microssílica e pesquisado o desempenho do conjunto cimento portland - microssílica - agregado, conjunta ou isoladamente, bem como o desenvolvimento de máquinas e tratamentos especiais para preparação, fabricação ou aplicação de materiais à base de microssílica (Kihara & Bucher, 1986).

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - INTRODUÇÃO

A metodologia adotada nesta pesquisa para a obtenção de alumina para cerâmica ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), a partir de um rejeito de beneficiamento industrial de caulim, o qual constitui-se basicamente do argilomineral caulinita, baseou-se no processo da lixiviação ácida de silicatos de alumínio (Peters *et al.* 1963 citado por O'Connor, 1988; Schultze *et al.* 1979; Carneiro, 1987), utilizando-se soluções de ácido sulfúrico, obtendo-se sulfato de alumínio, seguido da síntese e pirólise de alúmen de amônio (Zhong *et al.* 1992; Martelli & Neves, 1996; Flores *et al.* 1996, 1997, 1997a, 1997b; Martelli, 1997).

Em decorrência da utilização do processo de lixiviação ácida desse material sílico aluminoso, resulta um resíduo insolúvel constituído de sílica amorfa, para o qual é proposto o aproveitamento econômico, empregando-o como pozolana artificial em argamassas.

Em vista da possibilidade de obtenção de dois produtos finais distintos (a alumina e a sílica amorfa), a metodologia adotada será descrita em três etapas: a primeira, referente à síntese da alumina ; a segunda, referente ao tratamento e aproveitamento da sílica amorfa (microssílica) gerada no processo e, a terceira, referente à identificação e caracterização dos materiais utilizados e sintetizados, envolvendo ainda os ensaios cerâmicos das aluminas sintetizadas e de referência.

4.2 - MATERIAIS

O "material de partida", utilizado como fonte para obtenção do alumínio para a solução de sulfato de alumínio constituiu-se do rejeito originado no processo de beneficiamento do caulim Amazon-88, produzido pela Caulim da Amazônia S/A - CADAM, o qual foi fornecido pela referida empresa. O material foi coletado e enviado à Universidade Federal do Pará em recipientes de PVC de 100 litros de capacidade, na forma de suspensão, denominado "Polpa" neste trabalho.

O ácido sulfúrico utilizado no processo de lixiviação constituiu-se de soluções aquosas de ácido sulfúrico (pureza: 95-98%) em concentrações que proporcionassem as relações alumínio/ácido iguais à estequiométrica ($2Al : 3H_2SO_4$) e, 10% acima da estequiométrica ($2Al : 3,3H_2SO_4$), em função do teor de alumínio presente no rejeito, de modo a obter sulfato de alumínio nas concentrações de 180 g/L e 200 g/L.

O hidróxido de amônio utilizado para a reação de cristalização do alúmen de amônio, foi hidróxido de amônio comercial, concentrado (título: 28-30%).

A solução aquosa de etanol utilizada para a lavagem dos cristais de alúmen de amônio, constituiu-se de uma mistura (volume/volume) de 50% de etanol comercial e 50% de água destilada e deionizada.

O extractante utilizado para a extração do ferro da solução de sulfato de alumínio, foi a amina alifática primária denominada PRIMENE JM-T, fornecida pela Rohm and Haas, cuja composição constitui-se de mistura de aminas isoméricas que variam entre $C_{16}H_{33}NH_2$ e $C_{22}H_{45}NH_2$. Como diluente foi utilizado querosene comercial marca BR da Petrobrás e, como separador de fases, o n-decanol de grau comercial, consistindo numa mistura de isômeros.

A alumina comercial utilizada como parâmetro de referência para as aluminas sintetizadas neste trabalho foi a alumina A-16SG da ALCOA, de origem americana.

Os aditivos de compactação e sinterização utilizados nos corpos de prova das aluminas foram: água destilada e o dispersante DARVAN C (polimetacrilato de amônio) e, o aditivo de sinterização MgO (óxido de magnésio calcinado).

O cimento utilizado nos testes de avaliação da atividade pozolânica com a microssílica obtida nesta pesquisa foi o cimento do tipo Portland CP I-32 da CIMENTOS DO BRASIL S/A – CIBRASA.

Os equipamentos e acessórios utilizados, constituíram-se dos seguintes itens:

- Balança analítica (Chyo, modelo JL-200)
- Balança eletrônica (Gehaka, modelo BG 4400)
- Agitador magnético
- Manta aquecedora
- Filtro a vácuo
- Potenciômetro (Digimed, modelo DMPH-2)

- Estufa elétrica com aeração forçada
- Forno a gás (construído no Laboratório de Engenharia Química da UFPA, para 1450°C)
- Forno F-1700 EDG-Equipamentos
- Forno mufla de resistência elétrica.
- Moinho de bolas de laboratório.
- Moinho de disco (modelo MSA 200 / N° 12310).
- Termostato
- Termômetro
- Condensador de refluxo
- Reator de vidro de três vias (capacidade: 2000 mL)
- Funil de separação (capacidade: 500 mL)

A confecção dos corpos de prova para os testes cerâmicos das aluminas sintetizadas e de referência, foi realizada no Laboratório de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP.

A avaliação da atividade pozolânica da microssílica foi realizada integralmente, desde a preparação da argamassa até os testes de resistência, nos Laboratórios da CIMENTOS DO BRASIL S/A - CIBRASA, Fábrica de Capanema-PA.

4.3 - MÉTODOS

4.3.1 -Obtenção da alumina

4.3.1.1 - Secagem e calcinação do rejeito (material de partida)

O rejeito do beneficiamento de caulim, na forma de suspensão (polpa), após homogeneizado e acondicionado em bandejas de aço inoxidável foi seco a 90°C por 48h., em estufa elétrica com aeração forçada, sendo então denominado Rejeito-1 (REJ-1).

O material seco (REJ-1) não necessitou, dado à sua finura (na faixa de 5µm), de moagem, bastando uma desagregação manual. A seguir foi caracterizado através de difração de raios-X, análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TG), granulometria e análise química por via úmida.

Os ensaios de calcinação foram realizados em forno mufla de resistência elétrica e foram conduzidos no sentido de determinar a temperatura e tempo ótimos de calcinação do REJ-1, de modo a proporcionar a máxima extração de alumínio na lixiviação.

Para o estabelecimento dos parâmetros ótimos da calcinação (temperatura e tempo de permanência requerido), observou-se inicialmente os dados de DTA e TG do material em estudo e, posteriormente, as recomendações de Carneiro (1987), para quem as melhores recuperações do alumínio só foram obtidas em temperaturas de calcinação na faixa dos 700°C, em processo e material semelhantes (argilas) ao desta pesquisa.

Para a avaliação quantitativa dos resultados dos ensaios de calcinação, testes padronizados de lixiviação sulfúrica (Flores *et al.* 1996), com a determinação do teor de alumínio extraído, via métodos titrimétricos com EDTA, foram realizados para as temperaturas de calcinação de 650°C; 700°C; 750°C/30; 60; 120 min., obtendo-se os respectivos rendimentos da lixiviação, em termos de percentagem (%) de recuperação do alumínio contido no REJ-1. Os testes padronizados de lixiviação constaram das seguintes condições: para cada 1000 mL de solução de ácido sulfúrico 3,2 N, foram usados 151,86 g de rejeito seco (ou 129,84 g de material calcinado, com base na perda ao fogo), o que representaria um teor de Al₂O₃ = 54,1077 g, submetendo-se a mistura à agitação mecânica, na temperatura de 90°C, por 120 min, à pressão atmosférica. Para um rendimento de lixiviação de 100%, uma solução de sulfato de alumínio a 180 g/L seria produzida, conforme dados da análise química do material em estudo.

Os testes padronizados de lixiviação sulfúrica utilizados por Flores *et al.* (1996), foram baseados na reação:



e consistiram na utilização da relação molar $2\text{Al} : 3,3\text{H}_2\text{SO}_4$, com base no teor de alumínio do REJ-1 (35,63 g $\text{Al}_2\text{O}_3/100$ g de rejeito seco), isto é, com excesso estequiométrico de ácido correspondente a 10% em peso, utilizando-se uma solução de H_2SO_4 3,2 N.

O REJ-1 devidamente calcinado (desidroxilado) foi identificado neste trabalho como "metacaulinita" , e foi denominado REJ-65.

4.3.1.2 - Extração do alumínio (lixiviação ácida)

A técnica empregada para a extração do alumínio foi a da lixiviação ácida, sob aquecimento e agitação ativa, empregando-se soluções de H_2SO_4 (extração sólido / líquido), buscando-se a produção de uma solução tão concentrada quanto possível de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de modos a obter maior rendimento, e ao mesmo tempo evitando a cristalização do sal formado, pelo resfriamento do licor, o que prejudicaria a operação de filtração para separação do resíduo da extração.

Em Maczura *et al.* (1982), são encontrados dados de solubilidades do sulfato de alumínio em água numa ampla faixa de temperaturas. Na temperatura de 30°C , as solubilidades máximas encontradas nos referidos dados são de 28,00 a 28,80g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / 100$ g H_2O . Todavia, Mercury (1995), verificou a impossibilidade de preparar soluções estáveis a 30°C , nessas concentrações, optando então por trabalhar com concentrações máximas de 20 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / 100$ g H_2O . Martelli (1997), também adotou, pelos mesmos motivos, a concentração de 200 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / 1000$ g H_2O , para sintetizar alúmen de amônio. Por esta razão, optou-se também, nesta pesquisa, por esta concentração máxima para a solução de sulfato de alumínio a ser obtida na lixiviação.

A lixiviação ácida realizada em escala de bancada utilizou um reator de vidro de três vias com capacidade de 2.000 mL, em manta de aquecimento, sob agitação e sob refluxo, com termômetro e termostato acoplados.

A elevação da temperatura aumenta a velocidade dos processos de destruição do retículo cristalino e das reações químicas; e para intensificar a dissolução, uma agitação ativa acelera a difusão, destroi os gradientes de concentração e, em alguns

casos, auxilia a remoção dos sólidos, produtos da reação, da superfície do material que está sendo dissolvido (Mukhlyonov *et al.* 1974).

Inicialmente foram realizados testes para a determinação da temperatura ótima de lixiviação, testando-se as temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C, com os demais parâmetros (tempo e concentração de ácido) semelhantes aos dos testes padronizados de lixiviação, utilizados nos ensaios de calcinação. A eficiência da extração foi calculada, como nos casos anteriores, com base na determinação do teor de alumínio extraído para cada temperatura de lixiviação, através de análise titulométrica com EDTA.

Até este ponto, a quantidade de ácido sulfúrico empregada na lixiviação, foi a correspondente a 10% em peso acima do valor estequiométrico em relação ao alumínio presente no material a ser lixiviado, na relação molar $2Al : 3,3H_2SO_4$ (129,84 g de REJ-65 para 1000 mL de solução de H_2SO_4 3,2 N), o que resultava em uma solução de sulfato de alumínio com concentração teórica de 180 g/L, identificado neste trabalho como LIX-110. Neste momento, fez-se também um teste, utilizando a relação estequiométrica alumínio:ácido igual a $2Al : 3,0H_2SO_4$, sem o excesso de 10% em peso de ácido (171,02 g de rejeito seco ou 146,22 g de REJ-65 para 1000 mL de solução de H_2SO_4 3,6 N), obtendo-se uma solução de sulfato de alumínio com concentração teórica de 200 g/L, para avaliar não somente a eficiência da extração nestas condições, como também o pH do extrato obtido, fator importante na extração do ferro através da amina primária Primene JM-T. O produto desta lixiviação, foi identificado como LIX-100.

Uma vez definida a temperatura ótima de lixiviação, foi determinada a cinética da lixiviação da LIX-100. Seguindo as condições pré-fixadas nos testes anteriores de lixiviação, empregando agora a temperatura considerada ótima, foram coletadas amostras do licor de lixiviação a cada 15 min até um tempo total de 120 min. Foram então determinados os teores de alumínio extraídos das referidas amostras, determinando-se desse modo, o tempo ótimo de lixiviação.

4.3.1.3 - Decantação e filtração do lixiviado

Como o soluto constitui-se de uma fração elevada do sólido lixiviado (35,63 g de Al_2O_3 /100 g de rejeito), a estrutura porosa resultante origina um depósito fino de resíduo insolúvel. Devido à baixa velocidade de sedimentação dessas partículas finas, as operações subseqüentes de decantação, filtração e lavagem, são mais difíceis do que para materiais grosseiros.

Após a lixiviação, o reator foi deixado esfriar à temperatura ambiente e permitido decantar por 24 h. sendo a seguir, a solução sobrenadante, filtrada a vácuo em funil de buchner, com papel de filtro qualitativo, obtendo-se assim a solução de sulfato de alumínio e um resíduo constituído de sílica amorfa aos raios-X.

O resíduo de sílica amorfa (microssílica) obtido da LIX-110, foi denominado MS-110 e o da LIX-100, denominado MS-100. Estes serão tratados no item 4.3.2.

Foram então preparados cinco litros de solução de sulfato de alumínio para cada concentração de ácido testada, sendo a de pH mais baixo (LIX-110), a correspondente ao ácido em excesso de 10%, estocada para posterior cristalização do alúmen de amônio sem extração do ferro, e a de pH mais elevado (LIX-100), correspondente ao ácido em proporção 100% estequiométrica, estocada para posterior extração do ferro antes da etapa de cristalização do alúmen. Em ambas soluções foram determinados os teores de alumínio (pelo método titulométrico com EDTA) e de ferro (por dicromatometria).

4.3.1.4 - Purificação do licor rico em alumínio: LIX-100 (extração do ferro)

Foi utilizada a técnica de extração por solvente. O extractante utilizado foi a amina alifática primária denominada Primene JM-T (5% em volume); como diluente foi utilizado querosene (92% em volume), como separador de fases, o n-decanol (3% em volume) (Shultze *et al.* 1979; Carneiro, 1987) e o licor a ser purificado foi o da extração com ácido na proporção 100% estequiométrica (LIX-100), sendo ainda necessário um ajuste do pH. Uma vez que o licor de sulfato de alumínio apresenta características de solução tampão, torna-se difícil uma variação de seu pH pela adição

de hidróxidos (Carneiro, 1987). Como a água utilizada para lavar o resíduo da lixiviação carrega consigo um pouco de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, apresentando um pH maior que o do extrato, optou-se por realizar uma mistura de 70% do licor da lixiviação, com 30% da água resultante da lavagem do resíduo, o que forneceu uma solução com pH adequado à operação de purificação, parâmetro importante pois, maiores remoções de ferro só podem ser obtidas em licores com pH bem superior a 1,0 utilizando-se Primene JM-T (Eisele *et al.* 1976; Schultze *et al.* 1979; Carneiro, 1987).

Outro detalhe a ser ressaltado, foi a adição de peróxido de hidrogênio para oxidar todo o Fe^{2+} presente no licor (um mol de H_2O_2 oxida dois moles de Fe^{2+}), pois a amina utilizada só extrai Fe^{3+} (Eisele *et al.* 1976; Shultze *et al.* 1979).

A extração foi conduzida em funis de separação, à temperatura ambiente, com três minutos de agitação por cinco de repouso para separação das fases, numa razão de fases orgânica:aquosa de 2:1, tendo sido, como já citado, previamente ajustado o pH da solução a ser purificada.

Como o melhor método de extração consiste em empregar várias frações do líquido extractante, em vez de utilizar toda a quantidade numa única extração (Vogel, 1981), para cada 100 mL de solução de sulfato de alumínio foram usadas quatro porções de 50 mL da mistura extractante.

O licor purificado foi identificado como LIX-100M (lixiviação 100% estequiométrica misturada com a água de lavagem).

4.3.1.5 - Obtenção do alúmen de amônio:

A partir desta etapa, os procedimentos voltaram a ser únicos para ambas soluções, com e sem extração do ferro (LIX-100M e LIX-110).

A síntese do alúmen de amônio, precursor da alumina, foi baseada na reação a seguir (Flores & Neves, 1997; Flores *et al.* 1996; 1997 a; b):



Todavia, pesquisas anteriores (Mercury, 1995; Martelli & Neves, 1996; Flores *et al.* 1996, 1997 a; b ; Martelli, 1997) mostram que o alúmen de amônio obtido por este método, forma-se somente quando há em solução um elevado excesso de ácido (como o da obtenção do sulfato de alumínio com relação molar $2\text{Al} : 5 \text{ a } 6 \text{ H}_2\text{SO}_4$), suficiente para baixar o pH abaixo de zero ($\text{pH} = - 0,77$), e que ao adicionar-se NH_4OH concentrado a essa solução, já nas proximidades do $\text{pH} = 0,00$, inicia-se a cristalização do sal; ultrapassando-se esse valor de pH, com mais adição de NH_4OH , vai ocorrendo a dissolução gradual dos cristais de alúmen de amônio formados, à medida que o pH vai-se elevando, até que o sal cristalino dá lugar a um precipitado gelatinoso ($\text{pH} = 4$) de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Está também estabelecido que o maior rendimento em alúmen de amônio nestes casos, ocorre a $\text{pH} = 0,00$ (Martelli & Neves, 1996; Martelli, 1997). Assim sendo, a reação proposta por Martelli & Neves (1996), pode ser considerada mais representativa:



a) Ajuste do pH da solução de sulfato de alumínio

Com base nas informações acima citadas, as soluções de sulfato de alumínio foram acidificadas com ácido sulfúrico concentrado, até alcançarem $\text{pH} = - 0,70$ (Flores *et al.* 1996; Martelli & Neves, 1996), o que equivale a uma $[\text{H}^+] = 5\text{M}$ ou, aproximadamente, a 200g de $\text{H}_2\text{SO}_4/100\text{g}$ de Al_2O_3 no caso de uma solução a 200g/L de sulfato de alumínio. Este ajuste foi controlado por potenciômetro.

b) Cristalização do alúmen de amônio

Uma vez ajustados os valores de pH, as soluções de sulfato de alumínio acidificadas foram deixadas reagir lentamente com NH_4OH concentrado até $\text{pH} = 0,00$, para a cristalização máxima do alúmen de amônio, após o que permaneceram em repouso por 24h para atingir a temperatura ambiente e promover o crescimento dos cristais formados.

O alúmen de amônio obtido da LIX-110, foi denominado ALUM-I (alúmen impuro) e o da LIX-100M, ALUM-P (alúmen purificado).

c) Filtração e lavagem dos cristais de alúmen de amônio

Uma vez cristalizados, o alúmens de amônio foram filtrados a vácuo em papel de filtro quantitativo (filtração lenta) , lavados com solução aquosa de etanol a 50% (v/v), para remover sulfatos férrico e ferroso impregnados (Gee *et al.* 1947), e deixados secar à temperatura ambiente.

4.3.1.6 - Pirólise do alúmen de amônio

Os alúmens de amônio (ALUM-I e ALUM-P) secos ao ar foram calcinados em forno de maçarico utilizando-se a mistura ar/gás butano. O aquecimento do forno se deu de forma lenta até os 700°C (aprox. 10°C/min). Daí até os 1200±10°C, o aquecimento se fez a uma velocidade aproximada de 15°C/min, permanecendo neste patamar por 60 min. Após o resfriamento do forno por 24 h, as aluminas calcinadas foram retiradas, desagregadas em gral de porcelana e acondicionadas em recipientes de polietileno para posterior moagem, caracterização e ensaios cerâmicos.

A alumina obtida do ALUM-P , foi denominada ARKP-12 e a obtida do ALUM-I, foi denominada ARK-12.

a) Moagem das aluminas calcinadas

As aluminas sintetizadas (ARK-12 e ARKP-12) foram submetidas a 60h de moagem em moinho de bolas (utilizou-se como moinho, um recipiente de plástico de 1000 mL de capacidade), contendo uma carga de 2000g de esferas de alumina (diâmetro médio de 20 mm), e alimentação média de 100g de alumina calcinada.

Desde a secagem da "Polpa", até a moagem das aluminas calcinadas, foram realizadas na Usina de Materiais do Departamento de Engenharia Química / Centro Tecnológico, da Universidade Federal do Pará.

4.3.2 - Microssilica gerada no processo

4.3.2.1 - Tratamento e avaliação da atividade pozolânica da microssilica obtida

a) Tratamento e caracterização do resíduo - Os resíduos das lixiviações LIX-110 e LIX-100, denominados MS-110 e MS-100 respectivamente, foram lavados com água destilada e deionizada fervente (numa proporção de 100 mL de água para cada 100 mL de licor filtrado) e secos em estufa elétrica com aeração forçada, na temperatura de 60°C por 48 horas. O MS-110 não foi utilizado. O MS-100 foi moído em moinho de disco Modelo - MSA 200, e caracterizado através de análises de Difração de Raios-X, Espectroscopia no I.V, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Granulometria (Sedígrafo), Porosidade, Área Específica (BET), Massa Específica , e Análise Química por via úmida.

A água resultante da lavagem do resíduo foi analisada para determinar pH e teores de alumínio e ferro, e reservada para o controle de pH referido no item 4.3.1.4.

b) Avaliação da atividade pozolânica - A avaliação da atividade pozolânica da microssilica obtida, foi quantificada experimentalmente através da determinação da resistência mecânica à compressão que um corpo de prova cilíndrico (diâmetro de $50 \pm 0,2$ mm e altura de $100 \pm 0,5$ mm), moldado com uma argamassa à base de areia padrão (partes iguais de areia de 16, 30, 50 e 100 Mesh) e uma mistura de microssilica MS-100 (10%) (anteriormente moída em moinho de disco) com cimento Portland padrão CP I-32 (90%), numa relação $[a / (c+ms)] = 0,36$ (a= água; c= material cimentício; ms= microssilica) e identificado neste trabalho como CP II-Z, atinge após 1, 3, 7 e 28 dias de cura (em câmara úmida), comparando-o a outro corpo de prova confeccionado nas mesmas condições, mas sem adição de microssilica [$a / c = 0,28$], conforme as NBR - 7215/91 (ASSOCIAÇÃO brasileira...,1994). Para os testes foram confeccionados 24 corpos de prova de cada composição. Esta etapa do trabalho foi desenvolvida nos Laboratórios da CIBRASA, fábrica de Capanema-PA.

4.3.3 - Identificação, caracterização e ensaios cerâmicos

4.3.3.1 - Identificação dos materiais utilizados e obtidos

As características de um material, são os parâmetros necessários para sua identificação ou descrição. Foram então realizados os seguintes ensaios:

a) Difração de raios-X - a maneira mais simples de se identificar a mineralogia de um material é por comparação com os arquivos do PDF (Powder Diffraction Files) do ICDD, onde estão arquivadas mais de 120.000 substâncias orgânicas e inorgânicas. Assim, material de partida (rejeito REJ-1), rejeito calcinado (REJ-65), precursores (alúmens de amônio: ALUM-I e ALUM-P), materiais sintetizados (aluminas: ARK-12 e ARKP-12) e resíduo (microssílica MS-100) tiveram identificados os seus constituintes microestruturais em espectros de difração, através de um aparelho Phillips, modelo PW 3710, utilizando-se o método do pó em lâmina escavada de vidro, com a radiação K-alfa do cobre e 2θ variando, em geral, de 5° a 65° .

b) Espectroscopia no infravermelho - amostra da microssílica produzida neste trabalho (MS-100) e de uma microssílica comercial (Silmix) foram peletizadas com KBr, e sob a forma de pastilhas, submetidas à radiação infravermelha, em um espectrômetro FT-IR Perkin Elmer 1760 X, numa faixa espectral de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

c) Termogravimetria e análise termodiferencial - amostras de material de partida (REJ-1), do alúmen purificado (ALUM-P), do resíduo da lixiviação ou microssílica (MS-100), foram submetidas à decomposição térmica em equipamento modelo DSC-910, Dupont 9000, nas faixas de temperaturas da ambiente até 1200°C (taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}/\text{min.}$), 800°C (taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}/\text{min.}$) e 1200°C (taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min.}$), respectivamente.

d) Análises químicas - o material de partida (REJ-1) e a microssílica obtida neste trabalho (MS-100), foram analisados utilizando o método da via úmida. As aluminas sintetizadas (ARK-12 e ARKP-12) e a comercial (A-16SG) utilizada como referência, foram analisadas pelo método de fluorescência de raios-X, no Laboratório da Alumínio Brasileiro S/A -ALBRAS.

4.3.3.2 - Caracterização cerâmica dos materiais sintetizados

a) Análise granulométrica - as curvas granulométricas do REJ-1, do REJ-65, da microssílica MS-100, da microssílica MS-100 moída em moinho de disco (MSD-100), das aluminas sintetizadas ARK-12 e ARKP-12 e da alumina de referência A -16SG (ALCOA), foram realizadas em granulômetro a laser Mastersizer/E da MALVERN, (EPUSP).

b) Área específica (BET) e porosidade: área específica e porosidade da microssílica obtida neste trabalho (MS-100) foram determinadas pelo aparelho NOVA-1200 – Gas Sorption Analyzer da Quantachrome, e as áreas específicas das aluminas sintetizadas (ARK-12 e ARKP-12) e A-16SG (ALCOA), foram determinadas através de um aparelho Monosorb Quantachrome (EPUSP).

c) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) : as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram realizadas em um aparelho Jeol-840A, modelo JSM-5400 LV, recobrando as amostras de rejeito seco (REJ-1), rejeito calcinado (REJ-65), alumina em pó, seções fraturadas de corpos de prova das aluminas e microssílica, com uma película metálico de Au, tendo sido para isso utilizado um equipamento de metalização Edwards S150, sob pressão de 10^{-1} torr, DP = 1-3 KV, com um tempo de residência das amostras, de 2 minutos. As micrografias foram registradas em filmes Polaróide 667. Estas análises foram realizadas nos laboratórios da Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – EMBRAPA, e no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – USP.

d) Teor de alumina alfa : determinou-se a percentagem de alumina- α nas aluminas sintetizadas ARK-12 e ARKP-12 e na alumina de referência A-16SG (ALCOA), utilizando o método da Difração de Raios-X descrito por Pandolfelli & Dominguez (1987), onde as fases são identificadas e quantificadas através da determinação de uma série de distâncias interplanares, calculadas a partir dos ângulos 2θ de difração, determinando-se também as intensidades integradas e a largura dos picos das reflexões correspondentes a essas distâncias. Para estas determinações utilizou-se um tubo de cobre em aparelho Phillips (PW 3710), com velocidade de $2^\circ / \text{min.}$, 35 kV e corrente 15 mA. Estas análises foram realizadas no Laboratório da Alumínio Brasileiro S/A -ALBRAS.

4.3.3.3 - Ensaio cerâmicos

a) Confeção dos corpos de prova (Cps) : para a confecção dos corpos de prova das aluminas sintetizadas nesta pesquisa (ARK-12 e ARKP-12) e da alumina de referência (A16-SG), foram preparadas suspensões aquosas das respectivas aluminas, com aditivos de compactação e sinterização (Pandolfelli *et al.* 1981). As suspensões consistiram da mistura de 100 g de alumina, 150 mL de água destilada, 4 mL de polimetacrilato de amônio, DARVAN C (na forma de solução aquosa a 50% em peso) e 0,15% em peso de MgO calcinado (Rocha & Hubner, 1982b). A mistura íntima da matriz cerâmica (alumina) com o aditivo de sinterização (MgO) é de suma importância para a obtenção de um sinterizado com microestrutura homogênea e de elevadas propriedades mecânicas (Rocha *et al.* 1991). A mistura foi agitada durante 30 minutos e submetida à secagem em estufa, na temperatura de 60°C , por 24 h. Após a secagem as misturas foram desagregadas e granuladas através de um crivo de plástico para aumentar suas características de fluidez e uniformidade no preenchimento dos moldes. Esse material alimentou uma matriz de camisa flutuante, a qual foi submetida a uma pressão de 70 MPa, formando assim, corpos de prova em forma de barras prismáticas de dimensões $7 \times 0,5 \times 0,5$ cm. Esses corpos foram submetidos à secagem em estufa durante 24 h, a 130°C e posteriormente, sinterizados em forno F-

1700 EDG-Equipamentos (EPUSP), cujo ciclo de queima obedeceu à seguinte seqüência:

- Partindo de 25°C, foi aquecido até 400°C, numa taxa de aquecimento 10°C / min. , permanecendo neste patamar por 120 minutos, eliminando o ligante;
- De 400°C, foi aquecido até 1200°C, numa taxa de aquecimento de 7°C/min., permanecendo neste patamar por 60 minutos, garantindo a combustão de carbono residual, porventura existente;
- De 1200°C, foi aquecido até 1600°C, numa taxa de aquecimento de 3°C/min., permanecendo neste patamar por 120 minutos.

b) Determinação das propriedades cerâmicas

A seqüência de ensaios desenvolvida nos corpos de prova de aluminas sintetizadas e de referência, foi baseada nos estudos de Santos (1989), empregando as fórmulas apresentadas a seguir:

- Retração Linear de Sinterização (RLS)

$$RLS(\%) = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100$$

onde L_0 é o comprimento (em cm) inicial do corpo de prova, ou seja, comprimento igual ao do molde do corpo de prova e L_1 , o comprimento (em cm) do corpo de prova após queima.

- Absorção de Água (AA)

$$AA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100$$

onde M_u é o peso do corpo de prova úmido (em g), e M_s é o peso do corpo de prova seco (em g).

- Porosidade Aparente (PA)

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100$$

onde M_i é o peso do corpo de prova imerso em água (em g).

- Massa Específica Aparente (MEA)

$$MEA (g / cm^3) = \frac{M_s}{M_u - M_i}$$

- Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

$$TRF (Kgf / cm^2) = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

onde P é a carga (em Kgf) atingida no momento da ruptura; L é a distância (em cm) entre os apoios do corpo de prova; b é a largura (em cm) do corpo de prova; e h é a altura (em cm) do corpo de prova.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - OBTENÇÃO DA ALUMINA

5.1.1 - Caracterização do material de partida (REJ-1)

a) Composição mineralógica :

A Figura 5.1, apresenta o difratograma de raios-X do REJ-1, onde pode-se observar a presença das seguintes espécies minerais: caulinita e anatásio com presença mais discreta de crandalita e, possivelmente, moscovita.

