

ESTUDO DA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DA GIBBSITA E DA CAULINITA
PRESENTES EM BAUXITAS

Janáína Áurea Menezes Pereira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. José Luiz Fontes Monteiro, D.Sc.

Profa. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Profa. Lídia Chaloub Dieguez, D.Sc.

Profa. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

Prof. Aderval Severino Luna, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2008

PEREIRA, JANAÍNA ÁUREA MENEZES

Estudo da Cinética de Dissolução da Gibbsita e da Caulinita Presentes em Bauxitas [Rio de Janeiro] 2008

XX, 248 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, 2008)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Introdução de Etapa de Pré-Digestão de Bauxitas Gibbsíticas no Processo Bayer.
2. Cinética de Dissolução de Gibbsita em NaOH.
3. Cinética de Dissolução de Caulim em NaOH.
4. Cinética de Dissolução de Misturas Caulim-Gibbsita em NaOH.

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“Deus sem você é Deus; você sem Deus, é nada. Nós sozinhos somos nós; nós com os outros, somos muito mais.”

A minha querida avó, muito do que sou e tenho hoje devo a ela. Sei que continua e continuará comigo para sempre.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, sem o qual eu não teria chegado até aqui, e nada disso teria sido possível. E também por ter colocado na minha vida as pessoas certas nas horas mais do que certas;

Aos meus orientadores, Cristiane Assumpção Henriques e José Luiz Fontes Monteiro, pela oportunidade concedida, pelos ensinamentos valiosos, pelas críticas, e pela amizade;

A Márcio Schwaab, pela ajuda imprescindível a esse trabalho, por meio do seu conhecimento, doação, paciência, e vontade de ensinar; e também pelas brincadeiras para descontrair (com exceção das músicas dos Ramones);

Às pessoas sem as quais os experimentos não seriam totalmente possíveis, pela dedicação, responsabilidade e compromisso: Thiago L. Alves, Rafael Bertges e Eduardo Menezes;

A todos os amigos que fiz no NUCAT, pela amizade, e também pelo apoio, disponibilidade, e pelo ambiente acolhedor e sempre alto-astrol a todos que lá chegam;

Aos funcionários do I-2000, pela realização das análises. Ao laboratório L & A Teixeira e Filhos, pela realização das análises;

Ao LMSCP, por ceder o espaço sempre que necessário para execução desse trabalho. Aos funcionários e professores do PEQ/COPPE/UFRJ;

A Alcoa Alumínio S.A., pela oportunidade de desenvolver esse projeto; em especial, a Enrico Dell'Oro;

A minha família, pelo apoio, compreensão e paciência; em especial; nas horas intermináveis diante do computador. Em especial, a minha mãe e irmã;

A CAPES, pelo apoio financeiro;

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito obrigada.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DA GIBBSITA E DA CAULINITA
PRESENTES EM BAUXITAS

Janaína Aérea Menezes Pereira

Março/2008

Orientadores: José Luiz Fontes Monteiro
Cristiane Assumpção Henriques.

Programa: Engenharia Química

Este trabalho trata do estudo cinético dos processos de dissolução de gibbsita e caulim em condições experimentais mais brandas que as empregadas na etapa de digestão de bauxitas gibbsíticas do processo Bayer. São testados modelos cinéticos que descrevem as reações de dissolução desses minerais e selecionados aqueles que melhor se ajustam aos dados experimentais. Na estimação dos parâmetros dos modelos, são utilizados os métodos do Enxame de Partículas e de Gauss-Newton. Também faz parte desse trabalho, o estudo da dissolução de misturas físicas caulim-gibbsita, nas mesmas condições experimentais usadas para os compostos individuais, com a aplicação dos modelos cinéticos propostos para gibbsita e caulim às reações de dissolução das misturas. Além do estudo cinético, os resultados obtidos com as misturas caulim-gibbsita são utilizados na determinação de condições operacionais aplicáveis a uma provável etapa de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas, a ser incluída no processo Bayer convencional. A seleção das condições de pré-digestão tem como pré-requisito a redução significativa na taxa de dissolução da caulinita sem comprometer a extração da alumina.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF THE KINETICS OF DISSOLUTION OF GIBBSITE AND KAOLINITE
FROM GIBBSITIC BAUXITES

Janaína Aúrea Menezes Pereira

March/2008

Advisors: José Luiz Fontes Monteiro

Cristiane Assumpção Henriques.

Department: Chemical Engineering

This work presents the kinetic study of the dissolution reactions of gibbsite and kaolin in experimental conditions different from those usually employed in Bayer digestion step of gibbsitic bauxites. Kinetic models are tested for these reactions and those who best fit the experimental data are selected. For the models parameters estimates, the Particle Swarm and the Gauss-Newton methods are used. The study of the dissolution of kaolin-gibbsite mixtures, in the same experimental conditions of the individual compounds, is also performed in this work. The kinetic models used for gibbsite and kaolin are applied to the dissolution reactions of the mixtures. The results obtained with the mixtures are further used in determining the operational parameters to be applied in pre-digesters. The selection of the pre-digestion conditions must take into account significant reduction of kaolinite dissolution rate without damaging alumina extraction.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS	5
2.1. O PROCESSO BAYER	5
2.2. GIBBSITA	13
2.2.1. ESTRUTURA E MORFOLOGIA	13
2.2.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO	16
DA GIBBSITA	
2.2.3. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DA GIBBSITA EM SOLUÇÃO DE NaOH	18
2.3. CAULINITA	32
2.3.1. ESTRUTURA E MORFOLOGIA	32
2.3.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO	35
DA CAULINITA	
2.3.3. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DA CAULINITA	38
2.4. BAUXITA	70
2.4.2. ESTUDOS SOBRE A DISSOLUÇÃO DE BAUXITAS RELACIONADOS AO PROCESSO BAYER	70
3. OBJETIVO DA TESE	72
4. EXPERIMENTAL	76
4.1. MATERIAIS	76
4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	76
4.2.1. ANÁLISE QUÍMICA	76
4.2.1.1. Determinação da composição química total	76
4.2.1.2. Determinação dos teores de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa	77
4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	78
4.2.3. ANÁLISE TERMODIFERENCIAL (ATD) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)	78
4.2.4. ANÁLISE TEXTURAL	78
4.2.5. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS	79
4.3. SISTEMA EXPERIMENTAL	79

4.4. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS	80
5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	81
5.1. ANÁLISE QUÍMICA - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	81
5.1.1. Gibbsita C-30	81
5.1.2. Caulim AZZI BR.B	81
5.1.3. Misturas Caulim-Gibbsita	82
5.1.4. Bauxitas gibbsíticas	84
5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	85
5.2.1. GIBBSITA C-30	85
5.2.2. CAULIM AZZI BR.B	85
5.2.3. MISTURAS CAULIM-GIBBSITA	87
5.2.4. BAUXITAS GIBBSÍTICAS	88
5.3. ANÁLISE TERMODIFERENCIAL (ATD) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)	90
5.3.1. GIBBSITA C-30	90
5.3.2. CAULIM AZZI BR.B	91
5.3.3. MISTURAS CAULIM-GIBBSITA	92
5.4. ANÁLISE TEXTURAL	93
5.5. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS	94
5.5.1. GIBBSITA C-30	94
5.5.2. CAULIM AZZI BR.B	94
6. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DA GIBBSITA C-30 EM SOLUÇÃO DE NaOH	96
6.1. EFEITO DA RAZÃO $Al_2O_3/NaOH$	96
6.2. EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA	97
6.3. EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO	99
6.4. MEDIDAS CINÉTICAS	101
6.5. ANÁLISE DO ERRO EXPERIMENTAL	107
6.6. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	109
6.7. MODELAGEM	112
7. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DO CAULIM AZZI BR.B EM SOLUÇÃO DE NaOH	129
7.1. MEDIDAS CINÉTICAS	129

7.2. MODELAGEM	135
8. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE MISTURAS CAULIM-GIBBSITA EM SOLUÇÃO DE NaOH	142
8.1. MEDIDAS CINÉTICAS	142
8.2. MODELAGEM	152
9. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE BAUXITAS GIBBSÍTICAS EM SOLUÇÃO DE NaOH	167
9.1 DETERMINAÇÃO DE CONDIÇÕES DE PRÉ-DIGESTÃO NO PROCESSO BAYER	167
9.2. MEDIDAS CINÉTICAS	170
9.3. SIMULAÇÃO DO PROBLEMA REAL: APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS PROPOSTOS PARA AS MISTURAS 1:1 E 1:10 À DISSOLUÇÃO DE BAUXITAS GIBBSTÍCAS.	182
10. CONCLUSÕES	191
11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	193
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	194
ANEXO 1	214
ANEXO 2	229
ANEXO 3	236
ANEXO 4	242

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores de energia de ativação obtidos por SCOTFORD e GLASTONBURY (1971) para a cinética de dissolução da gibbsita em soluções de NaOH	23
Tabela 5.1. Composição química da gibbsita C-30	81
Tabela 5.2. Composição química do caulim AZZI BR.B original e em diferentes granulometrias	82
Tabela 5.3. Composição química de misturas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10 em relação a Al_2O_3 e SiO_2 totais e a Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa	83
Tabela 5.4. Composição química da gibbsita C-30 e do caulim AZZI BR.B (45 μm -150 μm) em relação a Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa	83
Tabela 5.5. Composição química de bauxitas gibbsíticas em relação a Al_2O_3 e SiO_2 totais e a Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa	84
Tabela 5.6. Área superficial específica BET dos materiais utilizados	93
Tabela 6.1. Dissolução de gibbsita C-30 com diferentes tamanhos de partículas em NaOH 7 % m/m e $T = 80\text{ }^\circ C$	98
Tabela 6.2. Dissolução de gibbsita C-30 com diferentes velocidades de agitação em NaOH 5 % m/m e $T = 60\text{ }^\circ C$	99
Tabela 6.3. Variáveis experimentais utilizadas nos testes cinéticos segundo um planejamento fatorial a três níveis para duas variáveis, com réplicas no ponto central.	102
Tabela 6.4. Medidas cinéticas de dissolução da gibbsita C-30 em solução de NaOH	103-104
Tabela 6.5. Variâncias experimentais obtidas por réplicas no ponto central, como função do tempo de reação e da conversão.	108
Tabela 6.6. Valores da função objetivo e do teste χ^2 para os modelos cinéticos utilizados.	117
Tabela 6.7. Parâmetros estimados e respectivos intervalos de confiança	119
Tabela 6.8. Parâmetros re-estimados e respectivos intervalos de confiança em condições afastadas do equilíbrio.	125
Tabela 7.1. Medidas cinéticas de dissolução do caulim AZZI BR.B em solução de NaOH.	131-132

Tabela 7.2. Valores da função objetivo e do teste χ^2 para os modelos cinéticos utilizados.	136
Tabela 7.3. Parâmetros estimados e respectivos intervalos de confiança	136
Tabela 8.1. Parâmetros estimados e respectivos intervalos de confiança para os modelos propostos para a dissolução da mistura caulim-gibbsita 1:1 em NaOH.	156
Tabela 8.2. Parâmetros estimados e respectivos intervalos de confiança para os modelos propostos para a dissolução da mistura caulim-gibbsita 1:10 em NaOH.	156
Tabela 9.1. Composição química de misturas caulim-gibbsita e bauxitas gibbsíticas em relação a Al_2O_3 e SiO_2 totais e a Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa.	170
Tabela 9.2. Dissolução de bauxitas gibbsíticas em NaOH, em relação a Al_2O_3 total e disponível e a SiO_2 total e reativa.	171
Tabela 9.3. Teores de Al_2O_3 total e disponível e de SiO_2 total e reativa das bauxitas <u>A</u> e <u>B</u> em diferentes granulometrias	177
Tabela 9.4. Valores de W1 e W2 nas misturas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10 e nas bauxitas <u>A</u> e <u>B</u> .	183
Tabela 9.5. Parâmetros estimados e intervalos de confiança do Modelo 1, testado para a bauxita <u>A</u> .	190

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Processo Bayer resumido.	6
Figura 2.2. Representação esquemática do Processo Bayer mostrando sua natureza cíclica.	8
Figura 2.3. Célula unitária da gibbsita: $8[\text{Al}(\text{OH})_3]$.	14
Figura 2.4. Morfologia experimental obtida para partículas de gibbsita.	15
Figura 2.5. Diferentes morfologias de cristais de gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) obtidos a partir de licores Bayer.	15
Figura 2.6. Cristais de gibbsita C-30 (Alcoa América Latina).	16
Figura 2.7. Curvas térmicas diferenciais de hidratos de alumina (bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) e gibbsita ($\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$)).	17
Figura 2.8. Representação esquemática das etapas de decomposição térmica da gibbsita.	18
Figura 2.9. Efeito da área superficial sobre a taxa de dissolução da gibbsita em solução de NaOH (expressa em g/L de Na_2O).	20
Figura 2.10. Efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução da gibbsita em solução de NaOH.	21
Figura 2.11. Efeito da temperatura sobre a taxa inicial (r) de dissolução da gibbsita em solução de NaOH.	23
Figura 2.12. Efeito da concentração de NaOH sobre a taxa inicial de dissolução da gibbsita (53-74 μm) a 80 °C.	25
Figura 2.13. Efeito da concentração de NaOH sobre a taxa inicial de dissolução da gibbsita (53-74 μm) a 41 °C.	25
Figura 2.14. Correlação entre atividade e taxa inicial de dissolução da gibbsita em altas concentrações de NaOH e $T = 41$ °C.	26
Figura 2.15. Dissolução de gibbsita em soluções de NaOH.	28
Figura 2.16. Curva termocinética da dissolução de gibbsita em soluções de NaOH.	30
Figura 2.17. Efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução de gibbsita em solução de NaOH.	31
Figura 2.18. Estrutura cristalina da caulinita.	33
Figura 2.19. Célula unitária da caulinita ($4[(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5]$).	34
Figura 2.20. Termograma esquemático da caulinita	37

Figura 2.21. Curva térmica típica da caulinita	37
Figura 2.22. Sítos ativos presentes na superfície da caulinita.	39
Figura 2.23. Distribuição dos sítos ativos na superfície da caulinita em função do pH.	40
Figura 2.24. Protonação calculada como função do pH para os sítios de Al e Si na superfície da caulinita, nas forças iônicas indicadas.	42
Figura 2.25. Dissolução da caulinita a 80 °C, representada como concentração (em mol.L ⁻¹) de Si dissolvido em função do tempo	43
Figura 2.26. Dissolução da caulinita, representada como log ₁₀ k _r (mol Si.cm ⁻² .s ⁻¹) em função do pH da solução nas temperaturas de 25, 60, e 80 °C .	44
Figura 2.27. Dependência da taxa de dissolução da caulinita, representada como log ₁₀ k _r (mol Si.cm ⁻² .s ⁻¹), com a temperatura.	46
Figura 2.28. Dissolução da caulinita em pH 7,8 e a 150 °C.	48
Figura 2.29. Dissolução da caulinita. Logaritmo das taxas de dissolução da caulinita no estado estacionário (R _{diss}) a 150 °C e em pH = 2 como função: (a) do logaritmo da concentração de Al ³⁺ em solução e (b) do logaritmo da concentração de H ₄ SiO ₄ em solução.	49
Figura 2.30. Dissolução da caulinita. Logaritmo das taxas de dissolução da caulinita no estado estacionário (R _{diss}) a 150 °C e em pH = 7,8 como função do logaritmo da concentração de Al(OH) ₄ ⁻ em solução.	50
Figura 2.31. Evolução das concentrações (em mmol/L) de Si dissolvido como função do tempo na dissolução de caulinita e esmectitas (Ibeco e Ceca) em solução de KOH 2 M, a 35 e 80 °C.	52
Figura 2.32. Efeito das concentrações de Si e Al sobre a taxa de dissolução da caulinita em solução de KOH (2M) pura e com adição de Al (5 ou 15 mmol/L) ou Si (15 mmol/L), a 80 °C.	53
Figura 2.33. Dissolução da caulinita como função do pH e do tempo de reação (em dias). Evolução das concentrações (em µM) de silício e alumínio dissolvidos em soluções ácidas e básicas.	55
Figura 2.34. Efeito do pH sobre a dissolução da caulinita. Variação do logaritmo da taxa de dissolução da caulinita (em mol de Si ou Al /m ² × s) como função do pH.	56
Figura 2.35. Taxas experimentais e calculadas de dissolução da caulinita.	58

Figura 2.36. Efeito da velocidade de agitação (em rpm) sobre a taxa de dissolução (em mol de Si ou Al /m ² × s) das caulinitas KGDB e KGA-2 em pH = 3.	60
Figura 2.37. Curvas de dissolução de diferentes tipos de caulim (D2 (puro), G e P/G (impuros)) em licor cáustico sintético (106 g/L de Na ₂ CO ₃) a 95 °C.	62
Figura 2.38. Efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução de caulins puros (D2 e “argila de preenchimento”) em licor cáustico sintético (106 g/L de Na ₂ CO ₃).	63
Figura 2.39. Efeito da concentração cáustica sobre a taxa de dissolução do caulim D2 a 95 °C, em licores sintéticos.	64
Figura 2.40. Efeito da concentração cáustica sobre a taxa de dissolução de caulim D2 e bauxita a 95 °C, em licores de processo.	65
Figura 2.41. Efeito da concentração de sílica sobre a taxa de dissolução do caulim D2 a 80 °C, em licor cáustico sintético (106 g/L de Na ₂ CO ₃).	66
Figura 2.42. Efeito da concentração de alumina sobre a taxa de dissolução do caulim D2, em licor cáustico sintético (106 g/L de Na ₂ CO ₃), a diferentes temperaturas.	66
Figura 2.43. Efeito da concentração de alumina sobre a taxa de dissolução do caulim D2, em licor cáustico sintético (106 g/L de Na ₂ CO ₃) e licor de processo (102 g/L de Na ₂ CO ₃), a 95 °C.	67
Figura 2.44. Efeito da formação do DSP sobre a taxa de dissolução do caulim em licor de processo Bayer. Processo de dessilicação, mostrando a dissolução do caulim e a mudança da concentração de sílica no licor durante a digestão.	68
Figura 3.1. Representação esquemática da seqüência de trabalho desenvolvida para essa tese.	74
Figura 3.2. Representação esquemática da inclusão no processo Bayer da etapa de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas proposta nessa tese.	75
Figura 4.1. Sistema experimental empregado nos processos de dissolução das amostras.	80
Figura 4.2. Detalhe do sistema empregado nos processos de dissolução das amostras.	80
Figura 5.1. Difratoograma de raios-X da gibbsita C-30 (45 - 150 µm).	85
Figura 5.2. Difratoograma de raios-X do caulim AZZI BR.B (original).	86
Figura 5.3. Difratoograma de raios-X do caulim AZZI BR.B (45 - 150 µm).	87
Figura 5.4. Difratoograma de raios-X da mistura caulim-gibbsita 1:1 (45 - 150 µm).	88

Figura 5.5. Difratoograma de raios-X da bauxita A (45 - 150 μm)	89
Figura 5.6. Difratoograma de raios-X da bauxita B (45 - 150 μm).	89
Figura 5.7. Curvas de ATD/ATG da gibbsita C-30 (45 - 150 μm)	90
Figura 5.8. Curvas de ATD/ATG do caulim AZZI BR.B (original)	91
Figura 5.9. Curvas de ATD/ATG da mistura caulim-gibbsita 1:1 (45 -150 μm).	92
Figura 5.10. Curvas de ATD/ATG da mistura caulim-gibbsita 1:10 (45 -150 μm).	93
Figura 5.11. Distribuição granulométrica da gibbsita-C30 (45 - 150 μm)	94
Figura 5.12. Distribuição granulométrica do caulim AZZI BR.B (original)	95
Figura 6.1. Dissolução da gibbsita C-30 em NaOH = 5 % m/m como função da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m).	97
Figura 6.2. Dissolução de gibbsita C-30 em diferentes granulometrias, em solução de NaOH 7 % m/m e T = 80 °C.	98
Figura 6.3. Dissolução de gibbsita C-30 em diferentes velocidades de agitação, em solução de NaOH 5 % m/m e T = 60 °C.	100
Figura 6.4. Curvas de distribuição granulométrica de amostras de gibbsita C-30.	101
Figura 6.5. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da gibbsita C-30 a 60 °C.	104
Figura 6.6. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da gibbsita C-30 a 80 °C.	105
Figura 6.7. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da gibbsita C-30 a 100 °C.	105
Figura 6.8. Efeito da temperatura sobre a dissolução da gibbsita C-30 em NaOH = 5 % m/m.	106
Figura 6.9. Efeito da temperatura sobre a dissolução da gibbsita C-30 em NaOH = 7 % m/m.	106
Figura 6.10. Efeito da temperatura sobre a dissolução da gibbsita C-30 em NaOH = 9 % m/m.	107
Figura 6.11. Ajuste empírico da variância experimental como função da conversão de gibbsita.	109
Figura 6.12. Valores preditos e observados para a concentração de alumínio dissolvido e limites de confiança da predição	118

Figura 6.13. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita C-30 em T = 60 °C e NaOH = 5 % m/m.	121
Figura 6.14. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita C-30 em T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m.	121
Figura 6.15. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita C-30 em T = 100 °C e NaOH = 9 % m/m.	122
Figura 6.16. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita C-30 em T = 60 °C e NaOH = 5 % m/m.	123
Figura 6.17. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita C-30 em T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m.	123
Figura 6.18. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita C-30 em T = 100°C e NaOH = 9 % m/m.	124
Figura 6.19. Comparação entre o Modelo 1 (ordem1, irreversível) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível) para a conversão da gibbsita C-30 a 100°C e em NaOH = 5 % m/m.	125
Figura 6.20. Comparação entre o Modelo 1 (ordem1, irreversível) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível) para a conversão da gibbsita C-30 em condições afastadas do equilíbrio a 60°C e em NaOH = 7 % m/m.	126
Figura 6.21. Comparação entre o Modelo 1 (ordem1, irreversível) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível) para a conversão da gibbsita em condições afastadas do equilíbrio a 80°C e em NaOH = 7 % m/m.	127
Figura 7.1. Comparação entre as dissoluções de Al e Si no caulim AZZI BR.B (45-150 µm) a 80 °C e em NaOH = 7 % m/m.	129
Figura 7.2. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução do caulim AZZI BR.B a 60 °C.	133
Figura 7.3. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução do caulim AZZI BR.B a 100 °C.	133
Figura 7.4. Efeito da temperatura sobre a dissolução do caulim AZZI BR. B em NaOH = 5 % m/m.	134
Figura 7.5. Efeito da temperatura sobre a dissolução do caulim AZZI BR. B em NaOH = 9 % m/m.	134

Figura 7.6. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em T = 60 °C e NaOH = 5 % m/m.	137
Figura 7.7. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m.	138
Figura 7.8. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em T = 100 °C e NaOH = 9 % m/m.	138
Figura 7.9. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em T = 60 °C e NaOH = 5 % m/m.	139
Figura 7.10. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m.	139
Figura 7.11. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em T = 100 °C e NaOH = 9 % m/m.	140
Figura 7.12. Valores observados e preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI Br.B.	140
Figura 7.13. Valores observados e preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI Br.B.	141
Figura 8.1. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:1 (45-150 µm) a 60 °C.	143
Figura 8.2. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:1 (45-150 µm) a 80 °C.	143
Figura 8.3. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:10 (45-150 µm) a 60 °C.	144
Figura 8.4. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:10 (45-150 µm) a 80 °C.	144
Figura 8.5. Efeito da temperatura sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:1 (45-150 µm) em NaOH = 5 % m/m.	145