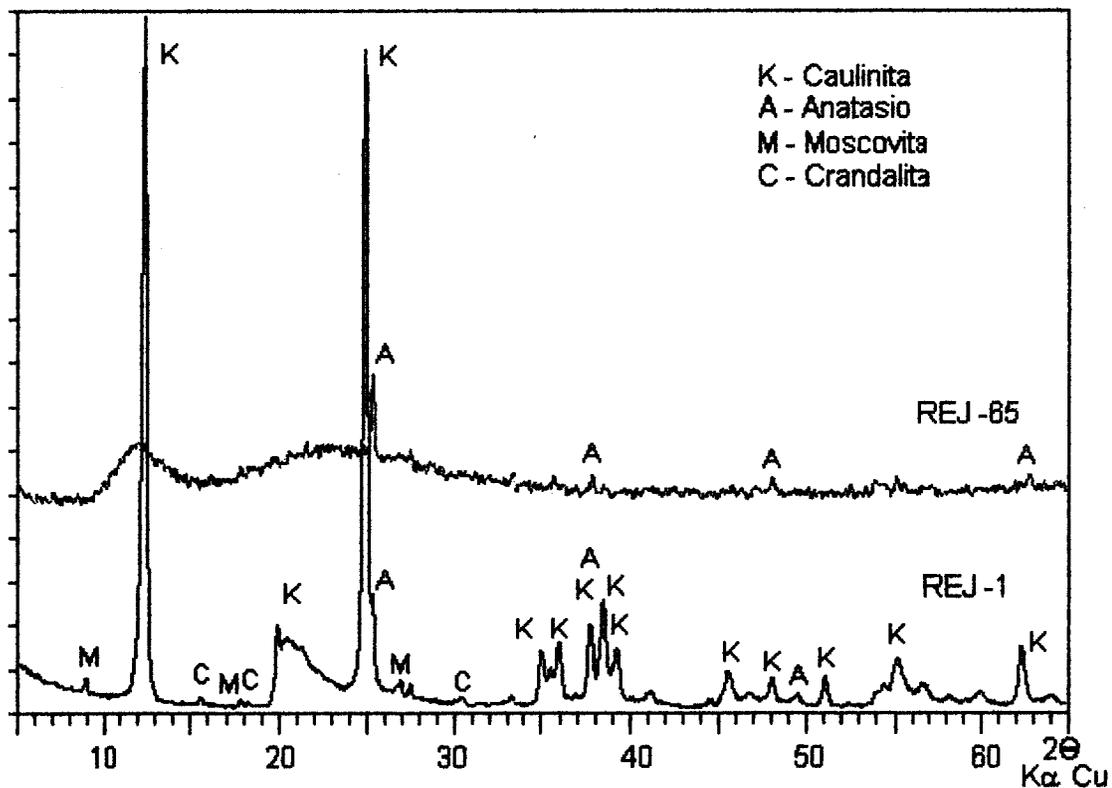


Figura 5.1 - Difratogramas de raios-X do rejeito REJ-1 e do rejeito calcinado (650°C/60 min), REJ-65.

A caulinita (7,15Å e 3,57Å), que apresenta-se como espécie mineral principal na amostra, parece ser do tipo "mal cristalizada", o que se reflete, particularmente, no

grupo de linhas de (020) ($d = 4,47\text{\AA}$) a (002) ($d = 3,57\text{\AA}$), onde ocorre um quase desaparecimento destes picos característicos, formando-se no lugar dos mesmos, uma larga banda. Estas conclusões são reforçadas por referências à característica de caulim com desordem estrutural ao longo do eixo b, em material de mesma origem, apontadas como devidas à substituição parcial de Al por Fe, em Coura *et al.* (1986) e Duarte & Kotschoubey (1994), embora partículas muito finas possam também causar o alargamento e enfraquecimento das reflexões (Araújo, 1995). São registradas também a presença de anatase, crandalita e moscovita, *ibid.*, tal como identificados neste trabalho, nas reflexões para os espaçamentos $3,52\text{\AA}$, $1,89\text{\AA}$ e $2,38\text{\AA}$ (anatásio); $5,69\text{\AA}$, $2,94\text{\AA}$ e $2,19\text{\AA}$ (crandalita) e $9,90\text{\AA}$, $3,32\text{\AA}$ e $4,97\text{\AA}$ (moscovita).

Na Tabela 5.1 estão contidos os dados difratométricos do REJ-1 e as fichas dos padrões de difração de raios-X do ICDD: da caulinita, anatásio, crandalita e moscovita, para efeito de comparação.

b) Composição química

A análise química do REJ-1 forneceu os resultados apresentados na Tabela 5.2, onde também aparecem a análise química do caulim bruto de onde se originou o REJ-1 e a composição teórica da caulinita, para efeito de comparação.

Os resultados da análise química sugerem que o REJ-1 é constituído essencialmente por caulinita, conclusão esta reforçada pelos resultados da análise difratométrica deste material, descrita anteriormente.

O REJ-1, sendo o rejeito da centrifugação do caulim bruto, é constituído pelas aglutinações de caulim impuro resistentes à dissolução, por óxidos de Fe e Ti e micas. Isto explica o seu enriquecimento em certos elementos tais como Fe, Ti e K. O Fe e o Ti também podem estar presentes no REJ-1, como substituições isomórficas, embora não exclusivamente, na estrutura da caulinita, de acordo com as conclusões de Coura *et al.* (1986), Coelho & Santos (1988), Duarte & Kotschoubey (1994) e Araújo (1995). Discretos picos de anatásio no difratograma deste material, também justificam a presença do Ti. O Na e parte do P presentes no REJ-1, podem ter-se originado durante a dispersão do caulim bruto, onde soluções de hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio são utilizadas para a defloculação do caulim.

Tabela 5.2 - Composição química do caulim bruto, do REJ-1 e da caulinita (teórica), expressos em % em peso.

Componentes	Caulim Bruto* (%)	REJ-1** (%)	Caulinita (teórica) (%)
SiO ₂	44,64	41,82	46,54
Al ₂ O ₃	38,12	35,63	39,50
Fe ₂ O ₃	2,20	2,35	-
TiO ₂	1,30	2,25	-
P ₂ O ₅	n.d.	0,30	-
CaO	0,11	0,18	-
MgO	0,03	0,20	-
Na ₂ O	n.d.	1,83	-
K ₂ O	0,02	1,25	-
H ₂ O ⁺	13,52	13,35	13,96

* Araújo (1995); **Flores *et al.* (1996; 1997a).
n.d.= não determinado

c) Análises térmicas

Na Figura 5.2 são apresentadas as curvas da análise térmica diferencial e termogravimetria do material estudado neste trabalho (REJ-1), onde pode-se observar serem típicos da caulinita, fornecendo inclusive informações sobre a sua cristalinidade. Os dados termoanalíticos demonstraram pequena reação endotérmica inicial (até 400°C) indicando que devido a irregularidades no arranjo da unidade caulinita, uma pequena quantidade de água pode estar presente entre as camadas estruturais; efeito endotérmico a $\pm 574^{\circ}\text{C}$, que corresponde à temperatura de desidroxilação (formação da metacaulinita), com perda de massa de $\pm 13,8\%$, muito próxima do valor teórico da caulinita (13,96%) e efeito exotérmico a $\pm 994^{\circ}\text{C}$, relativo à nucleação da mulita, não sendo observada a leve reação endotérmica ($\pm 930^{\circ}\text{C}$) exatamente anterior ao pico exotérmico, indicativo de boa cristalinidade (Grim, 1968; Santos, 1975).

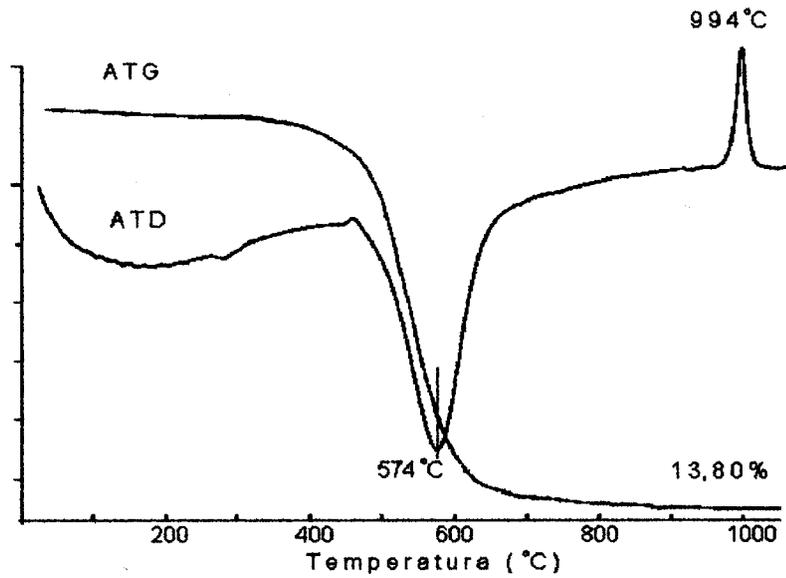


Figura 5.2 - Curvas da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) do rejeito REJ-1.

d) Granulometria

A Figura 5.3 apresenta a distribuição granulométrica do rejeito REJ-1, onde percebe-se tratar-se de material fino, com tamanho médio de partícula na faixa de 4 - 5 μm (Anexo A).

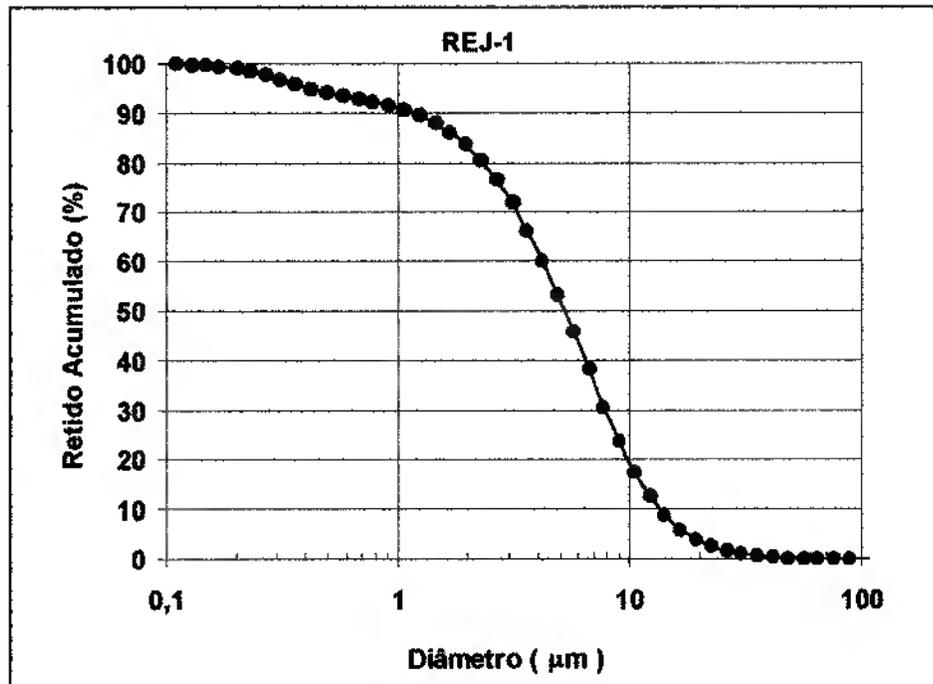


Figura 5.3 - Distribuição granulométrica do REJ-1.

e) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do REJ-1

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, mostram as micrografias do rejeito seco REJ-1, com aumentos de 6.250X, 12.500X e 25.000X, respectivamente, onde observa-se constituir-se a amostra, exclusivamente, de placas pseudo - hexagonais com distribuição dimensional ampla, mas em média inferiores a 1 µm, mostrando agregados de partículas, características da caulinita.



Figura 5.4 – Micrografia eletrônica de varredura do rejeito seco REJ-1, com aumento de 6.250X.



Figura 5.5 – Micrografia eletrônica de varredura do rejeito seco REJ-1, com aumento de 12.500X.

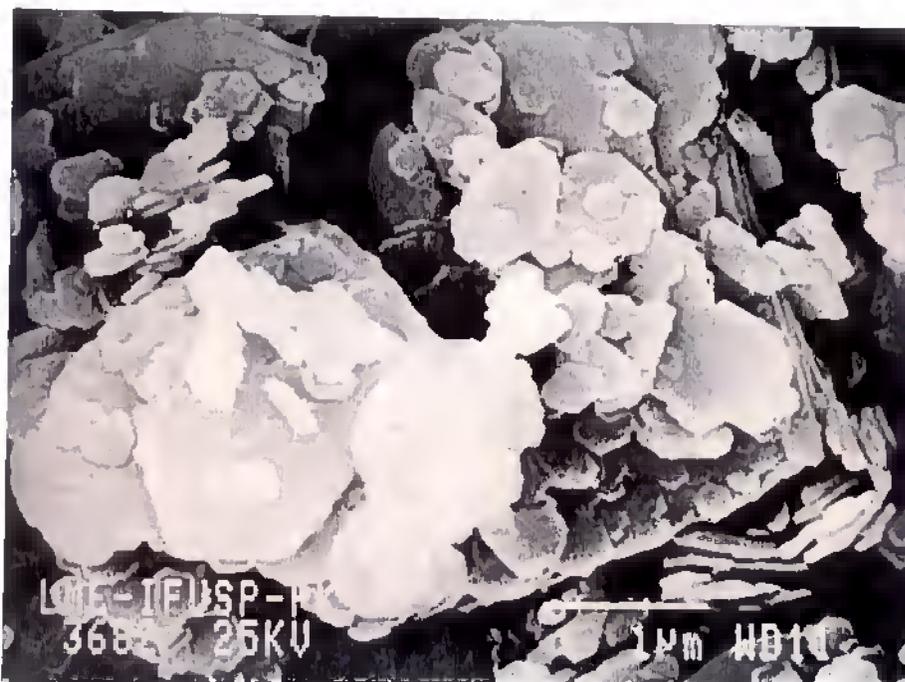


Figura 5.6 – Micrografia eletrônica de varredura do rejeito seco REJ-1, com aumento de 25.000X.

f) Conclusões parciais

O rejeito estudado, constitui-se de caulim de baixa granulometria (com diâmetro médio na faixa de 4 - 5 μm) acompanhado de impurezas da ordem de 8,36%, sendo as principais, Fe, Ti, Na e K.

A caulinita, argilomineral predominante no rejeito, apresenta-se mal cristalizada ou, com irregularidades ao longo do eixo b do cristal. Micrografias eletrônicas de varredura a vários aumentos, mostram placas pseudo - hexagonais características da caulinita.

A difração de raios-X evidencia a presença de anatásio como espécie mineral mais freqüente após a caulinita.

5.1.2 - Calcinação do REJ-1

Os ensaios de calcinação seguiram a seqüência:

a) Determinação da temperatura de calcinação

Pela curva DTA apresentada na Figura 5.2, observa-se que a partir dos $\pm 574^{\circ}\text{C}$ a caulinita presente na amostra estará praticamente transformada em metacaulinita. No entanto, essa temperatura pode variar também com a velocidade de aquecimento da amostra, razão porque foram realizados ensaios em três temperaturas da faixa de existência apenas de metacaulinita: 650°C , 700°C e 750°C , utilizando forno mufla de resistência elétrica. Os resultados, expressos em percentagem de rendimento da lixiviação do alumínio e apresentados na Tabela 5.3, indicam rendimentos de 94%, 89% e 50% para as temperaturas de 650°C , 700°C e 750°C , respectivamente, com um tempo de exposição a essas temperaturas, de 120 min.

Tabela 5.3 – Rendimento da lixiviação do alumínio do REJ-1, em função da temperatura de calcinação, expresso como % em peso.

Tempo (minutos)	Temperatura($^{\circ}\text{C}$)		
	650	700	750
120	94%	89%	50%

b) Determinação do tempo de calcinação

Segundo De Keyser (1939) citado por Grim (1968), a caulinita pode ser completamente desidroxilada a temperaturas tão baixas quanto 350°C , desde que se empregue um tempo bastante longo de aquecimento (200 h). Portanto, para definir o tempo necessário para a desidroxilação do REJ-1, empregando a temperatura de 650°C , foram realizados ensaios por períodos de permanência nesta temperatura, de 30, 60 e 120 minutos. Os resultados, expressos em percentagem de rendimento da lixiviação e apresentados na Tabela 5.4 indicam rendimentos de 93%, 97% e 94%

correspondentes a 30, 60 e 120 minutos de permanência à temperatura de 650°C, respectivamente.

Tabela 5.4 - Rendimento da lixiviação do alumínio do REJ-1 calcinado a 650°C, em função do tempo de calcinação, expresso como % em peso.

Temperatura (°C)	Tempo (min)		
	30	60	120
650	93 %	97 %	94 %

c) Identificação do material calcinado

O REJ-1, calcinado a 650°C durante 60 min. e identificado neste trabalho como REJ-65, foi submetido à análise por difração de raios-X como pode-se observar na Figura 5.1. As observações indicaram tratar-se de metacaulinita, não só devido a ausência da reflexão (001) ($d = 7,15\text{Å}$) da caulinita, mas também pela sua aparência de uma grande banda de amorfização, evidenciando a natureza não cristalina aos raios-X do material, com alguns picos indicativos da presença de anatásio ($3,517\text{Å}$; $2,378\text{Å}$; $1,893\text{Å}$; $1,696\text{Å}$ e $1,667\text{Å}$).

d) Granulometria

A Figura 5.7 apresenta a distribuição granulométrica do rejeito REJ-65, onde percebe-se tratar-se de material ainda muito fino, com tamanho médio de partícula na faixa de 4 - 5 μm , tal como o REJ-1, apresentando no entanto, o surgimento de agregado ou aglomerado, o que se percebe pelo aumento, embora pequeno, do número de partículas entre 10 – 100 μm (Anexo A).

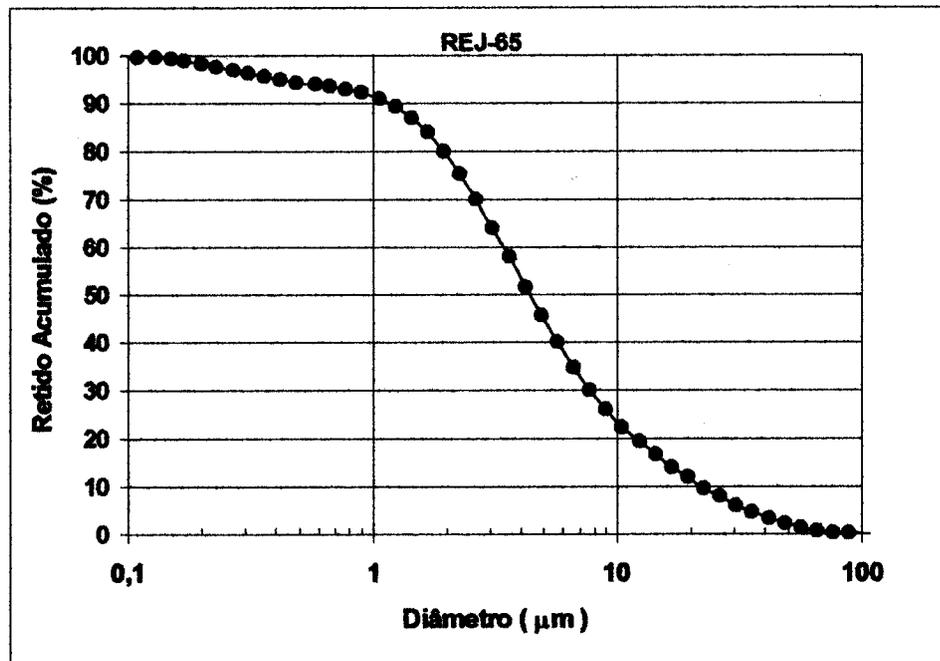


Figura 5.7 – Distribuição granulométrica do REJ-65

e) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do rejeito calcinado REJ-65

As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 mostram as micrografias eletrônicas de varredura do rejeito calcinado a 650°C por 60 minutos, com aumentos de 6.250X, 12.500X e 25.000X, respectivamente. Nestas figuras é interessante observar suas semelhanças com o rejeito não calcinado (REJ-1) das Figuras 5.4 a 5.6, podendo-se observar claramente as placas pseudo - hexagonais da caulinita preservadas na estrutura da metacaulinita.

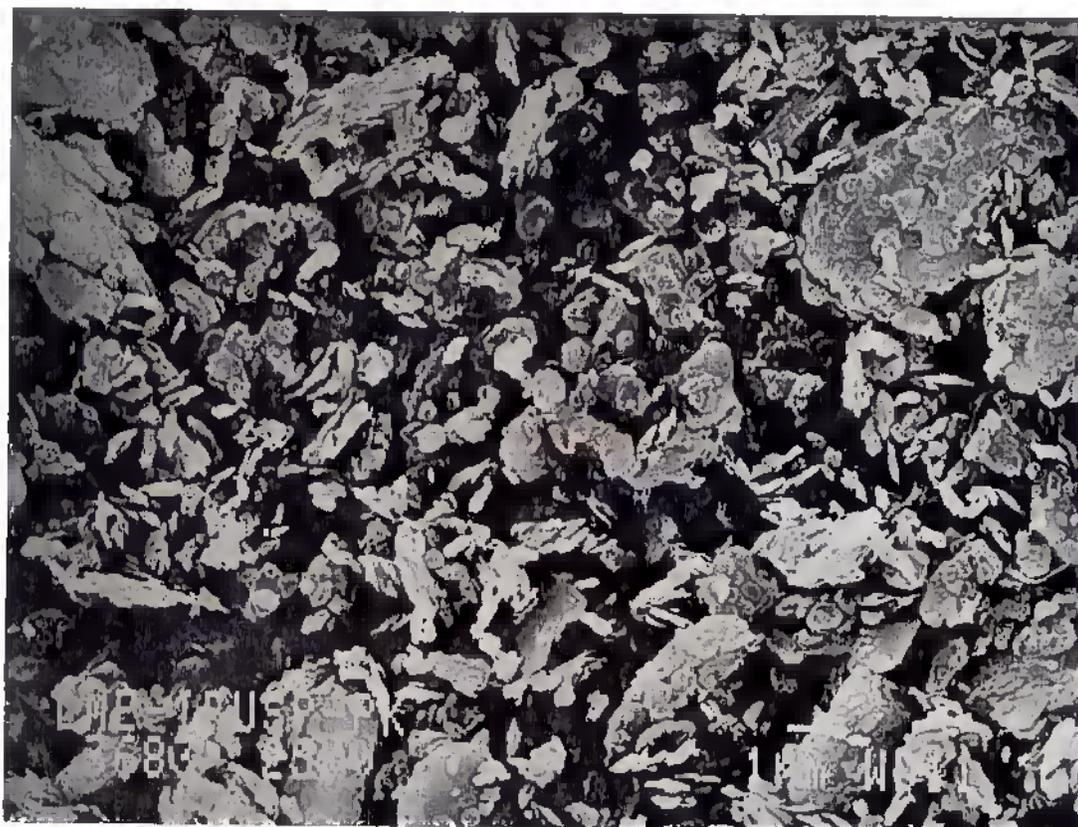


Figura 5.8 - Micrografia eletrônica de varredura do REJ-65, com aumento de 6.250X.



Figura 5.9 - Micrografia eletrônica de varredura do REJ-65, com aumento de 12.500X.

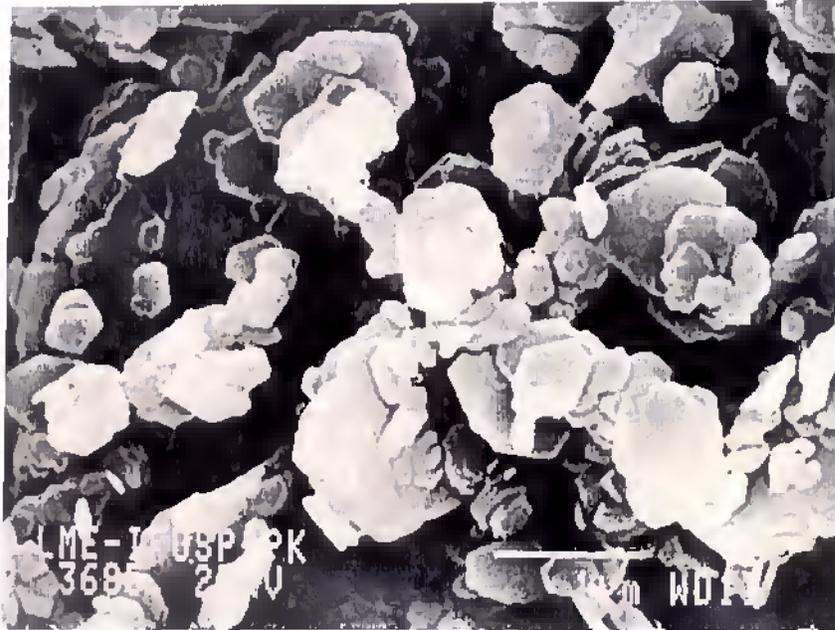


Figura 5.10 - Micrografia eletrônica de varredura do REJ-65, com aumento de 25.000X.

e) Conclusões parciais

Embora se saiba que a maior parte da desidroxilação de caulinitas ocorre entre cerca de 400 e 650°C, a temperatura e o tempo precisos variam de caulinita para caulinita em função de fatores como: tamanho das partículas, variações na cristalinidade do material e impurezas tais como Fe e Ti, fazendo com que cada caulim tenha seus próprios parâmetros de calcinação para favorecer a recuperação máxima do alumínio contido (Grim, 1968; Gomes, 1986).

Com respeito ao REJ-1, os resultados sugerem a permanência durante 60 minutos na temperatura de 650°C como sendo os parâmetros aconselhados dentro da faixa estudada, para obter um rendimento médio de 97% na extração do Al contido.

Deve-se ressaltar que entre os 60 e 120 minutos de aquecimento a 650°C, observou-se uma desativação da metacaulinita, não sendo possível precisar o tempo de início da desativação devido ao intervalo adotado para os ensaios.

Como postulado por Roy, Roy e Francis (Norton, 1975), a desidroxilação da caulinita desintegra a rede em elementos menores porém, sem alterar materialmente a disposição atômica relativa sendo ao que parece, a causa da semelhança da morfologia deste material, antes e após a desidroxilação. Todavia, um pequeno aumento de concentração de partículas na faixa de 10 - 100 μm indica que houve formação de agregados ou aglomerados.

5.1.3 - Extração do alumínio (lixiviação ácida)

Os resultados dos ensaios de lixiviação, estão apresentados a seguir:

a) Determinação da temperatura de lixiviação

Os ensaios de determinação da melhor temperatura de lixiviação foram realizados nas temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C, para a relação Al:ácido 10% acima da estequiométrica ($2\text{Al} : 3,3\text{H}_2\text{SO}_4$) e somente a 90°C para a relação estequiométrica ($2\text{Al} : 3\text{H}_2\text{SO}_4$), em ambos os casos por um período de 120 min, resultando em cada caso, rendimentos de extração do Al em média de 67%, 88%, 97% e 95%, respectivamente, conforme dados da Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Rendimento da lixiviação do REJ-1, em função da temperatura de lixiviação e da relação molar Al:H₂SO₄, após 120 min de lixiviação, expresso como % em peso .

Relação molar Al : H ₂ SO ₄	Temperatura de lixiviação (°C)		
	70	80	90
(2 : 3,3) LIX-110 (*)	67 %	88 %	97 %
(2 : 3,0) LIX-100 (*)	n.d.	n.d.	95 %

n.d.= não determinado.

Nestes ensaios foram também determinados os teores de Fe co-extraídos, os valores de pH e os teores de resíduos das lixiviações LIX-110 e LIX-100, conforme Tabela 5.6, a seguir:

Tabela 5.6 - Teores médios (% em peso) de ferro e resíduo, e o pH, dos licores das lixiviações LIX – 110 e LIX – 100 (a 90°C / 120 min).

Identificação	Fe ₂ O ₃ (%)	Resíduo (%)	pH
LIX-110	1,2	58	0,42 – 0,57
LIX-100	1,2	61	1,00 – 1,11

Analisando os dados da Tabela 5.6, observa-se que a LIX-110 extraiu tanto ferro quanto a LIX-100 mas que o pH (parâmetro de grande importância na etapa de purificação do licor) da LIX-100 foi o dobro do pH da LIX-110. Quanto ao resíduo deixado em cada caso, houve um leve aumento (2,98%) na LIX-100 em relação a LIX-110.

b) Determinação da cinética da lixiviação

O tempo necessário para obter os melhores resultados na lixiviação do REJ-65 numa temperatura de 90°C, foi determinado para a LIX-100 através da determinação dos teores de Al₂O₃ no licor, a cada 15 min., durante 120 min. Os resultados das médias de três ensaios são apresentados na Tabela 5.7 e na Figura 5.11.

Tabela 5.7 - Dados da cinética da lixiviação LIX-100, a 90°C

Tempo (min)	Rendimento da lixiviação (% em peso de Al₂O₃)			Média (%)
	Extração-1	Extração-2	Extração-3	
15	65,29	67,3	64,79	65,79
30	81,07	83,32	80,68	81,69
45	85,87	88,02	85,02	86,30
60	91,05	93,78	87,87	90,90
75	91,48	96,64	93,36	93,83
90	94,94	96,85	93,45	95,08
105	95,63	98,43	93,71	95,92
120	98,00	99,97	99,79	99,88

Os valores mais elevados no rendimento da lixiviação (principalmente a 120 min), foram atribuídos à evaporação do licor nos momentos de coleta das amostras para análise química.

O ajuste foi realizado através de regressão não linear, com desvio padrão $R^2=0,9886$, pelo uso da equação da hipérbole, segundo o programa Sigma Plot, Versão 5.0 (N° de Registro 94128 30886 18482 437):

$$Y = \frac{a \cdot x}{1 + b \cdot x}$$

onde: a= 11,6298 e b= 0,11059

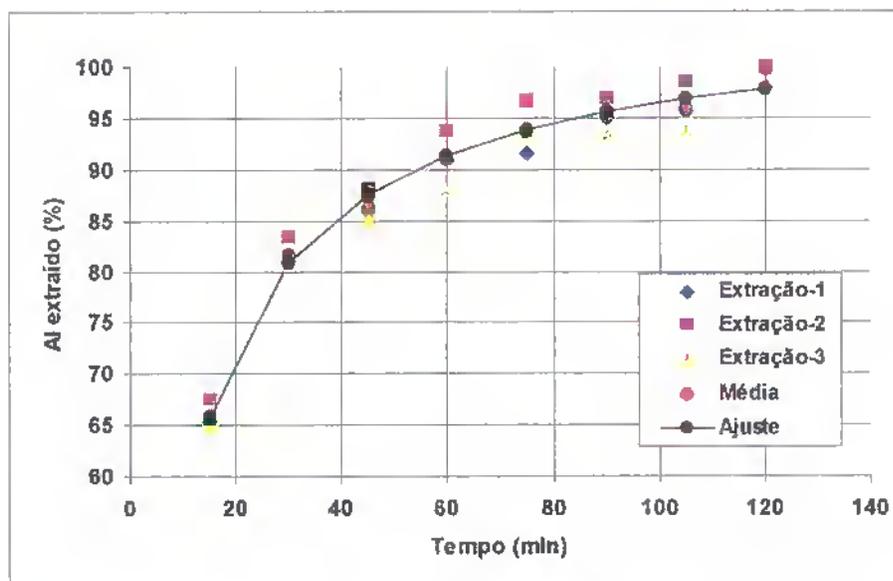


Figura 5.11 - Representação gráfica da cinética da lixiviação do REJ-65, na LIX-100, à 90°C.

c) Decantação e filtração do lixiviado

A decantação foi realizada por um período de 24 h, e os resultados das médias dos volumes e densidades dos filtrados e massa dos respectivos resíduos, de cinco (5) lixiviações dos tipos LIX-110 e LIX-100, após filtração a vácuo, são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Valores médios de volume filtrado, densidade e resíduo de lixiviações LIX-110 e LIX-100.