Figura 8.6. Efeito da temperatura sobre a dissolução da mistura caulim-gibbsita 1:1 (45-150 μm) em NaOH = 7 % m/m.	145
Figura 8.7. Efeito da temperatura sobre a dissolução da mistura caulim-gibbsita 1:10 (45-150 μm) em NaOH = 5 % m/m.	146
Figura 8.8. Efeito da temperatura sobre a dissolução da mistura caulim gibbsita 1:10 (45-150 μm) em NaOH = 7% m/m.	146
Figura 8.9. Difractogramas da amostra original (inferior) de mistura 1:1 e do sólido residual (superior) após 1h de reação a 100 °C e em NaOH = 7 % m/m, mostrando a presença de DSP.	147
Figura 8.10. Dissolução da mistura 1:1 a 60 °C e em NaOH = 5% m/m.	148
Figura 8.11. Dissolução da mistura 1:1 a 100 °C e em NaOH = 5% m/m.	149
Figura 8.12. Dissolução da mistura 1:10 a 60 °C e em NaOH = 5% m/m.	149
Figura 8.13. Dissolução da mistura 1:10 a 100 °C e em NaOH = 5% m/m.	150
Figura 8.14. Teores de Al dissolvido das reações de dissolução de gibbsita e caulim puros e nas misturas caulim-gibbsita a 60 °C e em NaOH = 7 %m/m.	151
Figura 8.15. Teores de Al dissolvido das reações de dissolução de gibbsita e caulim puros e nas misturas caulim-gibbsita a 80 °C e em NaOH = 7 %m/m.	151
Figura 8.16. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Al dissolvido na misturas caulim gibbsita 1:1 e 1:10.	154
Figura 8.17. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Al dissolvido na misturas caulim gibbsita 1:1 e 1:10.	154
Figura 8.18. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Si dissolvido na misturas caulim gibbsita 1:1 e 1:10.	155
Figura 8.19. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Si dissolvido na misturas caulim gibbsita 1:1 e 1:10.	155
Figura 8.20. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Al dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:1.	157
Figura 8.21. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Al dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:10.	158
Figura 8.22. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Al dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:1.	158
Figura 8.23. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Al dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:10.	159

Figura 8.24. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Si dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:1.	159
Figura 8.25. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Si dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:10.	160
Figura 8.26. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Si dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:1.	160
Figura 8.27. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Si dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:10.	161
Figura 8.28. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da mistura 1:1 em T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m.	162
Figura 8.29. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da mistura 1:1 em T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m.	163
Figura 8.30. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da mistura 1:10 em T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m.	163
Figura 8.31. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da mistura 1:10 em T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m.	164
Figura 8.32. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da mistura 1:1 em T = 100 °C e NaOH = 7 % m/m.	164
Figura 8.33. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da mistura 1:1 em T = 100 °C e NaOH = 7 % m/m.	165
Figura 8.34. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da mistura 1:10 em T = 100 °C e NaOH = 7 % m/m.	165
Figura 8.35. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da mistura 1:10 em T = 100 °C e NaOH = 7 % m/m.	166
Figura 9.1. Representação esquemática da seleção das condições de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas.	168
Figura 9.2. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da bauxita <u>A</u> (45-150 µm) a 80 °C e em 15 minutos de reação.	172
Figura 9.3. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da bauxita <u>A</u> (45-150 µm) a 80 °C e em 15 minutos de reação.	172
Figura 9.4. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da bauxita <u>B</u> (45-150 µm) a 80 °C e em 15 minutos de reação.	173

Figura 9.5. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da bauxita <u>B</u> (45-150 μm) a 80 °C e em 15 minutos de reação	173
Figura 9.6. Efeito da temperatura sobre a dissolução da bauxita <u>A</u> (45-150 μm) em NaOH = 5% m/m e 15 min. de reação	175
Figura 9.7. Efeito da temperatura sobre a dissolução da bauxita <u>B</u> (45-150 μm) em NaOH = 5% m/m e 30 min. de reação	175
Figura 9.8. Efeito do tempo de reação sobre a dissolução da bauxita <u>A</u> (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH = 5 % m/m	176
Figura 9.9. Efeito do tempo de reação sobre a dissolução da bauxita <u>B</u> (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH = 5 % m/m	176
Figura 9.10. Efeito do tamanho de partícula sobre a dissolução da bauxita <u>A</u> em NaOH = 9 % m/m, 80 °C e 30 minutos de reação.	178
Figura 9.11. Efeito do tamanho de particular sobre a dissolução da bauxita <u>B</u> em NaOH = 9 % m/m, 80 °C e em 15 minutos de reação.	178
Figura 9.12. Dissolução da bauxita <u>A</u> (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 7 % m/m.	180
Figura 9.13. Dissolução da bauxita <u>B</u> (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 7 % m/m.	180
Figura 9.14. Dissolução da bauxita <u>A</u> (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 9 %m/m.	181
Figura 9.15. Dissolução da bauxita <u>A</u> (45-150 μm) a 100 °C e NaOH 9 % m/m.	181
Figura 9.16. Dissolução da bauxita <u>B</u> (45-150 μm) a 100 °C e NaOH 9 %m/m.	182
Figura 9.17. Dissolução da bauxita <u>A</u> (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 7 % m/m.	183
Figura 9.18. Dissolução da bauxita <u>A</u> (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 5 %m/m.	184
Figura 9.19. Dissolução da bauxita <u>B</u> (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 7 % m/m.	184
Figura 9.20. Dissolução da bauxita <u>B</u> (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 5 %m/m.	185
Figura 9.21. Comparação entre pontos experimentais (Al) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da bauxita <u>A</u> em T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m	188
Figura 9.22. Comparação entre pontos experimentais (Si) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da bauxita <u>A</u> em T = 80 °C e NaOH = 7 %m/m.	188
Figura 9.23. Comparação entre pontos experimentais (Al) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da bauxita <u>B</u> em T = 80 °C e NaOH = 7 %m/m.	189
Figura 9.24. Comparação entre pontos experimentais (Si) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da bauxita <u>B</u> em T = 80 °C e NaOH = 7 %m/m.	189

1. INTRODUÇÃO

A bauxita, rocha que deu nome ao minério de alumínio, foi identificada pela primeira vez em 1821, na localidade de Les Baux, no sul da França, por Berthier. Nessa época, o metal alumínio ainda não era conhecido.

O alumínio é o mais abundante elemento metálico da Terra. No entanto, ao contrário de outros elementos metálicos como, por exemplo, cobre ou ferro, o alumínio não ocorre naturalmente em sua forma metálica, existindo sempre em combinação com outros elementos, principalmente o oxigênio, com o qual forma um óxido extremamente duro, conhecido como alumina. É reconhecido que há mais de sete mil anos, na Pérsia, fabricantes de peças cerâmicas utilizavam um tipo de barro contendo óxido de alumínio. Os egípcios e os babilônios utilizavam outros minerais contendo alumínio na fabricação de cosméticos e produtos medicinais.

Em 1808, Humphrey Davy conseguiu provar a existência do alumínio, dando-lhe esse nome. Após esse fato, em 1825, o físico alemão Hans Christian Oersted isolou pela primeira vez o metal, enquanto a primeira obtenção industrial do alumínio por via química foi realizada por Sainte-Claire Deville, em 1854. Já nesse período, percebeu-se a grande possibilidade de aplicação que o metal teria em diversos setores da indústria, por suas características em relação aos outros metais até então utilizados.

A bauxita é a principal matéria-prima utilizada na indústria do alumínio. Trata-se de uma rocha constituída principalmente de minerais hidratados de alumínio. Cerca de 95 % da produção mundial de bauxita são utilizados para a obtenção de alumina. A bauxita utilizada para essa finalidade é denominada bauxita de grau metalúrgico, cujas especificações são normalmente as seguintes: mínimo de 55 % (em massa) de Al_2O_3 (alumina), máximo de 7 % de SiO_2 (sílica) reativa, 8 % de Fe_2O_3 (óxido de ferro) e 4 % de TiO_2 (óxido de titânio). A bauxita de grau não-metalúrgico ou refratário é empregada, por exemplo, na produção de sulfato de alumínio, de abrasivos e de cimento. Suas especificações em base calcinada são: mínimo de 85 % (em massa) de Al_2O_3 , máximo de 7 % de SiO_2 reativa, 4 % de Fe_2O_3 e 4 % de TiO_2 (MARTIRES, 2001).

Geograficamente, a maior parte das reservas de bauxita do mundo se encontra localizada em regiões tropicais e subtropicais. De acordo com informações do INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE (2001), a bauxita ocorre em três principais tipos de climas: Tropical (57%), Mediterrâneo (33%) e Subtropical (10%).

A Austrália é o maior produtor mundial de bauxita (cerca de 30 % da produção mundial) e também o maior refinador de alumina (GRJOTHEIM e WELCH, 1988). O Brasil atualmente é o terceiro maior detentor de reservas de bauxita do mundo, com aproximadamente 3,5 bilhões de toneladas (WORLD METAL STATISTICS, 1999). As reservas brasileiras são constituídas de aproximadamente 84 % de bauxitas grau metalúrgico e 16 % de grau não-metalúrgico (RAMOS, 1982, MARTIRES, 2001). Tais bauxitas apresentam características químicas que se enquadram nos padrões exigidos pelo mercado mundial, tanto para grau metalúrgico como para refratário.

Os três principais minerais de alumínio presentes na bauxita são gibbsita (trihidróxido de alumínio), boemita e diásporo (oxihidróxidos de alumínio). As bauxitas européias são constituídas quase que inteiramente de formas monohidratadas de alumínio (boemita e/ou diásporo), com os minérios do resto do mundo compostos basicamente de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e de uma pequena quantidade de boemita e/ou diásporo (AlOOH) (KIRKE, 1982).

O valor dos depósitos de bauxita não é determinado pelo teor total de alumina existente nos mesmos, mas sim pela quantidade de alumina que pode ser extraída no processo industrial (alumina disponível). Em relação a esse teor, muitos minérios de bauxita são de qualidade baixa (menos de 40 % de alumina disponível). Bauxitas contendo 60 % de alumina disponível são relativamente raras. A gibbsita pura possui somente 65 % de alumina disponível; sendo assim, minérios contendo 50 % de alumina disponível são considerados de alta qualidade pela maioria das refinarias de alumina (KIRKE, 1982).

Amplamente utilizado na indústria de alumínio, o processo Bayer continua a ser o meio mais econômico de produzir alumina a partir de bauxita, apesar de ter sido desenvolvido há mais de cem anos (PEARSON, 1955). Esse processo envolve basicamente a digestão de bauxitas em soluções cáusticas concentradas e temperaturas relativamente altas (acima de 100 °C), seguida da separação de resíduos insolúveis e da precipitação dos minerais que contém alumínio, havendo por fim, a calcinação destes ao produto final, alumina (Al_2O_3). A alumina produzida é o principal insumo para a geração do alumínio que, por um processo de redução eletrolítica, é transformado em alumínio metálico. Em 1886, dois pesquisadores, Paul Louis Toussaint, da Normandia (França) e Charles Martin Hall, de Ohio (EUA), sem se conhecerem inventaram, ao mesmo tempo, o procedimento de produção de alumínio, mais conhecido como processo Hall-Héroult.

A existência de impurezas na bauxita (RUTHERFORD e LORETTA, 1996, BAKER e GREENAWAY, 1998, SMEULDERS *et al.*, 2001) associada à natureza cíclica do processo Bayer impõe sérias restrições ao desempenho do mesmo que, se não controladas, acabam por resultar em problemas que vão desde o encarecimento do método, por meio de maiores gastos de energia e consumo inadequado de reagentes, a danos ambientais, tendo como resultado final o comprometimento da produtividade e da qualidade da alumina. A presença de substâncias orgânicas (ácidos, álcoois, fenóis) e inorgânicas, especialmente minerais de silício, como caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e quartzo (SiO_2), torna a determinação das condições operacionais e a execução do processo atividades bastante complexas (OSTAP, 1986).

O processo de digestão da bauxita é ditado de forma geral por duas reações: dissolução dos minerais de alumínio em hidróxido de sódio e ataque cáustico dos minerais de silício, seguido por sua conversão a silicato de alumínio e sódio, denominado DSP (produto de dessilicação na sigla em inglês, mais comumente conhecido como *sodalita Bayer*). A formação do DSP determina o nível final de sílica no licor de aluminato de sódio (licor Bayer) e, conseqüentemente, a pureza da alumina obtida como produto (FLINT *et al.*, 1946). Essa reação leva a um aumento significativo no consumo de hidróxido de sódio no processo, tendo sido estimado por BAKSA *et al.* (1986) que as perdas cáusticas resultantes da formação desse subproduto contribuíam em 20 % do custo de produção da alumina em bauxitas com um teor de caulinita maior que 13 %. Com isso, o valor da bauxita passa a estar fortemente vinculado ao teor de sílica reativa (sílica atacada pela solução de NaOH durante a digestão da bauxita e que reprecipita sob a forma de DSP) existente na mesma.

O cerne do problema está justamente no fato de que durante a digestão da bauxita, as reações acima citadas devem ser levadas até a exaustão, sob condições que sejam muito mais favoráveis à extração da alumina. Conseqüentemente, o licor Bayer se encontra sempre supersaturado em relação a SiO_2 . Com a precipitação dos minerais de alumínio, a supersaturação do licor em relação a SiO_2 aumenta devido à diminuição na concentração de alumínio dissolvido, o que resulta na formação do DSP. Assim sendo, qualquer etapa de otimização do processo Bayer deve certamente levar em consideração a extração da alumina e a precipitação do DSP.

Tentativas de aprimoramento do processo de digestão Bayer normalmente utilizadas consistem, por exemplo, na inclusão de uma etapa de pré-dessilicação, na qual as sementes de sodalita formadas são utilizadas na precipitação da sílica

remanescente no licor (PECK e ISRAEL, 1969), no uso de condições que minimizem a reatividade da caulinita (HARATO *et al.*, 1996), e na formação de substâncias com um reduzido teor de soda. Em particular, o processamento de bauxitas na presença de óxido de cálcio (CaO) resulta na formação de produtos de dessilicação com menor razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ em relação ao DSP original (WHITTINGTON, 1996a e 1996b, WHITTINGTON e FALLOWS, 1997).

Com isso, pode-se inferir que a eficiência do processo Bayer, como em qualquer processo industrial, está diretamente relacionada à natureza das reações que ocorrem no mesmo. A extração da alumina depende quase que inteiramente dos processos químicos que ocorrem na interface sólido/líquido. Assim sendo, o conhecimento dos mecanismos de reação das substâncias presentes nas bauxitas, além da intrínseca importância científica, apresenta uma forte contribuição de caráter industrial.

De acordo com as considerações expostas acima, o objetivo desta tese foi definido nas seguintes bases: estudo da dissolução de gibbsita e caulinita em condições mais brandas que as do processo Bayer convencional, com a proposição de modelos cinéticos, e estudo da dissolução de misturas físicas desses minerais, com a validação dos modelos cinéticos propostos para o caso de bauxitas reais, no sentido de viabilizar a introdução de uma etapa de pré-digestão no processamento de bauxitas gibbsíticas. Para a determinação das condições estudadas, foram consideradas a diminuição da dissolução da caulinita e o não comprometimento da extração da alumina.

A cinética de dissolução de gibbsita e caulinita em meio alcalino foi estudada com a identificação dos efeitos dos seguintes parâmetros sobre as taxas de reação: temperatura, concentração de NaOH, tamanho de partícula, velocidade de agitação, razão sólido-líquido, e tempo de reação. Com isso, foi selecionado o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos e determinados os parâmetros cinéticos correspondentes. Adicionalmente para a gibbsita, foi estudada a solubilidade em hidróxido de sódio, a fim de serem avaliadas as condições de equilíbrio de dissolução desse mineral. Assim sendo, foram determinados os valores experimentais da solubilidade da gibbsita no equilíbrio, sendo também testado um modelo fenomenológico capaz de prever esses valores nas condições de temperatura e concentração inicial de NaOH exploradas nesse trabalho. Os resultados experimentais de solubilidade da gibbsita e o respectivo modelo estão descritos no Anexo 1 desse trabalho.

A dissolução de misturas físicas caulinita-gibbsita foi estudada nas mesmas condições adotadas para os minerais separados, levando à aplicação de modelos cinéticos para as mesmas e à determinação das condições ideais de processamento de bauxitas gibbsíticas em situação de pré-digestão. Particularmente, o uso de misturas caulinita-gibbsita com as finalidades descritas não encontra registro na literatura aberta.

A quantificação dos elementos constituintes dos materiais estudados e a identificação das fases mineralógicas presentes foram realizadas, respectivamente, pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX) e pela obtenção de difratogramas de raios-X. Propriedades texturais (área superficial específica BET) foram determinadas por fisorção de nitrogênio. Medidas de decomposição térmica foram obtidas por meio de análise termogravimétrica (ATG) e de análise térmica diferencial (ATD). Avaliações de distribuição granulométrica foram efetuadas pela técnica de difração a laser para determinação da distribuição de tamanhos de partículas.

As amostras de gibbsita e de bauxita utilizadas nesse trabalho foram fornecidas pela ALCOA Alumínio S. A (Poços de Caldas - MG). A amostra de caulim foi fornecida pela CAULIM AZZI LTDA (Fazenda Santa Maria - Mar de Espanha - MG). O caulim é um material argiloso no qual a principal fase mineralógica presente é a caulinita, podendo conter como impurezas outros argilominerais, como ilitas e esmectitas, além de quartzo.

2. FUNDAMENTOS

2.1. O PROCESSO BAYER

Em 1888, Karl Josef Bayer desenvolveu e patenteou um processo que se tornou a base da indústria de produção de alumínio no mundo (PEARSON, 1955). O processo Bayer, como se tornou conhecido, é usado no refinamento de bauxita à qualidade de alumina (Al_2O_3), precursora do alumínio.

Basicamente, as etapas principais do processo Bayer podem ser resumidas em digestão, clarificação, precipitação, e calcinação (HUDSON, 1987), conforme ilustrado na Figura 2.1, adaptada do trabalho de OSTAP (1986).

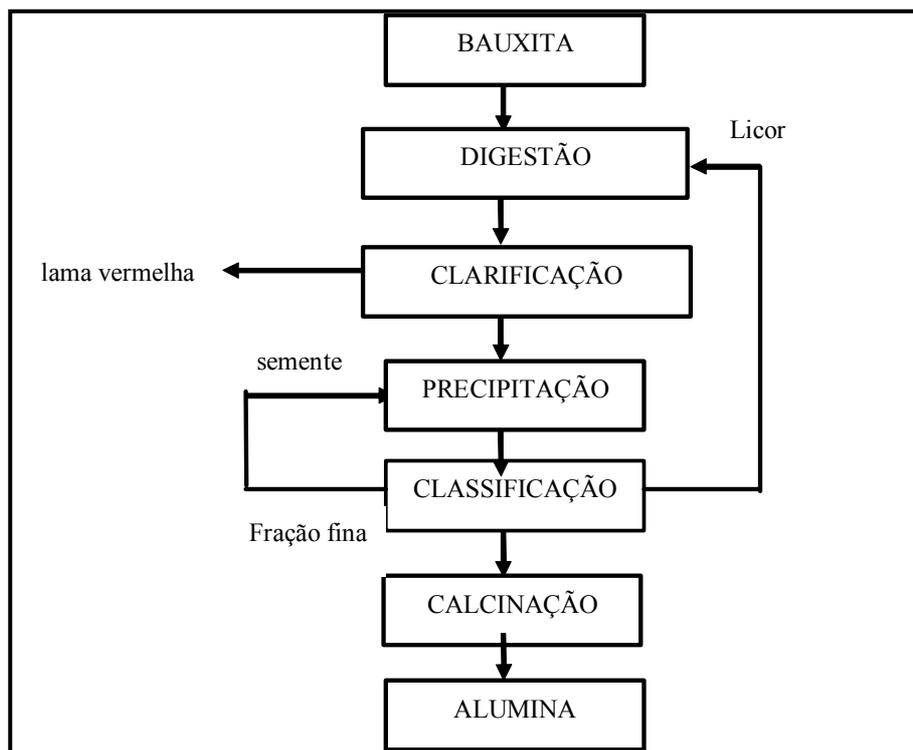


Figura 2.1. Processo Bayer resumido, adaptado de OSTAP (1986).

A digestão da bauxita se dá em soluções concentradas de hidróxido de sódio e em temperaturas de até 300 °C. Sob estas condições, a maioria das espécies que contém alumínio é dissolvida, havendo a formação de um resíduo insolúvel (denominado *lama vermelha* na indústria de refinamento de alumina) composto principalmente de óxidos de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, aluminato ou carbonato de cálcio, e dióxido de titânio (geralmente presente em quantidades-traço), que é removido por decantação ou filtração. Após a separação do resíduo (clarificação), o processo inicial de dissolução das espécies de alumínio é revertido, por meio do resfriamento da solução de aluminato de sódio (denominada *licor Bayer*) e da adição de sementes do composto de alumínio formado. O composto precipitado é, então, removido e lavado antes de ser submetido à calcinação, onde é convertido à alumina (KIRKE, 1982, GRJOTHEIM e WELCH, 1988).

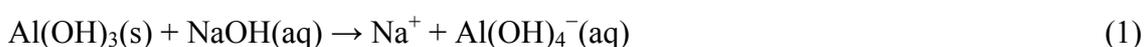
Embora as etapas do processo Bayer (Figura 2.2, adaptada do artigo de SMEULDERS *et al.*, 2001) sejam independentes do tipo de planta industrial, as condições operacionais estão diretamente relacionadas ao tipo de bauxita utilizada. Mais especificamente, enquanto as etapas de precipitação e calcinação são relativamente semelhantes em plantas industriais distintas, as condições da etapa de digestão são fortemente dependentes da composição da bauxita.

O grau de hidratação relativo do mineral presente na bauxita é um importante fator econômico no seu processamento, sendo necessárias condições mais extremas de digestão para minérios de bauxita contendo boemita e/ou diásporo (temperaturas de digestão de 170 a 270 °C e concentrações de NaOH até 7 M), ao contrário daqueles formados predominantemente por gibbsita (temperaturas de digestão de cerca de 140 °C e concentrações de NaOH 4 a 5 M) (KIRKE, 1982).

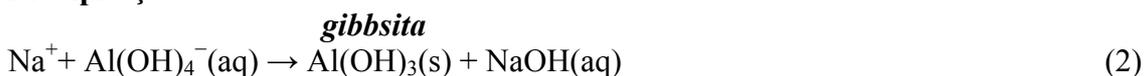
Para o caso de bauxitas predominantemente gibbsíticas, as reações que ocorrem nas principais etapas do processo Bayer podem ser descritas da seguinte maneira (HUDSON, 1987):

Extração

gibbsita



Precipitação



Calcinação



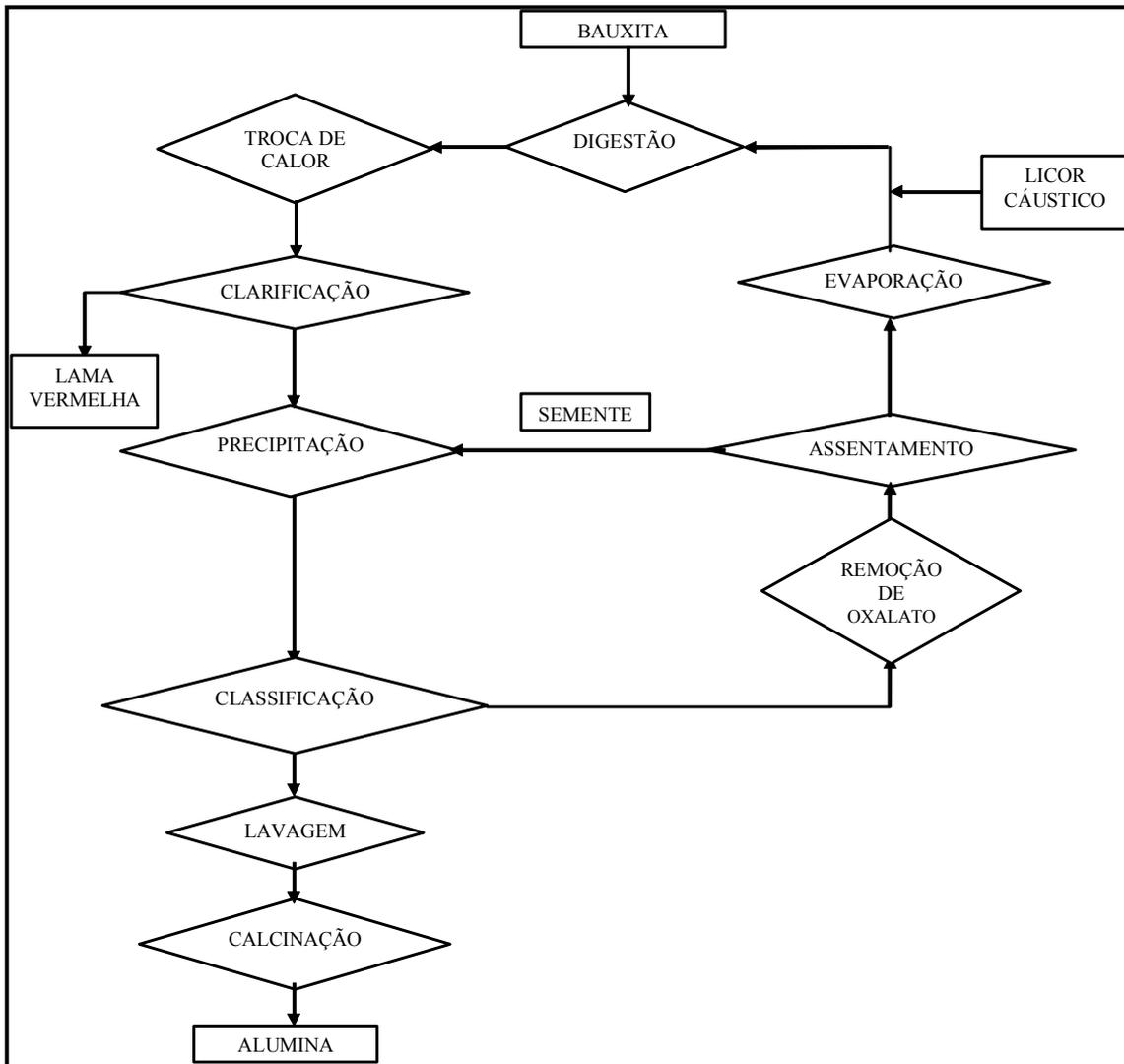


Figura 2.2. Representação esquemática do Processo Bayer mostrando sua natureza cíclica (adaptada do artigo de SMEULDERS *et al.*, 2001).