Identificação	Volume do licor filtrado (mL)	Densidade (g / mL)	Resíduo (g)
LIX-110	840	1,1738	89,43
LIX-100	813	1,1887	99,16

Ensaio realizados na LIX-100 indicaram que há uma perda de líquido por evaporação durante a lixiviação correspondente a ± 5 mL, além de $\pm 108,6$ mL que ficam impregnados no papel de filtro e no próprio resíduo, antes da lavagem.

d) Conclusões parciais

A solubilidade do alumínio da metacaulinita, utilizando-se solução de ácido sulfúrico como lixiviante, de acordo com os resultados experimentais indica como a melhor temperatura de lixiviação da faixa estudada, 90°C, por um tempo de permanência de 120 minutos nessa temperatura, obtendo-se como rendimento médio, em termos percentuais de recuperação do alumínio do REJ-1, 97% para a LIX-110 e de 95% para a LIX-100.

Conclui-se também, que não houve diferença nos teores de ferro extraídos mas em termos de alumínio, houve uma pequena diferença ($\pm 2\%$) em favor da LIX-110. Quanto ao pH, concluiu-se que a LIX-100 deverá ser a mais adequada para a etapa de purificação devido às exigências do extractante a ser empregado ($\text{pH} > 1$).

Parece pois, que o tempo mínimo para que a extração do alumínio seja a mais alta, nas condições empregadas nesta pesquisa, é de 120 min., tal como se veio utilizando desde os testes padronizados, durante os ensaios de calcinação do REJ-1.

5.1.4 - Purificação do licor rico em alumínio (LIX-100)

A purificação (extração do ferro) foi realizada apenas na LIX-100, cujas características eram:

LIX-100

- $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,79 \text{ g/100 mL}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,20 \text{ g/100 mL}$
- $\text{pH} = 1,08$

a) Ajuste do pH para a extração do ferro

O ajuste do pH da LIX-100 foi realizado, misturando-se 30% em volume da água de lavagem do resíduo do lixiviado, com 70% em volume do licor da LIX-100.

Composição da água de lavagem:

- $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,61 \text{ g/100 mL}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,27 \text{ g/100 mL}$
- $\text{pH} = 1,99$

A mistura apresentou as seguintes características:

Mistura 70% LIX-100 + 30% água de lavagem:

- $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,24 \text{ g/ 100 mL}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,22 \text{ g/100 mL}$
- $\text{pH} = 1,20 - 1,30$

b) Mistura extractante e extração

A mistura extractante utilizada, segundo as recomendações de Carneiro (1987) foi:

- **Amina (Primene JM-T) = 5 % em volume**
- **Separador de fases (n-decanol) = 3% em volume**
- **Diluyente (querosene) = 92% em volume**

Após a oxidação de todo o Fe^{2+} presente (cerca de 0,07g de Fe^{2+} por 100g de REJ-1, determinado por análise química, via úmida), pela adição do H_2O_2 (em média, 3 gotas de H_2O_2 a 30% v/v, para cada 100 mL da mistura a ser purificada) a extração foi realizada à temperatura ambiente, inicialmente numa razão de fases orgânica : aquosa de 1:1 e posteriormente na razão 2:1. em quatro (4) estágios. No primeiro caso (razão 1:1), além da separação de fases ser mais difícil, o rendimento alcançado na extração foi da ordem de $\pm 88,7\%$ enquanto que no segundo caso (razão 2:1), além da separação de fases ocorrer com facilidade, o rendimento na extração do Fe foi da ordem de $\pm 95,5\%$. Após a separação das fases na razão 2:1, o licor purificado apresentou as seguintes características:

Licor purificado = LIX-100M

- $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,24 \text{ g/100 mL}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,01 \text{ g/100 mL}$
- $\text{pH} = 2,30 - 2,52$

c) Conclusões parciais

Embora o teor de ferro na mistura (70% da LIX-100 e 30% de água de lavagem) tenha aumentado em média 10%, a faixa de pH obtida permitiu melhor rendimento, com respeito ao extractante utilizado (Carneiro, 1987; Shultze *et al.* 1979), assim como recuperou-se, em parte, o alumínio impregnado no resíduo após a filtração. O restante da água de lavagem (70%) poderá retornar ao início do processo, na preparação da solução de H_2SO_4 para a etapa de lixiviação, recuperando-se assim, tanto alumínio quanto ácido.

Observa-se que na extração do Fe não houve co-extração do Al e que o Fe, apresentou uma redução de teor de $\pm 95,5\%$, quando se utilizou a razão de fases orgânica : aquosa de 2:1, demonstrando um bom rendimento na extração quando comparado com o rendimento de $\pm 88,7\%$ apresentado pela extração realizada com a razão 1:1.

Observa-se também que o pH praticamente duplicou-se, em razão da amina tratar-se de uma base orgânica.

Tendo sido feita a purificação da LIX-100 e lembrando que esta agora (LIX-100M) encontra-se mais diluída (de $5,79 \text{ g Al}_2\text{O}_3/100 \text{ mL}$ passou a $4,24 \text{ g Al}_2\text{O}_3/100 \text{ mL}$), seguiu-se à obtenção do precursor, o alúmen de amônio.

5.1.5 - Obtenção e caracterização dos alúmens de amônio (precursores)**a) Ajuste do pH da solução de sulfato de alumínio**

As relações molares utilizadas para a obtenção da LIX-110 e da LIX-100M foram $2\text{Al} : 3,3\text{H}_2\text{SO}_4$ e $2\text{Al} : 3,0\text{H}_2\text{SO}_4$, respectivamente. Embora sabendo-se que a relação molar que maior rendimento em alúmen promove é a de $2\text{Al} : 6\text{H}_2\text{SO}_4$ (Martelli & Neves, 1996; Martelli, 1997), optou-se por compensar o excesso de ácido necessário, na etapa de obtenção do alúmen de amônio, por questões de segurança e facilidade de manipulação das soluções.

Por ser inadequado tratar-se de faixas de pH abaixo de zero (embora admitida a referência à essa condição em Vogel, 1969), essa condição será expressa a partir de agora através da concentração dos íons hidrogênio $[\text{H}^+]$ em molaridade, ou em termos de g H_2SO_4 / 100 g Al_2O_3 .

Para alcançar $[\text{H}^+] = 5\text{M}$ em 100 mL da LIX-110 (cujo pH encontra-se na faixa de 0,42-0,57), foram adicionados 6,77 mL de ácido sulfúrico concentrado e para 100 mL da LIX-100M, cujo pH elevou-se bastante durante a etapa de purificação ($\text{pH} = 2,30$ - $2,52$), foram adicionados 10,40 mL de ácido sulfúrico concentrado, para atingir as mesmas condições. Esse controle foi realizado através de potenciômetro digital.

Por ser esse controle, através de potenciômetro, uma operação demorada, dado ao comportamento exotérmica da introdução do ácido na solução a ser acidificada, foi empregado o procedimento desenvolvido por Gee (1947), no qual o pH de uma solução a 200 g/L de sulfato de alumínio ($\rho = 1,1831$ g/mL a 25°C) foi plotado contra a concentração de H_2SO_4 , por 100 g de alumina. Os dados experimentais para a construção da curva de calibração foram obtidos adicionando-se quantidades conhecidas de H_2SO_4 à solução de sulfato de alumínio livre de ácido, e o pH foi determinado através de potenciômetro. Por meio desta relação empírica, a acidez líquida da solução de sulfato de alumínio (na concentração indicada de 200 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$) pode ser corrigida com boa aproximação bastando para isso, o conhecimento do pH inicial da solução a ser acidificada e o uso adequado da curva da Figura 5.12, cujos dados estão contidos na Tabela 5.9. Todavia, para as soluções tratadas pela amina (LIX-100M), a relação empírica não demonstrou boa aplicabilidade.

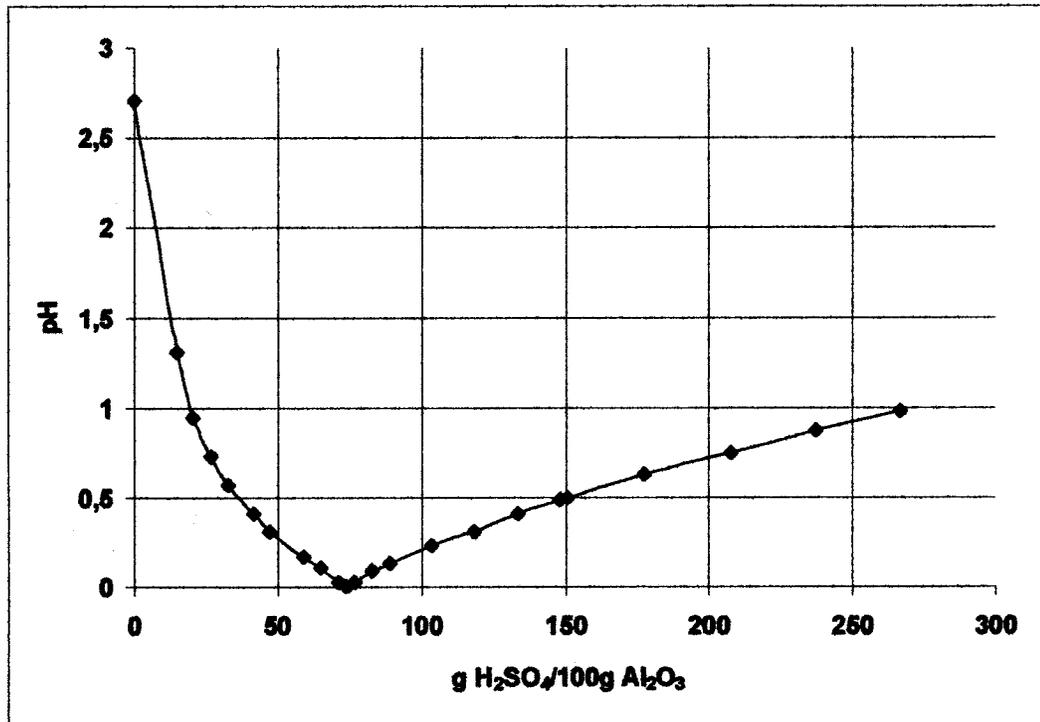


Figura 5.12 - Curva de calibração para medidas de pH de soluções de sulfato de alumínio ($\rho = 1,1831$ g/mL, $25^\circ C$), acrescidas de H_2SO_4 concentrado.

Tabela 5.9 - Dados experimentais da curva de calibração para medidas de pH e respectivos cálculos de $[H^+]$ de 100 mL de solução de sulfato de alumínio ($\rho = 1,1831\text{g/mL}$ a 25°C) pela adição de H_2SO_4 concentrado.

pH	$[H^+]$ (M)	H_2SO_4 (mL)	g. $\text{H}_2\text{SO}_4/100\text{g Al}_2\text{O}_3$
2,71	$1,95 \cdot 10^{-3}$	0	0
1,31	0,049	0,5	14,81
0,94	0,115	0,7	20,74
0,73	0,186	0,9	26,66
0,57	0,269	1,1	32,59
0,41	0,389	1,4	41,47
0,31	0,490	1,6	47,40
0,17	0,676	2,0	59,25
0,11	0,776	2,2	65,18
0,03	0,933	2,4	71,10
0,00	1,000	2,5	74,06
0,03	1,071	2,6	77,03
0,09	1,230	2,8	82,95
0,13	1,349	3,0	88,88
0,23	1,698	3,5	103,69
0,31	2,041	4,0	118,50
0,41	2,570	4,5	133,32
0,49	3,090	5,0	148,13
0,50	3,162	5,1	151,09
0,63	4,266	6,0	177,76
0,75	5,623	7,0	207,38
0,87	7,413	8,0	237,01
0,98	9,550	9,0	266,63

b) Cristalização do alúmen de amônio

Para a cristalização do alúmen de amônio da LIX-110, para cada 100 mL desta, foram consumidos 14,6 mL de NH_4OH concentrado (para alcançar $\text{pH} = 0,00$), valor este muito próximo do valor teórico calculado de 13,61 mL (erro de 6,8 %).

Para 100 mL da LIX-100M, foram consumidos na reação 12,20 mL de NH_4OH concentrado (até $\text{pH} = 0,00$), valor este 10 % acima do teórico calculado de 11,02 mL.

A reação de cristalização se dá com elevação da temperatura da mistura reagente o que, conseqüentemente, aumenta a solubilidade dos cristais em formação. Por esse motivo, após alcançar o pH ótimo de cristalização (pH = 0,00), a mistura reagente, com os respectivos cristais formados, foi deixada em repouso por 24 horas para atingir a temperatura ambiente e possibilitar a máxima cristalização, tão bem como o crescimento dos cristais, diminuindo assim suas áreas específicas, evitando contaminação por impurezas presentes no licor mãe, adsorvidas na superfície dos cristais.

c) Filtração e lavagem dos cristais de alúmen de amônio

Os cristais de alúmen de amônio foram separados do licor mãe por filtração a vácuo e lavados com solução aquosa de etanol a 50% em volume (para cada 100 mL de solução filtrada, 300 mL de solução alcoólica de lavagem).

A tentativa de lavar os cristais apenas com etanol, como realizado por Martelli & Neves (1996) e Martelli (1997), não foi bem sucedida. A adição do álcool era imediatamente seguida de amarelamento dos cristais, indicando oxidação do ferro presente no licor e, embora a solubilidade do Fe^{3+} fosse maior que a do Fe^{2+} em etanol, esta era ainda muito baixa ($\pm 10\%$) exigindo um volume muito elevado de etanol para sua eliminação.

Optou-se portanto pelo emprego de soluções aquosas de etanol a 50%, conforme o sugerido por Gee *et al.* (1947), com o uso de menos álcool, sem apreciável perda no rendimento já que ambos, sulfatos férrico e ferroso, são consideravelmente mais solúveis em soluções de álcool, que o alúmen de amônio, nesta concentração.

Os cristais de alúmen de amônio (da LIX-110 e da LIX-100M) separados do licor mãe e lavados com solução aquosa de etanol foram secos à temperatura ambiente (por 24 horas) e analisados por Difração de Raios-X. O alúmen de amônio obtido da LIX-110 foi denominado nesta pesquisa como ALUM-I (alúmen impuro) e o da LIX-100M, de ALUM-P (alúmen purificado).

d) Rendimento em alúmen de amônio:

O rendimento em alúmen de amônio com base no teor de Al contido na solução de sulfato de alumínio foi, em cada caso:

- **LIX-110 = 99,37% (ALUM-I)**
- **LIX-100M = 98,48% (ALUM-P)**

e) Caracterização dos alúmens sintetizados: ALUM-I e ALUM-P

Difração de Raios-X: os difratogramas correspondentes à cada alúmen obtido estão apresentados na Figura 5.13 e os valores experimentais de $d(\text{Å})$ do ALUM-I, ALUM-P e do sulfato hidratado de alumínio e amônio tschermigita, este último retirado do PDF-ICDD (07-0022), estão apresentados na Tabela 5.10. A análise destes dados nos permite identificar os compostos obtidos neste trabalho como sulfato hidratado de alumínio e amônio do tipo tschermigita [$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], sendo comparáveis aos obtidos por Martelli (1997), embora os valores de d se apresentem algumas vezes um pouco deslocados em relação ao padrão, o que pode ter sido ocasionado pela presença de impurezas (por exemplo o Fe) ou a presença de outros compostos formados durante a cristalização.

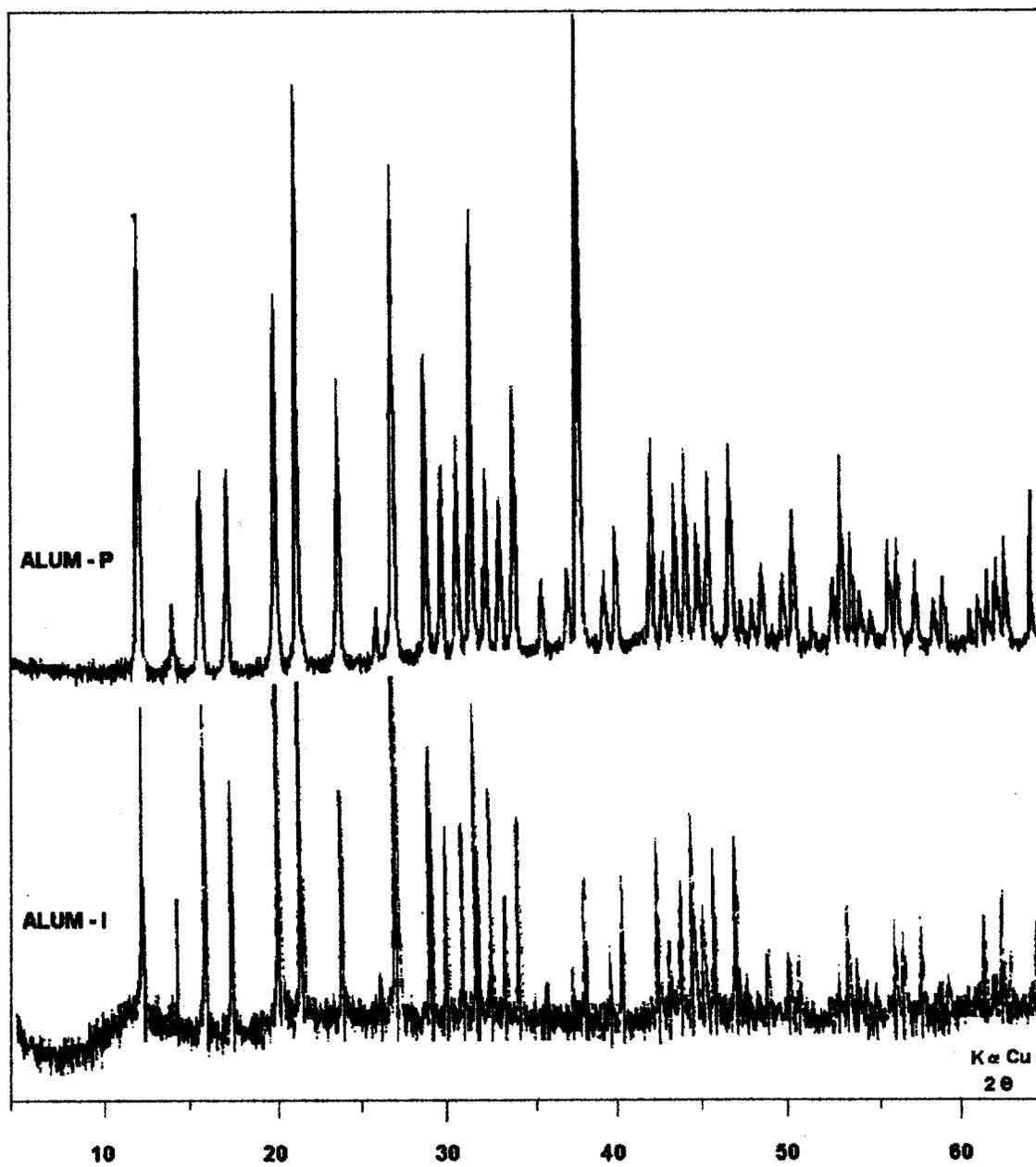


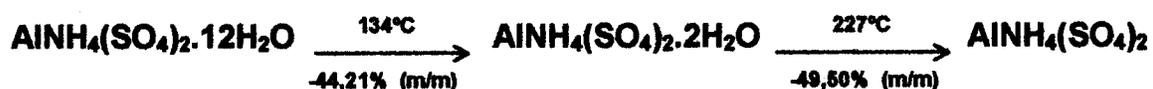
Figura 5.13 - Difractogramas de raios-X dos alúmens sintetizados, ALUM-I e ALUM-P.

Tabela 5.10 - Dados de difração de raios-X dos alúmens sintetizados neste trabalho e da tschermigita.

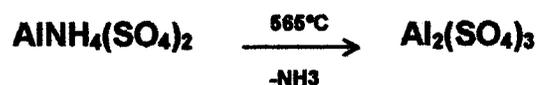
ALUM-I		ALUM-P		TSCHERMIGITA *	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
7,067	41,2	7,101	10,4	7,07	55
6,125	10,9	6,970	100,0	6,13	12
5,475	41,5	6,116	2,6	5,48	55
5,001	27,7	6,049	3,6	4,998	35
4,337	83,4	5,475	12,9	4,327	100
4,089	100,0	5,428	16,6	4,079	80
3,697	20,9	4,962	15,8	3,691	35
3,400	2,6	4,295	38,7	3,395	6
3,282	65,0	4,055	90,2	3,273	75
3,071	19,8	3,670	25,2	3,060	30
3,061	22,2	3,379	2,4	2,967	20
2,975	14,6	3,253	54,1	2,883	11
2,889	14,8	3,053	20,2	2,810	35
2,816	28,9	2,957	10,3	2,738	18
2,808	17,1	2,872	12,6	2,672	14
2,743	17,8	2,795	37,7	2,608	12
2,678	7,1	2,787	14,3	2,499	10
2,618	15,0	2,727	9,2	2,402	8
2,502	1,6	2,662	7,2	2,358	12
2,406	2,2	2,600	15,6	2,275	8
2,362	6,0	2,496	2,0	2,237	12
2,358	6,3	2,393	2,8	2,130	8
2,277	2,1	2,347	64,0	2,098	4
2,236	7,2	2,340	28,0	2,068	8
2,134	8,9	2,266	2,7	2,039	10
2,105	3,0	2,227	4,0	2,012	10
2,074	5,5	2,125	7,9	1,985	10
2,044	11,4	2,093	3,1	1,935	16
2,019	3,7	2,065	5,6	1,910	2
1,990	8,2	2,037	8,0	1,888	4
1,940	8,5	2,009	3,7	1,866	8
1,916	1,2	2,004	3,4	1,846	6
1,872	2,3	1,981	6,8	1,825	6
1,829	2,4	1,975	3,0	1,805	2
1,808	1,8	1,931	7,2	1,768	<1
1,735	1,3	1,925	3,5	1,749	2
1,719	4,5	1,907	1,0	1,731	10
1,702	1,7	1,885	1,5	1,714	4
1,684	0,8	1,864	2,3	1,698	2

* Fonte: ICDD – Ficha: 07-0022

Análise Térmica Diferencial: a análise (até 800°C) do alúmen ALUM-P sintetizado neste trabalho, apresentada na Figura.5.14, é caracterizada por quatro picos endotérmicos correspondentes às temperaturas de 111°C, 134°C, 227°C e 565°C. O pico na temperatura de 111°C, provavelmente corresponde à dissolução do alúmen na própria água de cristalização, podendo também estar presente algo da solução de origem do alúmen, como oclusões nos cristais (Horita & Goulart, 1996), havendo neste momento, perda de parte desta, durante a reação, como observado por Genova & Bressiani (1994) a 96°C. A perda de água de cristalização ocorre em um mecanismo de duas etapas: a 134°C onde se dá a perda de dez moléculas de água e a 227°C, onde obtém-se o alúmen desidratado (perda das duas moléculas de água restantes), segundo o esquema a seguir, sugerido por Sato *et al.* (1978) e adaptado neste trabalho:



A reação endotérmica a 565°C é devida, provavelmente, à decomposição do alúmen de amônio anidro a sulfato de alumínio anidro:



Sato *et al.* (1978), Genova & Bressiani (1994), Horita & Goulart (1996) e Martelli (1997), realizaram ensaios de transformações térmicas de alúmens de amônio, sendo seus resultados apresentados na Tabela 5.11, onde também constam os resultados obtidos neste trabalho, para efeito de comparação.

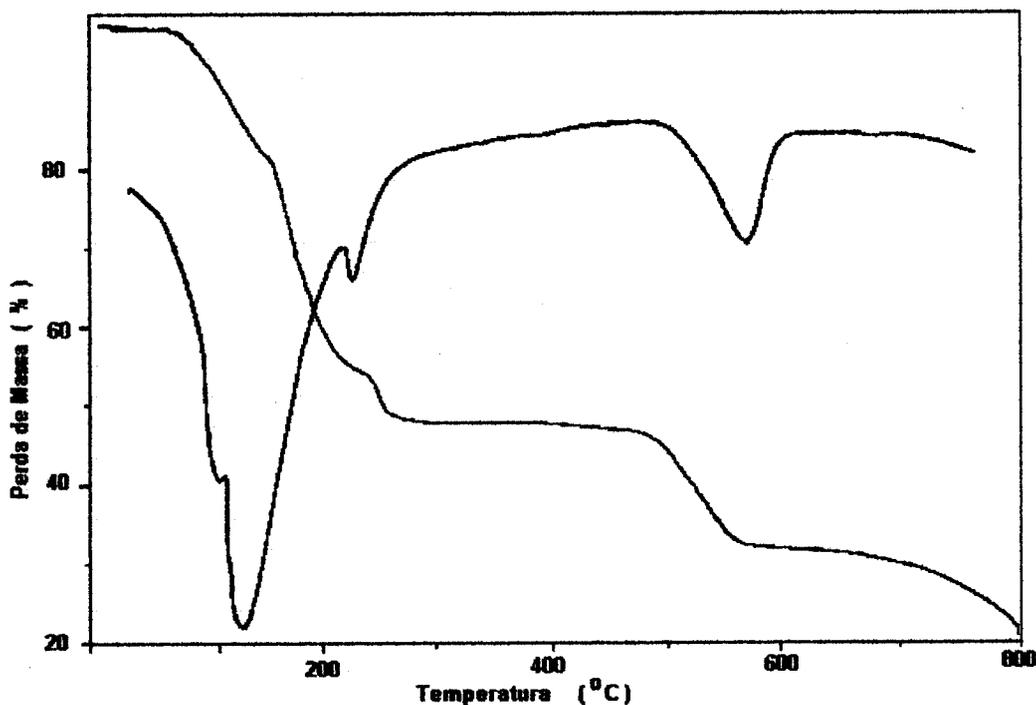


Figura 5.14 - Curvas das análises termogravimétrica e termodiferencial do alumínio de amônio sintetizado, ALUM-P.

Tabela 5.11 - Efeitos endotérmicos (DTA) de alumínio de amônio aquecidos até 800°C.

Efeitos Endotérmicos (°C)	Fonte
115, 145, 220, 560	Sato <i>et al.</i> (1978)
96, 106, 208	Genova & Bressiani (1994)
100, 134, 225, 580	Horita & Goulart (1996)
112, 145, 230, 568	Martelli (1997)
111, 134, 227, 565	ALUM-P (Este trabalho)

Análise Termo-Gravimétrica: a curva-ATG do ALUM-P, observada na Figura. 5.14, demonstra uma perda de massa inicial de 17,37% (m/m) na etapa de dissolução do alumínio na água de cristalização, significando uma perda inicial desta água. A etapa

seguinte, de desidratação, leva a uma perda de massa em dois passos: inicialmente de 44,21% (m/m) (valor teórico: 40,0%) e em seguida 49,50% (m/m) (valor teórico: 48,0%) de água estequiométrica total. A transformação do alúmen de amônio em sulfato de alumínio anidro é acompanhada de uma perda de massa da ordem de 67,74% (m/m) (valor teórico: 62,6%).

f) Conclusões parciais

O rendimento em alúmen de amônio foi maior na cristalização que utilizou a LIX-110 (99,37% - ALUM-I) do que na que utilizou a LIX-100M (98,48% - ALUM-P), sendo em ambos os casos superiores ao rendimento obtido por Martelli (1997), que foi de 96,10%.

Observou-se também que, após a reação de cristalização, um período de repouso de aproximadamente 24 horas é suficiente para gerar cristais de alúmen bem formados e com dimensões adequadas à operação de filtração em papel de filtração lenta.

Os alúmens sintetizados (ALUM-I e ALUM-P) apresentaram boa cristalinidade podendo ser comparados aos padrões difratométricos da tchermigita (sulfato de alumínio e amônio hidratado) apesar de algumas distorções dos valores de d , provavelmente devidas à presença de impurezas. Na avaliação do comportamento térmico do ALUM-P verificou-se ser o mesmo comparável aos dados encontrados na bibliografia sobre alúmens de amônio (Sato *et al.* 1978; Horita & Goulart, 1996; Martelli, 1997).

5.1.6 - Obtenção e caracterização das aluminas

a) Pirólise dos alúmens de amônio

Após a queima dos alúmens ($1200 \pm 10^\circ\text{C}$ / 60 min.), observou-se que estes sofrem um aumento de volume correspondente, aproximadamente, à três vezes o volume inicial, apresentando-se como uma massa esponjosa facilmente desagregável.

Como esperado, a alumina obtida a partir do ALUM-I (ARK-12) apresentou-se levemente amarelada, em razão da presença do ferro, cujos teores percentuais tornaram-se mais elevados posto que houve redução de massa correspondente a aproximadamente 90% por ocasião da transformação do alúmen em alumina, concentrando assim as impurezas não voláteis presentes no primeiro. Por outro lado, a alumina obtida pela pirólise do ALUM-P (ARKP-12) apresentou-se mais clara (branca) que a anterior, com leve tonalidade rosada, deixando evidente a diferença em termos de teores de ferro em relação a alumina obtida a partir do ALUM-I.

b) Composição química das aluminas

As composições químicas das aluminas ARK-12, ARKP-12 e A-16SG , obtidas por fluorescência de raios-X, estão apresentadas na Tabela 5.12

Tabela 5.12 - Composição química das aluminas ARK-12 e ARKP-12, comparadas à A-16SG (ALCOA).

Teores (%)	A-16SG ^(*)	ARK-12	ARKP-12
Fe ₂ O ₃	0,0120	0,553	0,027
SiO ₂	0,0240	0,135	0,292
TiO ₂	<0,0010	<0,001	0,0038
ZnO	0,0020	0,001	0,001
V ₂ O ₅	<0,0010	<0,001	<0,001
CaO	0,0210	0,001	0,021
Ga ₂ O ₃	0,0030	0,009	0,009
Na ₂ O	0,0700	0,000	0,008
P ₂ O ₅	0,0008	0,0321	0,0779
SO ₃	0,0100	<0,001	<0,001
MnO	0,0006	0,0005	0,0009

^(*) Catálogo do fabricante: ALCOA (USA).

Dos dados apresentados, ressaltam-se na comparação entre as aluminas sintetizadas neste trabalho e a de referência, que:

- os teores de ferro são bastante diferenciados entre as três amostras, tendo a ARK-12 teores mais de 46 vezes superiores à amostra padrão. Observa-se também que a extração de ferro na ARKP-12 resultou numa redução dos teores desse elemento em torno de 95% ficando esta, mesmo assim, com cerca de 2,25 vezes mais ferro do que a amostra de referência.
- os teores de sílica da ARK-12 são, aproximadamente, 5-6 vezes maiores do que os da amostra de referência. Na alumina purificada ARKP-12 (extração do Fe), essa diferença elevou-se ainda mais, apresentando um aumento de aproximadamente 2 vezes em relação à ARK-12, provavelmente devido à utilização de equipamentos de vidro durante as operações de extração do ferro, possibilitando um maior contato com fontes de contaminação de sílica, tal como observado por Genova & Bressiani (1994) e Horita & Goulart (1996).
- os teores de titânio são semelhantes entre as aluminas ARK-12 e A-16SG mas, praticamente, triplicam na ARKP-12, não sendo evidentes os motivos.
- os teores de zinco das aluminas sintetizadas neste trabalho, correspondem à metade dos teores apresentados pela alumina de referência.
- o vanádio é praticamente ausente nas três amostras.
- os teores de cálcio são os mesmos entre as aluminas de referência e ARKP-12, sendo que a ARK-12 apresenta cerca de vinte vezes menos cálcio que as anteriores, provavelmente devido às diferenças de procedimentos entre as duas aluminas sintetizadas, o que pode ter favorecido alguma contaminação.
- o gálio, apresenta-se com teores três vezes maiores nas aluminas sintetizadas, quando comparado à amostra A-16SG.
- há grande diferença entre os teores de sódio apresentados, tendo a alumina A-16SG, 8-9 vezes mais sódio do que a alumina ARKP-12, sendo que a ARK-12 é isenta deste elemento, mostrando alguma contaminação durante a etapa de extração do Fe na ARKP-12.
- os teores de fósforo na alumina ARK-12 são aproximadamente 40 vezes mais elevados em relação à alumina A-16SG, enquanto que a ARKP-12, aumenta essa diferença em mais de 90 vezes. Tais diferenças podem ser compreendidas ao considerar-se que cada uma das aluminas sintetizadas foi originada de soluções

obtidas em processos de extração distintos, diferenciados quanto ao teor de ácido utilizado, inclusive.

- o SO_3 é praticamente ausente nas aluminas sintetizadas, sendo cerca de dez vezes maior do que estas, na alumina de referência.
- em relação à alumina padrão A-16SG, o manganês apresenta-se um pouco menor na ARK-12 (1,2 vezes), mas eleva-se em 1,5 vezes, na ARKP-12.

c) Composição mineralógica das aluminas sintetizadas

As composições mineralógicas das aluminas sintetizadas ARK-12 e ARKP-12, assim como da alumina de referência A-16SG, estão representadas pelos seus difratogramas de raios-X na Figura. 5.15, estando os respectivos dados de difração apresentados na Tabela 5.13, onde observa-se a semelhança entre as três amostras.

Na Figura 5.16, pode-se observar os difratogramas de raios-X dos materiais nas diversas etapas do processamento da síntese da alumina, a partir do material de partida, o REJ-1, passando pelo material calcinado REJ-65, pelo alúmen de amônio não purificado ALUM-I, culminando com a alumina ARK-12.

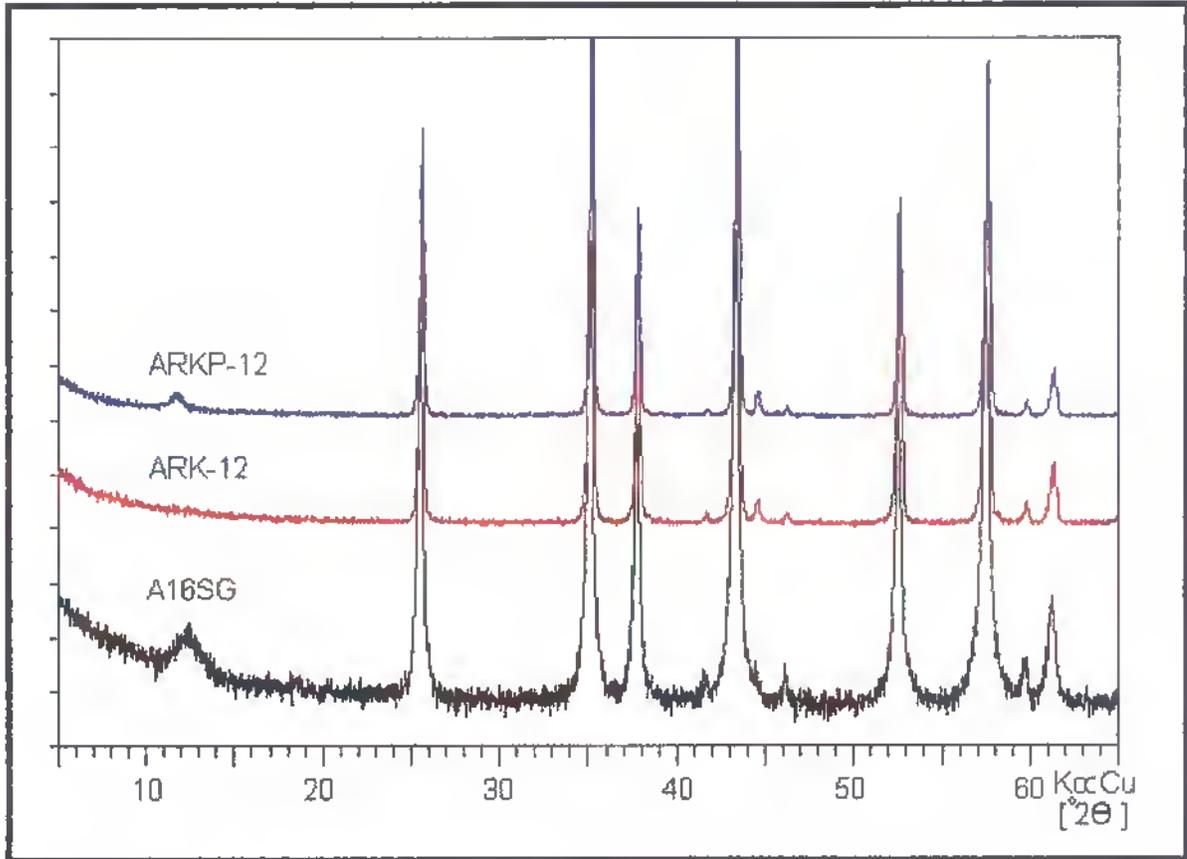


Figura 5.15 - Difratogramas de raios-X das aluminas sintetizadas ARKP-12, ARK-12 e da alumina de referência A-16SG da ALCOA (USA).

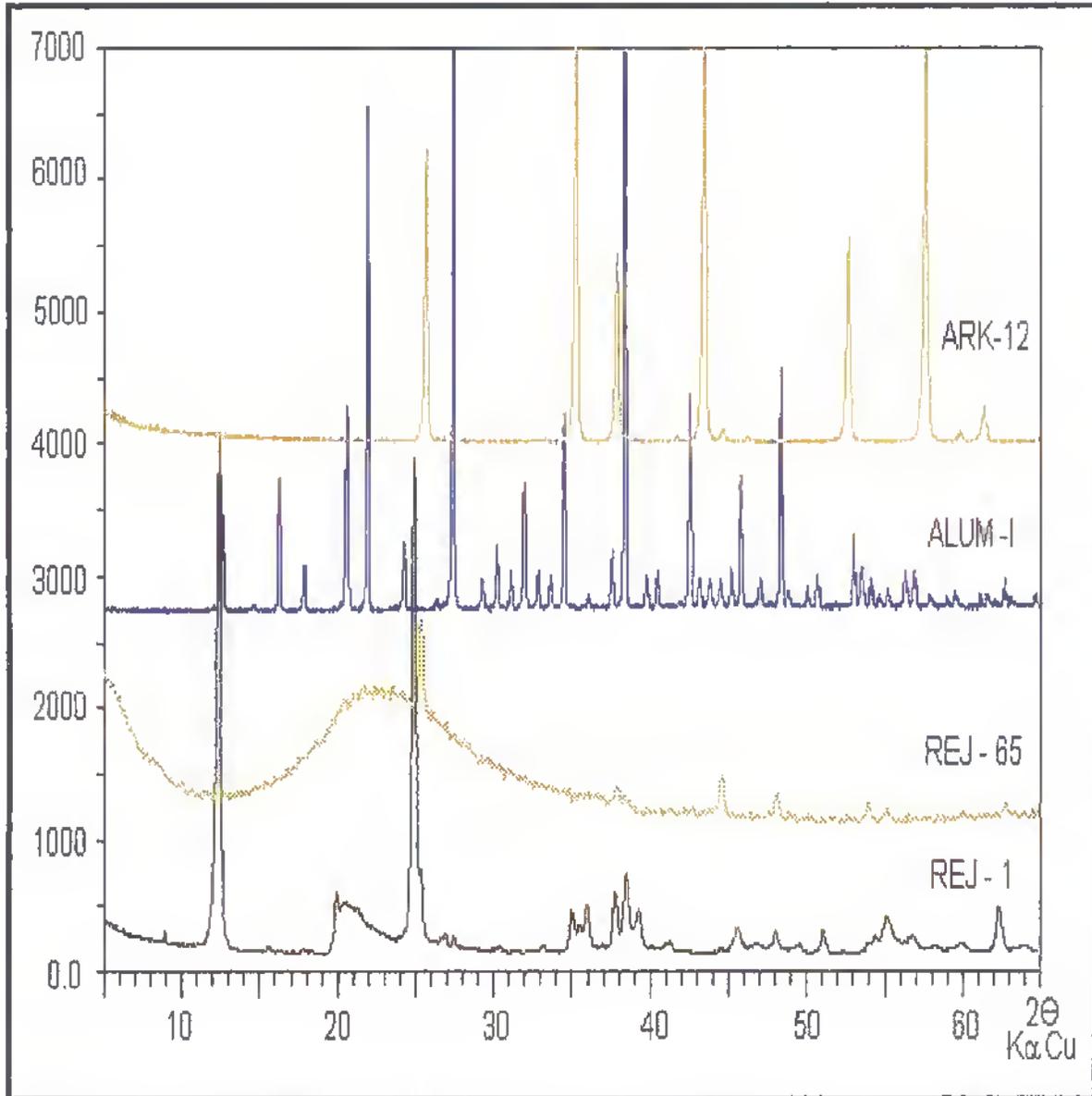


Figura 5.16 - Difratoigramas de raios-X dos materiais obtidos em cada etapa do processo : REJ-1, REJ-65, ALUM-I e alumina ARK-12.

Tabela 5.13 - Dados de difração de raios - X das aluminas ARK - 12 e ARKP-12 e da A-16SG da ALCOA (USA).

Alumina ARK-12		Alumina ARKP-12		Alumina A-16SG	
d Å	I/I _o	D Å	I/I _o	d Å	I/I _o
17,187	1,9	16,948	1,8	7,246	3,8
3,476	61,8	3,879	0,2	7,017	3,9
2,842	0,2	3,486	61,0	3,488	76,6
2,551	94,1	2,556	94,2	2,557	100,0
2,381	41,8	2,383	38,8	2,386	36,2
2,311	0,4	2,345	1,2	2,091	88,9
2,167	0,8	2,169	0,9	2,084	50,8
2,087	100,0	2,089	100,0	1,967	1,1
2,081	41,8	2,082	42,3	1,744	31,5
2,032	3,3	2,030	1,8	1,604	59,7
1,966	1,6	1,967	1,1	1,599	31,8
1,742	44,0	1,928	0,2	1,547	1,0
1,738	20,9	1,743	41,1	1,513	5,1
1,658	0,1	1,737	19,9		
1,604	82,9	1,603	82,7		
1,599	38,1	1,599	35,4		
1,549	2,6	1,549	2,3		
1,513	7,9	1,513	7,4		
1,509	3,3				

A determinação da percentagem de fase alfa em cada uma das aluminas analisadas, está demonstrada na Tabela 5.14, onde se verifica que as aluminas sintetizadas neste trabalho, ARK-12 e ARKP-12, apresentam teores substancialmente mais elevados da fase alfa (100% e 97,67%, respectivamente), do que a alumina de referência A-16SG da ALCOA (USA) (74,18%).

Tabela 5.14 - Teores de alumina alfa das aluminas ARK-12, ARKP-12 e A-16SG (ALCOA).

Amostras	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%)
ARK-12	100,00
ARKP-12	97,67
A-16SG (ALCOA)	74,18

d) Moagem, granulometria e área específica das aluminas

Antes de processar a moagem das aluminas sintetizadas fez-se uma desagregação manual em gral de porcelana. A Figura. 5.17 apresenta as curvas de distribuições granulométricas das aluminas ARK-12 e ARKP-12, após 60 h de moagem em moinho de bolas a seco, e da alumina de referência A-16SG (ALCOA) (Anexo B).

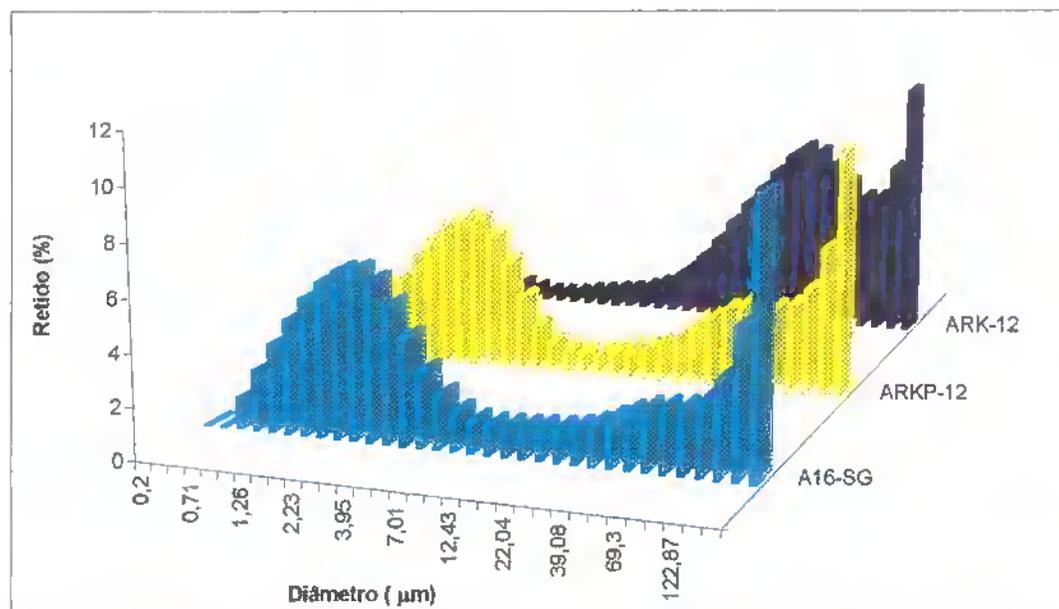


Figura 5.17 - Distribuição granulométrica das aluminas sintetizadas ARK-12 e ARKP-12 (60 h. de moagem), e da A-16SG da ALCOA (USA).

Da observação destes dados, percebe-se que houve uma boa redução e distribuição de tamanhos das partículas da alumina ARKP-12, podendo-se admitir como sendo 60 h. um tempo adequado para a moagem da alumina sintetizada (nas

condições adotadas nesta pesquisa) posto que, esta apresentou uma distribuição granulométrica muito próxima à da alumina de referência. Quanto à alumina ARK-12, parece que o tempo de moagem (60 h) não foi suficiente para uma melhor distribuição granulométrica.

Quanto à determinação da área específica os resultados obtidos através do método BET estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Área específica (BET) das aluminas ARK-12, ARKP-12 e A-16SG (ALCOA).

Alumina	Área Específica (m ² /g)
ARK-12	34,50
ARKP-12	7,03
A-16SG (ALCOA)	10,30

Como as curvas granulométricas das aluminas ARKP-12 e A-16SG apresentaram-se semelhantes, não se pode atribuir à granulometria a diferença de áreas específicas apresentada entre as duas amostras. Por outro lado, a ARK-12 apresentou área específica significativamente superior às anteriores, embora sua curva granulométrica demonstrasse tratar-se de material mais grosseiro. Este resultado indica tratar-se de um material constituído de grãos com porosidade interna acentuada.

e) Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 5.18, 5.19 e 5.20, mostram a alumina ARK-12 com aumentos de 6.250X, 12.500X e 25.000X, respectivamente. Observa-se pelas micrografias tratar-se de material de granulometria extremamente reduzida, com as partículas formando, aparentemente, aglomerados, justificando a granulometria mais grosseira apresentada por esta amostra.



Figura 5.18 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARK-12, com aumento de 6.250X.



Figura 5.19 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARK-12, com aumento de 12.500X.

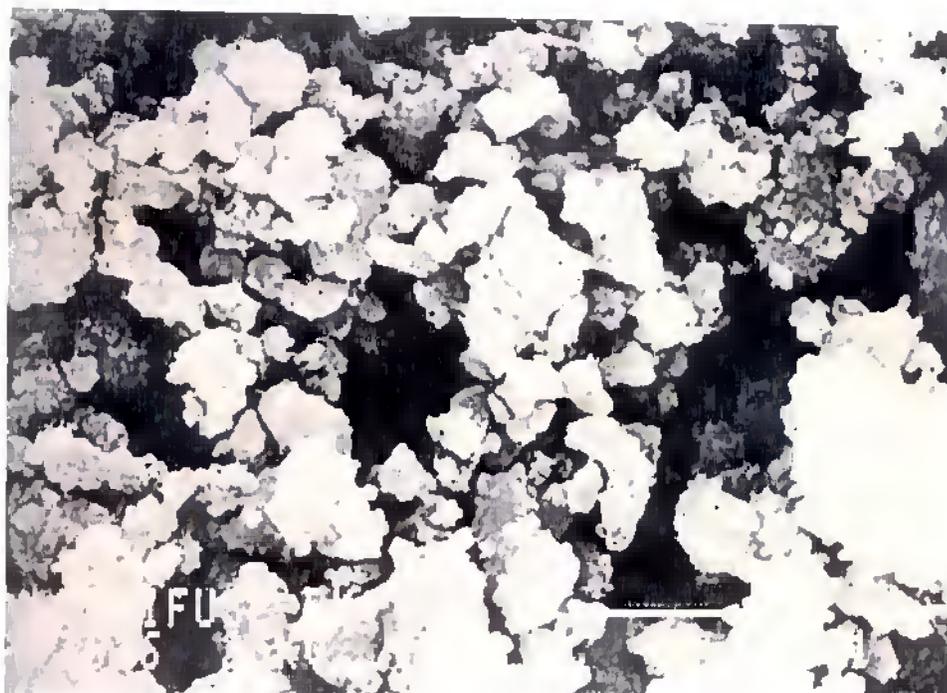


Figura 5.20 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARK-12, com aumento de 25.000X.

As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23, mostram a alumina ARKP-12 com aumentos de 6.250X, 12.500X e 25.000X, respectivamente. Observa-se através das micrografias tratar-se de material de baixa granulometria, com grãos de formato irregular e de dimensões bem inferiores a $1\mu\text{m}$, aparentando uma distribuição mais uniforme do que a observada na alumina ARK-12.

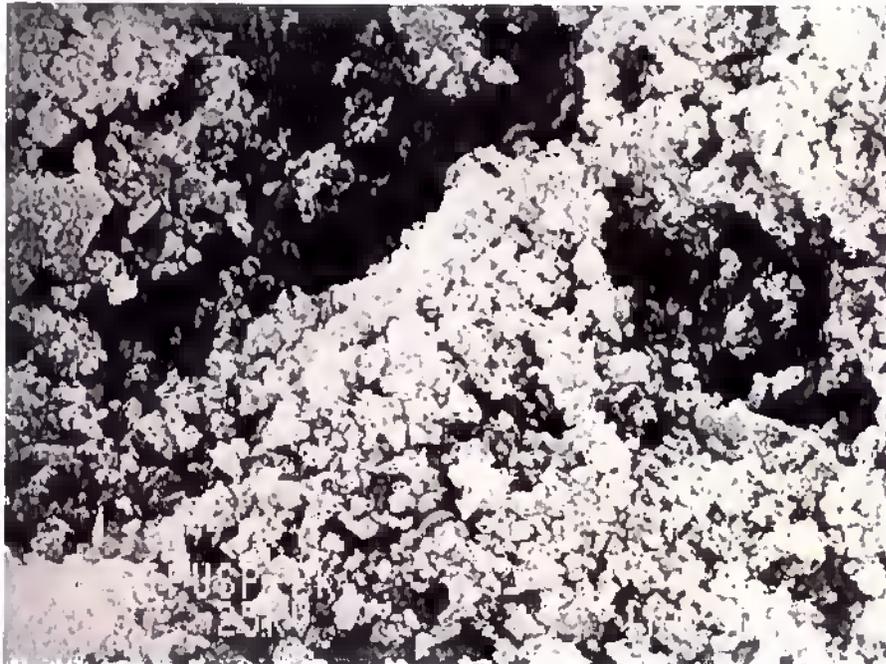


Figura 5.21 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARKP-12, com aumento de 6.250X.



Figura 5.22 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARKP-12, com aumento de 12.500X.



Figura 5.23 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina sintetizada ARKP-12, com aumento de 25.000X.

As Figuras 5.24, 5.25 e 5.26, mostram a alumina de referência neste trabalho, a alumina de origem americana A-16SG (ALCOA), com aumentos de 6.500X, 12.500X e 25.000X, respectivamente, onde pode-se verificar a semelhança desta com uma das aluminas sintetizadas, a ARKP-12.

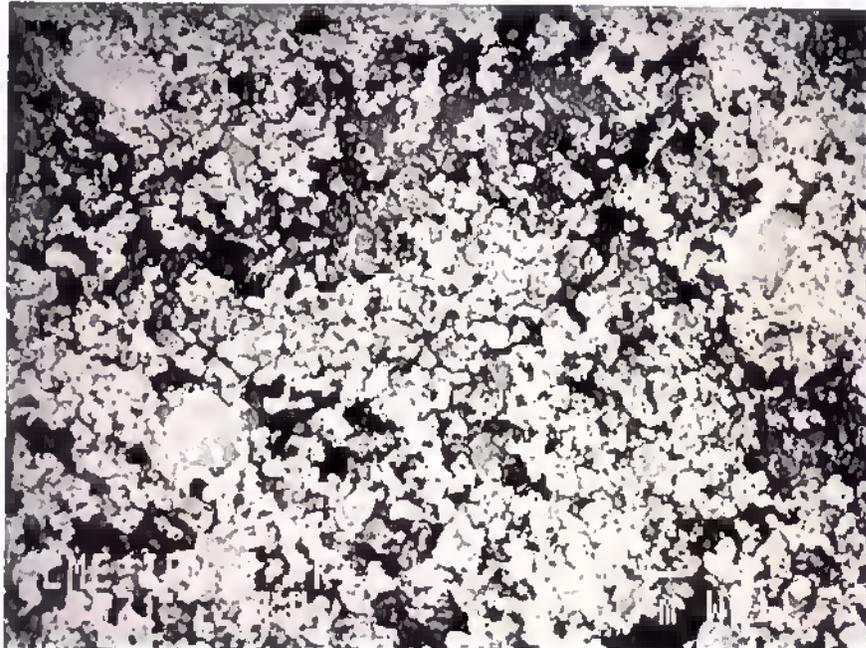


Figura 5.24 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 6.250X.

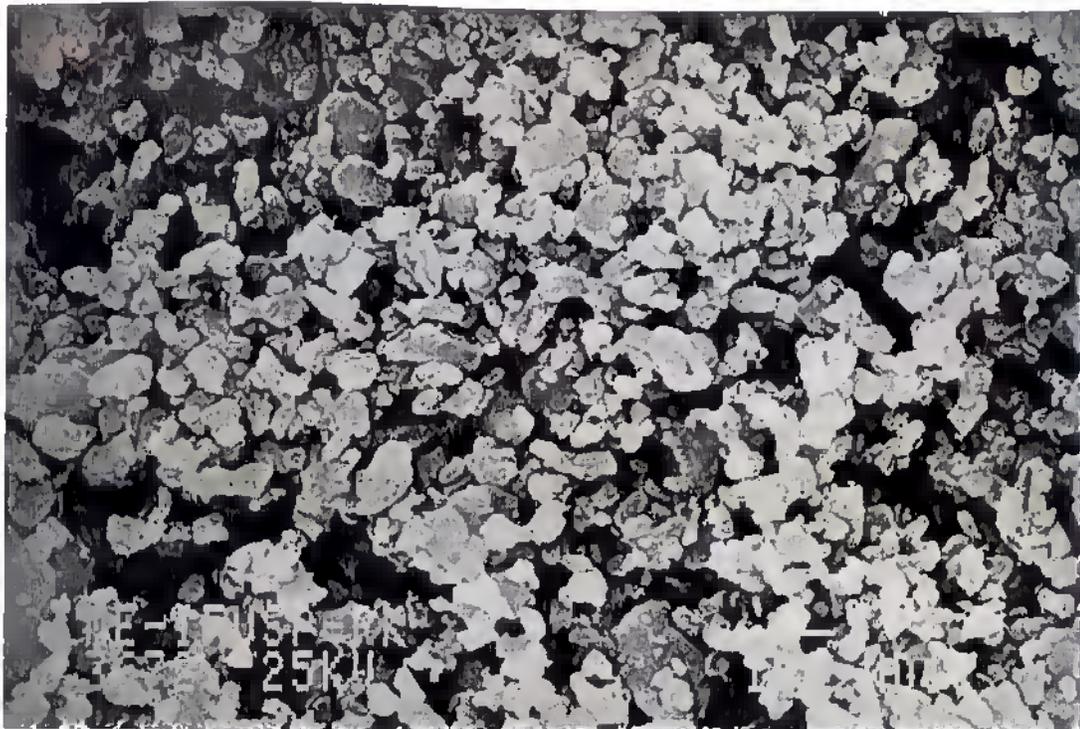


Figura 5.25 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 12.500X.

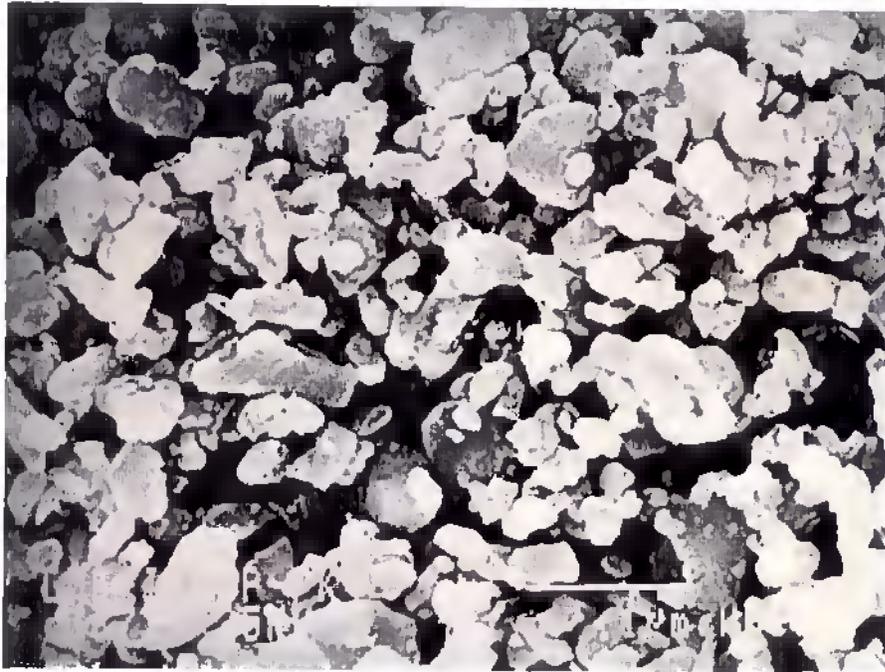


Figura 5.26 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 25.000X.

f) Conclusões parciais

Comparando-se as curvas granulométricas e áreas específicas das amostras de aluminas A-16SG, ARK-12 e ARKP-12 (as duas últimas com 60 h de moagem) pode-se admitir como adequado o tempo de moagem da ARKP-12, mas insuficiente o da ARK-12 pois esta, embora aparente formação de grãos muito pequenos, parece ser constituída de aglomerados com porosidade interna, fazendo com que o material de granulometria aparentemente mais grosseira, apresente área específica extremamente elevada em comparação com as demais amostras. Ressalte-se que o processo de purificação (extração do ferro) poderá ser o responsável pelas diferenças físicas entre as duas aluminas sintetizadas.

É interessante ressaltar a semelhança micro-morfológica entre as aluminas ARKP-12 e A-16SG.

5.1.7 - Fluxograma do Processo

O fluxograma do processo de produção das aluminas ARK-12 e ARKP-12 desenvolvidas neste trabalho, está representado na Figura 5.27. As linhas tracejadas indicam a possibilidade de recuperação dos gases liberados na calcinação.

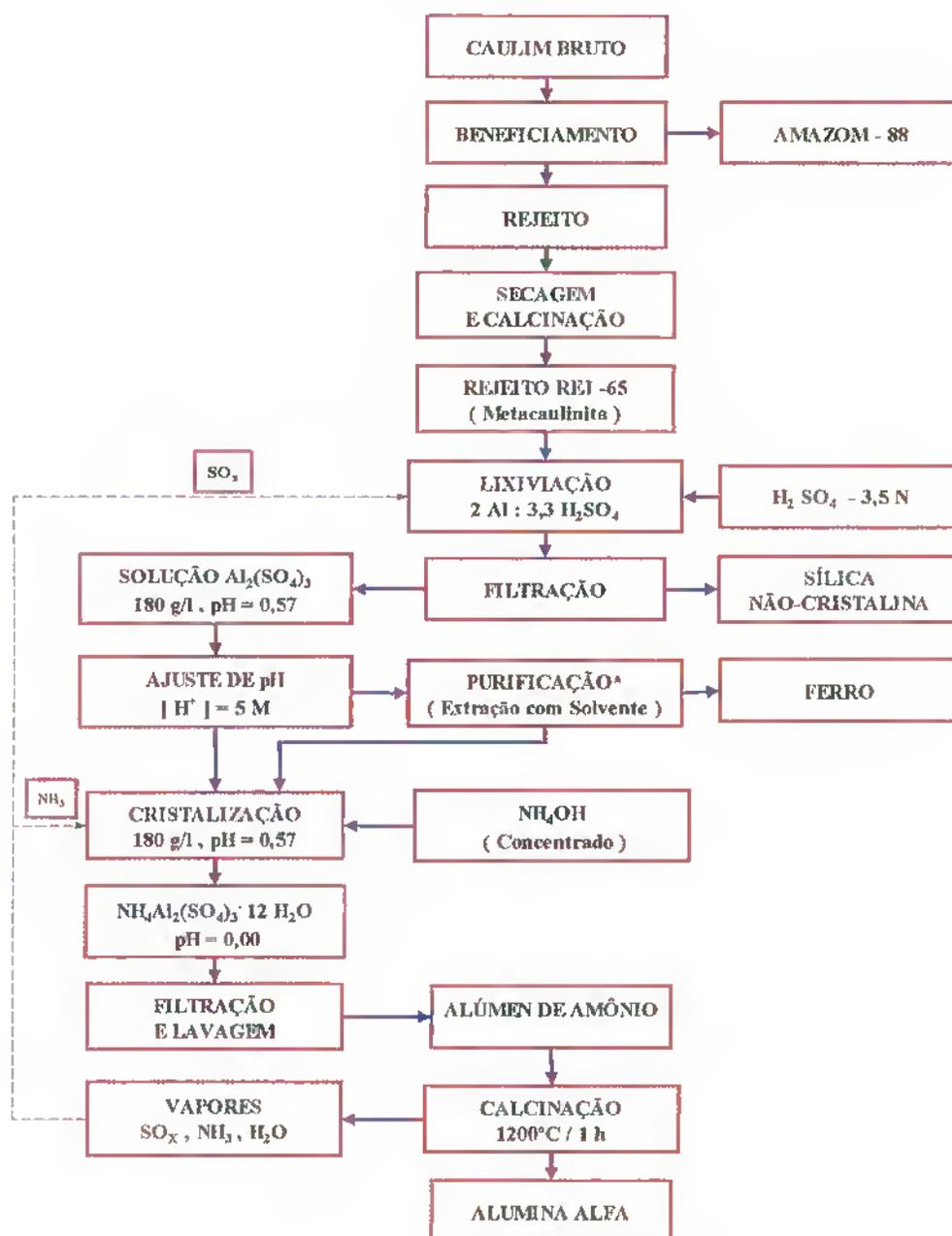


Figura 5.27 - Fluxograma do processo de obtenção das aluminas ARK-12 e ARKP-12 (*).