De um modo geral, a obtenção de alumina de alta pureza enfrenta sérias restrições associadas a parâmetros operacionais do processo Bayer, tais como, razão de digestão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$, vazão e concentração do licor, além dos níveis de impurezas no mesmo, principalmente sílica e oxalato de sódio (SIDRAK, 2001).

A razão de digestão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ é um parâmetro operacional crítico na etapa de digestão, dela dependendo a produtividade global do processo. Uma razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ muito alta compromete a eficiência da extração e pode resultar em perda de alumina devido à precipitação prematura. Já uma razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ muito baixa prejudica as eficiências de produção e processamento (LANGA, 1989).

Da mesma forma, a vazão e a concentração de soda cáustica do licor de aluminato são pré-determinadas, de maneira a ser obtida a máxima extração da alumina.

Uma vazão elevada de licor, precedida de manutenção de sua concentração, é determinante para maximizar a produção de alumina e minimizar os custos com energia (FREEMAN, 1998).

Durante o processo de extração, substâncias orgânicas polihidroxiladas presentes na bauxita na forma de ácidos, álcoois e fenóis, derivados em grande parte de raízes e vegetais decompostos, são dissolvidos e, sob as condições oxidativas alcalinas existentes no processo Bayer (os licores Bayer são expostos à atmosfera durante a maior parte do processo), essas substâncias orgânicas complexas são degradadas a espécies mais simples como sais de sódio dos ácidos oxálico, acético e succínico, sendo o oxalato de sódio predominante (HIND *et al.*, 1997).

Muitos desses subprodutos provocam efeitos adversos nas condições operacionais do processo interferindo, por exemplo, no rendimento, no consumo de NaOH e na qualidade da alumina (LEVER, 1978a, POHLAND E TIELENS, 1983, GUTHRIE, 1984, BROWN, 1991). Esses materiais também são responsáveis pela cor vermelho-amarronzada intensa e odor característicos do licor Bayer. A maior parte dessas substâncias orgânicas é eliminada juntamente com a *lama vermelha* ou por métodos de remoção dos mesmos (precipitação de oxalato, oxidação do licor etc.). No entanto sua presença, mesmo em pequenas quantidades, é suficiente para trazer prejuízos ao processo.

A presença de oxalato de sódio como subproduto no ciclo do processo Bayer é uma das mais prejudiciais ao desempenho do mesmo. Embora a quantidade desse material existente como impureza na alumina seja pouco significativa (GROCOTT e ROSENBERG, 1988), o oxalato exerce grande influência na nucleação do hidróxido de alumínio e no teor de finos nas operações de precipitação, determinando o tamanho dos cristais e o número de partículas (REHANI *et al.*, 1999).

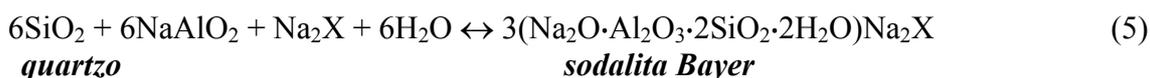
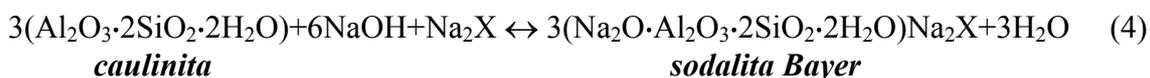
A presença de material orgânico no licor Bayer estabiliza até certo ponto a quantidade de oxalato em solução (LEVER, 1978b); porém, uma vez iniciada a precipitação do mesmo, a superfície do sólido adsorve algumas das substâncias orgânicas do licor, o que promove uma precipitação adicional. A presença dos cristais de oxalato de sódio prejudica a precipitação do hidróxido de alumínio, causando nucleação em excesso e inibindo sua aglomeração, resultando em partículas finas indesejáveis, adequadas somente para o uso como sementes. Altas concentrações de oxalato de sódio levam também à obtenção de uma alumina de baixa qualidade, com alto teor de sódio residual (GROCOTT e ROSENBERG, 1988 e REHANI *et al.*, 1999).

Estima-se que uma redução de apenas 0,1 g/L na concentração de saída de oxalato de sódio no circuito de remoção resultaria num significativo aumento do desempenho da planta.

O nível de sílica no licor é também um dos grandes problemas enfrentados no uso do processo Bayer para o refino de bauxita. Nesse minério, a sílica está presente essencialmente sob duas formas: caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e quartzo (SiO_2), sendo normalmente a caulinita a fase predominante. A presença desses minerais provoca limitações bastante severas ao desempenho do processo, podendo resultar em substanciais perdas cáusticas, aumento do custo de energia e diminuição significativa na qualidade da alumina (BELL, 1970, OSTAP, 1986).

Durante a etapa de digestão da bauxita em licor de soda cáustica, os minerais de silício reagem com hidróxido de sódio, reprecipitando na forma de um silicato insolúvel de alumínio e sódio (usualmente denominado *sodalita Bayer*), que é então descartado do processo como um dos constituintes da lama vermelha (FLINT *et al.*, 1946, BREUER *et al.*, 1963, GOEN *et al.*, 1992). Dentre os minerais contendo silício, a caulinita é mais facilmente atacada pela soda; o quartzo somente é atacado em altas temperaturas de digestão (maiores que 200 °C), empregadas no tratamento de bauxitas boemíticas. O processo no qual os minerais de silício são atacados por NaOH e reprecipitados como *sodalita Bayer* é normalmente denominado *dessilicação*, e a *sodalita* formada, *produto de dessilicação* (DSP, na sigla em inglês). A formação do DSP leva a perdas significativas de hidróxido de sódio do licor para o resíduo. Essa reação responde por perdas cáusticas no processo da ordem de uma tonelada de soda por tonelada de sílica atacada (BELL, 1970, OSTAP, 1986).

As reações acima citadas podem ser representadas da seguinte forma (OSTAP, 1986):



O termo “X” na fórmula da *sodalita Bayer* representa uma mistura de aluminato, carbonato, sulfato e pequenas quantidades de outros ânions (ex: cloreto) que podem estar presentes como impurezas nos licores Bayer.

A alumina associada à sílica na caulinita não é extraída pelo processo Bayer. Assim sendo, a alumina que precipita com sílica e hidróxido de sódio como *sodalita Bayer* é proveniente quase que totalmente da caulinita, havendo a presença de pequenas quantidades de Al_2O_3 das formas de hidróxido de alumínio existentes na bauxita (razão mássica $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ na *sodalita Bayer* ligeiramente maior que na caulinita original). Estima-se que a formação da *sodalita Bayer* a partir da caulinita representa uma perda de alumina no processo de aproximadamente 0,1 tonelada de alumina por tonelada de sílica (BELL, 1970, OSTAP, 1986). O mesmo não pode ser dito a respeito do quartzo, uma vez que não há nenhuma alumina associada com sílica nesse mineral. Nesse caso, a alumina precipitada juntamente com sílica e hidróxido de sódio, quando o quartzo dissolvido reprecipita como *sodalita Bayer*, é proveniente das formas de hidróxido de alumínio da bauxita. Essa alumina, portanto, representa uma perda no processo de cerca de uma tonelada de alumina por tonelada de sílica (BELL, 1970, OSTAP, 1986). No entanto, mesmo nas elevadas temperaturas adotadas na digestão de bauxitas boemíticas, a reação do quartzo com hidróxido de sódio é lenta, podendo assim ser desfavorecida pela diminuição do tempo de digestão, da temperatura de digestão ou mesmo da concentração de NaOH. Assim sendo, dados a necessidade de condições mais extremas para o ataque cáustico do quartzo e o fato dos aluminossilicatos serem a forma predominante do silício em bauxitas, os problemas decorrentes da presença de sílica no processo Bayer podem ser mais diretamente relacionados a esta classe de minerais.

A formação da *sodalita Bayer* (DSP) é um parâmetro importante tanto no controle do nível de sílica dissolvida no licor quanto no tempo de digestão da bauxita. Isso ocorre porque a velocidade de dissolução dos argilominerais em hidróxido de sódio é rápida, quando comparada à baixa velocidade de precipitação da *sodalita Bayer*. Assim sendo, para muitas bauxitas, o tempo de digestão não é considerado como aquele necessário para dissolver os compostos de hidróxido de alumínio presentes nas mesmas, mas sim o tempo necessário para a precipitação da sílica dissolvida no licor. No caso de bauxitas gibbsíticas, isso significa que a gibbsita estará completamente dissolvida entre 10 e 15 minutos de reação, enquanto que o tempo de digestão empregado corresponde a, no mínimo, 1 hora de reação, sendo ditado pela reação de dessilicação (OSTAP, 1986).

O nível de sílica no licor deve ser mantido baixo, a fim de não interferir significativamente na qualidade da alumina obtida. Altas concentrações de sílica no mesmo resultam, entre outras coisas, em uma alumina com um grande teor de impureza de sílica.

Uma vez que é necessária a precipitação da *sodalita Bayer* para um melhor desempenho do processo, devem ser considerados parâmetros que influenciem a velocidade dissolução dos argilominerais (e assim a velocidade de precipitação da *sodalita*), tais como, teor de SiO_2 na bauxita, temperatura de digestão, concentração de NaOH e de Al_2O_3 no licor, tamanho de partícula e grau de cristalinidade do mineral (OSTAP, 1986).

Maiores taxas de dessilicação podem ser obtidas com o aumento da temperatura, do tempo de digestão, ou mesmo, da concentração de NaOH. Ainda, a diminuição da concentração de alumínio dissolvido (devido à precipitação dos minerais de alumínio) também contribui para a formação do DSP, provocando a supersaturação do licor em relação a SiO_2 .

A extensão do ataque cáustico sobre os argilominerais, durante a digestão da bauxita, é influenciada pelo tamanho das partículas e pelo grau de cristalinidade do composto. Argilominerais constituídos por partículas pequenas e com baixo grau de cristalinidade são rapidamente atacados no processo de digestão. Já em argilas compostas de partículas grandes e com estrutura bem cristalizada, a reação é menos intensa. Ou seja, a velocidade do ataque cáustico diminui com o aumento do tamanho da partícula de argila. Melhores condições de dessilicação podem, então, ser obtidas diminuindo-se o tamanho das partículas e o grau de cristalinidade do material.

Apesar da presença de sílica ocasionar sérias dificuldades ao processo Bayer, a mesma atua de forma benéfica no controle dos níveis de carbonato e sulfato, principais impurezas inorgânicas encontradas nos licores Bayer e que são responsáveis, por exemplo, pelo aumento da solubilidade da gibbsita na etapa de precipitação reduzindo, portanto, a capacidade de produção de alumina. Tais impurezas precipitam como parte do produto de dessilicação (WHITTINGTON e FALLOWS, 1997).

Sendo a finalidade do processo Bayer a obtenção de alumina de alta qualidade, faz-se necessário um controle rigoroso da etapa de precipitação do hidróxido de alumínio, uma vez que esta é responsável por características como tamanho e resistência do produto. A manutenção de um delicado equilíbrio entre as fases de geração (nucleação) e de aglomeração de partículas de hidróxido de alumínio é uma limitação presente nesta etapa do processo (CRAMA e VISSER, 1984).

Em soluções cáusticas de aluminato, a nucleação de cristais de gibbsita é geralmente observada dentro de trinta minutos de adição de semente. A diminuição

desse período de indução pode ser obtida com o aumento da temperatura e da quantidade de semente no meio (MISRA e WHITE, 1971).

Durante a cristalização, a agregação e o crescimento dos cristais ocorrem simultaneamente, sendo essa fase definida como etapa de aglomeração. A aglomeração é a etapa determinante no processo de precipitação, no qual o tamanho inicial das partículas de hidróxido de alumínio aumenta. Os parâmetros que a afetam são bem conhecidos, como por exemplo, tamanho médio das sementes, carga de semente, razão de filtrado, temperatura e tempo de residência (VEESLER *et al.*, 1994, SEYSSIECQ, 1997, SEYSSIECQ *et al.*, 1998). Foi demonstrado que a velocidade de aglomeração dos cristais aumenta com o aumento da carga de semente, atingindo um máximo, e diminuindo em seguida. O aumento da supersaturação também resulta em maiores velocidades de aglomeração. Já altas velocidades de agitação implicam diminuição na taxa de aglomeração.

2.2. GIBBSITA

2.2.1. ESTRUTURA E MORFOLOGIA

A gibbsita, cuja fórmula pode ser expressa por $\text{Al}(\text{OH})_3$, consiste em uma estrutura lamelar simples, formada pelo encadeamento de octaedros, nos quais o centro é ocupado por átomos de Al e os vértices por íons hidroxila. Os octaedros se encontram ligados por meio de arestas comuns, de modo que somente $2/3$ das posições disponíveis no mineral estão ocupadas por íons hidroxila. Esse mineral é um constituinte comum de solos e argilas presentes em lugares de clima quente e é encontrado em alguns depósitos com alta pureza.

A gibbsita é a forma mineralógica mais comum do trihidróxido de alumínio. Esta possui um grupo espacial monoclinico, $P2_1/n$, com $a = 8,684 \text{ \AA}$, $b = 5,078 \text{ \AA}$, $c = 9,736 \text{ \AA}$ e β (ângulo que o eixo z forma com o eixo x) = $94,54^\circ$ (SAAFFELD e WEDDE, 1974, DEER *et al.*, 1992). Os valores de a , b e c são as dimensões da célula unitária ao longo dos eixos x, y e z, respectivamente, conforme mostra a Figura 2.3 (VELDE, 1992). A célula unitária pode ser definida como um volume conveniente (freqüentemente o menor volume) do cristal limitado por três pares de lados paralelos; por movimentos paralelos aos três eixos cristalográficos a , b e c da cela unitária, o

crystal pode ser reproduzido. A célula unitária deve ser escolhida de modo a ter a mesma simetria do cristal total.

A estrutura da gibbsita é pseudo-hexagonal, com o eixo c como o eixo pseudo-hexagonal. A morfologia dos cristais da gibbsita natural é usualmente reportada como pseudo-hexagonal do tipo prato, com face basal $\{0\ 0\ 1\}$ e faces laterais $\{1\ 0\ 0\}$ e $\{1\ 1\ 0\}$ (WEFERS e MISRA, 1987, DEER *et al.*, 1992), conforme mostrado na Figura 2.4 (SEYSSIECQ *et al.*, 1999). A face basal $\{0\ 0\ 1\}$ é a maior face (DAVIS e HEM, 1989), com sua predominância atribuída à forte ligação Al–OH intracamada e comparativamente fraca ligação por pontes de hidrogênio intercamada. Já as faces laterais (planos $\{1\ 0\ 0\}$ e $\{1\ 1\ 0\}$) traçam vazios na camada cristalina e passam através de regiões contendo somente grupos hidroxila. Cristais de gibbsita obtidos a partir de licores cáusticos de aluminato (*licores Bayer*) podem apresentar formas distintas, como por exemplo, hexágonos, losangos e prismas, conforme mostrado na Figura 2.5 (SWEEGERS *et al.*, 1999) e na Figura 2.6 (ALCOA Alumínio S. A.).

Devido ao arranjo dos íons hidroxila (empacotamento cúbico fechado, dentro de camadas de unidades de $\text{Al}(\text{OH})_3$), o grupo espacial da gibbsita pode ser caracterizado como monoclinico ou triclinico, sendo os grupos espaciais de simetria mais baixa um resultado da distorção do arranjo de empacotamento fechado de simetria mais alta dos íons hidroxila. As camadas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ são a característica mais proeminente da gibbsita, dando a mesma uma aparência do tipo sanduíche quando vista ao longo do eixo b (SAAFFELD e WEDDE, 1974).

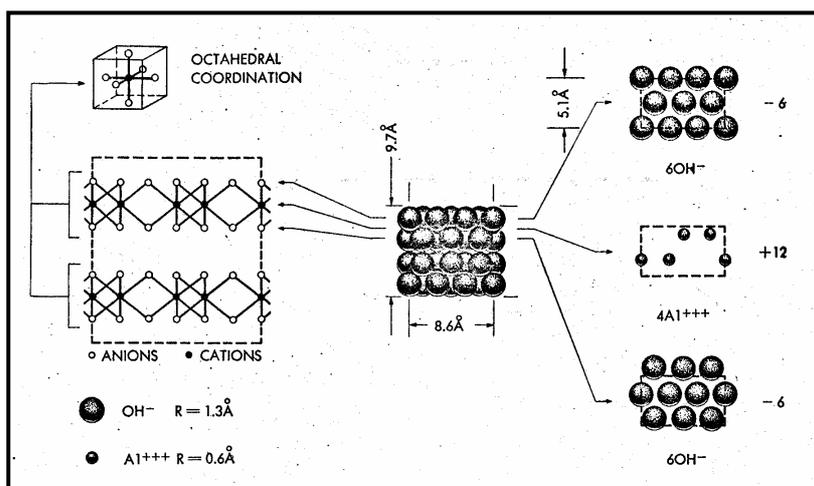


Figura 2.3. Célula unitária da gibbsita: $8[\text{Al}(\text{OH})_3]$. Texto superior esquerdo: coordenação octaédrica (VELDE, 1992)

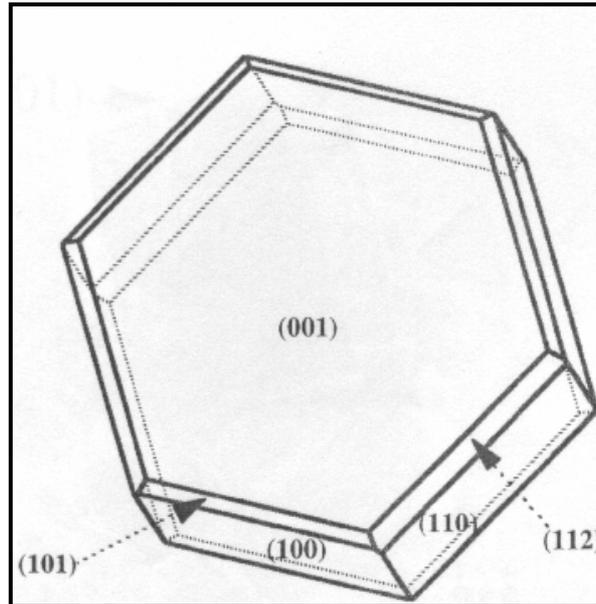


Figura 2.4. Morfologia experimental obtida para partículas de gibbsita (SEYSSIECQ *et al.*, 1999).

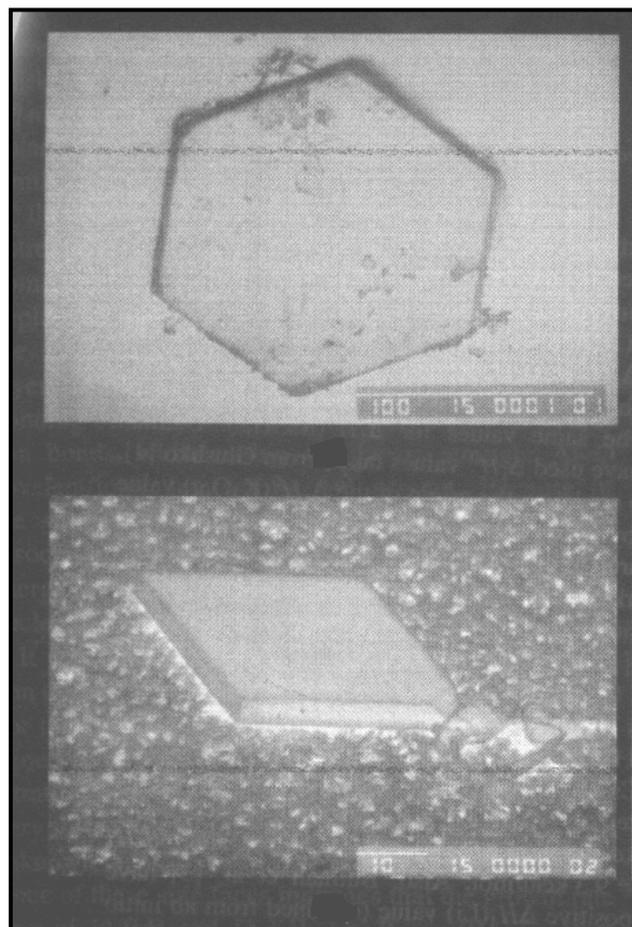
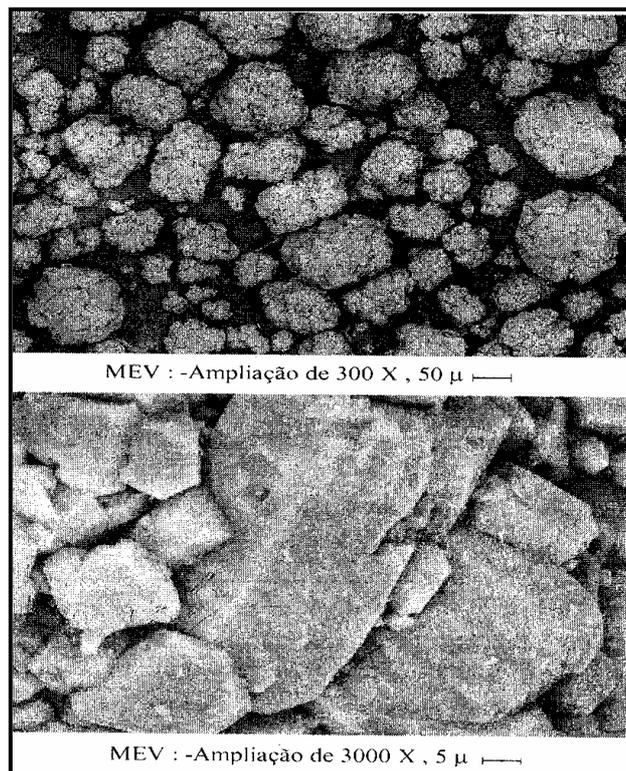


Figura 2.5. Diferentes morfologias de cristais de gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) obtidos a partir de licores Bayer. Imagem superior: MEV - escala 100 μm ; imagem inferior: MEV - escala 10 μm (SWEEGERS *et al.*, 1999).



**Figura 2.6. Cristais de gibbsita C-30 (Alcoa Alumínio S.A.).
Imagem superior: MEV - escala 50 μm; imagem inferior: MEV - escala: 5 μm
(ALCOA Alumínio S. A.).**

2.2.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO DA GIBBSITA

Curvas térmicas diferenciais obtidas para gibbsitas sintética (Curvas C) e naturais (Curvas D, E e F) são mostradas na Figura 2.7 (MACKENZIE, 1957). Um pico fortemente endotérmico é observado entre 320 e 330 °C, referente à desidroxilação da gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$). Um segundo pico endotérmico observado a cerca de 950 °C (Figura 2.7) é atribuído à mudança $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow k\text{-Al}_2\text{O}_3$. Segundo BRADLEY e GRIM (1951), a presença de um pequeno pico exotérmico centrado em aproximadamente em 1040 °C pode estar associada à transição $k\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (coríndon) ou $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entre 250 e 300 °C e em cerca de 530 °C, a presença de dois pequenos picos endotérmicos é associada à presença de boemita, sendo estes referentes, respectivamente, à formação e à decomposição desse mineral (FRICKE e HÜTTIG, 1937, DE BOER *et al.*, 1954, MACKENZIE, 1957).