5.1.8 – Ensaios cerâmicos das aluminas

Para a realização dos ensaios cerâmicos foram confeccionados corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12 em condições idênticas, segundo as técnicas experimentais descritas anteriormente no Capítulo 4, estando os mesmos demonstrados na Figura 5.28.

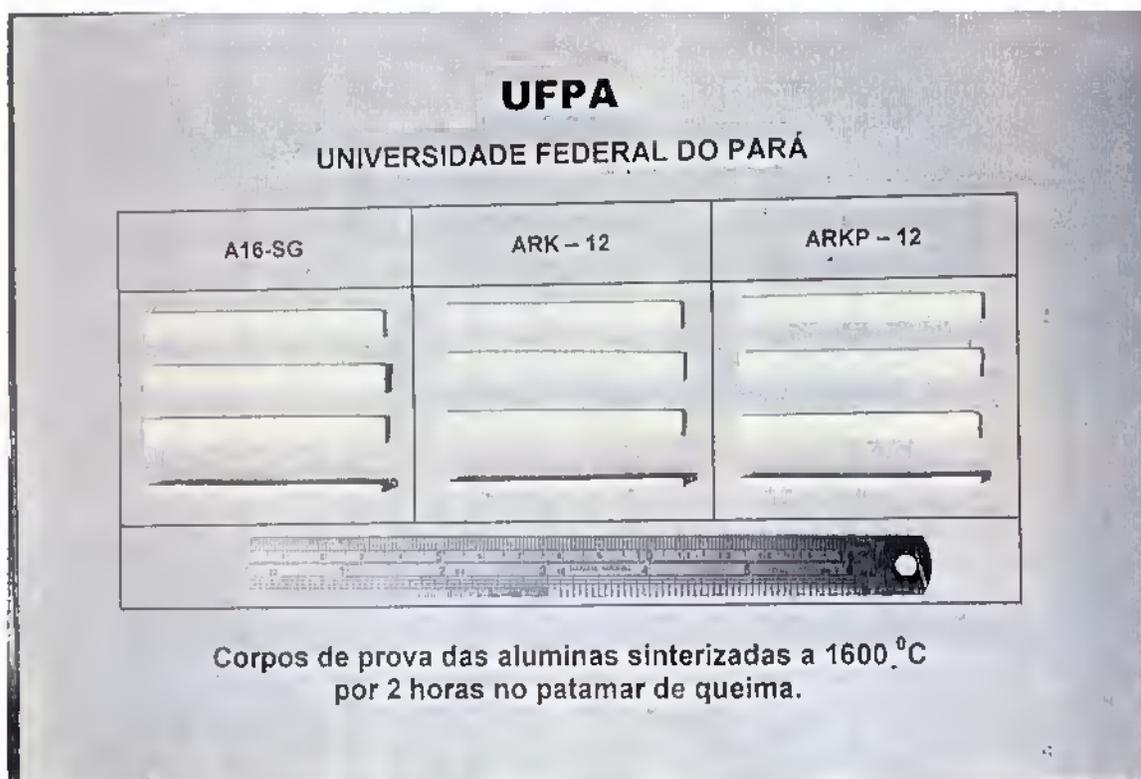


Figura 5.28 – Amostras dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12.

a) Retração linear dos corpos de prova das aluminas após sinterização.

As Tabelas 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam os valores percentuais das medidas de retração linear de corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, respectivamente, após sinterização a 1600°C por 2 horas. A Figura 5.29 apresenta estes resultados em forma de histograma. Através dos resultados verifica-se que os corpos de prova sinterizados com as aluminas ARK-12 e ARKP-12 apresentaram retrações lineares (14,42% e 15,51%, respectivamente) superiores à apresentada pela alumina de referência, a A-16SG (12,47%), embora esta não tenha reproduzido os valores observados na literatura (por volta de 14%).

Tabela 5.16 - Retração Linear (RL) dos corpos de prova da alumina A-16SG, após sinterização a 1600°C por 2 horas

A-16SG	L ₀ (cm)	L ₁ (cm)	RL (%)
1	7	6,10	12,86
2	7	6,14	12,29
3	7	6,17	11,86
4	7	6,15	12,14
5	7	6,15	12,14
6	7	6,16	12,00
7	7	6,08	13,14
8	7	6,15	12,14
9	7	6,08	13,14
10	7	6,14	12,29
11	7	6,10	12,86
12	7	6,12	12,57
13	7	6,21	11,29
14	7	6,03	13,86
Média			12,47 ± 0,65

Tabela 5.17 - Retração Linear (RL) dos corpos de prova da alumina ARK-12, após sinterização a 1600°C por 2 horas

ARK-12	L ₀ (cm)	L ₁ (cm)	RL (%)
1	7	6,00	14,29
2	7	6,00	14,29
3	7	6,00	14,29
4	7	6,00	14,29
5	7	6,02	14,00
6	7	5,98	14,57
7	7	5,94	15,14
8	7	5,97	14,71
9	7	6,04	13,71
10	7	6,00	14,29
11	7	6,03	13,86
12	7	6,04	13,71
13	7	5,97	14,71
14	7	6,00	14,29
15	7	6,00	14,29
16	7	6,01	14,14
17	7	5,90	15,71
18	7	5,96	15,57
19	7	5,94	15,14
20	7	5,99	13,71
21	7	6,07	13,28
22	7	5,93	15,28
23	7	5,96	15,57
24	7	6,07	13,28
Média			14,42 ± 0,69

Tabela 5.18 – Retração Linear (RL) dos corpos de prova da alumina ARKP-12, após sinterização a 1600°C por 2 horas

ARKP-12	L ₀ (cm)	L ₁ (cm)	RL (%)
1	7	5,92	15,43
2	7	5,94	15,14
3	7	5,91	15,57
4	7	5,91	15,57
5	7	5,93	15,29
6	7	5,93	15,29
7	7	5,89	15,86
8	7	5,90	15,71
9	7	5,90	15,71
10	7	5,91	15,57
Média			15,51 ± 0,22

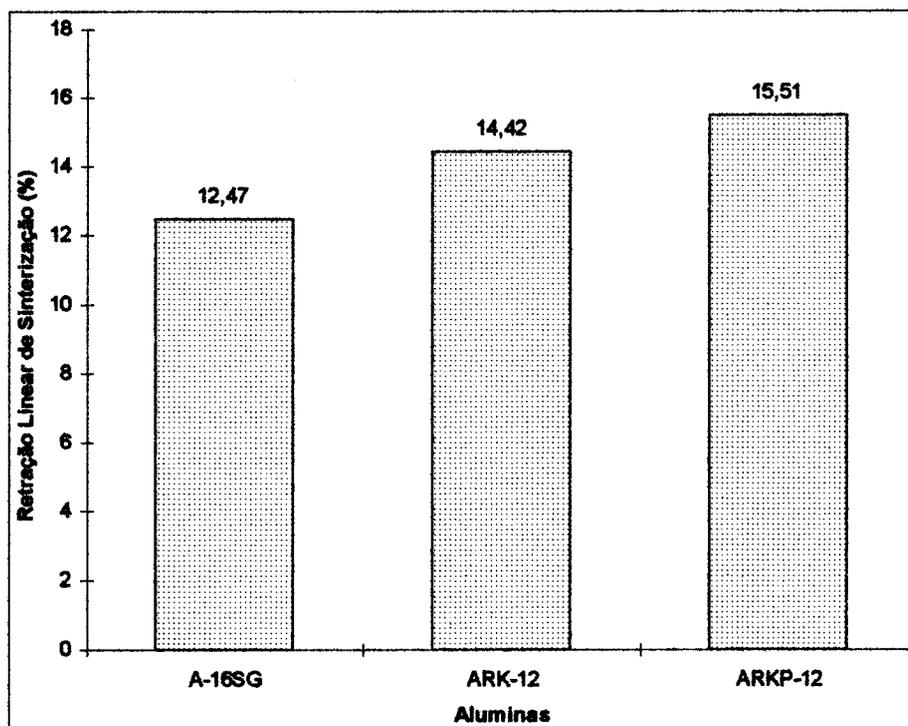


Figura 5.29 – Gráfico comparativo dos valores de retração linear dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600°C por 2 horas.

b) Absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente dos corpos de prova das aluminas após sinterização

As Tabelas 5.19, 5.20 e 5.21 apresentam os valores percentuais das medidas de absorção de água e porosidade aparente, assim como os valores da massa específica aparente dos corpos de prova das aluminas A-16SG, ARK-12 e ARKP-12, respectivamente, após sinterização a 1600°C por 2 horas. As Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 apresentam estes resultados em forma de histogramas. Observando-se os resultados percebem-se irregularidades nas medidas de porosidade aparente das amostras, sendo que as aluminas A-16SG e ARKP-12 apresentaram valores próximos e inferiores aos da ARK-12. Nas demais medidas, os resultados mostram-se da mesma ordem de grandeza entre as três aluminas testadas, sendo observada maior semelhança entre a A-16SG e a ARKP-12.

Tabela 5.19 - Absorção de água (AA%), porosidade aparente (PA%) e massa específica aparente (MEA-g/cm³) dos corpos de prova da alumina A-16SG.

A-16SG	Ms (g)	Mu (g)	Mi (g)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)
1	3,57	3,67	2,67	2,80	10,00	3,57
2	3,47	3,56	2,61	2,59	9,47	3,65
3	7,67	7,94	5,74	3,52	12,27	3,48
4	3,57	3,69	2,66	3,36	11,65	3,47
5	3,84	3,97	2,88	3,38	11,93	3,52
6	3,89	3,99	2,88	2,57	9,01	3,50
7	3,55	3,63	2,65	2,25	8,16	3,62
8	3,54	3,61	2,67	1,98	7,45	3,76
9	3,56	3,67	2,75	3,09	11,95	3,87
10	3,67	3,74	2,75	1,91	7,07	3,71
11	3,61	3,70	2,70	2,49	9,00	3,61
12	3,62	3,72	2,73	2,76	10,10	3,65
13	3,76	3,84	2,80	2,13	7,69	3,61
Média				2,68 ± 0,54	8,98 ± 1,83	3,62 ± 0,11

Tabela 5.20 - Absorção de água (AA%), porosidade aparente (PA%) e massa específica aparente (MEA-g/cm³) dos corpos de prova da alumina ARK-12.

ARK-12	Ms (g)	Um (g)	Mi (g)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)
1	3,25	3,33	2,43	2,46	8,88	3,61
2	3,19	3,24	2,37	1,56	5,75	3,67
3	3,10	3,17	2,30	2,26	8,04	3,56
4	3,39	3,52	2,56	3,83	13,54	3,53
5	3,17	3,28	2,37	3,47	12,08	3,48
6	3,21	3,32	2,42	3,42	12,22	3,57
7	3,25	3,30	2,42	1,54	5,68	3,69
8	3,16	3,27	2,38	3,48	12,35	3,55
9	3,11	3,19	2,32	2,57	9,19	3,57
10	3,24	3,37	2,45	4,01	14,13	3,52
11	3,23	3,36	2,42	4,02	13,83	3,44
12	3,15	3,24	2,37	2,86	10,34	3,62
13	3,27	3,37	2,46	3,05	10,98	3,59
14	3,24	3,38	2,45	4,32	15,05	3,48
15	3,06	3,14	2,30	2,61	9,52	3,64
16	3,26	3,38	2,46	3,68	13,04	3,54
17	3,15	3,27	2,35	3,81	13,04	3,42
18	3,33	3,47	2,53	4,20	14,89	3,54
19	3,35	3,46	2,50	3,28	11,45	3,49
20	3,50	3,63	2,62	3,71	12,87	3,46
21	3,14	3,26	2,40	3,82	13,95	3,65
22	3,01	3,10	2,25	2,99	10,59	3,54
23	3,21	3,33	2,44	3,73	13,48	3,61
24	3,15	3,25	2,36	3,17	11,23	3,54
Média	3,24 ± 0,76	3,25 ± 0,76	2,40 ± 0,76	3,24 ± 0,76	11,50 ± 2,60	3,55 ± 0,07

Tabela 5.21 - Absorção de água (AA%), porosidade aparente (PA%) e massa específica aparente (MEA-g/cm³) dos corpos de prova da alumina ARKP-12.

ARKP-12	Ms (g)	Mu (g)	Mi (g)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)
1	1,91	1,97	1,43	3,14	11,11	3,54
2	2,54	2,58	1,88	1,57	5,71	3,63
3	3,99	4,10	2,99	2,75	9,91	3,59
4	3,23	3,31	2,40	2,47	8,79	3,55
5	2,94	3,00	2,18	2,04	7,32	3,58
6	3,19	3,28	2,37	2,82	9,89	3,50
7	3,19	3,27	2,37	2,50	8,89	3,54
8	3,06	3,14	2,30	2,61	9,52	3,64
9	3,12	3,19	2,33	2,24	8,14	3,63
10	2,47	2,51	1,83	1,62	5,88	3,63
11	2,91	2,99	2,19	2,75	10,00	3,64
12	2,95	3,00	2,20	1,69	6,25	3,68
13	3,08	3,15	2,30	2,27	8,23	3,62
14	3,16	3,23	2,36	2,21	8,04	3,63
Média				2,33 ± 0,48	8,40 ± 1,65	3,60 ± 0,05

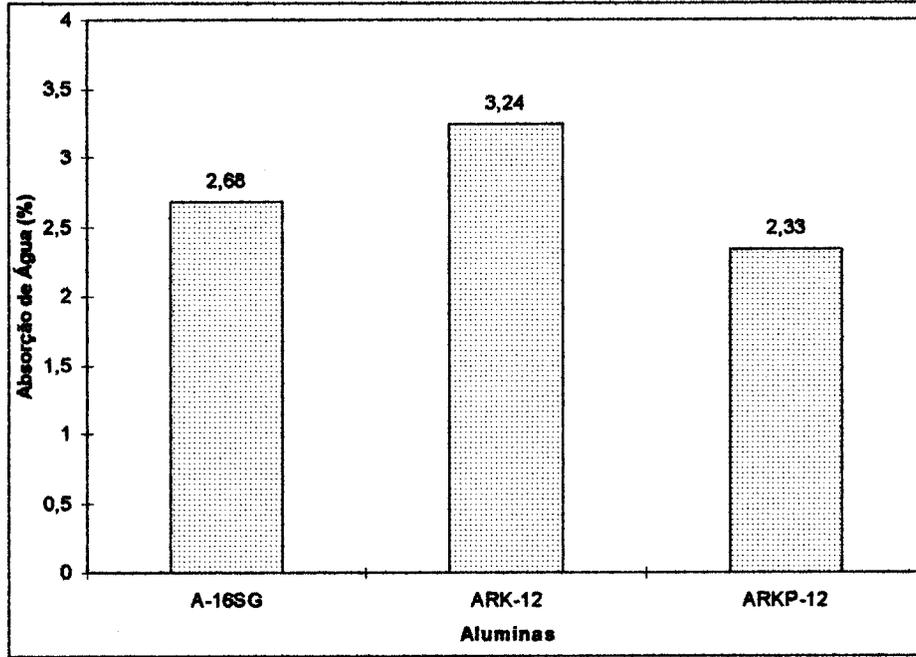


Figura 5.30 – Gráfico comparativo dos valores de absorção de água dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600°C por 2 horas.

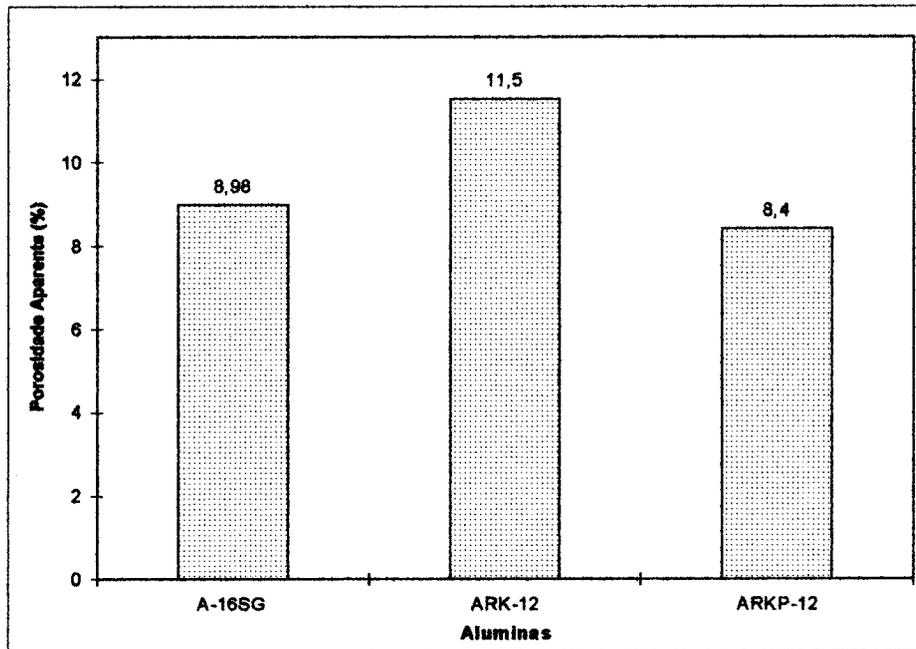


Figura 5.31 - Gráfico comparativo dos valores de porosidade aparente dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600°C por 2 horas.

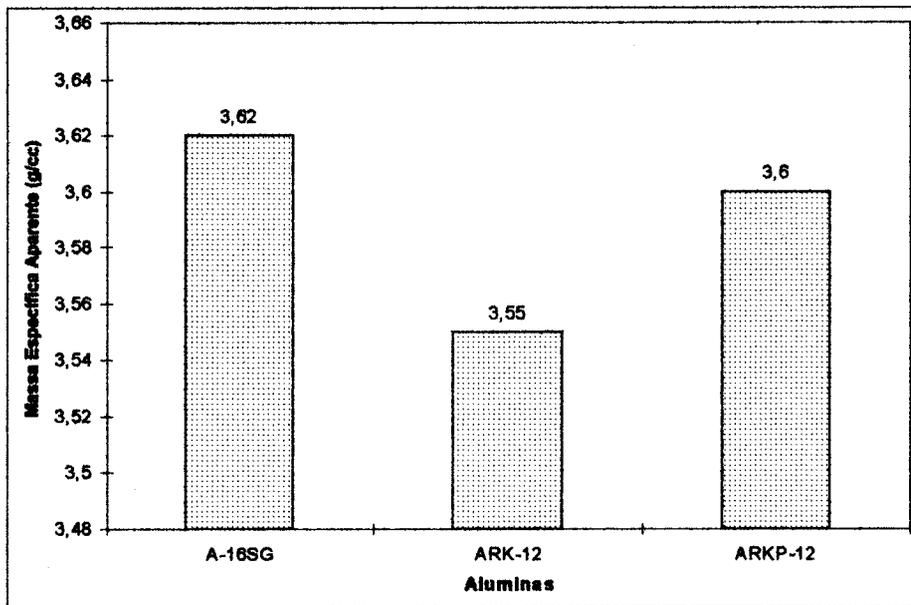


Figura 5.32 - Gráfico comparativo dos valores de massa específica aparente dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600^oC por 2 horas.

c) Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova das aluminas após sinterização.

As Tabelas 5.22, 5.23 e 5.24 apresentam os valores das medidas de tensão de ruptura à flexão (MPa) dos corpos de prova das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, respectivamente, após sinterização a 1600^oC por 2 horas. A Figura 5.33 apresenta estes resultados em forma de distribuição de Weibull.

Levando-se em consideração que os corpos de prova das três aluminas testadas foram preparados, compactados e sinterizados de forma idêntica, os resultados aqui expressos servem, não como valores absolutos, mas como valores comparativos em relação à alumina comercial, a A-16SG.

Aplicando tratamento estatístico através do gráfico de distribuição pela função Weibull, observa-se que: a linha azul representando a alumina A-16SG, aponta

resistência característica de 90,5 MPa e módulo Weibull (inclinação) de $m=1,25$. A linha vermelha, correspondente à alumina sintetizada (purificada) ARKP-12, cofere resistência característica 101 MPa e módulo Weibull de $m=1,10$. E a linha preta, corepondente à alumina sintetizada ARK-12, aponta resistência característica 102 MPa e módulo Weibull de $m=1,41$.

A alumina ARK-12 tem um valor máximo de resistência de 123,65 MPa e um mínimo em torno de 55,96 MPa. A alumina ARKP-12 tem um valor máximo de resistência de 116,14 MPa e um mínimo em torno de 42,73 MPa. A alumina A-16SG apresenta um valor máximo de 100,16 MPa, bem inferior às amostras anteriores e um mínimo de 56,39 MPa, apenas ligeiramente superior ao da ARK-12. Analisando estes dados e observando as curvas correspondentes conclui-se como sendo a alumina ARK-12 a que apresentou o melhor desempenho, seguida pela alumina A-16SG e esta, pela ARKP-12, embora os valores de m , muito baixos, indiquem substancial dispersão dos valores, em todos os casos.

Tabela 5.22 – Tensão de ruptura à flexão (TRF) dos corpos de prova da alumina A16SG.

A-16SG	L (cm)	b (cm)	h (cm)	P (Kgf)	TRF (MPa)
1	2	0,72	0,24	11,00	78,03
2	4	0,72	0,25	4,51	58,97
3	4	0,71	0,25	6,90	91,49
4	4	0,72	0,52	21,33	64,46
5	4	0,72	0,26	8,17	98,77
6	4	0,72	0,28	5,41	56,39
7	4	0,70	0,25	4,29	57,70
8	4	0,72	0,24	7,06	100,16

Tabela 5.23 – Tensão de ruptura à flexão (TRF) dos corpos de prova da alumina ARK-12.

ARK-12	L (cm)	b (cm)	h (cm)	P (Kgf)	TRF (MPa)
1	4	0,70	0,24	4,82	70,34
2	4	0,70	0,23	6,75	107,26
3	4	0,70	0,23	3,75	59,59
4	4	0,71	0,25	4,22	55,96
5	4	0,70	0,23	7,04	111,86
6	4	0,69	0,23	5,95	95,91
7	4	0,70	0,23	6,38	101,38
8	4	0,71	0,23	7,23	113,26
9	4	0,70	0,23	6,64	105,51
10	4	0,70	0,24	5,76	84,06
11	4	0,70	0,23	4,47	71,03
12	4	0,70	0,22	4,78	83,01
13	4	0,71	0,24	7,13	102,58
14	4	0,70	0,24	7,32	106,82
15	4	0,70	0,24	7,53	109,89
16	4	0,71	0,24	4,93	70,93
17	4	0,70	0,22	7,12	123,65
18	4	0,70	0,22	4,53	78,67
19	2	0,70	0,24	15,54	113,39
20	2	0,70	0,23	11,01	87,47
21	2	0,70	0,23	8,69	69,04
22	2	0,71	0,25	16,00	106,08
23	2	0,70	0,23	12,22	97,09
24	2	0,69	0,23	14,52	117,03
25	2	0,70	0,23	13,59	107,97
26	2	0,70	0,24	9,22	67,27
27	2	0,70	0,24	9,94	75,53
28	2	0,70	0,23	11,45	90,97
29	2	0,71	0,24	9,24	66,47
30	2	0,71	0,24	13,12	94,38
31	2	0,71	0,26	19,87	121,80
32	2	0,70	0,22	12,77	110,89

Tabela 5.24 – Tensão de ruptura à flexão (TRF) dos corpos de prova da alumina ARKP-12.

ARKP-12	L (cm)	b (cm)	h (cm)	P (Kgf)	TRF (MPa)
1	4	0,69	0,23	3,91	63,03
2	4	0,69	0,30	4,63	43,87
3	4	0,68	0,22	2,39	42,73
4	4	0,69	0,23	6,57	105,91
5	4	0,69	0,25	6,18	84,32
6	4	0,68	0,22	6,16	110,13
7	4	0,69	0,24	3,41	50,48
8	4	0,69	0,23	6,86	110,58
9	4	0,70	0,22	4,39	76,24
10	4	0,69	0,22	37,0	65,19
11	4	0,69	0,24	5,42	80,24
12	2	0,69	0,22	12,71	111,97
13	2	0,69	0,26	16,43	103,63
14	2	0,69	0,24	13,82	102,30
15	2	0,69	0,24	13,18	97,56
16	2	0,69	0,24	13,51	100,00
17	2	0,69	0,23	14,41	116,14
18	2	0,70	0,21	11,99	114,27
19	2	0,69	0,22	11,52	101,48
20	2	0,69	0,23	12,53	101,00

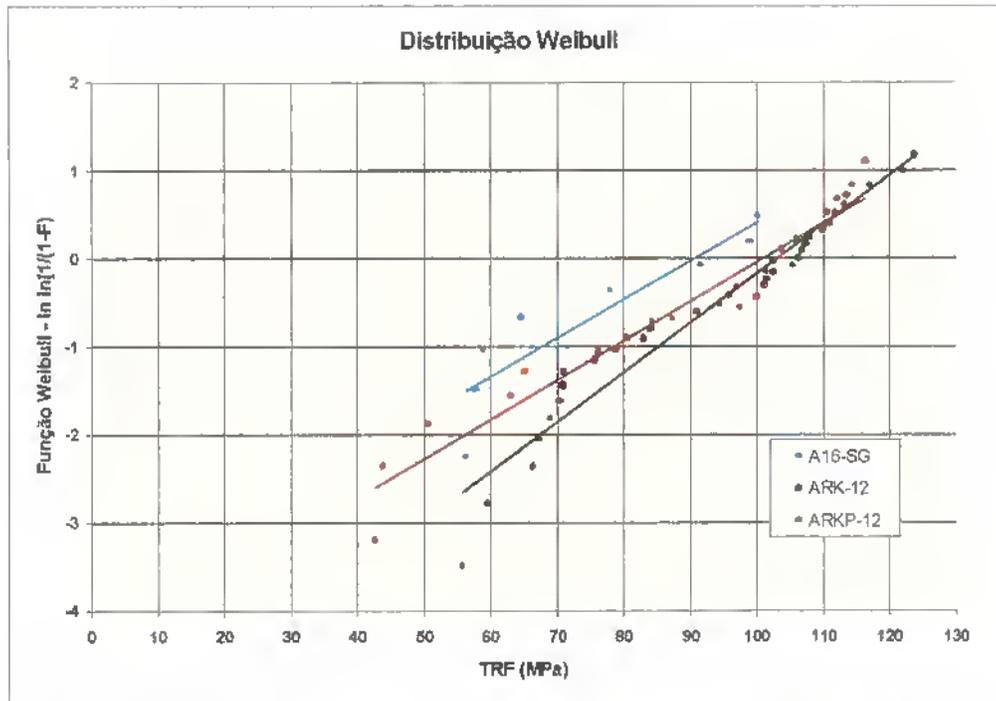


Figura 5.33 - Curvas Weibull demonstrando a probabilidade de fratura para corpos de prova das aluminas sintetizadas ARK-12, ARKP-12 e A-16SG (ALCOA), após sinterização a 1600^oC por 2 horas.

d) Microscopia eletrônica de varredura de fraturas dos corpos de prova das aluminas

As Figuras 5.34, 5.35 e 5.36 mostram seções fraturadas em flexão, de corpos de prova da alumina ARK-12, com aumentos de 2.000X, 3.500X e 7.500X, respectivamente.



Figura 5.34 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARK-12, com aumento de 2.000X.



Figura 5.35 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARK-12, com aumento de 3.500X.



Figura 5.36 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARK-12, com aumento de 7.500X.

Pelas micrografias da seção fraturada observam-se partículas bastante heterogêneas, de morfologia facetada, apresentando muitos poros e com tamanho de grãos variando entre 1-5 μ m. Na Figura 5.36, observa-se facilmente a formação de pescoços entre grãos.

As Figuras 5.37, 5.38 e 5.39 mostram seções fraturadas em flexão, de corpos de prova da alumina ARKP-12, com aumentos de 2.000X, 3.500X e 7.500X, respectivamente.



Figura 5.37 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARKP-12, com aumento de 2.000X.



Figura 5.38 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARKP-12, com aumento de 3.500X.



Figura 5.39 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina ARKP-12, com aumento de 7.500X.

As micrografias da seção fraturada demonstram um material constituído por partículas que guardam certa homogeneidade, de granulação bem mais fina que a amostra anterior (ARK-12), com tamanhos variando entre aproximadamente 1-3 μm , de morfologia acentuadamente facetada (provavelmente devido aos altos teores de SiO_2 e CaO), demonstrando alguns poros, e formação de pescoços.

As Figuras 5.40, 5.41 e 5.42 mostram seções fraturadas em flexão, de corpos de prova da alumina de referência deste trabalho, a A-16SG (ALCOA), com aumentos de 2.000X, 3.500X e 7.500X, respectivamente.

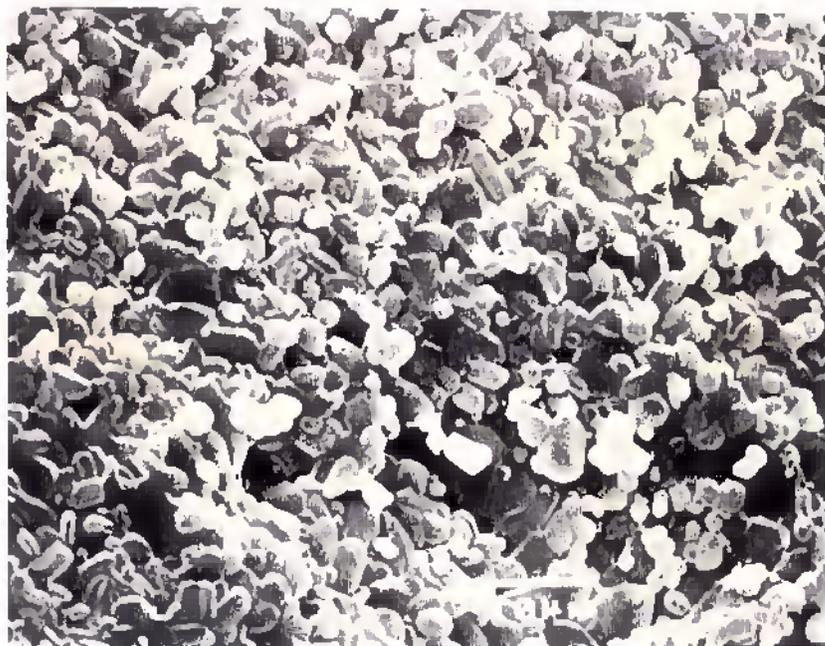


Figura 5.40 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 2.000X.

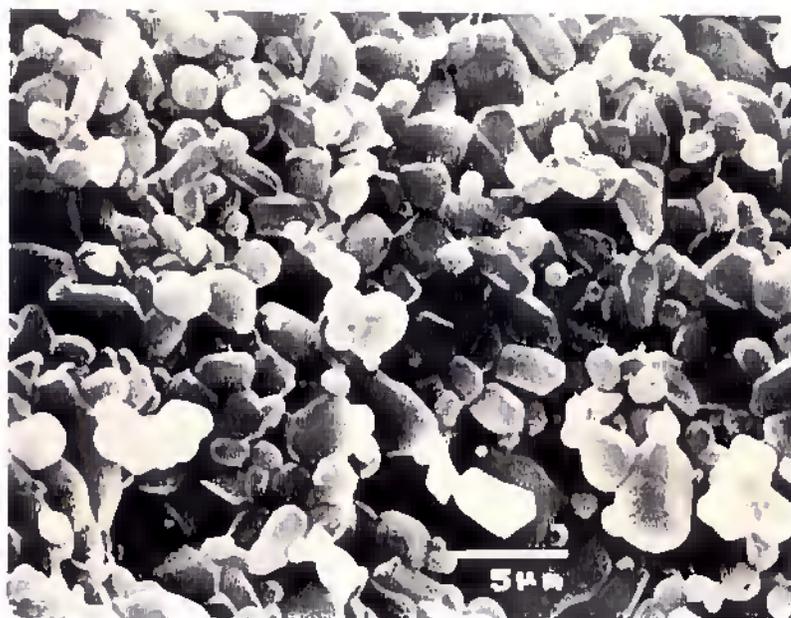


Figura 5.41 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 3.500X.



Figura 5.42 – Micrografia eletrônica de varredura de seção fraturada de corpo de prova da alumina A-16SG (ALCOA), com aumento de 7.500X.

As micrografias da seção fraturada demonstram um material de granulometria aparentemente intermediária entre as duas aluminas anteriormente apresentadas (ARK-12 e ARKP-12), com grãos de morfologia preferencialmente alongada e não facetada (arredondada), demonstrando formação de alguns poros, com pescoços aparentes.

e) Conclusões parciais

A Tabela 5.25 apresenta a média das propriedades cerâmicas das aluminas sinterizadas a 1600°C , por 2 horas.

Tabela 5.25 – Tabela comparativa da média das propriedades cerâmicas das aluminas A-16SG (ALCOA), ARK-12 e ARKP-12, após sinterização a 1600°C, por 2 horas.

AMOSTRA	RLS (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm³)
A-16SG	12,47 ±0,65	2,68 ±0,54	08,98 ±1,83	3,62 ±0,11
ARK-12	14,42 ±0,69	3,24 ±0,76	11,50 ±2,60	3,55 ±0,07
ARKP-12	15,51 ±0,22	2,33 ±0,48	08,40 ±1,65	3,60 ±0,05

A alumina ARKP-12, que apresentou a maior retração linear, foi também a que apresentou grãos bastante facetados, de menores dimensões e maior homogeneidade, com os baixos valores de absorção de água e porosidade aparente, justificados pelos poros observados na micrografia da amostra. Sua massa específica aparente apresenta-se compatível com a alumina de referência (A-16SG), mas a comparação entre resistência a tensão de ruptura à flexão demonstra inferioridade da ARKP-12 em comparação com a A-16SG.

A alumina ARK-12, com retração linear (14,42 %) pouco inferior à ARKP-12, apresentou grãos também facetados (em menor intensidade que a ARKP-12), heterogêneos, tendo os mais altos valores de absorção de água e porosidade aparente sido justificados tanto pelos muitos poros, como pela existência de grandes agregados de pequenas partículas observados nas micrografias da referida amostra. Com massa específica aparente compatível com as outras duas amostras, apresentou o melhor desempenho quanto à resistência a tensão de ruptura à flexão dentre as amostras analisadas.

A alumina A-16SG, que apresentou a mais baixa retração linear, demonstrou tamanho de grão intermediário entre as duas aluminas anteriores, apresentando a maior massa específica aparente, com seus grãos de morfologia alongada e não facetada, com poucos poros observáveis na micrografia da amostra da fratura, e resistência à tensão de ruptura à flexão intermediária entre a ARK-12 e a ARKP-12.

Percebe-se que a técnica de preparação dos corpos de prova das aluminas em questão não foi adequada, prejudicando a obtenção de valores mais exatos dos testes realizados. Todavia, dado ao fato de todas as amostras haverem sofrido os mesmos tratamentos, pode-se avaliar os resultados de forma comparativa, e como tal, conclui-se que a alumina ARKP-12 foi a que mais se aproximou da alumina de referência, a

A-16SG (ALCOA), mas a ARK-12 foi a que apresentou melhor desempenho em relação à resistência à ruptura à flexão.

5.2 - MICROSSÍLICA GERADA NO PROCESSO : MS-100

5.2.1 - Caracterização da microssílica

a) Características químicas e físicas:

As Tabelas 5.26 e 5.27, apresentam as características químicas e físicas da microssílica MS-100.

Tabela 5.26 - Características químicas da microssílica MS-100.

Óxidos (%)	MS-100
Fe ₂ O ₃	1,79
CaO	0,08
Al ₂ O ₃	6,36
TiO ₂	5,63
MgO	0,01
Na ₂ O	0,03
K ₂ O	0,05
SiO ₂	76,65
P.F.	9,21
pH	4,25

Tabela 5.27 - Características físicas da microssílica MS-100.

Propriedades	MS-100
Massa Específica (Kg/m ³)	1.950
Área Específica (BET) (m ² /g)	275,267
Formato da Partícula	placas hexagonais
Diâmetro Médio da Partícula (µm)	5

Sendo a MS-100 originária da lixiviação ácida de um rejeito caulínico, apresenta teores elevados de Al, Fe e Ti assim como sua massa específica e área específica relativamente elevadas, demonstrando também um pH bastante reduzido (pH= 4,25), devido às baixas concentrações de álcalis solúveis (Na⁺, K⁺ e Ca²⁺), verificada também pela ausência do som de efervescência característico ao adicionar-se água ao material seco, ocasionado pela reação dos álcalis solúveis com a água.

O formato das partículas apresenta-se como um parâmetro substancialmente diferente dos materiais (microssílicas) tradicionais, com placas hexagonais, apresentando diâmetro médio de 5 µm conforme a MEV apresentada nas Figuras 5.43 e 5.44.

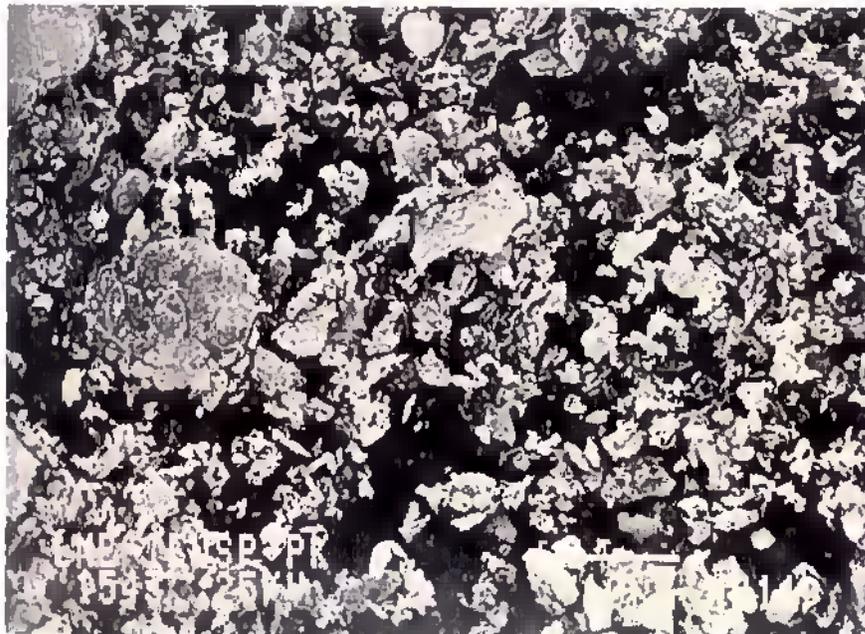


Figura 5.43 - Micrografia eletrônica de varredura da microssílica sintetizada MS-100, com aumento de 2500X.



Figura 5.44 - Micrografia eletrônica de varredura da microssílica sintetizada MS-100, com aumento de 12500X.

b) Difração de raios-X

A Figura 5.45 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras MS-100 obtida neste trabalho e de uma amostra comercial para comparação, a Sílica Fume SILMIX (Camargo Corrêa Metais S.A.) (Anexo C). Observa-se que todas as amostras constituem-se basicamente de SiO_2 amorfa (vítrea), através da banda de amorfização para o ângulo 2θ entre 14 e 30° , sendo detectados na amostra da microssílica obtida neste trabalho (MS-100) assim como no REJ-65 (visto na Figura 5.1), picos distintos de anatásio, justificados pelos teores de TiO_2 apontados pela análise química, como já mencionado anteriormente.

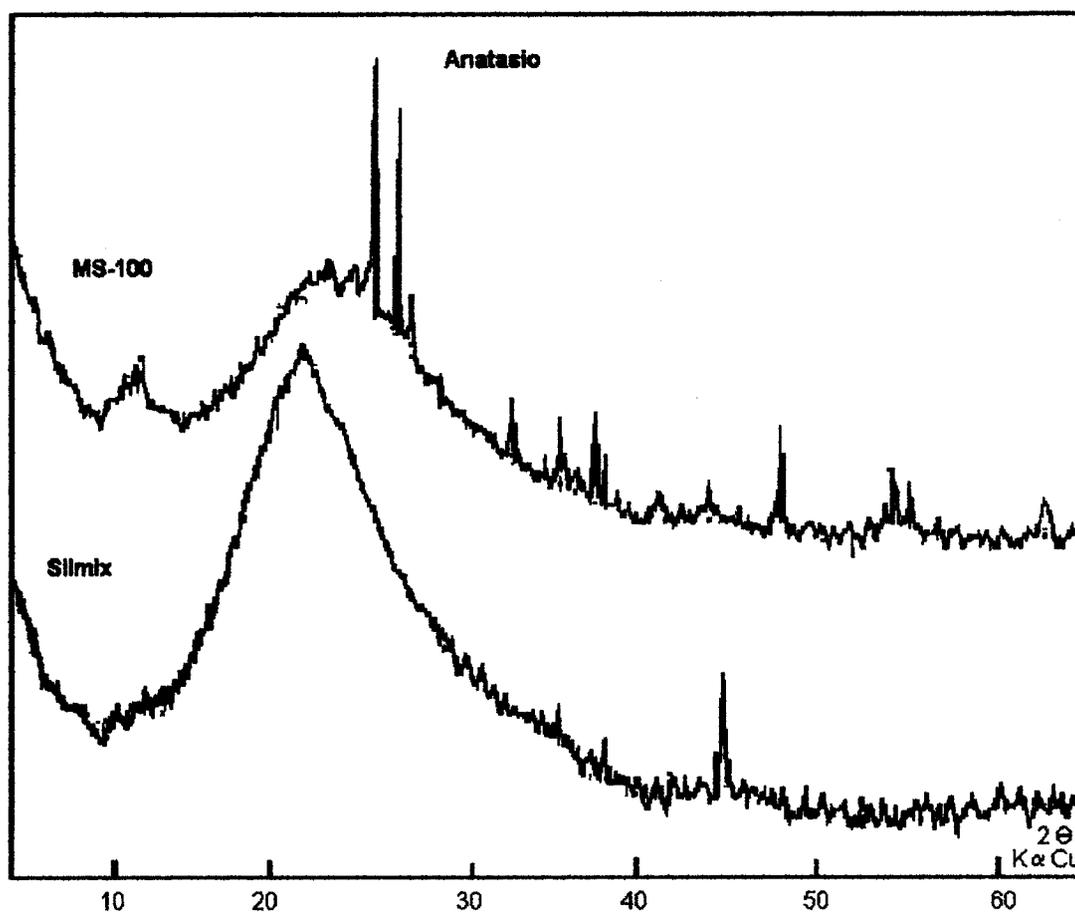


Figura 5.45 - Difratogramas de raios-X da MS-100 e da SILMIX (da Camargo Corrêa Metais S.A.).

c) Análise termodiferencial:

A Figura 5.46 apresenta o termograma da MS-100, onde pode-se observar efeito endotérmico por volta de 100°C, correspondente à temperatura de desidratação. A grande banda endotérmica a partir de 800°C, pode ser atribuída ao início da formação de uma fase líquida na superfície das partículas de sílica não cristalina (Fonseca & Santos, 1991a; 1991b; 1992).

Essa formação de fase líquida na superfície das partículas hexagonais de sílica não cristalina (ou microcristalina) da MS-100, pode ser justificada pela sua composição química (presença de fundentes: Na, K, Fe) e pela elevada área específica da mesma.

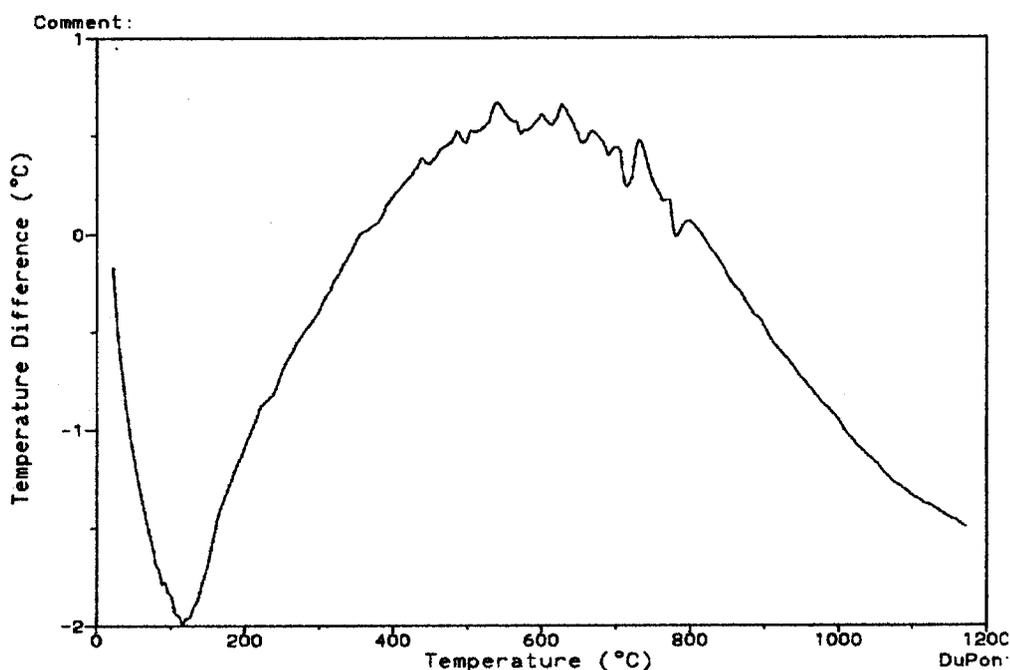


Figura 5.46 - Curva da análise térmica diferencial (ATD) da microssílica MS-100.

d) Espectroscopia no Infravermelho:

A Figura 5.47, apresenta os espectros no infravermelho de uma microssílica comercial, a Silmix, e da MS-100, onde percebem-se semelhanças entre ambas. No

espectro da MS-100 observam-se as bandas correspondentes às ligações Si - O (471 a 412 cm^{-1} e 1.009 a 1.118 cm^{-1}), Al...O - H (940 - 915 cm^{-1}), Si - O - Si (793 - 753 e 539 cm^{-1}) (GOMES, 1986), além daquelas correspondentes às vibrações internas da molécula H_2O (estiramentos a 3.414 cm^{-1} e deformações angulares a 1.635 cm^{-1}). Embora esperado, não foi detectada neste espectro, a presença de anatásio, anteriormente identificado por difração de raios-X, na Figura 5.20.

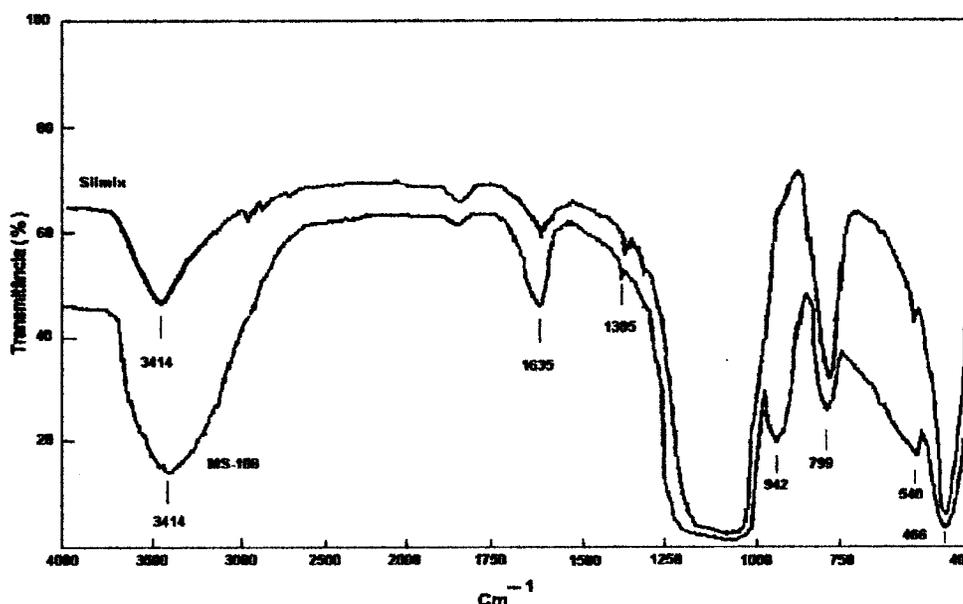


Figura 5.47 - Espectroscopia no infravermelho da MS-100.

e) Granulometria:

A distribuição granulométrica da MS-100 é apresentada na Figura 5.48 onde demonstra ser um material ainda bastante fino, com diâmetro médio de partícula na faixa de 5 μm , como já referido na Tabela 5.27, indicando que a granulometria praticamente não se alterou após a calcinação e lixiviação ácida do alumínio contido no REJ-1, como pode-se observar na Figura 5.49, havendo no entanto aumentado o teor de agregado ou aglomerado, constatado pelo aumento do número de partículas na faixa de 10 - 100 μm (Anexo A). Observa-se também que após a moagem em moinho de disco (MSD-100) houve redução da granulometria, quase alcançando o material

original, o REJ-1. Na faixa de diâmetro maior que $3\ \mu\text{m}$, a granulometria ficou menor que a original; entretanto, na faixa de partículas superiores a $10\ \mu\text{m}$, essa redução não foi eficiente, indicando tratar-se de material (agregado/aglomerado) com boa resistência mecânica à desagregação.

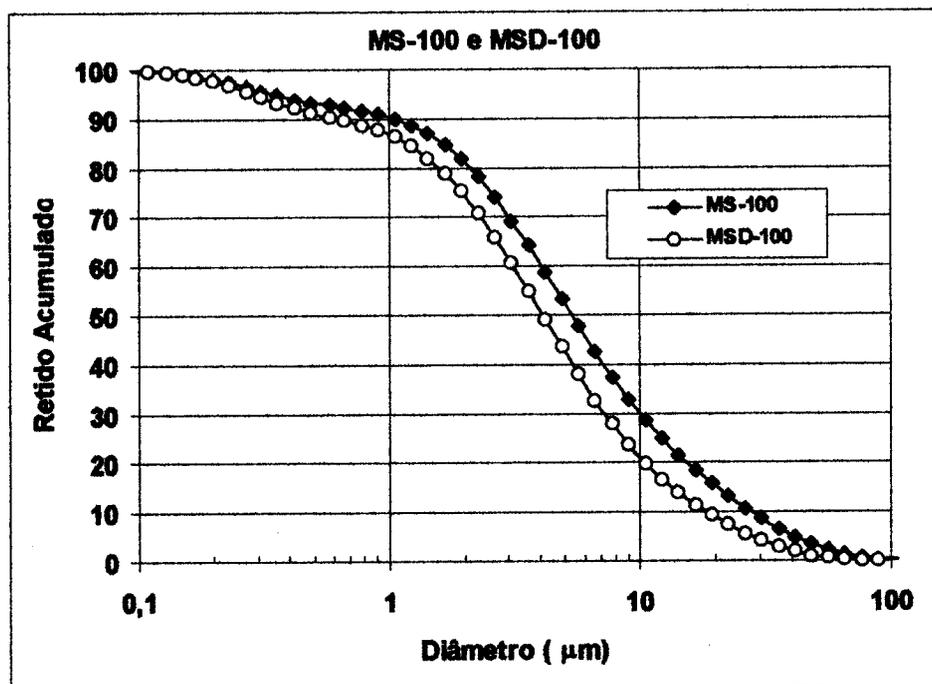


Figura 5.48 – Distribuição granulométrica da MS-100 e da MSD-100 (moída em moinho de disco).

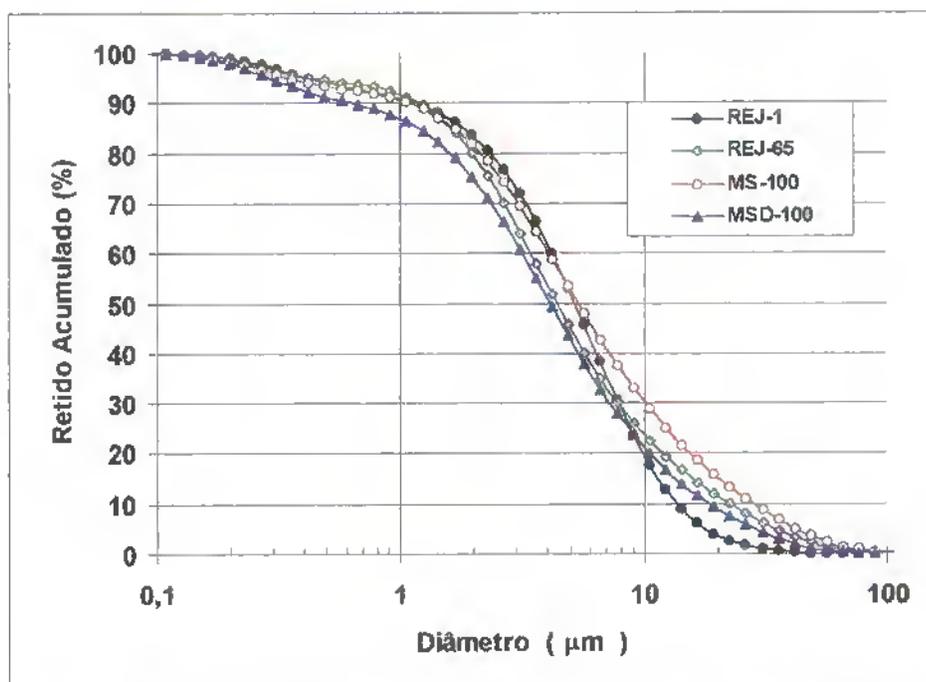


Figura 5.49 - Distribuição granulométrica da MS-100, MSD-100, REJ-1 e do REJ-65.

f) Porosidade

Através das isotermas de adsorção/dessorção (método BET) plotadas para as amostras REJ-1, REJ-65 e MS-100 (Figura 5.50), percebe-se que a causa do significativo valor da área específica da MS-100 (275,267 m²/g) deve-se à expressiva porosidade apresentada pela mesma.

De acordo com as isotermas da Figura 5.50, o rejeito seco (REJ-1) e o rejeito calcinado (REJ-65) (Anexo D), como se poderia esperar, são materiais não porosos enquanto que a MS-100 apresenta-se como um sólido microporoso, o que explica o valor elevado da área específica, apesar da semelhança de granulometria e morfologia com o REJ-1 e o REJ-65..

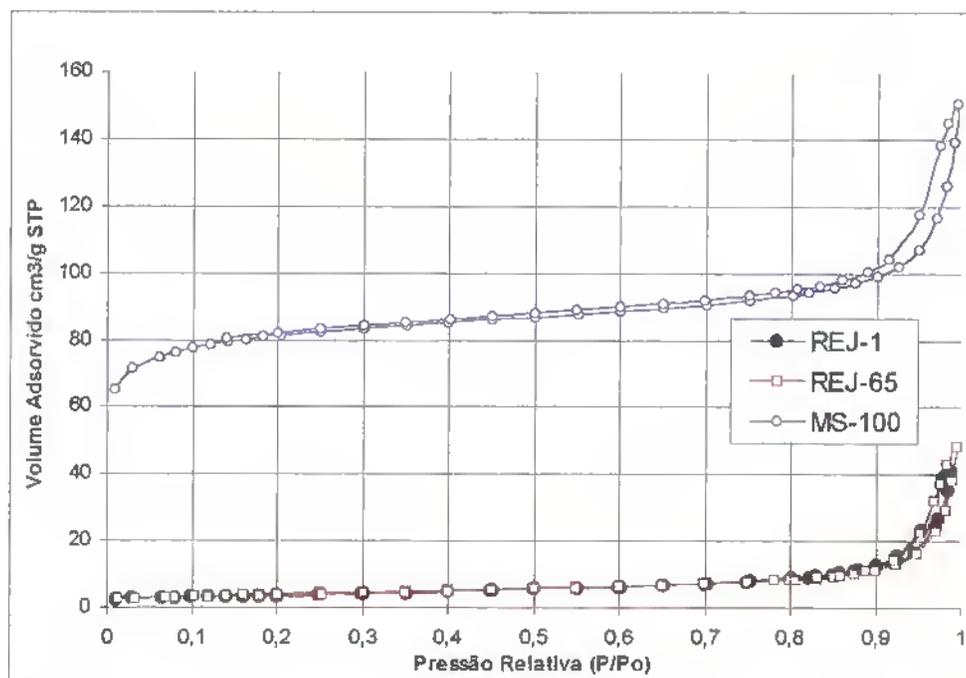


Figura 5.50 – Isotermas de adsorção/dessorção do REJ-1, REJ-65 e da MS-100

g) Conclusões parciais

Os estudos de caracterização do material composto de sílica amorfa, denominado MS-100 neste trabalho, demonstraram tratar-se de material de baixa granulometria, aliada a uma área específica por volta de treze vezes superior às apresentadas por microssílicas comerciais (por exemplo, a Silmix, da Camargo Corrêa Metais S.A., apresenta área específica = $20 \text{ m}^2/\text{g}$).

Mineralogicamente, compõe-se basicamente de sílica amorfa, com presença marcante de anatásio.

Quimicamente, alumínio, ferro e titânio são os principais contaminantes. Os baixos teores de álcalis solúveis conferem ao material um pH bastante baixo ($\text{pH}=4,25$).

Observando a granulometria do material de origem (REJ-1), do material de origem após a calcinação (REJ-65) e da microssílica gerada (MS-100) percebe-se um crescente grau de agregação ou aglomeração, o que poderá ser investigado

posteriormente. Todavia, a despeito de se haver preservado a morfologia e haver aumento na granulometria, a superfície específica da MS-100 apresenta-se com valor bastante elevado, o que se justifica pelo aumento expressivo de sua porosidade.

5.2.2 - Atividade pozolânica da microssilica MS-100

A Tabela 5.28 apresenta as composições químicas dos cimentos CP I-32 e CP II-Z e, a Tabela 5.29, o resumo das composições das argamassas usadas para teste, identificando cada grupo de corpos de prova.. A Tabela 5.30 apresenta as resistências mecânicas à compressão, após 1, 3, 7 e 28 dias de cura, em câmara úmida, das argamassas de cimento CP I-32 (sem adição) e CP II-Z (com 10% de MS-100), respectivamente representadas também, na Figura 5.51.

Tabela 5.28 - Composição química dos cimentos CP I-32 e CP II-Z

Composição (%)	CP I-32	CP II-Z⁽¹⁾
P.F.	1,51	3,11
SiO ₂	20,60	25,85
Al ₂ O ₃	4,80	4,81
Fe ₂ O ₃	3,71	3,15
CaO	63,65	56,56
MgO	2,67	2,75
SO ₃	2,79	2,37
R.I.	0,66	9,58
CaO livre	2,45	1,94

⁽¹⁾ CP II-Z com 10% em peso de MS-100.

Tabela 5.29 – Identificação e composição dos corpos de prova de argamassas com e sem adição de MS-100

Identificação	Areia / cimento	Microssilica / 100 g de cimento	a / (c + ms)
CP I-32	3 : 1	Sem adição	0,28
CP II-Z	3 : 1	10 g de MS-100	0,36

a = água; c = cimento; ms = microssilica

Tabela 5.30 - Resistência à compressão (em MPa) das argamassas à base dos cimentos CP I-32 (sem adição) e CP II-Z (10% MS-100).

Dias	CP I-32	CP II-Z ^(*)
1	11,0	11,5
3	20,6	22,2
7	26,7	37,3
28	38,2	49,0

^(*) Com 10% em peso de MS-100

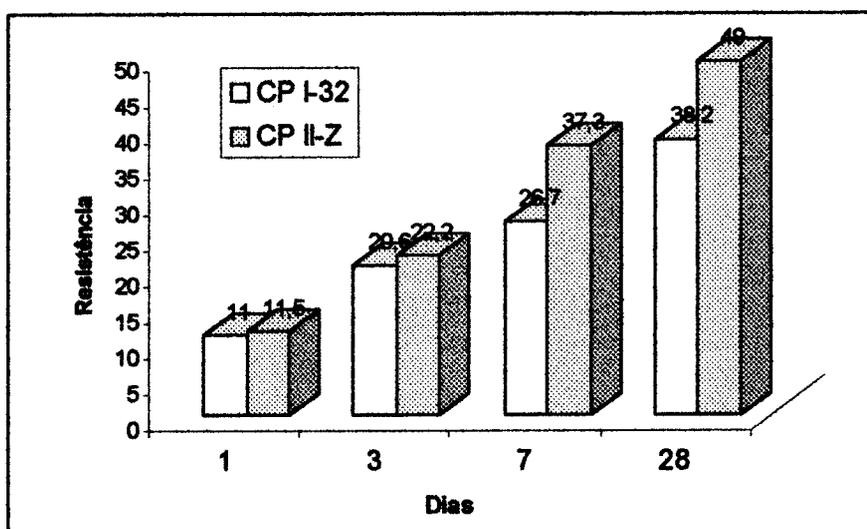


Figura 5.51 - Resistência à compressão (MPa) das argamassas à base dos cimentos CP I-32 (sem adição) e CP II-Z (10% MS-100).

a) Conclusões parciais

A composição química e o formato das partículas da MS-100 são decorrência da origem do material, isto é, a lixiviação ácida de um rejeito caulínico. O pH inferior a 5 (pH=4,25) indica tratar-se de uma microssílica de elevada pureza em relação aos álcalis, os quais têm caráter fortemente básicos na presença de água, causando quando adicionamos microssílicas com valores mais elevados de álcalis ao cimento, aceleração de pega, o que nem sempre é desejável pois reduz a trabalhabilidade de concretos e argamassas.