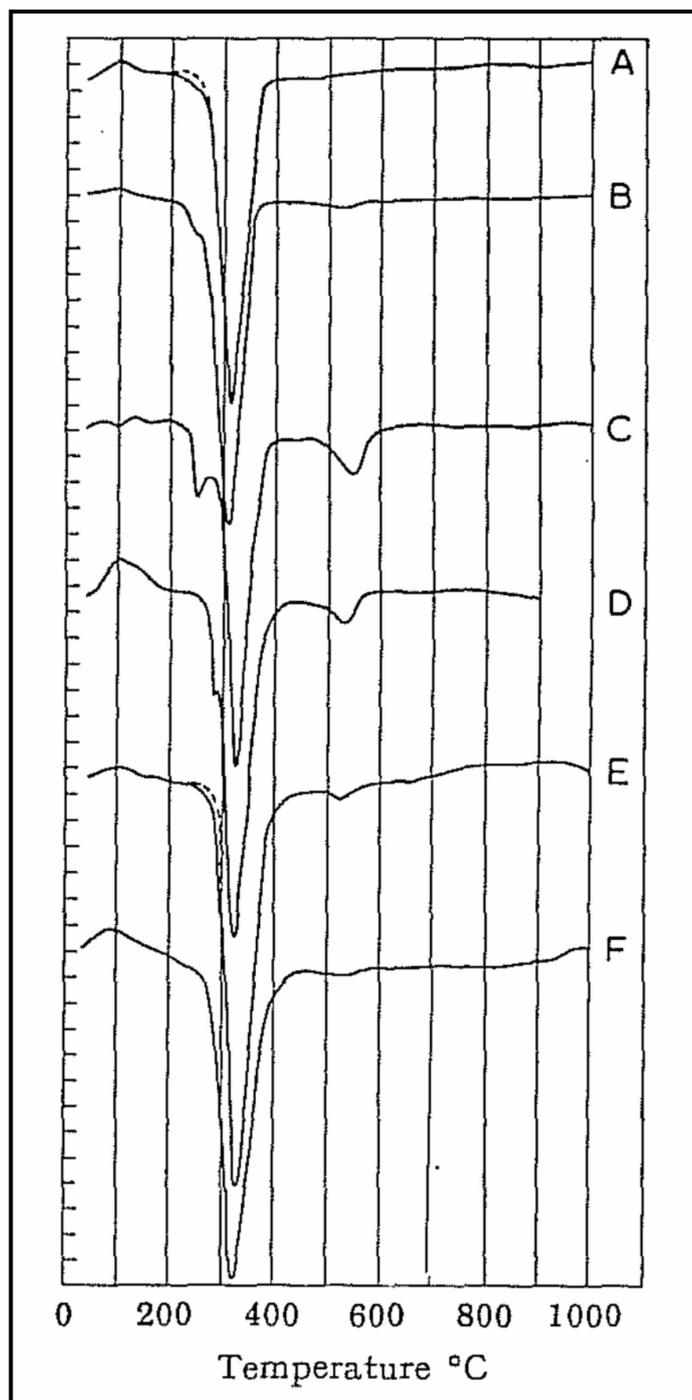


Figura 2.7. Curvas térmicas diferenciais de hidratos de alumina (bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) e gibbsita ($\gamma\text{Al(OH)}_3$)). A-bayerita sintética; B-bayerita sintética; C-gibbsita sintética; D-gibbsita (Nova Caledonia); E-gibbsita (bauxita de Nyassaland, África); F-gibbsita (Puente de Arce-Santander, Espanha). Eixo x: temperatura em graus Celsius. Cada divisão no eixo ΔT (eixo y) é igual a 2 °C (MACKENZIE, 1957).

Assim sendo, amostras de gibbsita se decompõem em uma mistura de χ - Al_2O_3 com quantidades variáveis de boemita, conforme representado na Figura 2.8 (BROWN *et al.*, 1953, DAY e HILL, 1953, MACKENZIE, 1957).

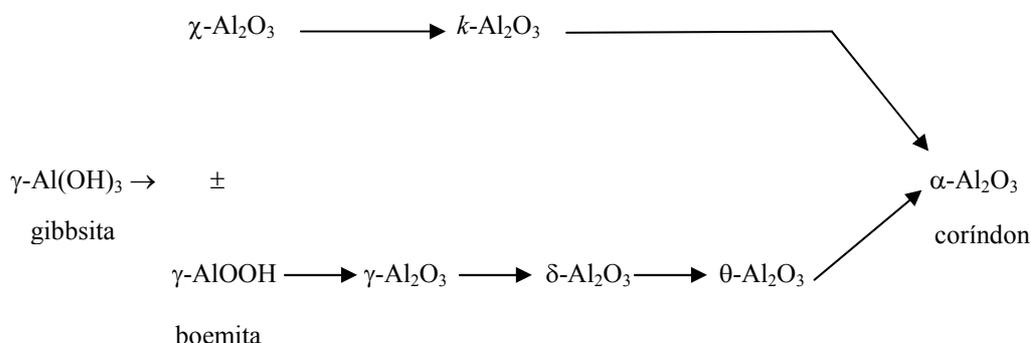


Figura 2.8. Representação esquemática das etapas de decomposição térmica da gibbsita.

2.2.3. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DA GIBBSITA EM SOLUÇÃO DE NaOH

Basicamente até a década de 50, os trabalhos com gibbsita relacionados ao processo Bayer eram focados nos mecanismos de desidratação desse mineral à alumina (etapa Bayer de calcinação) (DE BOER *et al.*, 1953, PEARSON, 1955, KUZNETSOV *et al.*, 1957), sendo dada pouca atenção ao seu mecanismo de dissolução (etapa Bayer de digestão). No entanto, por ser uma fase fundamental no processo Bayer, a dissolução da gibbsita em licor de soda cáustica passou a ser extensamente estudada a partir de então. O conhecimento da cinética dessa reação (que pode ser representada pela equação: $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$) está vinculado, entre outras coisas, ao aprimoramento da etapa Bayer de digestão de bauxitas.

Em um dos primeiros trabalhos com esse sistema, HERMANN (1953), admitindo ser a dissolução da gibbsita controlada por difusão, utilizou uma variante da equação de Nernst (1904) para correlacionar dados experimentais de taxas de dissolução de gibbsita em uma estreita faixa de temperatura (30 a 40 °C) e concentração de hidróxido de sódio 4 N, conforme mostra a Equação 6:

$$dC/dt = k'(C_i - C) \quad (6)$$

Sendo: C = concentração (mol.L^{-1})

C_i = concentração na interface sólido-líquido (mol.L^{-1})

k' = constante de velocidade da reação

t = tempo

Valores de k' e C_i ajustáveis aos dados obtidos em cada condição experimental foram determinados pelo método da tentativa e erro. Porém, os resultados obtidos para a dependência da constante de velocidade com a temperatura não obedeceram à equação de Arrhenius e nenhuma interpretação acerca dos valores de concentração na interface foi possível. Segundo GLASTONBURY (1967), a suposição de que a etapa controladora do processo de dissolução da gibbsita em hidróxido de sódio seria a difusão não se justificaria na faixa de temperatura estudada por HERMANN (1953), sendo mais provável um controle puramente cinético.

GLASTONBURY (1967) estudou a cinética de dissolução da gibbsita em hidróxido de sódio utilizando temperaturas de 50 a 100 °C, soluções de NaOH 3 a 7 M e partículas de tamanho médio entre 81 e 161 μm . Os experimentos a 50 °C foram realizados em um reator do tipo batelada com agitação. Nas temperaturas mais elevadas, foi utilizado um reator do tipo semibatelada, com fluxo contínuo de solução de NaOH através do mesmo. Taxas iniciais da reação foram obtidas a partir do teor de alumínio dissolvido em ambos os casos.

O autor buscou investigar o efeito dos parâmetros: área superficial (Figura 2.9), concentração de NaOH e temperatura sobre a taxa inicial de dissolução da gibbsita. Os resultados obtidos mostraram uma dependência direta entre a velocidade da reação e esses parâmetros. Maiores taxas de reação foram obtidas com o aumento da área superficial, da concentração de NaOH e da temperatura. Considerando-se a influência da temperatura, a relação entre esta e a taxa inicial da reação foi satisfatoriamente representada segundo a equação de Arrhenius (Figura 2.10), sendo obtido um valor de 99,7 kJ/mol para a energia de ativação da reação.

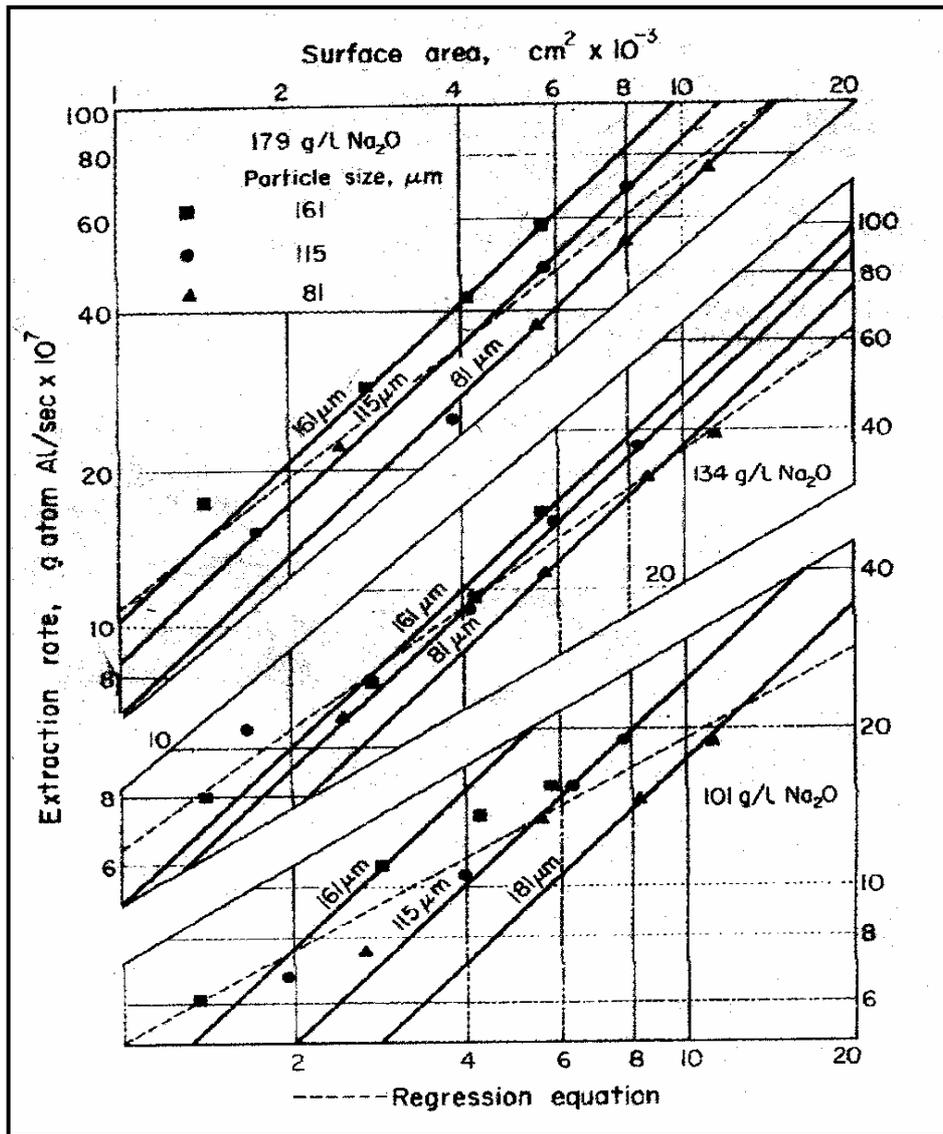


Figura 2.9. Efeito da área superficial sobre a taxa de dissolução da gibbsita em solução de NaOH (expressa em g/L de Na₂O). Eixo y: Taxa da reação (mol de Al/tempo (segundos) × 10⁷); eixo x: área superficial (cm² × 10⁻³). (-----) Equação de regressão: $\log r = b \log A + \text{constante}$, onde r = taxa da reação e A = área superficial (cm²). Tamanhos de partícula em μm: ■ 161; ● 115; ▲ 81 (GLASTONBURY, 1967).

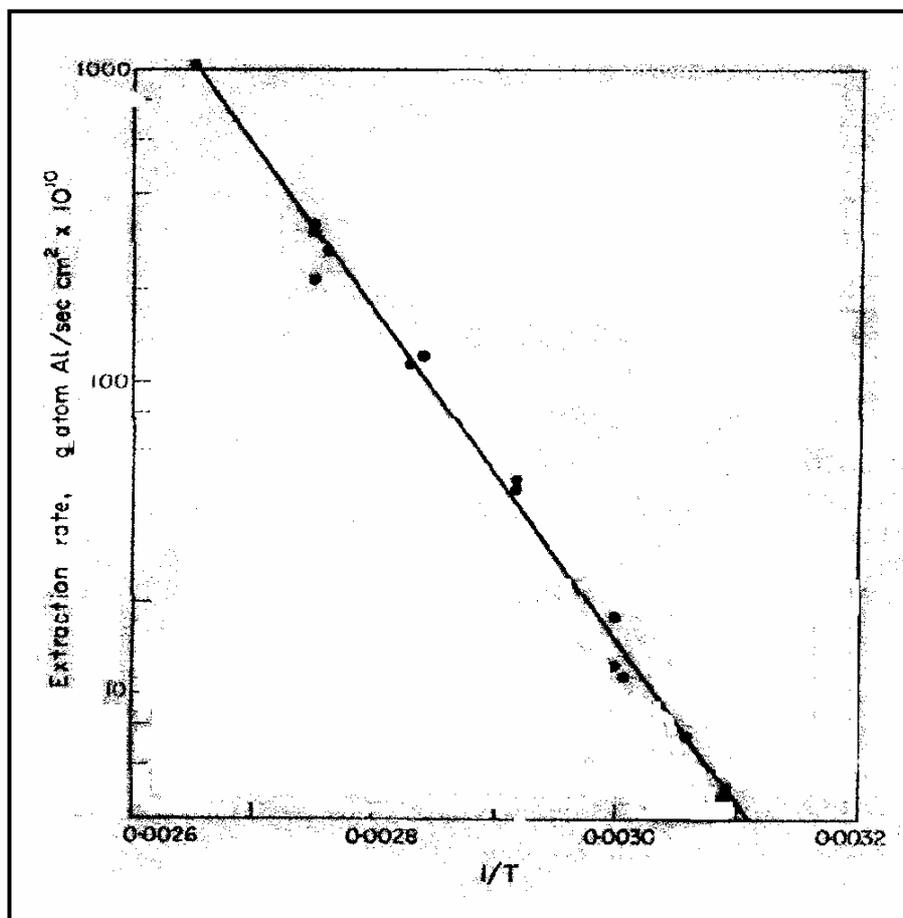


Figura 2.10. Efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução da gibbsita em solução de NaOH. Eixo y: logaritmo da taxa da reação (mol de Al/tempo (segundos) \times $\text{cm}^2 \times 10^{10}$); eixo x: inverso da temperatura absoluta (GLASTONBURY, 1967).

Um modelo matemático (Equação 7) para a taxa de dissolução da gibbsita em NaOH foi deduzido por GLASTONBURY (1967), considerando o controle por reação química e a combinação quantitativa dos efeitos da área superficial, da concentração de NaOH e da temperatura sobre a taxa da reação. Valores preditos para a taxa da reação foram obtidos para a dissolução em NaOH 6 M, temperaturas de 50 a 100 °C, com extrapolação para até 250 °C (admitindo a energia de ativação constante). Assim como verificado experimentalmente, o valor calculado para a taxa da reação a 100 °C foi cerca de 150 vezes maior que a 50 °C.

$$r = 4,60 \times 10^5 A (C_{\text{NaOH}})^{1,73} (e^{-E_a/RT}) \quad (7)$$

Sendo: r = taxa inicial da reação (mol Al.s^{-1})

A = área superficial (cm^2)

C_{NaOH} = concentração de hidróxido de sódio (mol.L^{-1})

E_a = energia de ativação ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta (K)

ELSON *et al.* (1957) estabeleceram uma lei cinética empírica (Equação 8) para a taxa da reação de dissolução da gibbsita em função da área superficial da gibbsita e da composição da solução de aluminato de sódio (produto da dissolução da gibbsita em NaOH). A reação foi admitida como reversível, sendo a equação expressa da seguinte forma:

$$r = d(x_t)/dt = k_2 A_t [x_\infty - x_t / a_\infty + x_\infty]^2 \quad (8)$$

Sendo: r = taxa da reação de dissolução

$$k_2 = k_1(a_\infty + x_\infty)^2$$

x_t, x_∞ = concentração molar de alumínio dissolvido num tempo t e no equilíbrio

a_∞ = concentração molar de NaOH no equilíbrio

A_t = área superficial num tempo t

k_1, k_2 = constantes de velocidade

Com isso, os autores obtiveram um valor de 81,9 kJ/mol para a energia de ativação da reação. Utilizando a mesma equação e considerando taxas iniciais de reação, SCOTFORD e GLASTONBURY (1971) chegaram a um valor de 129,6 kJ/mol para a energia de ativação.

SCOTFORD e GLASTONBURY (1971) estudaram o efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução da gibbsita em NaOH em temperaturas de 25 a 100 °C, solução de hidróxido de sódio 7 M e amostras de gibbsita de duas classes de tamanhos de partículas (53-74 μm e 104-124 μm). Na execução dos experimentos, foi usado um reator do tipo batelada com agitação, sendo adicionadas amostras de 5 a 10 g de gibbsita em um volume de solução de NaOH de 440 mL. Durante a execução dos experimentos, amostras da suspensão eram retiradas em diferentes tempos de reação e analisadas quanto ao teor de alumínio dissolvido. Considerando-se as medidas de solubilidade da gibbsita no equilíbrio obtidas por RUSSELL *et al.* (1955) e WESOLOWSKI (1992) nessa faixa de temperatura, pode ser observado que os autores empregaram valores para a razão massa de gibbsita/volume de NaOH que garantissem o afastamento do equilíbrio.

Taxas iniciais da reação foram obtidas, considerando-se dissolução de até 3 % da massa inicial de gibbsita. Em experimentos adicionais, esse valor foi reduzido para 1 %, não havendo mudança significativa nos resultados.

A dependência entre a taxa inicial da reação e a temperatura foi representada adequadamente pela equação de Arrhenius, como mostra a Figura 2.11, resultando numa energia de ativação de 127,9 kJ/mol, em temperaturas entre 50 e 80 °C.

Valores de energia de ativação foram também obtidos por SCOTFORD e GLASTONBURY (1971), tendo como base os resultados experimentais de ELSON *et al.* (1957) e HERMANN (1953), conforme mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Valores de energia de ativação obtidos por SCOTFORD e GLASTONBURY (1971) para a cinética de dissolução da gibbsita em soluções de NaOH.

Referência	Método de Cálculo	E_f (kJ/mol)
SCOTFORD e GLASTONBURY (1971)	Medidas diretas	127,9
ELSON <i>et al.</i> (1957)	Cálculo de taxas iniciais de reação	129,5
HERMANN (1953)	Estimativa de taxas iniciais de reação	125,3

E_f = energia de ativação para a reação direta

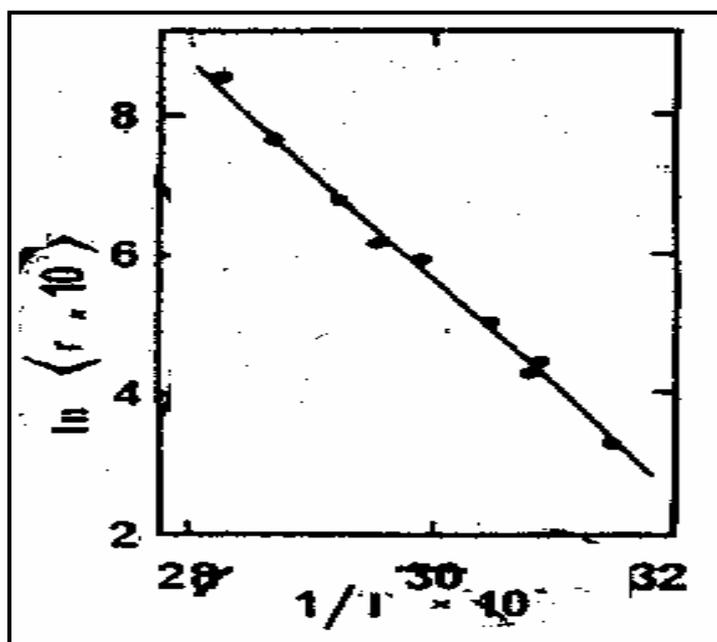


Figura 2.11. Efeito da temperatura sobre a taxa inicial (r) de dissolução da gibbsita em solução de NaOH. Eixo y: logaritmo da taxa inicial da reação ($\ln(r \times 10^2)$); eixo x: inverso da temperatura absoluta ($1/T \times 10^4$) (SCOTFORD e GLASTONBURY, 1971).

SCOTFORD e GLASTONBURY (1971) investigaram, ainda, uma provável influência da concentração de NaOH e do tamanho de partícula de gibbsita sobre a energia de ativação da reação, utilizando para isso, soluções de NaOH 1 a 8 M, temperaturas de 25 a 100 °C e partículas de gibbsita de tamanhos entre 53-74 µm e 104-124 µm. Foi verificado que não houve mudança significativa no valor da energia de ativação com a variação na concentração de NaOH. Valores semelhantes de energia de ativação também foram obtidos para as duas classes de tamanhos de partículas. Esses resultados mostraram que a energia de ativação não é afetada pela concentração de NaOH e pelo tamanho de partícula nas condições estudadas.

Experimentos adicionais foram realizados com bauxitas gibbsíticas provenientes da Austrália. As velocidades de dissolução das amostras de bauxita foram relativamente maiores que as obtidas com a gibbsita pura e as energias de ativação, após ajuste satisfatório dos dados à equação de Arrhenius, ligeiramente menores, na faixa de 105-109 kJ/mol.

A influência da concentração de NaOH sobre a velocidade de dissolução da gibbsita foi estudada em outro trabalho de SCOTFORD e GLASTONBURY (1972). Como no trabalho anterior (1971), os ensaios foram efetuados em um reator do tipo batelada com agitação, com o uso de amostras de gibbsita de tamanhos de partículas entre 53 e 74 µm, temperatura de 80 °C e soluções de NaOH 0,2 a 9 M (expressos em g/L de Na₂O). Experimentos também foram realizados a 41 °C, usando soluções de soda até 12 M.

Os resultados obtidos em soluções de NaOH inferiores a 3 M mostraram uma dependência da taxa inicial da reação de aproximadamente primeira ordem em relação à concentração de NaOH (Figura 2.12). Já taxas iniciais medidas em soluções de NaOH superiores a 6 M indicaram uma ordem aparente da reação com relação à concentração de NaOH maior que três (Figura 2.13).

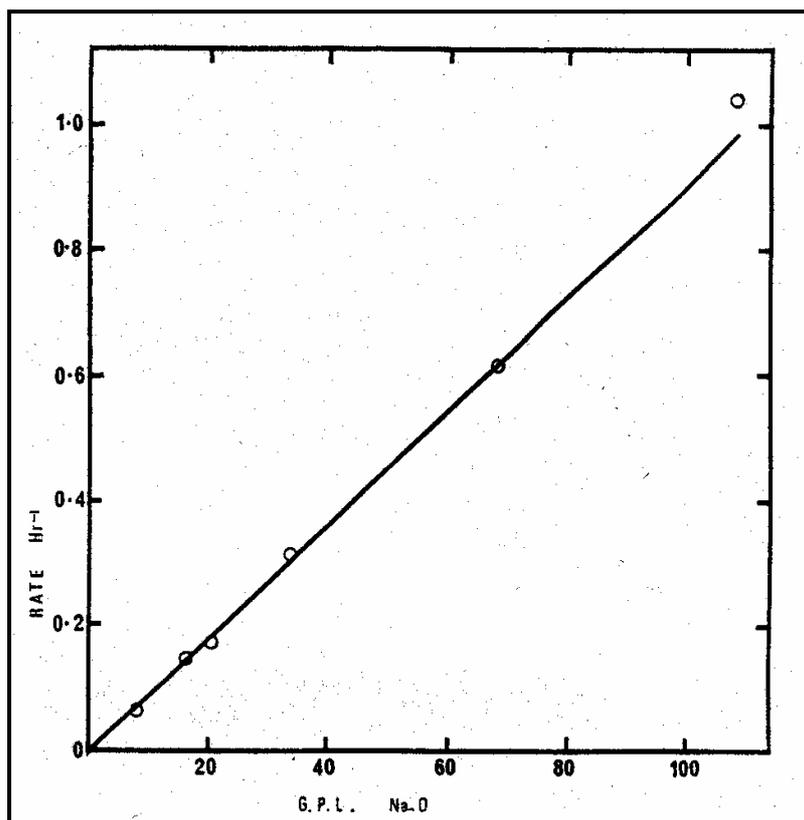


Figura 2.12. Efeito da concentração de NaOH sobre a taxa inicial de dissolução da gibbsita (53-74 μm) a 80 °C. Eixo y: taxa inicial r (h^{-1}); eixo x: concentração cáustica em g/L de Na_2O (SCOTFORD e GLASTONBURY, 1972).

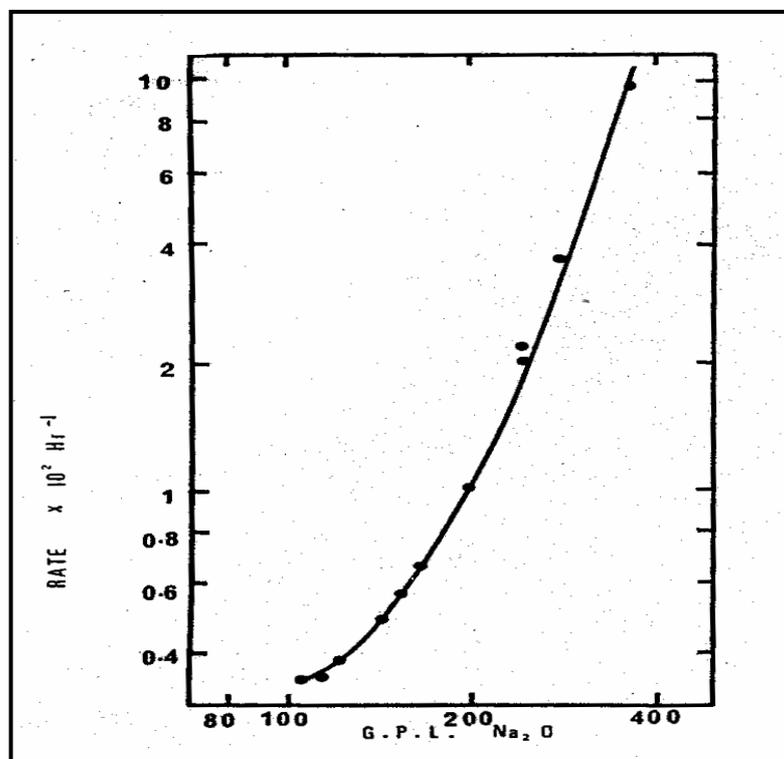


Figura 2.13. Efeito da concentração de NaOH sobre a taxa inicial de dissolução da gibbsita (53-74 μm) a 41 °C. Eixo y: taxa inicial $r \times 10^2$ (h^{-1}); eixo x: concentração cáustica em g/L de Na_2O . (SCOTFORD e GLASTONBURY, 1972).

Uma avaliação mais rigorosa desse comportamento foi também feita por SCOTFORD e GLASTONBURY (1972) considerando a atividade, ao invés da concentração de NaOH, na dependência com a taxa de dissolução da gibbsita.

Foi observada uma proporção direta entre a atividade e a velocidade de dissolução da gibbsita. O efeito da concentração de NaOH sobre a taxa da reação ficou expresso como uma dependência de primeira ordem em relação à atividade do NaOH para concentrações cáusticas de até 13 M (Figura 2.14).

Para fins práticos, SCOTFORD e GLASTONBURY (1972) eliminaram a dependência da atividade em relação à temperatura adotando valores de atividade medidos a 25 °C (PARSONS, 1959). Conforme apresentado no trabalho anterior desses autores (1971), a consideração da atividade do NaOH provocou uma ligeira diferença no valor obtido para a energia de ativação da reação, passando a mesma de 127,9 kJ/mol para 136,3 kJ/mol.

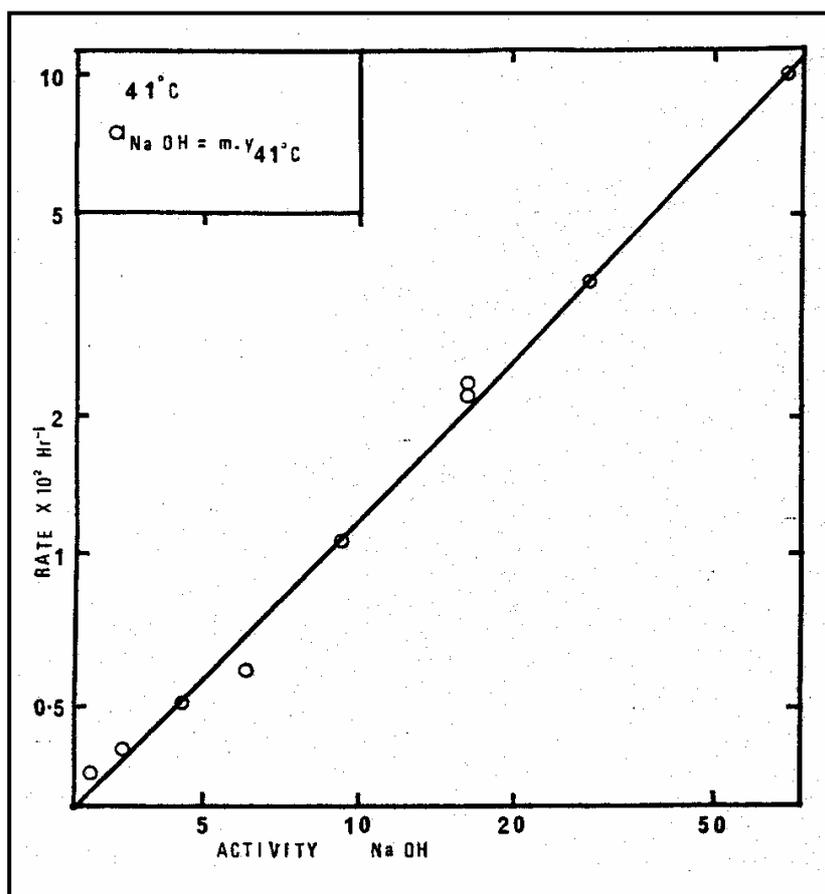


Figura 2.14. Correlação entre atividade e taxa inicial de dissolução da gibbsita em altas concentrações de NaOH e T = 41 °C. Eixo y: taxa inicial $r \times 10^2$ (h⁻¹); eixo x: atividade (Na⁺ e OH⁻) (SCOTFORD e GLASTONBURY, 1972).

RINN e FETTING (1981) estudaram a reação de dissolução da gibbsita em NaOH utilizando um reator do tipo batelada com agitação, volume correspondente a 1L de solução de NaOH 1 a 10 M, diferentes massas de gibbsita (13-55 g), com partículas de tamanho até 80 μm , velocidades de agitação entre 180 e 300 rpm, e uma estreita faixa de temperatura de 90 a 105 $^{\circ}\text{C}$.

Segundo os autores, o processo de dissolução da gibbsita ocorre em duas fases, sendo a primeira mais rápida. Para a primeira etapa de dissolução, RINN e FETTING (1981) associaram a possibilidade de decomposição das partículas de gibbsita, com o conseqüente aumento da área superficial. A relação entre a velocidade de decomposição e a área superficial das partículas de gibbsita não dissolvidas foi proposta como sendo:

$$v = k_z A^p \quad (9)$$

Sendo: v = velocidade de decomposição das partículas de gibbsita

k_z = constante de velocidade de decomposição

A = área superficial das partículas de gibbsita não dissolvidas

p = expoente (de 1,5 a 3)

Nesse caso, não houve possibilidade de ser obtida experimentalmente a dependência da taxa com a temperatura e a concentração de NaOH.

Assumindo controle cinético, os autores propuseram um modelo matemático para a taxa da segunda fase da dissolução:

$$- dm/dt = km^{2/3} \quad (10)$$

Sendo: m = massa das partículas de gibbsita não dissolvidas

t = tempo

k = constante de velocidade de dissolução

Uma relação funcional entre a constante de velocidade de dissolução k , a temperatura T e a concentração de hidróxido de sódio C foi estabelecida como sendo:

$$k = k' C^2 \exp(-13481/T) \quad (11)$$

Com isso, foi obtido um valor de 111 kJ/mol para a energia de ativação da reação.

Considerando a ocorrência simultânea da decomposição e dissolução das partículas de gibbsita, os autores chegaram à seguinte equação da taxa:

$$-dA/dt = k A^{1/2} - k_z A^p \quad (12)$$

Alguns dos resultados obtidos por RINN e FETTING (1981) foram representados em um gráfico de raiz cúbica da massa das partículas de gibbsita não dissolvidas contra tempo (Figura 2.15). As condições experimentais empregadas foram: temperatura de 90 °C, solução de NaOH 9,7 M (volume = 1 L), velocidade de agitação de 180 rpm, massas iniciais de gibbsita entre 14 e 42 g, e tempo de reação de até uma hora e meia. Observa-se que nessas condições, a dissolução da gibbsita é completa.

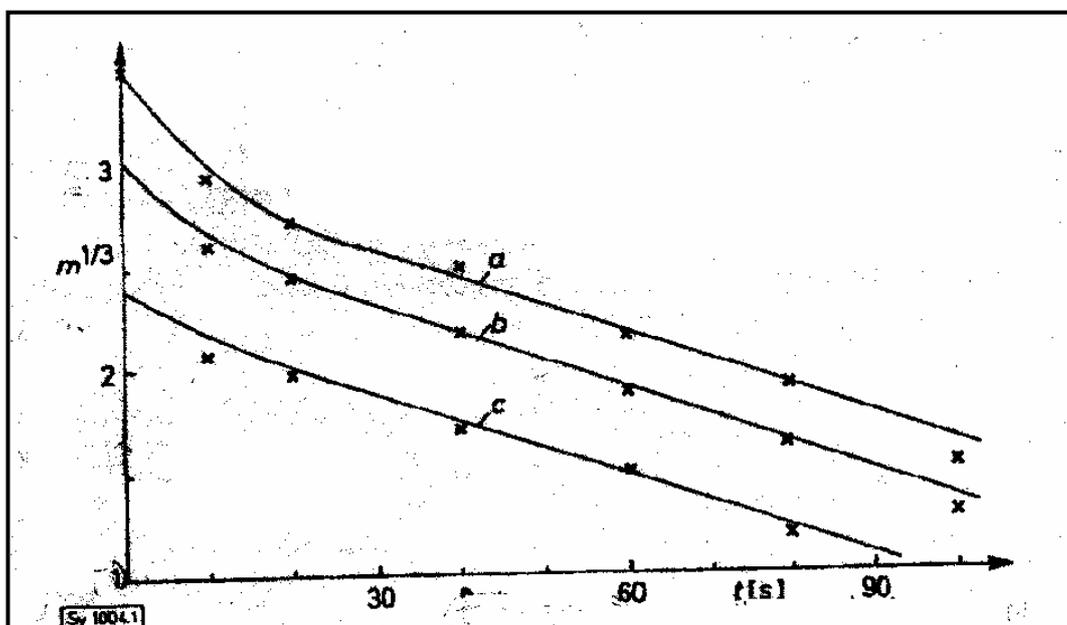


Figura 2.15. Dissolução de gibbsita em soluções de NaOH. Eixo y: $m^{1/3}$ (raiz cúbica da massa das partículas de gibbsita não dissolvidas); eixo x: tempo (min) (erro na legenda) (RINN e FETTING, 1981).

Ressalta-se que um estudo cinético mais criterioso deveria expandir a faixa de temperatura trabalhada por RINN e FETTING (1981), dado seu comprovado efeito sobre a taxa de dissolução. Além disso, a influência da velocidade de agitação sobre a decomposição das partículas não foi discutida nesse trabalho. Segundo HELGESON *et al.* (1984) e HOLDREN e SPEYER (1985), a quebra das partículas de gibbsita seria também uma função da velocidade de agitação empregada nos experimentos. A geração de partículas ultrafinas decorrente desse processo acarretaria em um aumento da área superficial reativa resultando, portanto, em maiores taxas de reação.

ROACH (1985) estudou a dissolução de gibbsita pura e bauxita gibbsítica (Austrália) em soluções de NaOH e temperaturas entre 65 e 150 °C. Maiores taxas de reação foram obtidas para a bauxita, o que ROACH (1985) atribuiu a maior porosidade e maior área superficial desta. SCOTFORD e GLASTONBURY (1971) também obtiveram taxas de dissolução mais altas para bauxitas gibbsíticas provenientes da Austrália, em comparação à gibbsita pura, em condições experimentais semelhantes. No caso da gibbsita pura (ROACH, 1985), a dependência entre a taxa da reação e a temperatura foi representada adequadamente pela equação de Arrhenius, resultando numa energia de ativação de 105 kJ/mol.

No trabalho de CHAOQUN *et al.* (1995), o processo de dissolução da gibbsita em solução de hidróxido de sódio foi estudado em uma faixa de temperatura de 75 a 100 °C e de concentração de NaOH de 4 a 8 M, utilizando gibbsita sintética com tamanho inicial de partículas de aproximadamente 37 µm. O afastamento do equilíbrio de solubilidade (RUSSELL *et al.*, 1955, WESOLOWSKI, 1992) foi assegurado pelo uso de 100 mg de gibbsita em um volume de solução de 5 mL.

A investigação da cinética dessa reação foi realizada por calorimetria isotérmica, com o uso de um calorímetro de condução automática de calor dotado de agitação. Medidas contínuas da taxa foram obtidas por meio da construção de uma curva termocinética (Figura 2.16). O uso dessa curva permitiu, ainda, a medida do calor de dissolução da reação.

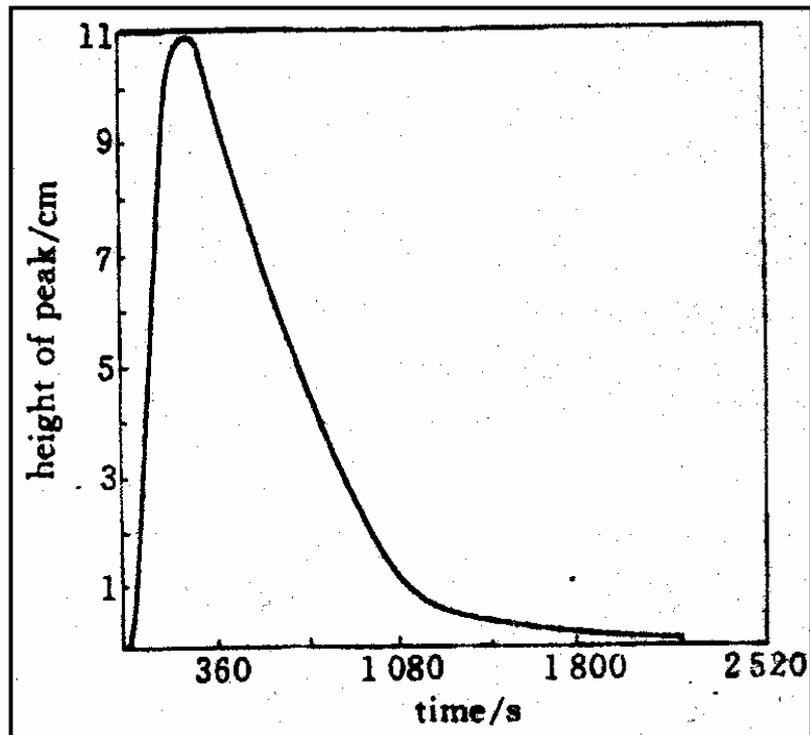


Figura 2.16. Curva termocinética da dissolução de gibbsita em soluções de NaOH. Eixo y: altura do pico (cm); eixo x: tempo (s) (CHAOQUN *et al.*, 1995).

De acordo com a cinética termoquímica (CALVET e PART, 1963), uma relação entre o fluxo de calor e a taxa de reação pode ser estabelecida da seguinte forma:

$$d\alpha/dt = (1/Q_{\infty}) \times dQ/dt \quad (13)$$

$$\alpha = (W_0 - W)/W_0 \quad (14)$$

Sendo: Q = calor produzido antes do tempo t

Q_{∞} = calor total

α = conversão

W_0 = massa de gibbsita no tempo inicial

W = massa de gibbsita num tempo t

Assumindo ser a etapa determinante do processo de dissolução da gibbsita controlada por reação química irreversível e de primeira ordem em relação à concentração de NaOH (nas condições experimentais empregadas) e tendo como base o Modelo das Partículas não Porosas que Encolhem (LEVENSPIEL, 1972), CHAOQUN *et al.* (1995) adotaram o seguinte modelo cinético para a taxa de dissolução:

$$d\alpha/dt = K' \times 4\pi r_0^2 \times N_0 \times (R' - \alpha) \times (1 - \alpha)^{2/3} \quad (15)$$

Sendo: r_0 = raio inicial das partículas de gibbsita

N_0 = número de partículas de gibbsita

C_0^0 = concentração inicial de NaOH

V = volume da solução de NaOH

M = massa molar da gibbsita

$R' = C_0^0 V / (W_0 / M)$

K = constante de velocidade da reação

$K' = K / V$

A dependência da velocidade da reação com a temperatura foi adequadamente representada pela equação de Arrhenius (Figura 2.17), sendo obtida uma energia de ativação aparente de 76,85 kJ/mol.

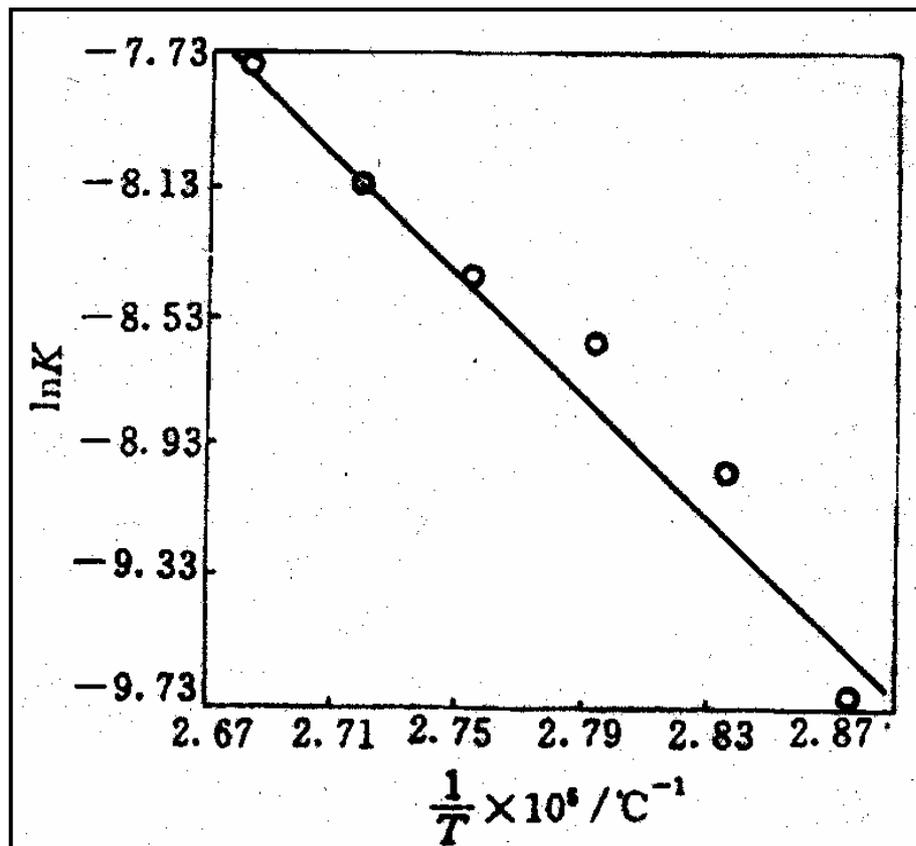


Figura 2.17. Efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução de gibbsita em solução de NaOH. Eixo y: $\ln K$ ($K = K' 4\pi r_0^2 N_0$); eixo x: inverso da temperatura $\times 10^5$ ($^\circ\text{C}^{-1}$) (CHAOQUN *et al.*, 1995).

A variedade de fatores que influenciam a cinética de dissolução de um composto, tais como, tamanhos de partículas, temperatura, concentração de NaOH,

velocidade de agitação, entre outros, faz com que haja discrepâncias quanto ao mecanismo de controle de uma determinada reação, tornando bastante difícil a obtenção de um modelo cinético universalmente aceito. No caso de compostos naturais submetidos a processos industriais, como as bauxitas, essa tarefa se torna ainda mais complexa, por ser necessário levar em consideração, além dos parâmetros acima citados, a origem do minério e outras variáveis do processo Bayer, como por exemplo, a presença de impurezas no licor.

Em especial, no caso da reação de dissolução da gibbsita em solução de NaOH, o controle por reação química foi admitido, por exemplo, nos trabalhos de LUNQUIST e LEITCH (1964), SCOTFORD e GLASTONBURY (1971, 1972), RINN e FETTING (1981), ROACH (1985) e CHAOQUN *et al.* (1995). A magnitude das energias de ativação obtidas nesses trabalhos (77-130 kJ/mol) aparece como uma forte evidência de que a reação seja quimicamente controlada, uma vez que a energia de ativação de processos difusivos dessa natureza se situa normalmente na faixa de 12 a 25 kJ/mol (LASAGA, 1984). No entanto, em condições experimentais semelhantes, os resultados de BORINTRAGER (1974), WAHNSIEDLER (1985), e YUN ANJUN (1988) apontaram um controle misto por reação química e difusão.

2.3. CAULINITA

2.3.1. ESTRUTURA E MORFOLOGIA

A estrutura cristalina dos argilominerais é formada por um arranjo de tetraedros e/ou octaedros, nos quais os vértices são ocupados por átomos ou íons de oxigênio e por íons hidroxila, e o centro por cátions metálicos pequenos. Estes são, nos grupos tetraédricos, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} e, ocasionalmente, Fe^{3+} e Fe^{2+} . Nos grupos octaédricos, são Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e, ocasionalmente, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , geralmente com um certo grau de substituição isomórfica (SANTOS, 1975).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar lamelas hexagonais contínuas. Da mesma forma, os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em lamelas. Essas lamelas são usualmente chamadas lamelas tetraédricas e octaédricas, respectivamente. O empilhamento de uma lamela tetraédrica com uma lamela octaédrica forma uma camada 1:1.

As dimensões das lamelas tetraédricas e octaédricas são tais que estas podem se reajustar ou encaixar entre si para formar camadas (compostas por duas ou mais lamelas) numa variedade de maneiras, as quais dão origem à maioria das estruturas fundamentais dos argilominerais conhecidos.

As dimensões das lamelas dependem também da sua composição atômica. Muito embora os íons dentro das mesmas estejam ligados entre si por ligações fortes, geralmente consideradas com caráter parcialmente iônico ou covalente, as lamelas estão ligadas entre si por interações mais fracas. A maneira como as lamelas estão empilhadas difere para os vários grupos de argilominerais, dando origem a vários tipos de seqüências regulares e irregulares. As ligações fracas entre as camadas são responsáveis pela fácil clivagem paralela às direções perpendiculares ao eixo *c*; isto é, paralela aos planos basais, de onde resulta a forma, morfologia ou hábito lamelar da maioria das partículas dos argilominerais.

Em todos os argilominerais, as camadas sucessivas estão arranjadas de tal maneira que os íons O e OH estão em pares, opostos um ao outro, de modo a formar uma ligação por ponte de hidrogênio OH–O, que recebe o nome de *ligação hidroxila*.

O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1, em que cada camada consiste em uma lamela de tetraedros de SiO₄ e uma lamela de octaedros de Al₂(OH)₆ (também chamada de lamela de gibbsita), ligadas entre si em uma única camada, através de átomos oxigênio em comum, resultando em uma estrutura fortemente polar (Figura 2.18) (VELDE, 1992).