A adição de 10% em peso de MS-100, mostrou-se efetiva para fins de elevação da resistência mecânica em argamassas. O aumento da resistência, em argamassas com 10% de adição de MS-100, comparado às argamassas de referência (sem adição), observados pelos testes mecânicos, demonstrou que a MS-100 apresentou atividade pozolânica aos 28 dias e que, já entre 1 e 3 dias, esta atividade pode ser observada, sendo que os materiais clássicos, são praticamente inertes neste intervalo de tempo. Aparentemente, mecanismos físicos, decorrentes mais de uma complementação granulométrica favorável com o cimento do que de uma reação química, foram os principais responsáveis pelo seu superior desempenho, numa idade em que as reações pozolânicas parecem apresentar pouco efeito, como o justificado por Detwiler & Mehta (1989).

6 - CONCLUSÕES

6.1 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, podem-se relacionar as seguintes conclusões:

A) EM RELAÇÃO À EXTRAÇÃO DO ALUMÍNIO DO REJEITO

- a calcinação do rejeito deverá realizar-se a uma temperatura de 650°C, por um tempo de 60 min., para obter-se um rendimento de 97%, nas condições adotadas nesta pesquisa.
- a lixiviação sulfúrica deverá realizar-se com uma solução de ácido a 3,2 N, em proporção correspondente a 10% acima do valor estequiométrico (2Al : 3,3 H₂SO₄), em relação ao teor de alumínio do rejeito e, à temperatura de 90°C, por um período mínimo de 120 min., para que a eficiência na extração seja de 97%.
- caso se pretenda fazer a purificação do licor da lixiviação, extraindo o Fe com a amina PRIMENE J-MT, a lixiviação sulfúrica deverá realizar-se com a solução ácida em proporção equivalente a estequiométrica (2Al : 3,0 H₂SO₄), em relação ao teor de alumínio do rejeito, garantindo um pH relativamente mais elevado, necessário ao se utilizar a referida amina, pelos mesmos 120 min. à temperatura de 90°C, baixando neste caso, o rendimento da extração, para 95%.

B) EM RELAÇÃO À PURIFICAÇÃO DO LICOR DA LIXIVIAÇÃO

- a amina PRIMENE J-MT mostrou-se adequada para a extração do Fe do extrato sulfúrico, numa faixa de pH = 1,20-1,30 (pH ajustado pela água de lavagem do resíduo da lixiviação, numa proporção de 30% em volume), apresentando uma eficiência de 95,5% na extração, quando empregada a razão de fases orgânica : aquosa = 2:1. Ao utilizar a razão de fases 1:1, além da dificuldade em alcançar a separação de fases, o rendimento da extração caiu para $\pm 88,7\%$.
- a amina utilizada para extração do Fe (PRIMENE J-MT), não extraiu Al do licor.

C) EM RELAÇÃO À CRISTALIZAÇÃO DO ALÚMEN DE AMÔNIO

- a metodologia de produção de alúmen de amônio, a partir da reação do extrato da lixiviação sulfúrica do rejeito de beneficiamento de caulim, com NH_4OH concentrado, é tecnicamente viável.
- a etapa de cristalização do alúmen de amônio deverá realizar-se após a adição ao licor da lixiviação sem purificação ($2\text{Al} : 3,3 \text{H}_2\text{SO}_4$) de um excesso de 69,5% de ácido sulfúrico, em relação ao volume utilizado na lixiviação o que representa uma nova relação molar: $2\text{Al} : 5,6 \text{H}_2\text{SO}_4$, para que este atinja as condições críticas de pH ($[\text{H}^+] = 5\text{M}$), necessárias à precipitação do alúmen de amônio, através da reação com NH_4OH concentrado. Nestas condições, o rendimento é de 99,4% em alúmen de amônio não purificado.
- a etapa de cristalização do alúmen de amônio, realizada no licor da lixiviação purificado pela extração do Fe ($2\text{Al} : 3,0\text{H}_2\text{SO}_4$), deverá realizar-se após a adição de um excesso de 153% de ácido sulfúrico, em relação ao volume

utilizado na lixiviação, para o necessário ajuste de pH ($[H^+] = 5M$). Após a reação com o NH_4OH , o rendimento em alúmen de amônio purificado é de 98,5%.

- o excesso de ácido necessário à reação de cristalização do alúmen de amônio deverá ser adicionado já nesta etapa, para evitar a manipulação de soluções muito concentradas de ácido nas operações precedentes, posto que este excesso só é importante na cristalização do referido sal.
- em ambos os casos, os alúmens desenvolveram cristais bem formados após um período de repouso de 24 h.

D) EM RELAÇÃO ÀS ALUMINAS PRODUZIDAS.

- as aluminas produzidas a partir da pirólise ($1200^{\circ}C / 1 h.$) dos alúmens purificado (ARKP-12) e não purificado (ARK-12) apresentam-se com baixa granulometria, sendo a ARKP-12 comparável à alumina A-16SG da ALCOA (USA), quando moída em moinho de bolas, a seco, por 60 horas.
- a alumina ARK-12, sintetizada neste trabalho, apresentou uma área específica de $34,5 m^2/g$, valor este bem superior aos das aluminas ARKP-12 que foi de $7,03 m^2/g$ e A-16SG da ALCOA (USA), que foi de $10,3 m^2/g$. A provável causa desta área específica elevada, é uma elevada porosidade interna apresentada pelas suas partículas, uma vez que esta alumina apresenta-se com uma distribuição granulométrica mais grosseira que as outras duas.
- a alumina sintetizada sem prévia purificação (sem extração de Fe), a ARK-12, apresentou-se isenta de sódio enquanto que a alumina sintetizada a partir

do licor da lixiviação purificado (com extração de Fe), a ARKP-12, apresentou-se com um teor de sódio de 0,008%, possivelmente ocasionado pela contaminação da vidraria utilizada no processo de extração do Fe, sendo que este teor ainda é cerca de 8-9 vezes menor do que o da alumina de baixo teor de soda, A-16SG da ALCOA (USA).

- após a calcinação, a alumina ARK-12 constituiu-se 100% de fase alfa; a alumina ARKP-12, de 97,67% de fase alfa enquanto a A-16SG da ALCOA (USA) apresentou 74,1% de fase alfa, diferenças estas possivelmente relacionadas ao teor de Na em cada amostra.
- a alumina ARK-12 apresentou teor muito elevado de ferro (0,553% Fe_2O_3), mas a alumina purificada ARKP-12, baixou esse teor para níveis aceitáveis de 0,027%, apenas cerca de 2-3 vezes maior que o da alumina A-16SG (USA). Até mesmo visualmente, percebe-se a diferença na cor entre as duas aluminas sintetizadas, sendo que a alumina ARK-12 apresenta-se levemente amarelada e a ARKP-12, embora bem mais branca que a anterior, apresenta-se levemente rosada, numa tonalidade que não aparenta ser motivada pelo ferro, sendo necessárias outras análises para identificar o elemento causador desta tonalidade, muito parecida com a do Cr, elemento este que não foi inserido na análise química deste material.
- a alumina ARKP-12, que apresentou a maior retração linear, foi também a que apresentou grãos bastante facetados, de menores dimensões e maior homogeneidade, com os baixos valores de absorção de água e porosidade aparente, justificados pelos poucos poros observados na micrografia da amostra. Sua massa específica aparente apresenta-se compatível com a alumina de referência (A-16SG), mas a comparação entre os comportamentos frente à tensão de ruptura à flexão demonstra alguma inferioridade da ARKP-12 em comparação com a A-16SG.

- a alumina ARK-12, com retração linear (14,42 %) pouco inferior à ARKP-12, apresentou grãos também facetados (em menor intensidade que a ARKP-12), heterogêneos, tendo os mais altos valores de absorção de água e porosidade aparente sido justificados por alguns poros observados na micrografia da referida amostra. Com massa específica aparente compatível com as outras duas amostras, apresentou o melhor comportamento quanto à resistência a tensão de ruptura à flexão dentre as amostras analisadas.
- as aluminas sintetizadas ARK-12 e ARKP-12 poderão, possivelmente, ser classificadas como “de baixa soda, termicamente reativas”.

E) EM RELAÇÃO À MICROSSÍLICA

- o rejeito do beneficiamento do caulim Amazon 88 e o resíduo deixado pela lixiviação ácida do mesmo (microssílica MS-100), apresentam-se com morfologia (placas pseudo-hexagonais), granulometria e tamanho médio de partícula (5 μm), praticamente sem alterações.
- a microssílica MS-100 apresenta-se com área específica extremamente elevada quando comparada com microssílicas comerciais, sendo a causa desta diferença, a elevada porosidade apresentada por suas partículas.
- o pH inferior a 5 da MS-100 (pH=4,25) indica tratar-se de uma microssílica de elevada pureza em relação aos álcalis, evitando-se dessa forma os inconvenientes causados pelos mesmos em relação à trabalhabilidade de concretos e argamassas.

- a adição de MS-100 mostrou-se efetiva para fins de elevação da resistência de argamassas. O aumento da resistência, em argamassas com 10% de adição de MS-100 ao cimento, comparado à argamassas de referência (sem adição), apresentado pelos testes mecânicos, demonstraram que a MS-100 apresentou atividade pozolânica aos 28 dias (aumento de 28,3%) e que, já nas idades iniciais (1 a 3 dias), esta atividade pode ser observada.
- a granulometria e a porosidade, que parecem ser os fatores mais importantes no desempenho desse material, não deverão sofrer variações pois são resultantes da estrutura cristalina inicial da caulinita, a qual após a extração do alumínio deixa como resíduo sílica porosa, não cristalina aos raios-X, com morfologia semelhante à do material de partida.

Finalmente deve-se ressaltar o fato de que, os produtos obtidos nesta pesquisa a partir do rejeito do beneficiamento do caulim, tais como pozolana, sulfato de alumínio, alúmen de amônio, aluminas isentas ou de baixo teor de sódio e a microssílica, são todos produtos de ampla aplicação, sendo a maioria deles de valor comercial até bem mais significativo do que o próprio caulim beneficiado, como por exemplo a alumina de baixa granulometria e alta reatividade, com baixos teores ou isenta de sódio, com propriedades interessantes, por exemplo, para cerâmica eletrônica, ou a microssílica, material de crescente importância nos mercados da construção civil, com previsão de expandir sua aplicação em diversas outras áreas, cujo preço no mercado também supera em muito o do caulim beneficiado, o qual originou o rejeito aqui estudado.

Importante observar também, que um dos produtos obtidos, o sulfato de alumínio, constitui-se de insumo no beneficiamento do caulim que deu origem ao rejeito estudado, onde entra no processo como agente flocculante podendo, portanto, retornar ao processo.

6.2 - SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

“Toda pesquisa, em algum instante, fica limitada ao estudo de alguns aspectos e, desta forma, aqueles não abordados podem servir como sugestão para estudos posteriores” (Kulakowski, 1994, citado por Dal Molin, 1995).

Frente a esta realidade, e considerando a escassez de trabalhos desenvolvidos, seja sobre o rejeito do beneficiamento de caulim, seja sobre microsilicas nacionais, algumas sugestões para futuras pesquisas podem ser relacionadas, tais como:

- otimizar a purificação da solução de sulfato de alumínio, utilizando a amina Primene J-MT, fazendo-se inclusive o stripping da solução extractante, para reaproveitamento.
- tentar a purificação por controle de cristalização e/ou por recristalizações sucessivas, do alúmen de amônio obtido pela metodologia utilizada nesta pesquisa.
- melhorar as condições de moagem das aluminas, utilizando moinho e bolas adequados à essa operação, na busca da otimização da moagem.
- a grande dispersão dos valores obtidos nos testes de resistência à flexão para todas três aluminas analisadas, indicam a existência de populações de defeitos diferentes controlando o comportamento das curvas. Os dados serão melhor representados por duas curvas Weibull, uma de baixa e outra de mais alta inclinação, referentes às distribuições bimodais, facilmente verificadas nas curvas das amostras. Necessário será então observar-se a superfície das fraturas, e tentar identificar quais as diferentes classes de defeitos responsáveis pelos comportamentos apresentados nos três casos, defeitos estes gerados por ocasião da prensagem dos corpos de prova.

- fazer a purificação da microssílica obtida neste trabalho, aumentando o teor relativo de sílica do material purificado, diminuindo as impurezas.
- complementar as análises físico-químicas nos corpos de prova de argamassas contendo microssílica MS-100, para avaliar, além da resistência mecânica, outras propriedades tais como a resistência a ambientes agressivos, impermeabilidade, ocorrência de eflorescência e redução de porosidade.
- testar a utilização da microssílica MS-100 na produção de concreto de alto desempenho (CAD), em concretos refratários auto-escoantes de ultra-baixo teor de cimento, como adsorvente e como filler de reforço, em outras aplicações industriais.
- recuperar os gases provenientes da calcinação do alúmen de amônio (NH_3 e SO_x), visando ou o retorno ao processo ou a produção de outros produtos de interesse econômico (cloretos, sulfatos, etc...), evitando com isso, poluição atmosférica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, J. C. S.; SANTANA, E. M.; PEREIRA, J. A. F. R. 1994. Processo de remoção de SO_x através de tecnologias envolvendo absorção com reação química. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 34. Porto Alegre. *Anais...* ABQ. p.Q10-310.

ANNUAL minerals review. *Am. Ceram. Soc. Bull.* v. 74, n. 6, p. 91-97, jun., 1995.

ARAÚJO, S. M. S. O. 1995. *Viabilidade da extração de ferro remanescente de um caulim da Amazônia, previamente branqueado*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro Tecnológico. 99p. (Tese de Mestrado).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. 1988. *Cerâmica avançada: sugestões para o seu desenvolvimento no Brasil*. São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. 1990. *Cerâmicas avançadas: proposta de programa para o desenvolvimento no Brasil*. São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. 1990. *Efeitos de várias substâncias sobre o concreto, BT-55*. São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. 1991. *Análises químicas de cimentos e matérias-primas: manual de procedimentos, MT-4*. Divisão de Tecnologia do Cimento. São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. 1992. *Concretos especiais para pavimentos: uso de látex, microsilica e fibras de aço, ET-96*. São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. 1994. *Manual de ensaios físicos de cimento, MT-3*. São Paulo.

- BAERWIND, E. 1950. Aluminio compuestos. In: ULLMANN ENCICLOPEDIA DE QUÍMICA INDUSTRIAL. Barcelona, Gustavo Gili, v.2, p.323-352.
- BALDO, J. B. & STAFFA, L. A. 1990. A reatividade da microsilica no sistema microsilica-alumina-cimento aluminoso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 34. Blumenau. *Anais...ABC*. v.2, p.442-450.
- BARATA, M. S. 1998. *Estudo de viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim*. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 164p. (Tese de Mestrado).
- BAUMGARDNER, L. H. 1990. World production and economics of alumina chemicals. In.: HART, L. D. (ed.) *Alumina chemicals: science and technology handbook*. Ohio, The American Ceramic Society., p.7-9.
- BENACHOUR, M. & ABREU, C. A. M. 1995. Processos de dessulfurização para o controle das emissões de SO₂. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, 15(2):52-56.
- BENGSTON, K. B. 1979. A technological comparison of six processes for the production of reduction-grade alumina from non-bauxitic raw materials. *AIME Light Metals*, 1: 217-282.
- BIASI, R. S. & RODRIGUES, D. C. S. 1981. Ressonância magnética de Fe³⁺ e Cr³⁺ em alumina. *Cerâmica*, 27(142):383-388.
- BRINDLEY, G. W. & NAKAHIRA, M. 1959 a. The kaolinite-mullite reaction series: 1, a survey of outstanding problems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(7):311-314.

- BRINDLEY, G. W. & NAKAHIRA, M. 1959 b. The kaolinite-mullite reaction series: 2, metakaolin. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(7):314-318.
- BRINDLEY, G. W. & NAKAHIRA, M. 1959 c. The kaolinite-mullite reaction series: 3, the high-temperature phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(7):319-324.
- BROSSET, C. ; BIEDERMANN, G.; SILLÉN, L. G. 1954. Studies on the hydrolysis of metal ions. *Acta Chem. Scand.*, 10(8):1917-1926.
- BROWNELL, W. E. 1960. Retention of sulfates by fired clay products. *J. Am. Ceram. Soc.*, 43(4):179-183.
- CARBONE, T. J. 1986. Aluminas para indústria cerâmica. *Cerâmica*, 23(203):309-314.
- CARBONE, T. J. 1990. Production process, properties, and applications for calcined and high-purity aluminas. In: HART, L. D. (ed.) *Alumina chemicals: science and technology handbook*. Ohio, American Ceramic Society. p.99-108.
- CARDOSO, P. E.; FERRAZ, W. B.; LAMEIRAS, F. S.; LOPES, J. A. M.; SANTOS, A. M. M. & FERREIRA, R. A. N. 1986. Caracterização de materiais cerâmicos - alguns métodos empregados no controle da qualidade de combustíveis nucleares. *Cerâmica*, 32(199):191-194.
- CARNEIRO, A. L. M. 1987. Fontes alternativas de obtenção de alfa - alumina: ensaios de calcinação e lixiviação em escala de laboratório. In: ENCONTRO DO HEMISFÉRIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, 2, e ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12. Rio de Janeiro. *Anais....* 2:219-234.
- CAROSELLI, M.; SEBASTIANI, E.; VARIALI, G. 1972. Separazione di ioni alluminio, potassio e ferro con solventi organici. *Chem. Ind.*, 4:312-316.

- CASTANHO, S. R. H. M. & PASCHOAL, J. O. A. 1988. Influência de impurezas e do tamanho de partículas na sinterabilidade e microestrutura da alumina. *Cerâmica*, 34(222):105-110.
- CASTRO, J. H. C. ; SUCHICITAL, C .T. A.; WHITTEMOR JR, O. J. 1979. Estudo preliminar das propriedades físicas e morfológicas de aluminas. *Cerâmica*, 25(120):347-349.
- COELHO, A. C. V. & SANTOS, P. S. 1988. Argilas como catalisadores industriais: uma revisão - 1ª parte. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, 11(2):26-37.
- CORTES, W. K. P. C. & CORTES, G. P. 1994. Microssílica : um estudo para sua melhor utilização em concretos refratários de ultra-baixo teor de cimento. *Cerâmica*, 40(266):66-68.
- COURA, F.; MOERI, E. N.; KERN, R. S. 1986. Geologia do caulim do Jarí. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34. Goiânia. *Anais...* SBG. v.5, p. 2248 - 2258.
- DAL MOLIN, D. C. C. 1995. *Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microssílica*. São Paulo. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. 286p. (Tese de Doutorado).
- DARRAGH, K. V. 1982. Aluminum compounds. In: KIRK-OTHMER'S ENCICLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY (ed.). New York, Wiley-Interscience. 2ed. v.2. p.249.
- DETWILER, R. J. & MEHTA, P. K. 1989. Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete. *ACI Materials Journal*, 86(6):609-614.

- DEVEZAS, T. C. 1983. Materiais cerâmicos especiais: uma nova era. *Cerâmica*, 29(159):75-78.
- DEVEZAS, T. C. & LOURO, L. H. L. 1985. Efeito da sílica como aditivo na produção de alumina sinterizada. *Cerâmica*, 31(186):111-122.
- DOBRAR a produção até 1994, em Felipe ou Rio Capim. *Minério/Minerales*, p.38-43, nov./dez., 1991.
- DUAILIBI FILHO, J. 1987. Considerações sobre o campo das cerâmicas especiais. *Novos Materiais. Inf. INT.* 19(38):18-20.
- DUAILIBI FILHO, J. 1988. Cerâmicas especiais para fins estruturais. *Cerâmica*, 34(227):189-191.
- DUARTE, A. L. S. & KOTSCHOUBEY, B. 1994. Cobertura caolínica da região do baixo rio Jarí: proposta de evolução. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 4. Belém. *Anais.... SBG.* p.79 - 82.
- DUARTE, M. T. G. 1987. Cerâmicas avançadas. *Novos Materiais. Inf. INT.* 19(38):7-9.
- EISELE, J. A.; SHULTZE, L. E.; BERINATI, D. J.; BAUER, D. J. 1976. *Amine extraction of iron from aluminum chloride leach liquors.* Reno, U.S. Bureau of Mines RI 8188, U.S. Department of the Interior, Reno, Nev. 10p.
- FERRARO Jr., D. 1988. Cargas minerais entram na fase da adolescência. *Química e Derivados*, p.36-42.
- FLORES, S. M. P. & NEVES, R. F. 1997. Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. *Cerâmica*, 43(283/284):175-179.

- FLORES, S. M. P. & SCHWAB, R. G. 1995. Síntese de fosfatos aluminosos contendo urânio, tório, estrôncio e cálcio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 35. Salvador. *Anais...* ABQ. p.89.
- FLORES, S. M. P.; CASTRO, M. N. S.; COSTA, J. H. B.; NEVES, R. F. 1996. Obtenção de alúmen de amônio a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. *Cerâmica*, 42(274):51.
- FLORES, S. M. P.; CASTRO, M. N. S.; SANTOS, P. S.; NEVES, R. F. 1997 a. Obtenção de alúmen de amônio e alumina a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. *Cerâmica*, 43(279):33.
- FLORES, S. M. P.; CASTRO, M. N. S.; SANTOS, P. S.; NEVES, R. F. 1997 b. Obtenção de alumina a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41. São Paulo. *Anais...* ABC. v.2, p.892-895.
- FONSECA, M. V. A. & SANTOS, P. S. 1991a. Caracterização e desempenho de vidro e vitro-cerâmica obtidos a partir da reciclagem de rejeitos sólidos da industrialização do xisto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35. Belo Horizonte. *Anais...* ABC. p.748-757.
- FONSECA, M. V. A. & SANTOS, P. S. 1991b. Reciclagem de rejeitos industriais sólidos: desenvolvimento de vidro e vitro-cerâmica utilizando o xisto retornado do processo PETROSIX. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35. Belo Horizonte. *Anais...* ABC. p.792-801.
- FONSECA, M. V. A. & SANTOS, P. S. 1992. Desenvolvimento e propriedades de um vidro obtido a partir do resíduo de lixiviação do xisto retornado em mistura com álcalis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 36. Caxambu. *Anais...* ABC. p.863-870.

- FORD, K. J. R. 1992. Leaching of fine and pelletised Natal kaolin using sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 29:109-130.
- FOUDA, M. F. R.; AMIN, R. S.; ABD-ELZAHER, M. M. 1993. Characterization of products of interaction between kaolin ore and ammonium sulfate. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 56:195-202.
- FRANCESCHINI FILHO, D. F.; MORSCHBACKER, A. L. R.; FONSECA, M. C.; MELLO, R. T.; FERREIRA FILHO, J. M. 1987. Produção de aluminas de alta pureza: 2 caracterização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 31. Brasília. *Anais....ABC*. v. 1, p.362-370.
- FREITAS, C. T. 1986. O futuro dos novos materiais. *Cerâmica*, 32(199):13-A.
- GEE, E. A.; CUNNINGHAM, W. K.; HEINDL, R. A. 1947. Production of iron-free alum. *Industrial and Engineering Chemistry*, 39(9):1178-1188.
- GENOVA, L. A. & BRESSIANI, J. C. 1994. Obtenção de alumina de elevada pureza, a partir da síntese do alúmen de amônio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 38. Rio de Janeiro. *Anais...ABC*. v.1, p.446-451.
- GENOVA, L. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. 1991. Estudo de parâmetros de sinterização para obtenção de alumina translúcida. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35. Belo Horizonte. *Anais....ABC*. v.1, p.399-403.
- GITZEN, W. H. 1970. *Alumina as a ceramic material*. Ohio, Am.Ceram. Soc. 253p.
- GOMES, C. F. 1986. *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 457p.
- GRIM, R. E. 1963. Algumas aplicações industriais dos estudos fundamentais sobre a mineralogia das argilas. *Cerâmica*, 9(35):4-10.

- GRIM, R. E. 1968. *Clay mineralogy*. New York, McGraw Hill. 2ed. 596p.
- GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M. E. V.; NEVES, E. A. 1997. Alguns aspectos sobre o SO₂ como poluente e suas principais reações. *Anais da ABQ.*, 46(1):27-38.
- HART, L. D. 1990. History of alumina chemical. In: HART, L.D. (ed.). *Alumina Chemicals: science and technology handbook*. Ohio, American Ceramic Society. p. 3-6.
- HART, L. D. & HUDSON, L. K. 1964. Grinding low soda alumina. *Ceramic Bulletin*, 43(1):13-17.
- HELMBOLDT, O. 1985. Aluminum compounds, inorganic. In: ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY (ed.). 5th ed. New York, v.A1, 5 ed, p.527-541.
- HEMINGWAY, B. S. ; KITTRICK, J. A.; PERYEA, F. J. 1989. Relative solubilities of corundum, gibbsite, boehmite, and diasporite at standard state conditions: an addendum. *Clays and Clay Minerals*, 37(6):566-567.
- HENRY, J. L. & KELLY, H. J. 1965. Preparation and properties of ultrafine high-purity alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(4):217-218.
- HORITA, G. I. & GOULART, E. P. 1996. Síntese do alumínio de amônio a partir de matérias-primas de grau comercial. *Cerâmica*, 42(276):475-478.
- HURLBURT, H. Z. 1978. Aluminum sulfate. *Chemical Abstract*, Columbus, 88(26):151. (Resumo n. 193727).
- ILER, R. K. 1961. Fibrillar colloidal boehmite; progressive conversion to gamma, theta, and alpha aluminas. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(12):618-623.

- JACKSON, E. 1986. *Hidrometallurgical extraction and reclamation*. Great Britain, Ellis Horwood, 250p.
- KAYSSER, W. A.; SPRISLER, M.; HANDWERKER, C. A.; BLENDALL, J. E. 1987. Effect of a liquid phase on the morphology of grain growth in alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(5):339-343.
- KENDALL, T. 1996. *Dancing to a new tune. Industrial Minerals*. p.27-37.
- KIHARA, Y. & BUCHER, H. R. E. 1986. Microsilica : uma nova pozolana artificial. *Cerâmica*, 32(200):211-214.
- KLEIN, C. & HURLBUT JR, C. S. 1993. *Manual of mineralogy*. 21.ed. New York, John Wiley & Sons. 681p.
- KLOPROGGE, J. T.; GEUS, J. W.; JANSEN, J. B. H.; SEYKENS, D. 1992. Thermal stability of basic aluminum sulfate. *Thermochimica Acta*, 209:265-276.
- KOHL, H. 1961. Cerâmica dos óxidos ou oxo-cerâmica. *Cerâmica*, 7(28):4-24.
- KOTSCHOUBEY, B.; DUARTE, A. L. S. & TRUCKENBRODT, W. 1999. Cobertura bauxítica e origem do caulim do Morro do Felipe, baixo Rio Jari, estado do Amapá. *Revista Brasileira de Geociências*, 29(3):331-338.
- KRAUSKOPF, K. B. 1972. *Introdução à geoquímica*. Trad. Michal Lando e Paulo S. C. Bogus. S. Paulo, Polígono. v.1, 294p.
- KURANAGA, C.; VERNILLI JR., F.; COELHO, E. S.; STRECKER, K. 1991. Influência dos teores de ligante e água no rendimento da compactação Al₂O₃ ultra-fina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35. Belo Horizonte. *Anais...* ABC. v.1, p.405-412.

- KVICHKO, L. A.; KOTOK, L. A.; KOMISHAN, N. I.; MESHKOVA, O. V. 1978. Ammonium alum. *Chemical Abstract*, Columbus, 88(8):107. (Resumo n. 52613, Patente SU 576290 771015, SU 75-2141894 750609).
- LAMMERT, T. 1993. Aluminium oxide. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 37. Curitiba. *Anais...* ABC. v.2, p.1248-1255.
- LARANJEIRA, E. B. & BRANDÃO, P. R. G. 1992. Adição de escória de alto-forno em argamassas de cimento portland: resistência mecânica e microestrutura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 36. Caxambú. *Anais...* ABC. v.2, p.907-914.
- LASTRES, H. M. M. 1987. Importância dos novos materiais no mundo e no Brasil: novos materiais. *Inf. INT.* 19(38):3-4.
- LEMO, V. P.; SCHWAB, R. G. & FLORES, S. M. P. 1994. Síntese de fosfatos aluminosos contendo cálcio, estrôncio, magnésio, potássio, amônio e nitrato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 34. Porto Alegre. *Anais...ABQ.* p.Q2-89.
- LIU, Chung-Shang. 1976. Utilizing the tailings of pyrite to produce ammonium alum by indigenous methods. *Chemical Abstract*, Columbus, 84(8):150. (Resumo n. 46652).
- LOUGHBROUGH, R. 1993. Kaolin producers move upmarket. *Industrial Minerals*, 69:51.
- MACZURA, G. ; FRANCIS, T. L.; ROESEL, R. E. 1976. Special aluminas for ceramics and other industrial applications. *Interceram*, 25(3):206-212.
- MACZURA, G.; GOBDOY, K. P.; KOENG, J. J. 1982. Aluminum compounds, In: KIRK-OTHMER'S ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY (ed.), 3rd ed. New York, Wiley Interscience, v.2, p. 224.

- MACZURA, G.; MOODY, K. J.; ANDERSON, E. M.; KUNKA, M. K. 1995. Annual minerals review: alumina. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 74(6):91-97.
- MAHI, P. 1988. Is the end of the Bayer process in sight?. *Chemistry and Industry*. p.445-451.
- MALHOTRA, V. M.; CARETTE, G. G.; SIVASUNDARAM, V. 1992. Role of silica fume in concrete: a review. In: CANMET (ed.) *Advances in concrete technology*. Athens, Montreal. p.925-991.
- MARTELLI, M. C. 1997. *Características cerâmicas de aluminas obtidas através da síntese de alúmen de amônio*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro Tecnológico. 106p. (Tese de Mestrado).
- MARTELLI, M. C. & NEVES, R. F. 1996. Obtenção de alúmen de amônio como precursor de alumina para cerâmica através da reação de sulfato de alumínio e hidróxido de amônio. *Cerâmica*, 42(274):52.
- MARTELLI, M. C.; XAVIER, C.; NEVES, R. F. 1997. Características cerâmicas de aluminas obtidas utilizando-se alúmen de amônio como precursor. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41. São Paulo. *Anais...* ABC. p. 845-849.
- MARTIN, E. S. & WEAVER, M. L. 1993. Synthesis and properties of high-purity alumina. *Amer. Ceram. Soc. Bull*, 72(7):71-77.
- MATSUBARA, S. 1986. Os caminhos das new ceramics (Cerâmicas Avançadas). *Cerâmica*, 32(192):19-A.