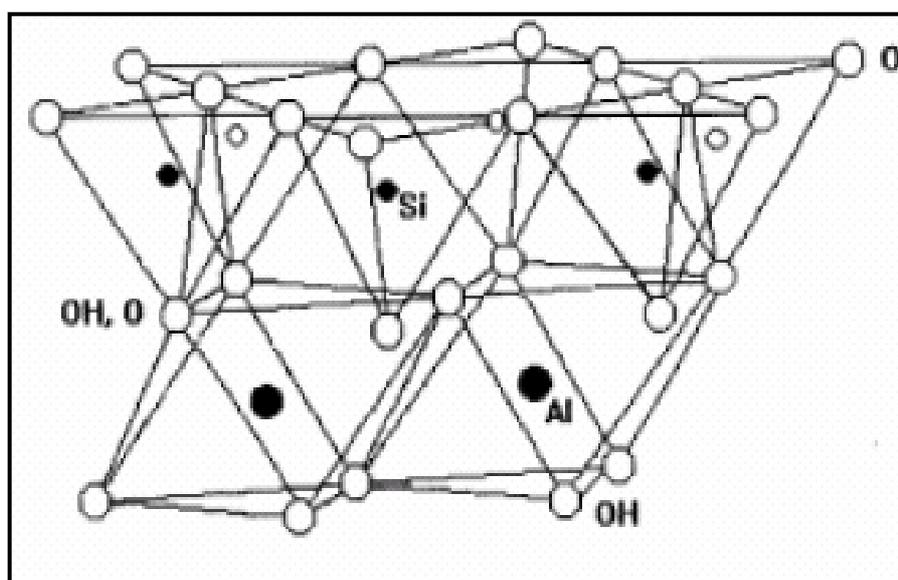


Figura 2.18. Estrutura cristalina da caulinita) (VELDE, 1992).

A fórmula estrutural da célula unitária da caulinita é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual mássica corresponde a 46,54 % SiO_2 ; 39,50 % Al_2O_3 e 13,96 % H_2O . Praticamente, não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, sendo esta eletricamente neutra (WEISS e RANGE, 1966). Os íons de alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) neutralizando as cargas residuais dos silicatos. As lamelas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos a e b e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico c (Figura 2.19) (VELDE, 1992).

A estrutura da célula unitária da caulinita é triclínica, com os seguintes valores determinados por NEWNHAM e BRINDLEY (1957):

$$a_0 = 5,139 \pm 0,014 \text{ \AA}; b_0 = 8,932 \pm 0,016 \text{ \AA}; c_0 = 7,371 \pm 0,019 \text{ \AA}.$$

$$\alpha = 91,6 \pm 0,2^\circ; \beta = 104,8 \pm 0,2^\circ; \gamma = 89,9 \pm 0,1^\circ$$

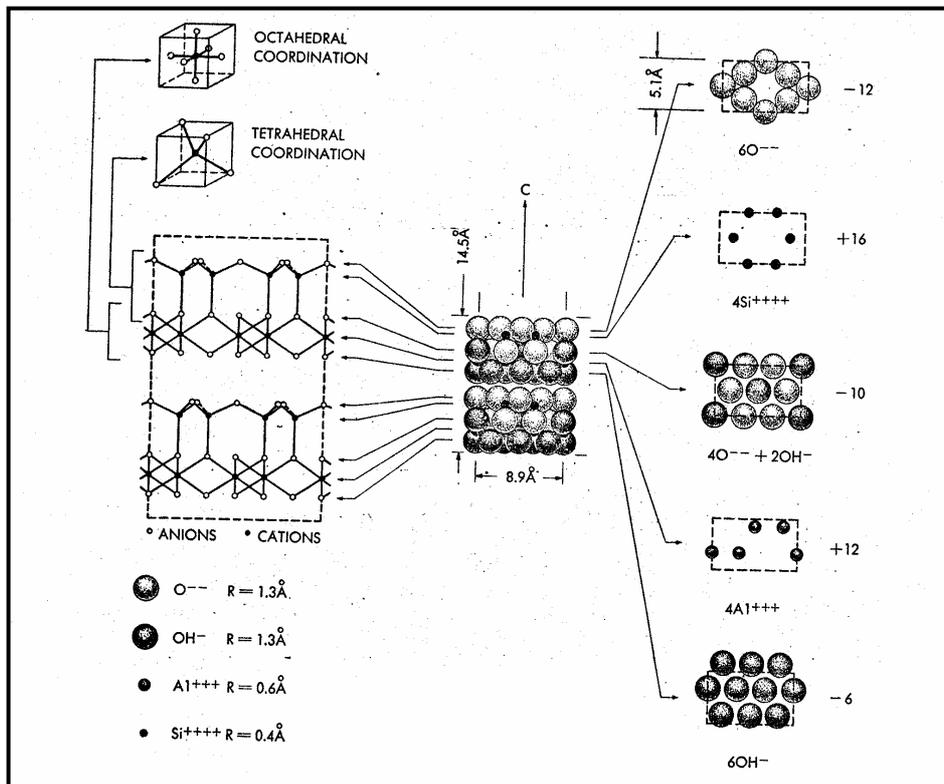


Figura 2.19. Célula unitária da caulinita ($4[(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5]$). Centro da figura: visão lateral da célula unitária (envolvida em linhas pontilhadas); à direita: seções horizontais da célula unitária nas dimensões das camadas atômicas; à esquerda: diagrama esquemático da lateral da célula unitária ampliada duas vezes para mostrar as ligações. Legendas (canto superior esquerdo): coordenação octaédrica; coordenação tetraédrica (VELDE, 1992).

Numa caulinita do tipo denominado “bem cristalizada”, existe um empilhamento regular das lamelas unitárias. Os planos entre as camadas 1:1 são um plano de clivagem

(diz-se que um mineral possui clivagem quando, aplicando-se uma força adequada, o mesmo se rompe produzindo superfícies planas definidas), mas essa clivagem não é fácil, devido às ligações ou pontes de hidrogênio entre as camadas, uma vez que existe uma folha de íons hidroxila numa das faces da camada e uma folha de íons oxigênio na outra camada imediatamente abaixo, sem haver interações iônicas.

Na caulinita do tipo “bem cristalizada”, os ângulos da célula unitária permitem uma seqüência de empilhamento em que as unidades de caulinita se acham imediatamente umas sobre as outras; isto é, regularmente ao longo do eixo *b*, mas estão deslocadas de uma distância $a_0/3$ ao longo do eixo *a*. Esse tipo de caulinita, bem ordenado e bem cristalizado, não é comum. Micrografias eletrônicas mostram que a caulinita bem cristalizada é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, que refletem o caráter pseudo-hexagonal de sua estrutura, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das lamelas de silicato e de hidróxido de alumínio. Difrações de raios-X de películas orientadas dessas placas mostram que as faces hexagonais são os planos cristalográficos basais $\{0\ 0\ 1\}$.

Em muitos caulins sedimentares e argilas refratárias, encontra-se um tipo de caulinita que tem uma estrutura com uma distorção peculiar que consiste, principalmente, de deslocamentos ao acaso das camadas paralelamente ao eixo *b*; deslocamentos esses que são múltiplos inteiros de $b_0/3$ (BRINDLEY e ROBINSON, 1946, BRINDLEY e ROBINSON, 1947). Esse tipo de caulinita é geralmente chamado de “caulinita mal cristalizada”, ou de “mineral das argilas refratárias”, sendo o nome mais apropriado “caulinita com desordem ao longo do eixo *b*”.

Nas partículas desse tipo de caulinita, o perfil hexagonal é geralmente menos nítido, porém pode existir (ROBERTSON *et al.*, 1954). As placas são menores e mais finas, apresentando uma maior tendência à clivagem basal; às vezes, as placas são tão finas que apresentam tendência a enrolar nas bordas (SILVEIRA e SOUZA, 1959).

2.3.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO DA CAULINITA

O comportamento térmico detalhado da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é apresentado na Figura 2.20 (GRIM, 1963, SANTOS, 1975). O pico endotérmico existente a 100 °C corresponde à perda de água absorvida e adsorvida. A 450 °C, inicia-se a reação de

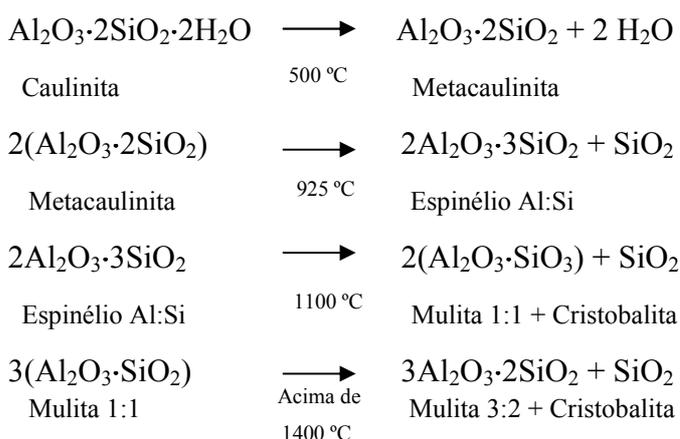
desidroxilação, que é completada a 600 °C, com a formação de metacaulinita. Esse processo é evidenciado pela presença de um grande pico endotérmico nessa região.

A 950 °C, no caso de uma caulinita bem cristalizada, há um pequeno pico endotérmico (que não está presente no caso de caulinitas mal cristalizadas), seguido de um pico exotérmico intenso, cujo máximo ocorre em 975 °C.

INSLEY e EWELL (1935) atribuíram o pico exotérmico em 975 °C à formação de γ -alumina. Porém, essa interpretação não foi bem aceita, pelo fato da cristalização da γ -alumina ocorrer em um intervalo grande de temperatura, e não apenas a 950-975 °C. Além disso, a estrutura cristalina da mesma apresenta menor perfeição do que a que deveria ser esperada pela intensidade e nitidez do pico exotérmico. JOHNS (1953) relacionou o pico exotérmico à nucleação da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), sendo a mesma interpretação feita por GRIM e KULBICKI (1957) e WAHL *et al.* (1961).

Segundo BRINDLEY e NAKAHIRA (1958, 1959), a partir de 1100 °C é detectada a presença de cristobalita (SiO_2), com a transformação da fase espinélio alumínio-silício em mulita. Isso é evidenciado pela presença de um pico exotérmico a 1225 °C, que corresponde à transformação total do espinélio em mulita 1:1, com liberação de sílica (cristobalita). Posteriormente, ocorre a formação de mulita (3:2), com mais liberação de cristobalita. A 1470 °C há o pico de cristalização da cristobalita e a 1750 °C há a fusão completa do sistema.

A seqüência das reações descritas acima pode ser representada da seguinte maneira (SANTOS, 1975):



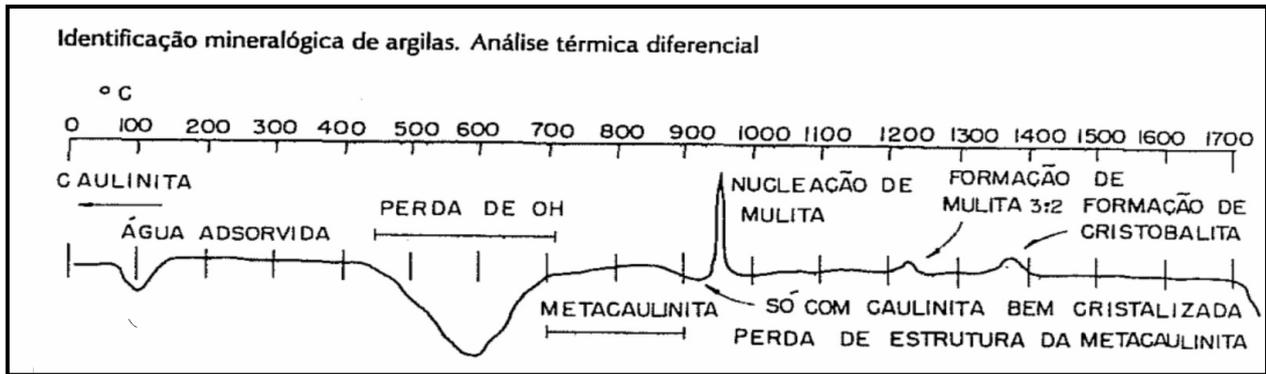


Figura 2.20. Termograma esquemático da caulinita (GRIM, 1963, SANTOS, 1975).

Analisando-se a curva térmica típica de uma caulinita pura (Figura 2.21) (FAVA *et al.*, 1999), observa-se a presença de um pico endotérmico centrado em aproximadamente 500 °C, referente a seu processo de desidroxilação, com a transformação da caulinita em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) (FROST e VASSALLO, 1996, OKADA *et al.*, 1998). A perda de massa (teórica) da caulinita, relativa a esse processo, corresponde a 13,96 % (considerando-se que o resíduo consiste de Al_2O_3 e 2SiO_2) (BISH *et al.*, 1990). Na região de alta temperatura ($T > 900$ °C), é observada a presença de um pico endotérmico seguido por um pico exotérmico. Esses picos são atribuídos à perda endotérmica dos últimos grupos hidroxila estruturais, seguida pela mudança de fase exotérmica para formar Al_2O_3 -mulita e SiO_2 -cristobalita. O primeiro pico também é atribuído a uma pequena variação de entropia, devido à mudança no empacotamento do oxigênio na transformação de metacaulinita em mulita (MACKENZIE, 1970).

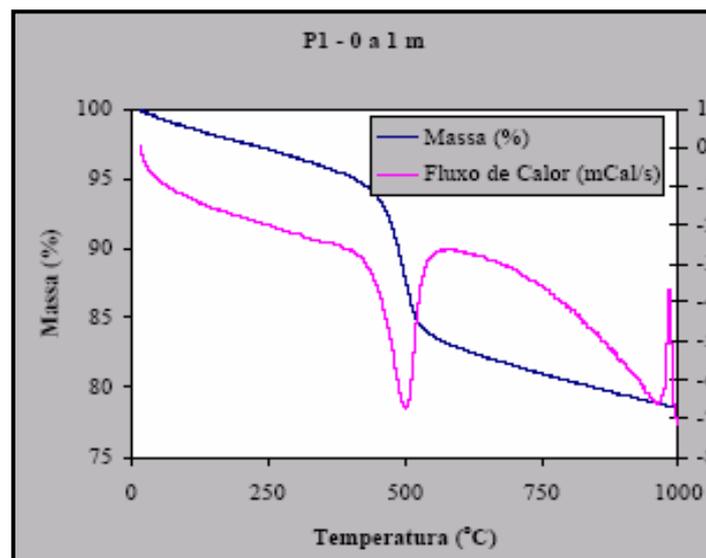


Figura 2.21. Curva térmica típica da caulinita (FAVA *et al.*, 1999).

2.3.3. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DA CAULINITA

É normalmente admitido que a dissolução de fases sólidas é controlada por várias etapas elementares que ocorrem na interface sólido-líquido. Assim sendo, trabalhos tendo como base a teoria do estado de transição (EYRING, 1935, WYNNE-JONES e EYRING, 1935) têm sido realizados, visando ao desenvolvimento de equações de taxa para descrever o processo de dissolução de aluminossilicatos (BLUM e LASAGA, 1988). De acordo com a teoria do estado de transição aplicada a reações de dissolução, a taxa reacional é controlada pela formação de complexos ativados de superfície (LASAGA, 1981, AAGAARD e HELGESON, 1982, MURPHY e HELGESON, 1987). Ainda segundo tal teoria, esses complexos são resultantes da reação da interface hidratada sólido-líquido com prótons, hidroxilas, outros íons, ou ligantes orgânicos presentes na solução. A formação dos complexos de superfície se dá pela adsorção dessas espécies na interface sólido-líquido, o que resulta no desenvolvimento de uma superfície carregada entre o sólido e o seio da solução (CASHEN, 1959, HUERTAS *et al.*, 1998).

A caulinita contém somente Al e Si como cátions estruturais sendo estes, basicamente, as fontes para os sítios superficiais presentes nesse mineral (BLEAM *et al.*, 1993). Segundo o trabalho de HUERTAS *et al.* (1998), três tipos de sítios estão presentes na superfície da caulinita: sítios hidroxilo-alumino externos ao plano basal (Al_2OH), sítios hidroxilo-alumino internos (ou grupos aluminol) nas bordas do cristal e grupos silanol (SiOH) (Figura 2.22). De acordo com o pH, esses sítios podem estar positivamente ou negativamente carregados. A formação de complexos carregados de diferentes naturezas, devido à protonação/desprotonação em diferentes faixas de pH, pode levar à existência de várias etapas elementares controlando a taxa de dissolução da caulinita.

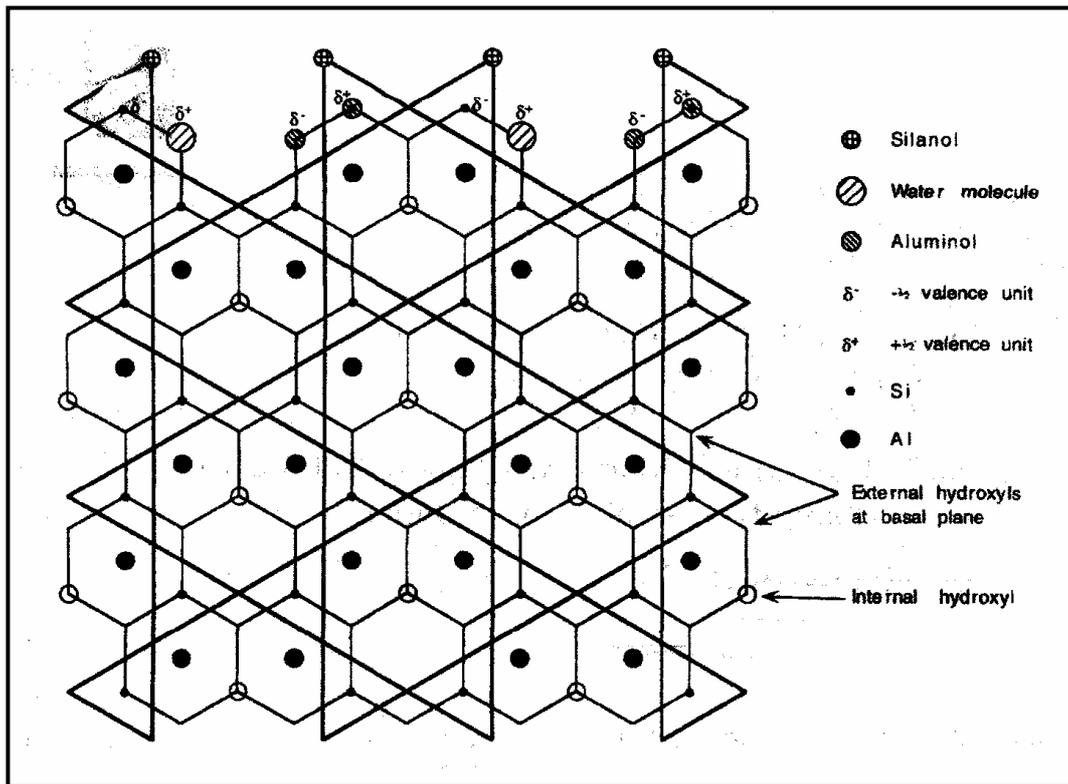


Figura 2.22. Sítos ativos presentes na superfície da caulinita. Representação esquemática da estrutura da caulinita projetada no plano *ab*, mostrando as localizações dos sítios ativos na superfície. Símbolos à direita (na seqüência): ● silanol; ◌ molécula de água, ◌ aluminol; δ⁻ e δ⁺ unidades de valência; ● Si, ● Al. Legendas das setas (na seqüência): hidroxilas externas ao plano basal; hidroxila interna (HUERTAS *et al.*, 1998).

Modelos de adsorção são normalmente utilizados para descrever os mecanismos de reação que ocorrem na superfície da caulinita (WESTALL e HOHL, 1980, DAVIS e KENT, 1990). O modelo mais simples é o Modelo não Eletrostático (NEM, na sigla em inglês), que utiliza as isotermas de adsorção clássicas (ADAMSON, 1976), assumindo um comportamento ideal no qual a interação eletrostática entre o complexo carregado de superfície é desprezada (DAVIS e KENT, 1990, STUMM, 1992). Esse modelo assume que a adsorção é um processo reversível, que pode ser descrito por uma lei de ação das massas simples, na qual os coeficientes de atividade das espécies de superfície permanecem constantes durante a reação.

Contudo, a existência de uma camada dupla elétrica (EDL) entre o sólido e o seio da solução pode necessitar da inclusão de um termo de interação eletrostática. Esse termo corresponde ao desvio do comportamento ideal dos complexos de superfície (SPOSITO, 1984). A partir disso, vários modelos de adsorção têm sido desenvolvidos, diferindo principalmente na estrutura da camada dupla, sendo o Modelo de Capacitância

Constante (CCM, na sigla em inglês) (STUMM *et al.*, 1976, HOHL e STUMM, 1976) e o Modelo da Camada Tripla (TLM, na sigla em inglês) (YATES *et al.*, 1974, DAVIS *et al.*, 1978) os mais comumente aplicados. O Modelo de Capacitância Constante assume que a EDL na interface mineral/água se comporta como um capacitor plano, cuja capacitância é a constante de proporcionalidade entre a carga e o potencial da superfície.

A distribuição dos sítios carregados na caulinita em função do pH, computados a partir dos parâmetros de superfície derivados do modelo CCM, pode ser vista na Figura 2.23 (HUERTAS *et al.*, 1998).

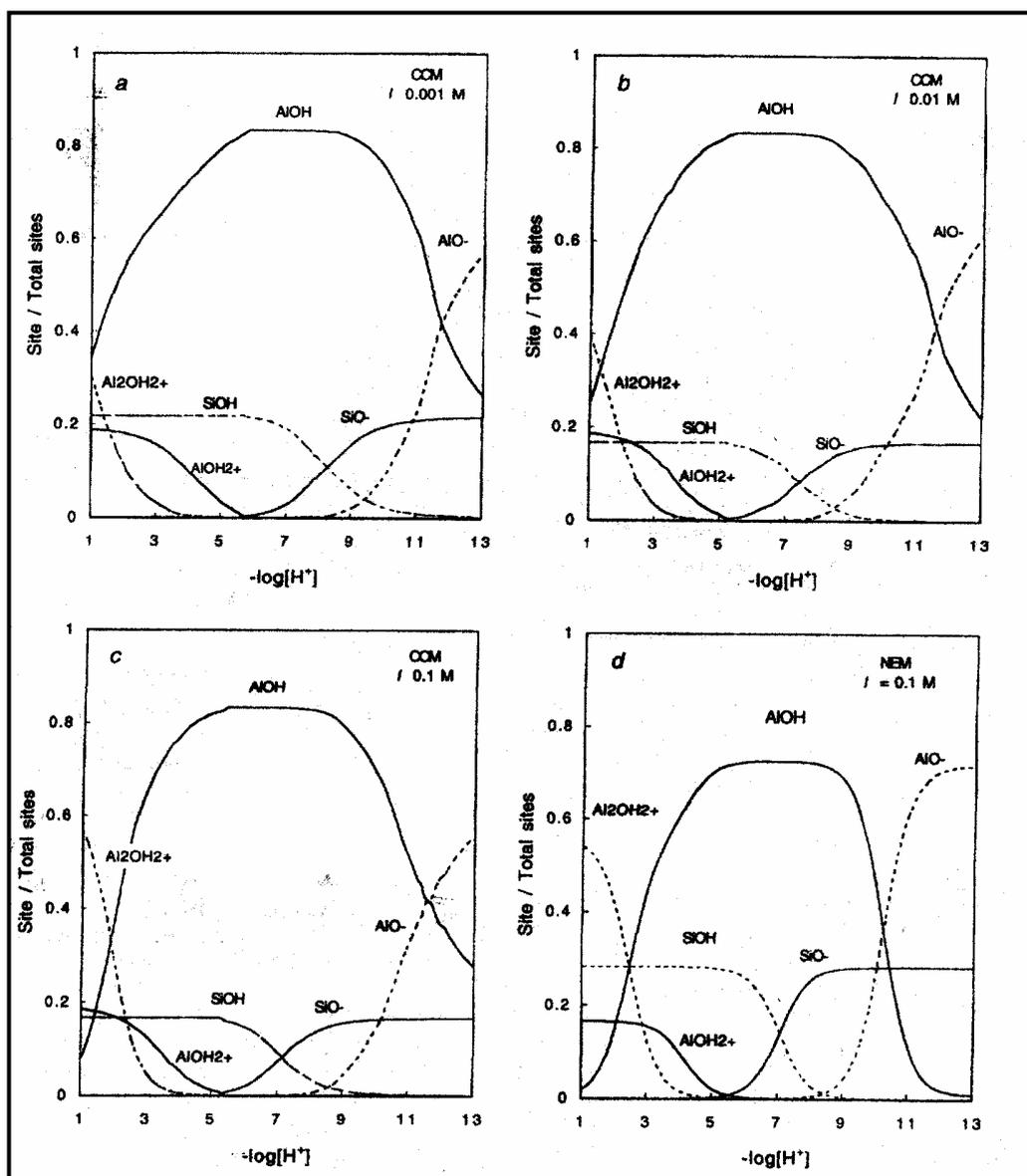


Figura 2.23. Distribuição dos sítios ativos na superfície da caulinita em função do pH. (a-c) Distribuição predita das espécies presentes na superfície da caulinita em função do pH, para várias forças iônicas (I), de acordo com o modelo CCM; (d) Resultados obtidos com o modelo NEM para $I = 0,1$ M, mostrados para efeito de comparação. A densidade do sítio é expressa em termos da fração molar da densidade superficial total. Eixo y: sítio / sítios totais; eixo x: $-\log[H^+]$ (HUERTAS *et al.*, 1998).