- MEHTA, P. K. 1986. Condensed silica fume. In: SWAMY, R.N. (ed.) *Cement Replacement Materials: (Concrete technology and design, v.3)*. London, Surrey University Press, Cap.5, p.134-170.
- MERCURY, J. M. R. 1995. *Características cerâmicas de aluminas obtidas através da reação de alumínio e hidróxido de amônio: efeito da temperatura de síntese*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro Tecnológico. 83p. (Tese de Mestrado).
- MERCURY, J. M. R. & NEVES, R. F. 1996. Caracterização de aluminas obtidas a partir da síntese de precipitados gelatinosos de hidróxido de alumínio obtidos pela reação de sulfato de alumínio e hidróxido de amônio em diferentes temperaturas. *Cerâmica*, 42(276):419-422.
- MITEV, T.; BALAREV, Kh.; TANEV, P.; BELCHEVA, D.; BOGDANOV, B. 1980. Optical conditions for production of high-purity double ammonium aluminum sulfate. *Chemical Abstract*, Columbus, 93(14):120. (Resumo n. 134542).
- MORAES, E. L. & COSTA, M. L. 1993. Correlações físicas, mineralógicas e geoquímicas entre caulins derivados de gnaisses e rochas sedimentares na Amazônia Ocidental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 4. *Resumos*, p.215-218.
- MORAES, E. L. & COSTA, M. L. 1994. Química mineral da caolinita de caulins da Amazônia. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 4. *Resumos*, p.176-179.
- MOREIRA, M. C.; SEGADÃES, A. M.; SALVINI, V.; MARIANO, W. A.; MORELLI, M. R. 1988. Relações de compatibilidade no sistema $Al_2O_3 - TiO_2 - MnO$ e a sua relevância na sinterização da alumina a baixas temperaturas. *Cerâmica*, 34(227):184-191.

- MORSCHBACKER, A. L. R. C.; FRANCESCHINI FILHO, D. F.; FONSECA, M. C.; MELLO, R. T.; BIELER, R.; FERREIRA FILHO, J. M. 1987. Produção de aluminas de alta pureza: 1 - processo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 31. Brasília. *Anais...* ABC. v. 1, p.254-261.
- MOSELHY, H.; MADARASZ, J.; POKOL, G.; GÁL, S.; PUNGOR, E. 1994. Aluminum sulphate hydrates: kinetics of the thermal decomposition of aluminum sulphate using different calculation methods. *J. Thermal Anal.*, 41:25-35.
- MOSELHY, H.; POKOL, G.; PAULIK, F.; ARNOLD, M.; KRISTÓF, J.; TOMOR, K.; GÁL, S.; PUNGOR, E. 1993. Aluminium sulphate hydrates: thermal decomposition and preparation of different crystalline hydrate phases at elevated temperatures. *J. Thermal Anal.*, 39:595-606.
- MUELLER, K.; PARIZEK, B.; URBANEK, L.; CHARVAT, J.; MATOUZEK, P.; TVRDEK, J.; DOLEJS, V.; KMENT, V.; RYTIR, Z.; SMISEK, V. 1988. Refining of ammonia alum. *Chemical Abstract, Columbus*, 108(16):149. (Resumo n. 134404, Patente CS 236269 BI 880201, CS 83-8869 831129).
- MUKHLYONOV, I.; KUZNETSOV, D.; AVERBUKH, A.; TUMARKINA, E.; FURMER, I. 1974. *Chemical technology*. Trad. George Koval. U.S.S.R.: Mir Publishers. p.182-192.
- NAGAI, H.; OSHIMA, Y.; HIRANO, K.; KATO, A. 1993. Sintering behaviour of aluminium oxides derived from aluminium hydroxides with various morphologies. *Br. Ceram. Trans.*, 92(3):114-119.
- NEVILLE, A. M. 1997. *Propriedades do concreto*. São Paulo, PINI. 828p.
- NIESZ, D. E. 1996. A review of ceramic powder compaction. *KONA: powder and particle*, 14:44-51.

- NINOMIYA, K.; OGISO, T.; NEGI, K. 1980. Removal of ammonia from waste gases. *Chemical Abstract, Columbus*, 92(22):251. (Resumo n. 185178, Patente JP 54158373 791214 Showa, JP 78-67926 780605).
- NORTON, F. H. 1975. *Cerâmica fina: tecnologia e aplicações*. Barcelona, Omega. 505p.
- NUNN, R. F.; CHUBERKA, P.; MALM, L.; SAN JOSE, A. V. 1979. The comparative economics of producing alumina from U.S. non-bauxitic ores. *AIME Light Metals*, 1:283-290.
- O'CONNOR, D. J. 1988. *Alumina extraction from non bauxitic materials*. Düsseldorf, Aluminium-Verlag Gmb H. 370p.
- OKADA, K.; OTSUKA, N.; OSSAKA, J. 1986. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(10):251-255.
- OLIVEIRA, M. C. A.; CAIRO, C. A. A.; MELO, F. C. L.; PIORINO NETO, F.; DEVEZAS, T. 1987. Metodologia para a determinação de densidade de corpos cerâmicos de baixa porosidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 31. Brasília. *Anais....ABC*. v.1, p.533-539.
- PACEWSKA, B. & PYSIAK, J. 1991. Thermal decomposition of basic aluminium-ammonium sulfate (BAAS) in hydrogen atmosphere. *J. Thermal Anal.*, 37:1665-1672.
- PANDOLFELLI, V. C.; BALDO, J. B.; CASARINI, J. R. 1981. Influência dos aditivos, na obtenção de aluminas com alta densidade à verde. *Cerâmica*, 27(142):403-410.
- PANDOLFELLI, V. C.; VARELA, J. A.; SILVA, E. L.; CASARINI, J. R. 1986. Variáveis do processo de moagem para produção de refratários especiais de óxido de alumínio. *Cerâmica*, 32(198):135-140.

- PANDOLFELLI, V. C. & DOMINGUES, S. F. 1987. Técnicas para detecção de fases de transição em alumina calcinada. *Cerâmica*, 33(204):7-14.
- PARK, Y. S.; LEE, C. T.; YOO, Y. H. 1987. Reaction of kaolin with ammonium sulfate. *Chemical Abstract*, Columbus, 107(22):872. (Resumo n. 210995).
- PASSMORE, E. M ; SPRIGGS, R. M.; VASILOS, T. 1965. Strength-grain size-porosity relations in alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(1):1-7.
- PELOSO, A.; ROVATTI, M.; GIORDANI, M.; FERRAILOLO, G. 1985. Experimental study of the recovery of alumina from fly ash via ammonium sulfate. *Chemical Abstract*, Columbus, 102(10):123. (Resumo n. 81032).
- PERYEA, F. J. & KITTRICK, J. A. 1988. Relative solubility of corundum, gibbsite, boehmite, and diaspore at standard state conditions. *Clays and Clay Minerals*, 36(5):391-396.
- PYUN, SU-LL.; LEE, SOO-YOUNG.; KIM, CHONG-HEE. 1979. Fabrication and characterization of high purity of fine alumina from Korean alunite and sulfate salts. *Chemical Abstract*, Columbus, 91(20):276. (Resumo n. 162048).
- RAMAN, K. V. & JACKSON, M. L. 1965. Rutile and anatase determination in soils and sediments. *American Mineralogist*, 50:1086-1092.
- REED, J. S. 1995. *Principles of ceramics processing*. 2 ed. New York, John Wiley. 658p.
- ROCHA, J. C. 1981. *Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para máxima resistência mecânica*. Rio de Janeiro. Instituto Militar de Engenharia. 97p. (Tese de Mestrado).

- ROCHA, J. C. & HÜBNER, H. W. 1982a. Produção de alumina pura sinterizada. Parte 1 : parâmetros microestruturais. *Cerâmica*, 28(145):1-14.
- ROCHA, J. C. & HÜBNER, H. W. 1982b. Produção de alumina pura sinterizada. Parte 2: resistência mecânica. *Cerâmica*, 28(153):365-370.
- ROCHA, J. C.; AGUIAR, M. S.; SILVA, D. A. N.; DUAIBI FILHO, J. 1991. Avaliação do efeito do sistema ligante PVA / PEG na microestrutura do compacto a verde, sinterabilidade e resistência mecânica da alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35. Belo Horizonte. *Anais...* ABC. v.1, p.515-522.
- SACKS, M. D.; TSENG, T-Y.; LEE, S. Y. 1984. Thermal decomposition of spherical hydrated basic aluminum sulfate. *Ceramic Bulletin.*, 63(2):301-309.
- SANTOS, P. S. 1975. *Tecnologia de argilas: aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo, Edgard Blücher, 2v.
- SANTOS, P. S. 1981. Cerâmica vermelha / estrutural. *Cerâmica*, 27(139):27-A.
- SANTOS, P. S. 1984. Óxidos e hidróxidos de alumínio como minerais naturais : uma revisão. Parte 1 : córindom e esmeril. *Cerâmica*, 30(180):357-362.
- SANTOS, P. S. 1986a. Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte 5 : argilas altamente aluminosas; bauxitos; solos lateríticos e lateritos. *Cerâmica*, 32(192):1-22.
- SANTOS, P. S. 1986b Definição de cerâmica. *Cerâmica*, 32(194):13-A.
- SANTOS, P. S. 1986c. Cerâmica tradicional versus cerâmica nova. *Cerâmica*, 32(199):11-A.

- SANTOS, P. S. 1987. A cerâmica de alta tecnologia: o que é, e como se utiliza. *Rev. de Quím. Ind.*, 56(658):4-12.
- SANTOS, P. S. 1988a. O que é cerâmica de alta tecnologia ou cerâmica avançada?. *Revista Brasileira de Engenharia Química*. 11(2):39-48.
- SANTOS, P. S. 1988b. A fabricação de peças cerâmicas de alumina é indústria química. *Informativo CFQ*, Ano XVII - jul./set.
- SANTOS, P. S. 1989. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ed. São Paulo, Edgard Blücher. v.1, p.196-197.
- SATO, T. ; OZAWA, F.; IKOMA, S. 1978. Thermal decomposition of aluminium salts - hydrates of the chloride, nitrate and sulphate, and of ammonium alum. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 28(12):811-822.
- SCHLAIN, D.; PRATER, J. D.; RAVITZ, S. F. 1947. Solubilities of ammonium and potassium alums in water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 39(1):74-76.
- SCHULTZE, L. E.; EISELE, J. A.; MARIMOTO, M. T.; BAUER, D. J. 1979. *Extracting iron from an aluminum sulfate leach solution*. U.S. Bureau of Mines RI 8353, U.S. Department of the Interior. Reno, 19p.
- SHREVE, R. N. & BRINK JR., J. A. 1980. *Indústrias de processos químicos*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois. 717p.
- STOCH, L.; SIKORA, W. S.; BUDEK, L. 1982. A study of reactions of layer silicates with molten ammonium sulfate. Part I. Reactions of kaolinite, halloysite, muscovite, and biotite with ammonium sulfate at 350 degree. *C. Chemical Abstract*, Columbus, 96(22):247. (Resumo n. 184895).

- STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; VENDRASCO, S. L. 1998. Efeito das características da microssilica no processamento e propriedades finais de concretos refratários auto-escoantes de ultra-baixo teor de cimento. *Cerâmica Industrial*, 3(3):42-46.
- STUMPF, H. C.; RUSSEL, A. S.; NEWSOME, J. W.; TUCKER, C. M. 1950. Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates. *Industrial and Engineering Chemistry*, 42(7):1398-1403.
- VAN OLPHEN, H. & FRIPIAT, J. J. 1979. *Data Handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. New York, Pergamon Press. 346p.
- VAN VLACK, L. H. 1973. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo, Edgard Blücher. p.110-128.
- VOGEL, A. I. 1969. *Química analítica cualitativa*. 5. ed. Buenos Aires, Kapelusz. p.74.
- VOGEL, A. 1981. *Análise inorgânica quantitativa*. 4. ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois. p.110.
- WACHTMAN JR, J. B. 1985. Starting materials for advanced ceramics: needs and trends. *Ceramic Eng. Sci. Proceedings*. 6(9/10):1191-1205.
- WACHTMAN JR, J. B. & HABER, R. A. 1990. Advanced ceramics involving alumina. In: HART, L. D. (ed.) *Alumina Chemicals: science and technology handbook*. Ohio, The American Ceramic Society. p.329-335.
- WARSHAW, S. I. & SEIDER, R. 1967. Comparison of strength of triaxial porcelains containing alumina and silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(7):337-343.

- WASON, S. K. 1987. Synthetic silicas. In: KATZ, H. S. & MILEWSKI, J. V. (ed.) *Handbook of Fillers for Plastics*. New York, Van Nostrand Reinhold. p.165-201.
- WEAVER, C. E. 1976. The nature of TiO_2 in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 24:215-218.
- WEFERS, K. & MISRA, C. 1987. *Oxides and hydroxides of aluminum*. Pittsburgh, Alcoa Research Laboratories. p.3. (Technical Paper, n.19).
- WOJCIECHOWSKA, R.; WOJCIECHOWSKA, W.; KAMINSKI, J. 1988. Thermal decompositions of ammonium and potassium alums. *Journal of Thermal Analysis*, 33:503-509.
- WU, Y.; REN, Y.; ZHANG, J. et. al. 1990. Processing of low-grade aluminous substances for chemical manufacture. *Chemical Abstract*, Columbus, 113(14):153. (Resumo n. 117922, Patente CN 1037363 A 891122, CN 88-102706 880507).
- XAVIER, C. 1992. *Estudo das propriedades cerâmicas de um pó cerâmico de Al_2O_3 - alfa desenvolvido a partir de formato monobásico de alumínio monohidratado como precursor*. São Paulo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 235p. (Tese de Doutorado).
- XAVIER, C. & HUBNER, H. W. 1982. A degradação temporal da resistência mecânica de uma alumina pura. Parte 1 : determinação dos parâmetros do crescimento subcrítico de trincas. *Cerâmica*, 28(149):161-176.
- YAMADA, K. 1990. Present situation and future technology of alumina chemicals in Japan. In: HART, L. D. (ed.) *Alumina Chemicals: science and technology handbook*. Ohio, The American Ceramic Society. p.561-567.
- YOLDAS, B. E. 1975. A transparent porous alumina. *Ceramic Bulletin*, 54(3):286-288.

- YOO, J. S.; CHOY, J. H.; HAN, K. S.; HAN, Y. S.; LEE, C. K.; LEE, N. H. 1991. Alum and hydroxides routes to alpha-alumina. (I). Calculation of solubility diagram for extracting the pure alumina from aluminosilicate and its experimental confirmation. *Chemical Abstract*, Columbus, 115(12):275. (Resumo n. 118919).
- ZHONG, J. et. al. 1992. Ammonium aluminum sulfate manufacturing process using wastewater containing aluminum. *Chemical Abstract*, Columbus, 116. (Resumo n. 23941, Patente CN 1052291 A 910619, CN 89-109109891205).
- ZSEMBERY, L.; PATYI, L.; SZENTGYORGYI, G.; KALMAN, T. et. al. 1988. Preparation of high-purity, homogeneous, fine-grained alumina from aluminum hydroxide, aluminum sulfate, or metallic aluminum. *Chemical Abstract*, Columbus, 109(26):151. (Resumo n. 233625, Patente HU 44980 A2 880530, HU 86-1052 860313).

ANEXO A - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO REJ-1, REJ-65, MS-100 E MSD-100

REJ-1			REJ-65			MS-100			MSD-100		
Diâmetro (µm)	Acumulado (retido) (%)	Retido (%)	Diâmetro (µm)	Acumulado (retido) (%)	Retido (%)	Diâmetro (µm)	Acumulado (retido) (%)	Retido (%)	Diâmetro (µm)	Acumulado (retido) (%)	Retido (%)
0,05	100	0	0,05	100	0,01	0,05	100	0,01	0,05	100	0,01
0,06	100	0,01	0,06	99,99	0,02	0,06	99,99	0,03	0,06	99,99	0,03
0,07	99,99	0,01	0,07	99,97	0,04	0,07	99,96	0,05	0,07	99,96	0,05
0,08	99,98	0,02	0,08	99,93	0,07	0,08	99,91	0,1	0,08	99,91	0,1
0,09	99,96	0,05	0,09	99,86	0,11	0,09	99,81	0,15	0,09	99,81	0,16
0,11	99,91	0,1	0,11	99,75	0,19	0,11	99,66	0,23	0,11	99,65	0,26
0,13	99,81	0,16	0,13	99,56	0,27	0,13	99,43	0,33	0,13	99,39	0,39
0,15	99,65	0,26	0,15	99,29	0,39	0,15	99,1	0,45	0,15	99	0,55
0,17	99,39	0,41	0,17	98,9	0,51	0,17	98,65	0,59	0,17	98,45	0,75
0,2	98,98	0,58	0,2	98,39	0,64	0,2	98,06	0,74	0,2	97,7	0,96
0,23	98,4	0,78	0,23	97,75	0,74	0,23	97,32	0,86	0,23	96,74	1,15
0,27	97,62	0,9	0,27	97,01	0,78	0,27	96,46	0,91	0,27	95,59	1,24
0,31	96,72	0,92	0,31	96,23	0,71	0,31	95,55	0,86	0,31	94,35	1,19
0,36	95,8	0,86	0,36	95,52	0,6	0,36	94,69	0,75	0,36	93,16	1,06
0,42	94,94	0,79	0,42	94,92	0,5	0,42	93,94	0,66	0,42	92,1	0,94
0,49	94,15	0,74	0,49	94,42	0,43	0,49	93,28	0,57	0,49	91,16	0,84
0,58	93,41	0,65	0,58	93,99	0,39	0,58	92,71	0,49	0,58	90,32	0,77
0,67	92,76	0,62	0,67	93,6	0,45	0,67	92,22	0,51	0,67	89,55	0,8
0,78	92,14	0,72	0,78	93,15	0,8	0,78	91,71	0,72	0,78	88,75	1,08
0,91	91,42	0,86	0,91	92,35	1,21	0,91	90,99	0,98	0,91	87,67	1,42
1,06	90,56	1,07	1,06	91,14	1,73	1,06	90,01	1,33	1,06	86,25	1,87
1,24	89,49	1,42	1,24	89,41	2,39	1,24	88,68	1,78	1,24	84,38	2,43
1,44	88,07	1,87	1,44	87,02	3,14	1,44	86,9	2,32	1,44	81,95	3,04
1,68	86,2	2,41	1,68	83,88	3,93	1,68	84,58	2,91	1,68	78,91	3,69
1,95	83,79	3,13	1,95	79,95	4,71	1,95	81,67	3,54	1,95	75,22	4,33
2,28	80,66	3,91	2,28	75,24	5,36	2,28	78,13	4,14	2,28	70,89	4,91
2,65	76,75	4,77	2,65	69,88	5,84	2,65	73,99	4,68	2,65	65,98	5,36
3,09	71,98	5,59	3,09	64,04	6,12	3,09	69,31	5,11	3,09	60,62	5,67
3,6	66,39	6,34	3,6	57,92	6,18	3,6	64,2	5,4	3,6	54,95	5,79

4,19	60,05	6,95	4,19	51,74	6,02	4,19	58,8	5,53	4,19	49,16	5,76
4,88	53,1	7,35	4,88	45,72	5,71	4,88	53,27	5,5	4,88	43,4	5,56
5,69	45,75	7,54	5,69	40,01	5,26	5,69	47,77	5,33	5,69	37,84	5,23
6,63	38,21	7,59	6,63	34,75	4,72	6,63	42,44	5,02	6,63	32,61	4,79
7,72	30,62	6,92	7,72	30,03	4,14	7,72	37,42	4,63	7,72	27,82	4,27
9	23,7	6,02	9	25,89	3,56	9	32,79	4,19	9	23,55	3,71
10,48	17,68	4,96	10,48	22,33	3,09	10,48	28,6	3,73	10,48	19,84	3,18
12,21	12,72	3,89	12,21	19,24	2,71	12,21	24,87	3,33	12,21	16,66	2,77
14,22	8,83	2,89	14,22	16,53	2,43	14,22	21,54	3	14,22	13,89	2,42
16,57	5,94	2,06	16,57	14,1	2,24	16,57	18,54	2,76	16,57	11,47	2,17
19,31	3,88	1,4	19,31	11,86	2,07	19,31	15,78	2,56	19,31	9,3	1,95
22,49	2,48	0,93	22,49	9,79	1,9	22,49	13,22	2,39	22,49	7,35	1,74
26,2	1,55	0,61	26,2	7,89	1,74	26,2	10,83	2,2	26,2	5,61	1,52
30,53	0,94	0,4	30,53	6,15	1,53	30,53	8,63	2	30,53	4,09	1,28
35,56	0,54	0,27	35,56	4,62	1,31	35,56	6,63	1,74	35,56	2,81	1,02
41,43	0,27	0,18	41,43	3,31	1,06	41,43	4,89	1,46	41,43	1,79	0,76
48,27	0,09	0,09	48,27	2,25	0,83	48,27	3,43	1,16	48,27	1,03	0,52
56,23	0	0	56,23	1,42	0,6	56,23	2,27	0,86	56,23	0,51	0,31
65,51	0	0	65,51	0,82	0,4	65,51	1,41	0,6	65,51	0,2	0,15
76,32	0	0	76,32	0,42	0,24	76,32	0,81	0,38	76,32	0,05	0,05
88,91	0	0	88,91	0,18	0,14	88,91	0,43	0,22	88,91	0	0
103,58	0	0	103,58	0,04	0,04	103,58	0,21	0,13	103,58	0	0
120,67	0	0	120,67	0		120,67	0,08	0,08	120,67	0	0
140,58	0	0	140,58	0		140,58	0	0	140,58	0	0
163,77	0	0	163,77	0		163,77	0	0	163,77	0	0
190,8	0	0	190,8	0		190,8	0	0	190,8	0	0
222,28	0	0	222,28	0		222,28	0	0	222,28	0	0
258,95	0	0	258,95	0		258,95	0	0	258,95	0	0
301,68	0	0	301,68	0		301,68	0	0	301,68	0	0
351,46	0	0	351,46	0		351,46	0	0	351,46	0	0
409,45	0	0	409,45	0		409,45	0	0	409,45	0	0
477,01	0	0	477,01	0		477,01	0	0	477,01	0	0
555,71	0	0	555,71	0		555,71	0	0	555,71	0	0
647,41	0	0	647,41	0		647,41	0	0	647,41	0	0
754,23	0	0	754,23	0		754,23	0	0	754,23	0	0
878,63	0	0	878,63	0		878,63	0	0	878,63	0	0

ANEXO B - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS ALUMINAS A-16SG, ARK-12 E ARKP-12

A16-SG			ARK-12				ARKP-12	
Tamanho (μm)	Retido (%)	Acumulado (passante) (%)	Tamanho (μm)	Retido (%)	Acumulado (passante) (%)	Tamanho (μm)	Retido (%)	Acumulado (passante) (%)
0,05	0	0	0,2	0	0	0,05	0	0
0,12	0,03	0,03	0,48	0,1	0,1	0,12	0	0,04
0,15	1,16	1,19	0,59	0,35	0,45	0,15	1,15	1,19
0,19	2,3	3,49	0,71	0,51	0,96	0,19	2,27	3,46
0,23	3,36	6,85	0,86	0,54	1,5	0,23	3,31	6,77
0,28	4,35	11,2	1,04	0,46	1,96	0,28	4,26	11,03
0,35	5,22	16,42	1,26	0,32	2,28	0,35	5,08	16,11
0,43	5,89	22,31	1,52	0,21	2,49	0,43	5,67	21,78
0,53	6,34	28,65	1,84	0,2	2,69	0,53	5,99	27,77
0,65	6,43	35,08	2,23	0,26	2,95	0,65	5,93	33,7
0,81	6,08	41,16	2,7	0,39	3,34	0,81	5,36	39,06
1	5,24	46,4	3,27	0,48	3,82	1	4,3	43,36
1,23	4,06	50,46	3,95	0,56	4,38	1,23	2,95	46,31
1,51	2,89	53,35	4,79	0,66	5,04	1,51	1,81	48,12
1,86	2,02	55,37	5,79	0,78	5,82	1,86	1,14	49,26
2,3	1,46	56,83	7,01	1	6,82	2,3	0,84	50,1
2,83	1,17	58	8,48	1,3	8,12	2,83	0,79	50,89
3,49	1,09	59,09	10,27	1,77	9,89	3,49	0,83	51,72
4,3	1,11	60,2	12,43	2,4	12,29	4,3	0,95	52,67
5,29	1,15	61,35	15,05	3,18	15,47	5,29	1,08	53,75
6,52	1,2	62,55	18,21	4,05	19,52	6,52	1,26	55,01
8,04	1,24	63,79	22,04	4,89	24,41	8,04	1,51	56,52
9,91	1,34	65,13	26,68	5,63	30,04	9,91	1,85	58,37
12,21	1,52	66,65	32,29	6,39	36,43	12,21	2,25	60,62
15,04	1,81	68,46	39,08	7,12	43,55	15,04	2,73	63,35
18,54	2,12	70,58	47,3	7,57	51,12	18,54	3,15	66,5
22,84	2,33	72,91	57,25	7,43	58,55	22,84	3,4	69,9
28,15	2,4	75,31	69,3	6,93	65,48	28,15	3,42	73,32

34,69	2,45	77,76	83,87	6,14	71,62	34,69	3,37	76,69
42,75	2,73	80,49	101,52	5,54	77,16	42,75	3,53	80,22
52,68	3,61	84,1	122,87	5,61	82,77	52,68	4,21	84,43
64,92	5,57	89,67	148,72	6,92	89,69	64,92	5,86	90,29
80	10,33	100	180	10,31	100	80	9,71	100

ANEXO C - DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA MS-100 E DA SILMIX

MS-100		SILMIX	
d Å	I/I₀	d Å	I/I₀
7,2194	7,3	14,0964	19,8
3,5168	100,0	4,4503	82,6
3,3459	79,3	4,2409	98,0
3,2501	17,6	4,0525	100,0
2,6983	10,5	3,1401	34,3
2,5130	7,8	2,5257	20,7
2,4273	4,2	2,3455	27,6
2,3802	14,7	2,0317	84,5
2,3364	6,1	1,8490	16,3
2,0648	6,3		
1,8939	17,6		
1,6967	10,8		
1,6667	8,0		
1,6260	2,4		
1,4809	5,6		

ANEXO D – DADOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO REJ-1, REJ-65 E MS-100

REJ-1		REJ-65		MS-100	
Pressão	Vol. Adsorv.	Pressão	Vol. Adsorv.	Pressão	Vol. Adsorv.
0,01171	2,4418	0,01226	2,1978	0,00982	65,0336
0,03056	2,6924	0,03389	2,6187	0,03005	70,9551
0,06544	2,9377	0,06923	2,9916	0,06129	74,7008
0,08018	3,0203	0,08117	3,0953	0,0805	76,1563
0,09983	3,1217	0,10234	3,2593	0,10143	77,4037
0,11995	3,2215	0,12035	3,3931	0,1213	78,353
0,1403	3,3221	0,13999	3,5357	0,14184	79,1946
0,1609	3,4242	0,16007	3,6764	0,16287	79,9506
0,18001	3,5175	0,18026	3,8107	0,1838	80,5926
0,20015	3,6125	0,2005	3,9004	0,20281	81,0812
0,24851	3,8552	0,25012	4,1185	0,25079	82,1215
0,29991	4,1596	0,3002	4,427	0,30178	83,1506
0,35101	4,5014	0,35171	4,7486	0,35154	84,0746
0,40039	4,8479	0,39969	5,0504	0,40072	84,9323
0,45085	5,1944	0,44969	5,3604	0,45077	85,8027
0,50095	5,5273	0,49961	5,6771	0,50047	86,6449
0,55121	5,8619	0,54969	5,9978	0,55066	87,5013
0,60085	6,2201	0,60008	6,3297	0,60044	88,4023
0,65027	6,6232	0,64998	6,6869	0,65067	89,3961
0,70014	7,1179	0,7005	7,0882	0,70088	90,4665
0,7501	7,7473	0,75023	7,5614	0,75074	91,6935
0,79912	8,5808	0,79989	8,1877	0,80104	93,2412
0,82212	9,0904	0,83041	8,5489	0,82146	94,0616
0,85087	9,8755	0,85036	9,182	0,85106	95,3939
0,875	10,7577	0,87442	9,8727	0,87569	96,8776
0,89965	12,0152	0,89977	11,0041	0,90092	98,9098
0,92337	13,8664	0,92415	12,8223	0,92542	101,863
0,94598	16,918	0,94852	16,1336	0,94961	106,826
0,97091	24,5209	0,97076	22,8909	0,97094	116,738
0,9744	26,6769	0,98085	29,1594	0,98122	126,106

0,98441	35,2648	0,98933	38,2353	0,98996	138,876
0,98843	40,977	0,99441	48,2803	0,99432	150,408
0,98278	40,2532	0,98278	43,1877	0,98271	144,594
0,97983	39,1078	0,97494	37,2286	0,97454	138,157
0,9772	37,8295	0,96783	32,103	0,94974	117,455
0,95255	23,503	0,95195	22,6639	0,9135	104,183
0,9246	15,8772	0,92079	14,4412	0,88883	100,281
0,90082	13,091	0,88815	11,1344	0,86014	97,7394
0,88047	11,6537	0,85856	9,6553	0,83367	96,0885
0,8574	10,5587	0,83148	8,8638	0,80724	94,8575
0,82923	9,5964	0,80594	8,3322	0,78205	93,9143
0,8026	8,9078	0,78046	7,9239	0,75088	92,9433
0,75273	7,9602	0,74986	7,5219	0,69982	91,6796
0,70222	7,2541	0,69952	7,0092	0,65084	90,6106
0,65193	6,7178	0,65067	6,5971	0,59988	89,6035
0,60149	6,2835	0,60036	6,2215	0,54986	88,6846
0,55169	5,9043	0,54999	5,8737	0,50124	87,8252
0,50112	5,5512	0,50036	5,5425	0,45059	86,8113
0,45172	5,1729	0,45025	5,1554	0,40136	85,9114
0,40089	4,8127	0,40034	4,8156	0,34983	85,0439
0,3508	4,4562	0,34954	4,5192	0,30007	84,1349
0,30043	4,1099	0,3005	4,2222	0,25091	83,0646
0,25132	3,8012	0,25144	3,8293	0,19961	81,8594
0,20034	3,522	0,17968	3,4141	0,14098	80,2363
0,14016	3,2382	0,1203	3,0779		