Vários fatores influenciam as taxas de reação de aluminossilicatos, tais como, composição da solução, incluindo pH (conforme discutido acima), afinidade química, temperatura, pressão, e área superficial (AAGAARD e HELGESON, 1982). A análise de estudos sobre a cinética de dissolução da caulinita mostra discrepâncias no que se refere, principalmente, à estequiometria da dissolução, ao mecanismo da reação e à natureza dos complexos de superfície.

CARROLL-WEBB e WALTHER (1988) e CARROLL e WALTHER (1990) estudaram a dissolução da caulinita em pH 1 a 12, mediante o uso de agentes tamponantes. Nesses trabalhos, foram obtidas taxas de dissolução da caulinita (em mol Si/cm².s) nas temperaturas de 25°, 60° e 80 °C, sendo avaliadas com relação à influência da temperatura e do pH por CARROLL e WALTHER (1990).

A 25 e 60 °C, CARROLL-WEBB e WALTHER (1988) observaram um período inicial de dissolução não estequiométrica da caulinita (até 200 h de reação), seguido por período longo de dissolução ligeiramente não estequiométrica, com taxas de dissolução de Al mais baixas que as de Si na faixa de pH entre 2,0 e 9,0. Na etapa inicial da reação, os autores constataram, ainda, uma dissolução preferencial de Al em relação a Si em pH < 4,0, dissolução preferencial de Si em relação a Al em pH entre 4,0 e 9,3 e dissolução inicial estequiométrica em pH > 9,3. Esses resultados foram semelhantes aos obtidos por XIE e WALTHER (1992), que relacionaram as taxas de dissolução inicial não estequiométrica de Si e Al à protonação dos sítios de Si e Al na superfície da caulinita (Figura 2.24).

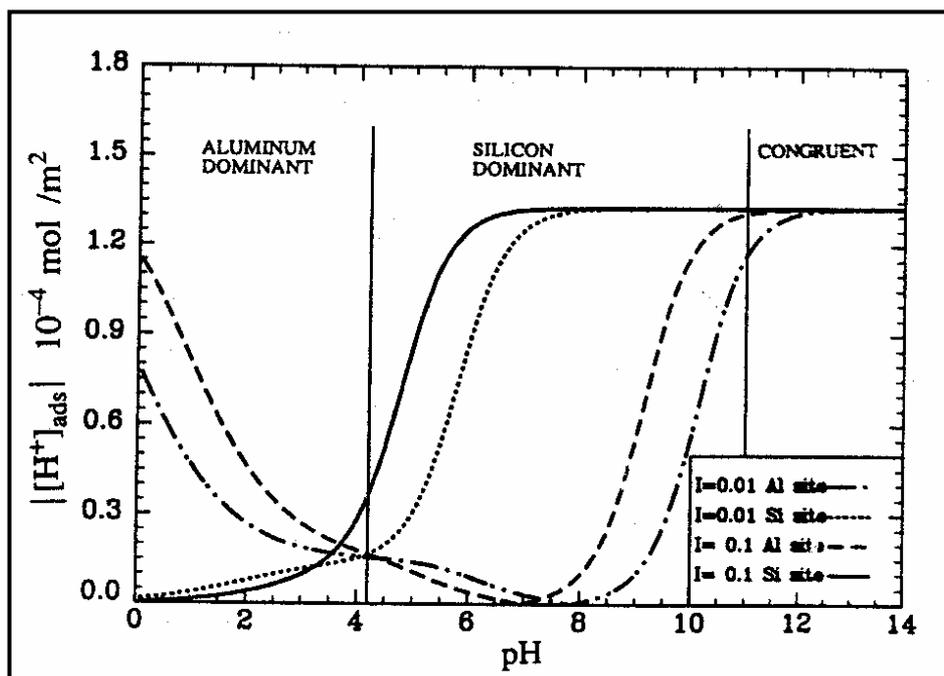


Figura 2.24. Protonação calculada como função do pH para os sítios de Al e Si na superfície da caulinita, nas forças iônicas indicadas. Em $\text{pH} < 4,2$: dissolução preferencial de Al em relação a Si na superfície da caulinita; $4,2 < \text{pH} < 11,0$, dissolução preferencial de Si; $\text{pH} > 11,0$, dissolução estequiométrica da caulinita. Eixo y: $([\text{H}^+]_{\text{ads}}) \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$; eixo x: pH (XIE e WALTHER, 1992).

Já os resultados de CARROLL e WALTHER (1990), obtidos a $80\text{ }^\circ\text{C}$, mostraram uma dissolução estequiométrica da caulinita durante todo o experimento (450 h), em $\text{pH} < 5,0$ e $\text{pH} > 9,0$ (Figura 2.25). Na faixa de pH entre 5,7 e 8,6, foi observada uma dissolução não estequiométrica da caulinita durante todo o experimento (450 h), com taxas de dissolução de Al cerca de 1,5 ordens de magnitude mais baixas que as de Si, sendo isso atribuído pelos autores como resultado da formação de uma fase amorfa de alumínio, embora sem comprovação pelos mesmos.

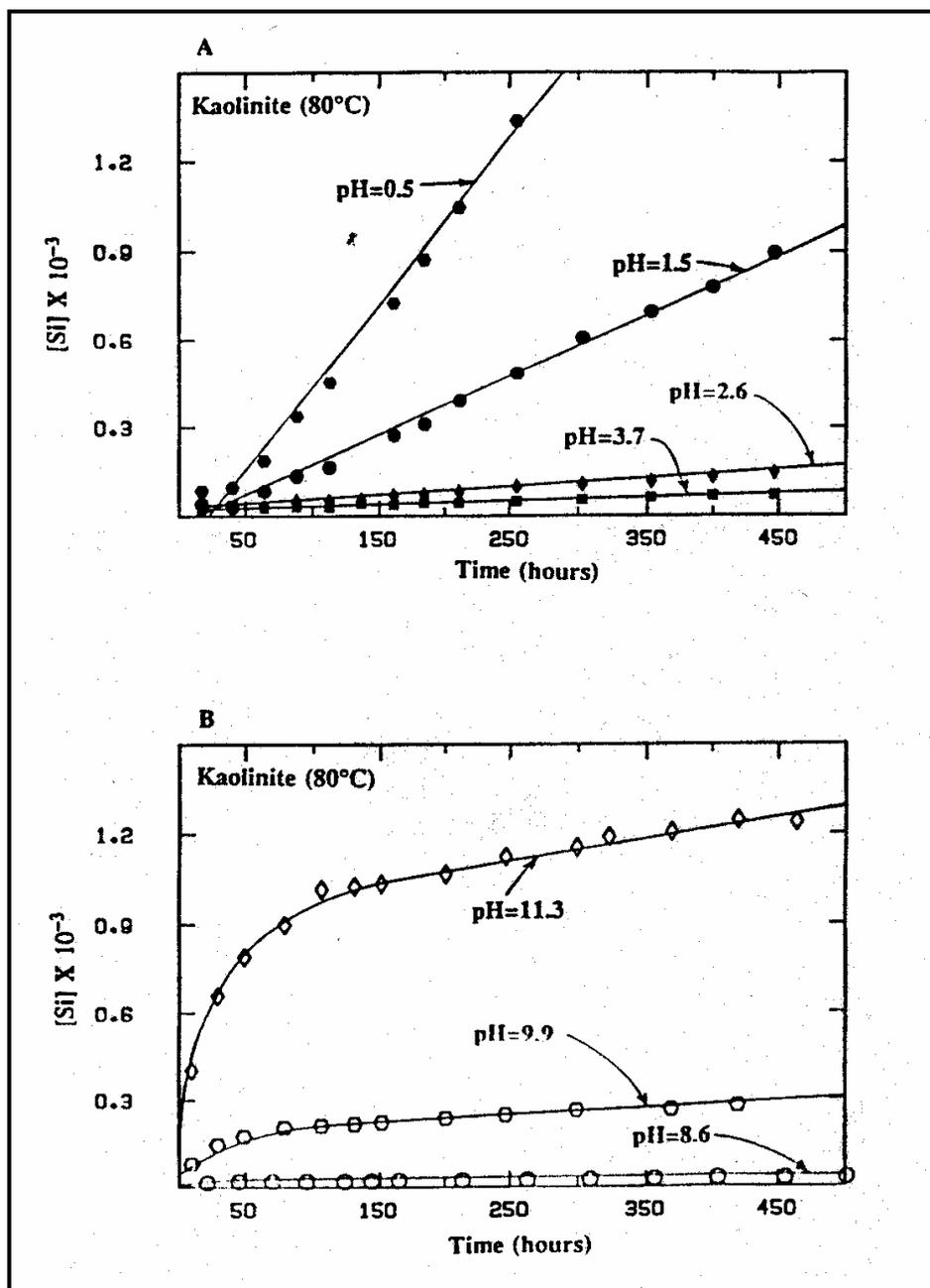


Figura 2.25. Dissolução da caulinita a 80 °C, representada como concentração (em (mol.L⁻¹)× 10⁻³) de Si dissolvido em função do tempo (em h). (A) Na região ácida: [Si] × 10⁻³: ● (pH = 0,5); ● (pH = 1,5); ◆ (pH = 2,6); ■ (pH = 3,7); (B) Na região alcalina [Si] × 10⁻³: ◇ (pH = 11,3); (pH = 9,9); ○ □ (pH = 8,6) (CARROLL e WALTHER, 1990).

A partir da análise dos resultados obtidos para a dissolução da caulinita nas condições experimentais empregadas por CARROLL-WEBB e WALTHER (1988) e por CARROLL e WALTHER (1990), estes últimos consideraram se tratar de um processo controlado por reação química e dependente do pH. Nas temperaturas investigadas, CARROLL e WALTHER (1990) observaram que a taxa da reação diminuía com o aumento do pH na faixa ácida, atingindo um mínimo na região próxima

ao pH neutro, passando a aumentar com o aumento do pH na região alcalina (Figura 2.26).

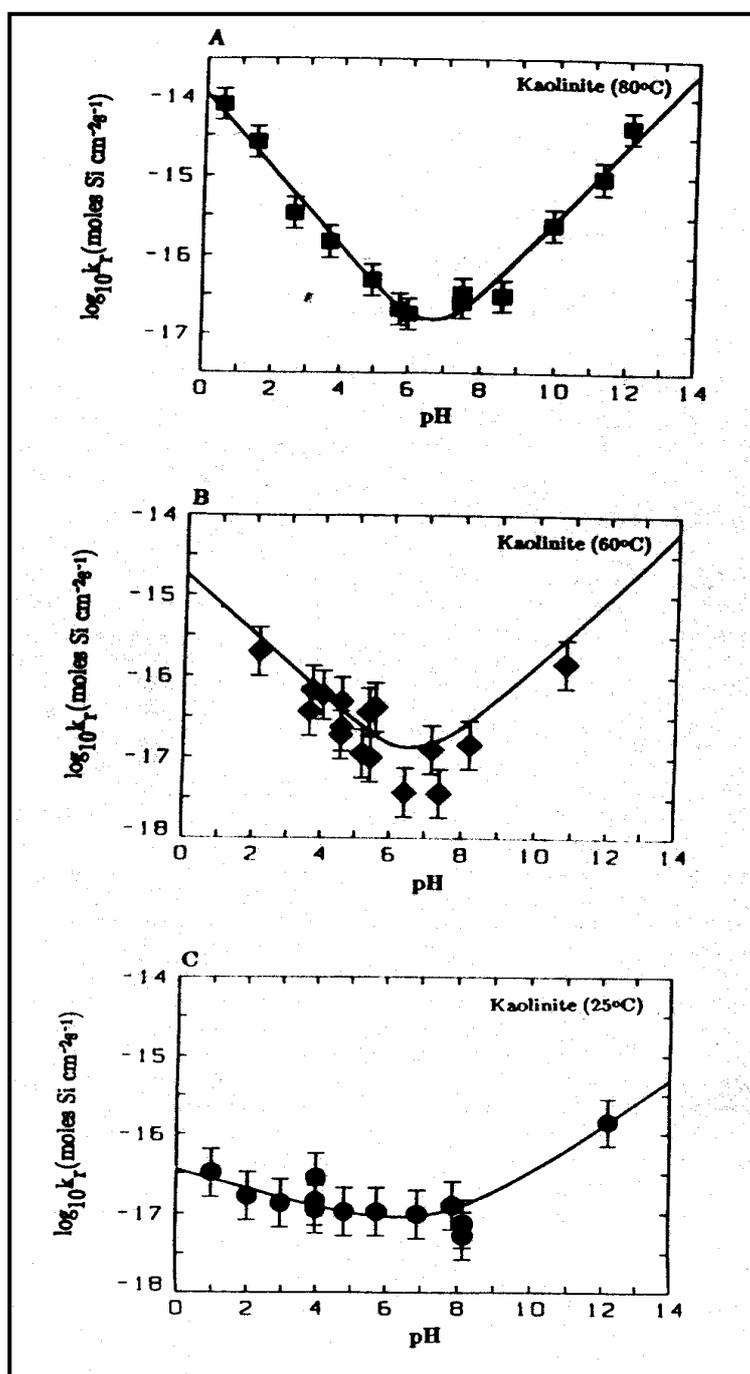


Figura 2.26. Dissolução da caulinita, representada como $\log_{10}k_r$ (mol Si cm⁻²s⁻¹) em função do pH da solução nas temperaturas de 80 °C (gráfico (A)), 60 °C (gráfico (B)) e 25 °C (gráfico (C)). As curvas sólidas em (A) e (C) consistem de dois segmentos lineares ajustados aos dados experimentais nas regiões ácida e alcalina. Próximo ao pH neutro, assume-se que as taxas dos segmentos lineares são aditivas. A curva sólida em (B) representa as taxas calculadas a partir das energias de ativação determinadas a 25 °C e a 80 °C (CARROLL e WALTHER, 1990).

CARROLL e WALTHER (1990) observaram, ainda, o aumento da taxa da reação (período longo de dissolução da caulinita) com o aumento da temperatura, em pH constante. Para avaliar a dependência da taxa da reação com a temperatura, foi utilizada a equação de Arrhenius. Os resultados obtidos na faixa de temperatura estudada (25° a 80 °C) indicaram, também, um aumento da dependência da taxa em relação ao pH com o aumento da temperatura. Como consequência, comparando os valores calculados para a energia de ativação (E_a) em diferentes faixas de pH, os autores observaram uma dependência de E_a com o pH da solução, esta diminuindo (de 16,0 para 1,7 kcal/mol) com o aumento do pH na região ácida à neutra (pH 1 a 7) e aumentando (de 3,4 para 9,8 kcal/mol) com o aumento do pH na região alcalina (pH 8 a 12) (Figura 2.27). Os valores de E_a geralmente reportados para processos controlados por reação química em sistemas análogos estão na faixa de 10 a 20 kcal/mol. Já o limite superior de E_a para reações controladas por difusão nesses tipos de sistema é de 5 kcal/mol (LASAGA, 1981).

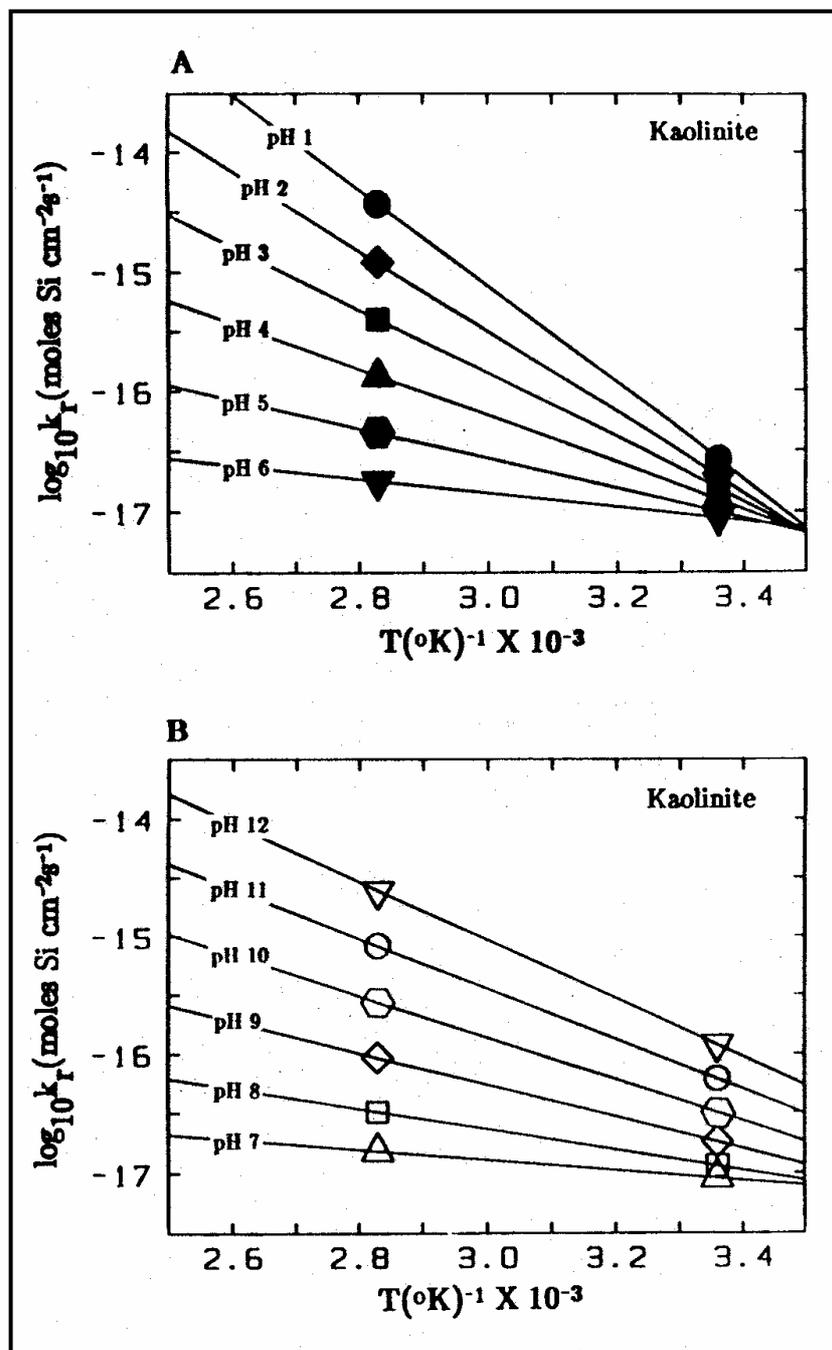


Figura 2.27. Dependência da taxa de dissolução da caulinita ($\log_{10}k_r$ (mols Si $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)) com a temperatura (T (K^{-1}) $\times 10^{-3}$). (A) Na região ácida ($\log_{10}k_r$): ● (pH = 1,0); ◆ (pH = 2,0); ■ (pH = 3,0); ▲ (pH = 4,0); ● (pH = 5,0); ▼ (pH = 6,0). (B) Na região alcalina ($\log_{10}k_r$): △ (pH = 7,0); □ (pH = 8,0); ◇ (pH = 9,0); ◻ (pH = 10,0); ○ (pH = 11,0); ▽ (pH = 12,0). (CARROLL e WALTHER, 1990).

Ainda segundo CARROLL-WEBB e WALTHER (1988) e CARROLL e WALTHER (1990), sob condições ácidas, a taxa de dissolução da caulinita seria limitada pela quebra de ligações Al-O, resultante da formação de grupos como AlOH_2^+ , o que se mostrou consistente com o mecanismo sugerido por WIELAND e STUMM

(1992). Sob condições alcalinas, o controle seria exercido por complexos carregados do tipo SiO^- , o que também foi observado para outros aluminossilicatos (BRADY e WALTHER, 1989, WALTHER, 1996). Em um trabalho de WALTHER (1996) foi mostrado que, longe do equilíbrio, a dissolução dos aluminossilicatos está relacionada à carga superficial do mineral. Segundo o autor, sob condições alcalinas e em $\text{pH} > 11$, a dissolução seria promovida pela carga negativa das espécies de Al presentes na superfície do mineral e em $\text{pH} < 11$, pelas espécies de Si.

WIELAND e STUMM (1992) investigaram o processo de dissolução da caulinita em uma faixa de pH 2 a 6,5 e observaram que a dissolução era não estequiométrica, com uma liberação preferencial de Si em relação a Al. A liberação e a simultânea readsorção de Al na superfície da caulinita foram consideradas como justificativa para a dissolução não estequiométrica observada. Por outro lado, na presença de oxalato ou salicilato, que formam complexos orgânicos com o Al dissolvido, a dissolução se processou estequiometricamente, com um aumento na liberação tanto de Si quanto de Al.

Com o objetivo de identificar a natureza dos complexos de superfície, WIELAND *et al.* (1988) desenvolveram um modelo probabilístico baseado na química de coordenação de superfície. Esses pesquisadores deduziram que a dissolução da caulinita é controlada pela liberação de um complexo próton-Al com estequiometria 1:1 na borda do cristal ($\text{pH} < 6,5$) e 1:3 no plano basal gibbsítico ($\text{pH} < 4$), nas condições estudadas.

NAGY *et al.* (1991) e GANOR *et al.* (1995) estudaram a reação de dissolução da caulinita como função do estado de saturação do sistema com relação a esse mineral, em reatores do tipo CSTR. NAGY *et al.* (1991) observaram dissolução estequiométrica em condições distantes do equilíbrio, em pH 3 e a 80°C . No entanto, a dissolução se tornou não estequiométrica quando o sistema se aproximou do estado de saturação da caulinita e a solução se tornou supersaturada em relação à gibbsita. A dissolução não estequiométrica foi interpretada como sendo atribuída à precipitação da gibbsita.

GANOR *et al.* (1995) obtiveram taxas de dissolução da caulinita em condições distantes do equilíbrio, numa faixa de pH 2 a 4,2 e em temperaturas de 25, 50 e 80°C . Nessas condições, foi observada liberação estequiométrica de Si e Al. Esses autores desenvolveram um mecanismo para a reação de dissolução em meio ácido, constituído por uma seqüência de etapas lentas de hidrólise mediadas pelo íon H^+ . No modelo proposto, a etapa determinante consiste no rompimento das ligações Al–O–Si. Após

isso, a ruptura das ligações Al–OH–Al e Si–O–Si ocorre de forma muito mais rápida, levando à liberação de Al^{3+} e H_4SiO_4 para a solução.

DEVIDAL *et al.* (1997) estudaram a dissolução da caulinita em meios ácido (soluções de HCl; pH = 2) e básico (soluções de NH_4OH ; pH = 6,8 e 7,8), a 150 °C e 40 bar (Figura 2.28).

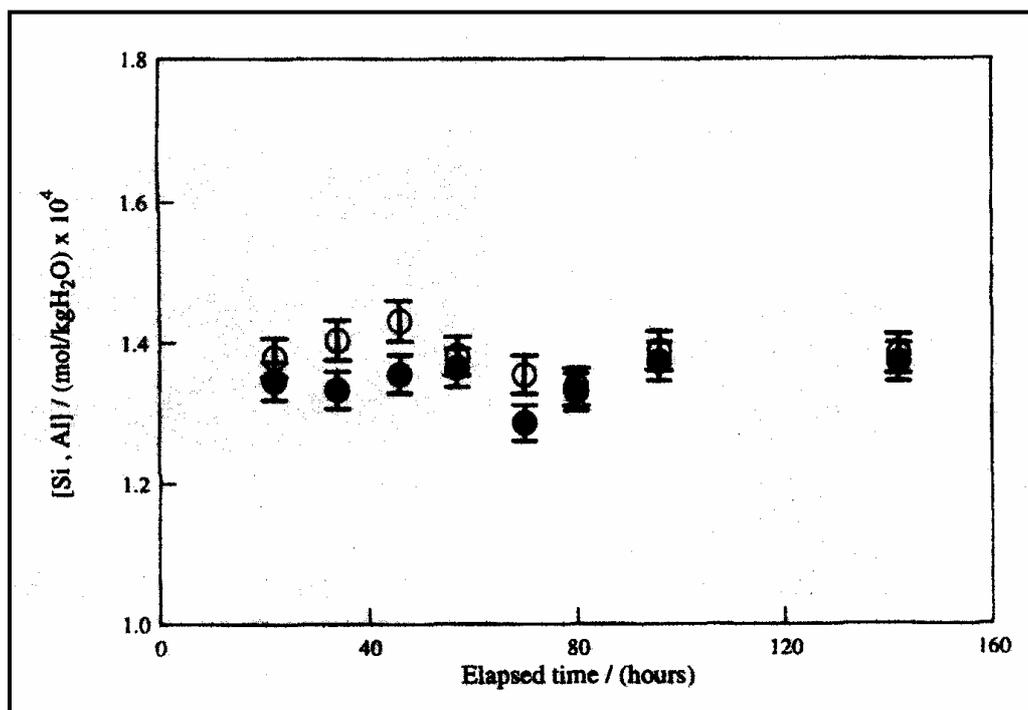


Figura 2.28. Dissolução da caulinita em pH 7,8 e a 150 °C. Eixo y: [Si, Al] ((mol/kg H₂O) × 10⁴); eixo x: tempo (h). Os símbolos representam as concentrações de alumínio (●) e silício (○) na solução resultante, em função do tempo (DEVIDAL *et al.*, 1997).

Resultados obtidos em experimentos utilizando soluções enriquecidas com Al ou Si mostraram ser a taxa de dissolução da caulinita inversamente proporcional à concentração de Al em solução em meio ácido ou básico e independente da concentração de Si em meio ácido (Figuras 2.29 e 2.30). Os autores concluíram que a primeira etapa na dissolução da caulinita é a troca reversível de H^+/OH^- com Al^{3+} , envolvendo a ruptura de grupos Al–O–Si. A velocidade da reação é, então, controlada pela decomposição/formação de um complexo precursor deficitário em alumínio e rico em silício, sendo a etapa limitante atribuída à hidrólise da ligação Si–O–Si relativamente não reativa. Essa seqüência, válida tanto em meio ácido quanto básico, seria consistente com o comportamento observado na dissolução de outros silicatos (DOVE, e CRERAR, 1990, LASAGA, 1995).

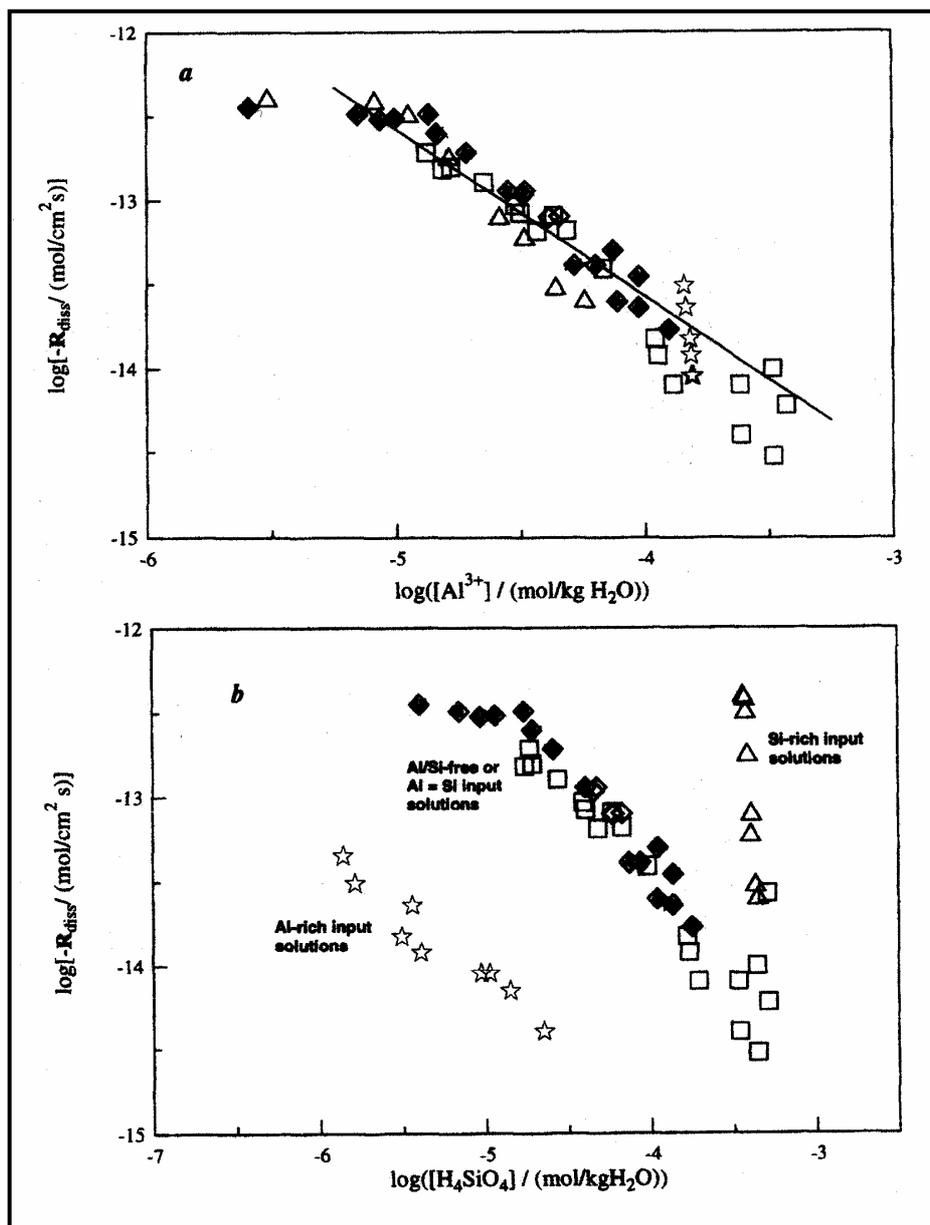


Figura 2.29. Dissolução da caulinita. Logaritmo das taxas de dissolução da caulinita no estado estacionário (R_{diss}) a 150 °C e em pH = 2 como função: (a) do logaritmo da concentração de Al^{3+} em solução e (b) do logaritmo da concentração de H_4SiO_4 em solução. Os símbolos representam os resultados obtidos a partir das seguintes soluções de partida: \diamond $[\text{Si}]_i = [\text{Al}]_i = 0$; \square $[\text{Si}]_i / [\text{Al}]_i = 1$; \triangle $[\text{Si}]_i = 0,36 \text{ mM}$; \star $[\text{Al}]_i = 0,2 \text{ mM}$. A reta no gráfico superior possui inclinação -1 (DEVIDAL *et al.*, 1997).

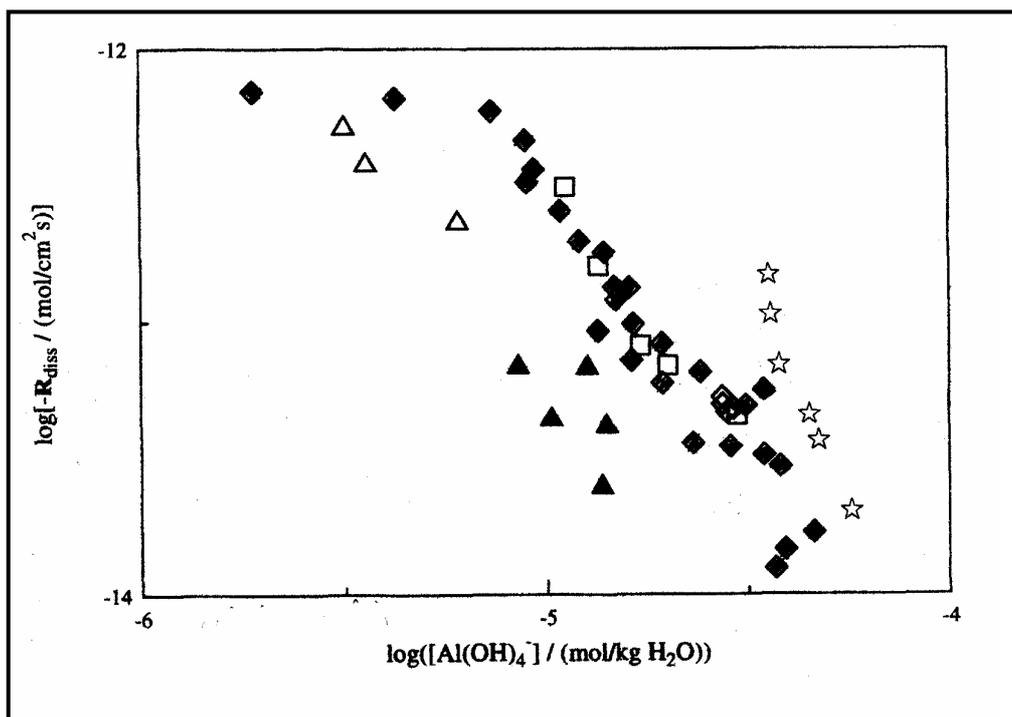


Figura 2.30. Dissolução da caulinita. Logaritmo das taxas de dissolução da caulinita no estado estacionário (R_{diss}) a 150 °C e em pH = 7,8 como função do logaritmo da concentração de Al(OH)_4^- em solução. Os símbolos representam os resultados obtidos a partir das seguintes soluções de partida: \diamond $[\text{Si}]_i = [\text{Al}]_i = 0$; \square $[\text{Si}]_i / [\text{Al}]_i = 1$; \triangle $[\text{Si}]_i = 0,35 \text{ mM}$; \blacktriangle $[\text{Si}]_i = 0,31 \text{ mM}$; \blacklozenge $[\text{Al}]_i = 0,11 \text{ mM}$ (DEVIDAL *et al.*, 1997).

Ainda segundo DEVIDAL *et al.* (1997), os mecanismos de dissolução da caulinita em meios ácido e ligeiramente alcalino podem ser assim representados:

Meio ácido (pH = 2)

Primeira etapa: troca reversível de H^+ com Al^{3+}



Onde:

$\text{AlSiO}_{5/2}(\text{OH})_2$ = molécula de caulinita normalizada para um átomo de Si

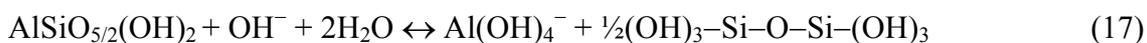
$(\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O})^*$ = complexo precursor de superfície rico em Si

m = número de mols de H_2O contido em cada mol do complexo precursor

Segunda etapa (etapa determinante da velocidade da reação): decomposição do complexo precursor $(\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O})^$ pela hidrólise irreversível dos grupos Si–O–Si*

Meio alcalino (pH = 6,8 e 7,8)

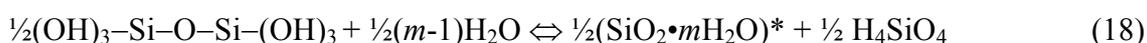
Primeira etapa: troca reversível de OH⁻ com Al³⁺



onde:

(OH)₃-Si-O-Si-(OH)₃ = grupo superficial siloxano

Segunda etapa (etapa determinante da velocidade da reação): formação de complexo precursor rico em Si pela desidrataação reversível dos grupos siloxano



No trabalho de BAUER *et al.* (1998), a cinética de dissolução da caulinita foi investigada em soluções de KOH 0,1 a 4 M, a 35 e 80 °C. Os autores observaram um aumento nas concentrações de Si e Al dissolvidos com o aumento da concentração de KOH e uma evolução complexa da dissolução da caulinita com o tempo de reação. Uma dissolução estequiométrica desse mineral com relação a Si e Al foi obtida nos estágios iniciais da reação, aumentando linearmente com o logaritmo (log) do tempo, o que indica uma diminuição na taxa de dissolução com o tempo. Esse fato foi considerado por BAUER *et al.* (1998) como um efeito de afinidade química. Segundo os mesmos, dado o elevado pH dos experimentos, as camadas tetraédrica (rica em Si) e octaédrica (rica em Al) da caulinita se dissolveriam em velocidades diferentes, sendo a taxa global de dissolução controlada pela hidrólise da camada octaédrica. Dessa forma, a taxa da reação (medida em temperatura e pH constantes) seria, provavelmente, mais dependente da concentração de Al, sendo a diminuição da taxa com o tempo de reação atribuída ao aumento da concentração dessa espécie em solução.

BAUER e BERGER (1998) estudaram a reação de dissolução da caulinita nas mesmas condições usadas no trabalho de BAUER *et al.* (1998) e observaram uma dissolução estequiométrica da caulinita em todas as condições empregadas. Assim como BAUER *et al.* (1998), BAUER e BERGER (1998) verificaram um aumento linear das concentrações de Si e Al dissolvidos com o logaritmo (log) do tempo, para quaisquer das temperaturas e soluções de KOH utilizadas (Figura 2.31). BAUER e BERGER (1998) observaram também que, em soluções contendo Si ou Al previamente

adicionados, a dissolução inicial da caulinita somente é inibida na presença de Al (Figura 2.32), ao contrário do que foi reportado por DEVIDAL *et al.* (1997). Estes últimos observaram que em meio alcalino, experimentos realizados em soluções-estoque contendo silício resultaram em taxas de dissolução ligeiramente menores que aqueles realizados em soluções sem Si.

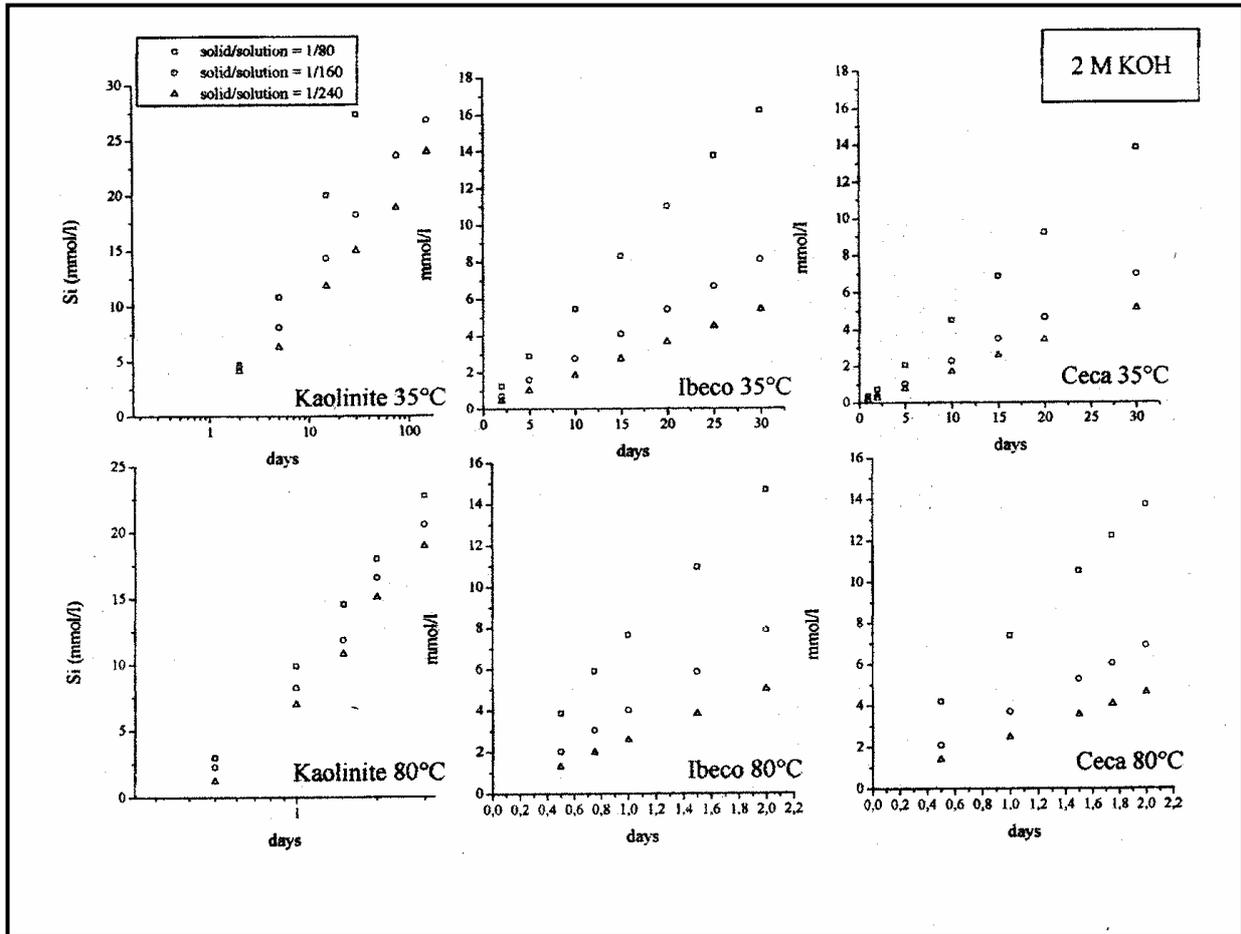


Figura 2.31. Evolução das concentrações (em mmol/L) de Si dissolvido como função do tempo na dissolução de caulinita e esmectitas (Ibeco e Ceca) em solução de KOH 2 M, a 35 e 80 °C. A escala de tempo (em dias) para os experimentos com a caulinita é logarítmica.

Legenda (canto superior esquerdo): razões sólido-solução \square 1/80, \circ 1/160 e \triangle 1/240 (BAUER e BERGER, 1998).

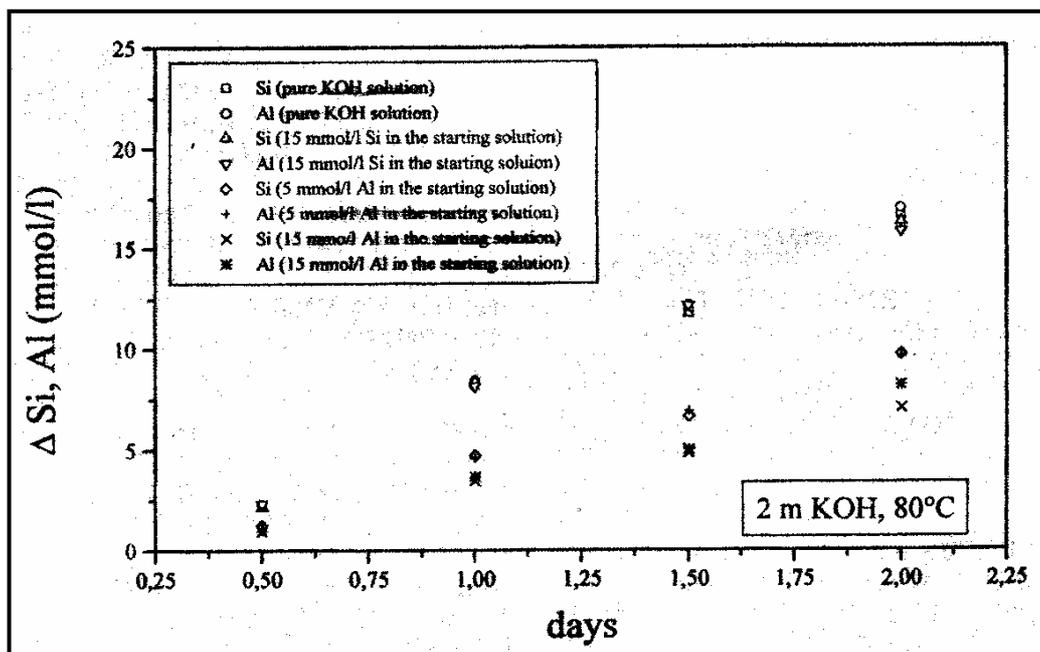


Figura 2.32. Efeito das concentrações de Si e Al sobre a taxa de dissolução da caulinita em solução de KOH (2M) pura e com adição de Al (5 ou 15 mmol/L) ou Si (15 mmol/L), a 80 °C. O diagrama mostra a evolução das concentrações (em mmol/L), expressas como ΔSi e ΔAl (concentração da espécie num tempo t de reação (em dias) – concentração da espécie na solução de partida). Legenda canto superior esquerdo: □ Si (solução de KOH pura); ○ Al (solução de KOH pura); △ Si (15mmol/L de Si na solução de partida); ▽ Al (15mmol/L de Si na solução de partida); ◇ Si (5mmol/L de Al na solução de partida); + Al (5mmol/L de Al na solução de partida); × Si (15mmol/L de Al na solução de partida); * Al (15mmol/L de Al na solução de partida) (BAUER e BERGER, 1998).

O efeito do alumínio dissolvido sobre a taxa de dissolução de minerais de silício em meio básico foi detalhadamente estudado por BICKMORE *et al.* (2006). Nesse trabalho, os autores investigaram a influência do íon $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ na cinética de dissolução do quartzo em soluções de NaOH contendo alumínio, nas temperaturas de 59, 75 e 89 °C e pH entre 10 e 13.

Os resultados obtidos por BICKMORE *et al.* (2006) mostraram que o aumento na concentração de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ provocou uma redução significativa na taxa de dissolução do quartzo, chegando esta a cerca de 85 % nas condições de maior concentração de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Tal fato foi atribuído pelos autores à passivação da superfície do quartzo pela adsorção de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, impedindo o ataque desta pelos íons OH^- . Segundo XIAO e LASAGA (1996), o mecanismo de dissolução de quartzo em meio fortemente alcalino envolve o ataque nucleofílico dos íons OH^- aos grupos siloxano (Si_2O) existentes na superfície do mineral, catalisado pela presença de grupos silanol neutros (SiOH):



onde > simboliza um grupo funcional de superfície.

De acordo com por BICKMORE *et al.* (2006), se a taxa de dissolução do quartzo (expressa segundo a Equação 14) depende dos grupos superficiais silanol (SiOH e SiO⁻), a adsorção do íon Al(OH)₄⁻ leva à desativação desses sítios, resultando na inibição na dissolução desse mineral.

Uma vez que os grupos silanol (SiOH) estão presentes na superfície da caulinita (HUERTAS *et al.* (1998)), essa observação pode ser estendida para caso da diminuição na taxa de dissolução da caulinita em presença de Al dissolvido reportada, por exemplo, nos trabalhos de DEVIDAL *et al.* (1997) e BAUER e BERGER (1998).

A proposição de modelos para a inibição da dissolução de minerais já havia sido anteriormente feita por GANOR e LASAGA (1998), considerando aspectos como catalise por íons H⁺/OH⁻ e inibição por Al dissolvido. Nesse trabalho, foram descritos dois modelos mecanísticos de inibição em reações de dissolução. No primeiro, assume-se que inibidor e catalisador são adsorvidos no mesmo sítio superficial (adsorção competitiva), enquanto que no segundo, essas espécies são adsorvidas em sítios vizinhos na superfície do mineral (adsorção independente). Esses modelos foram aplicados a dados experimentais obtidos a 150 °C, provenientes da dissolução de caulinita em meio ácido (pH =2) (DEVIDAL *et al.*, 1992) e da dissolução de albita (OELKERS e SCHOTT, 1994) e feldspato-K (GAUTIER *et al.*, 1994) em meio básico (pH = 9). No caso da caulinita, ambos os modelos descreveram adequadamente os dados experimentais de DEVIDAL *et al.* (1992). Já para os minerais albita e feldspato-K, houve um melhor ajuste do modelo de adsorção independente.

Em um trabalho de HUERTAS *et al.* (1999), a cinética de dissolução da caulinita foi estudada em reator do tipo batelada com agitação, a 25 °C, numa faixa de pH de 1 a 13, utilizando diferentes reagentes para o controle do pH, tais como, soluções de HCl, soluções-tampão ácido acético-acetato de sódio ou carbonato-bicarbonato de sódio e soluções de NaOH. Nesse trabalho, os autores observaram uma rápida etapa de dissolução inicial da caulinita, seguida por um comportamento linear atingido após aproximadamente 600 h de reação. HUERTAS *et al.* (1999) constataram dissoluções claramente não estequiométricas entre pH 5 e 10, sendo tal comportamento atribuído à precipitação de uma fase de hidróxido de alumínio, provavelmente gibbsita. Por outro lado, concentrações similares de Al e Si dissolvidos foram obtidas tanto em meio ácido (pH 1-4) quanto fortemente básico (11-13) refletindo, assim, uma dissolução estequiométrica nessas condições (Figuras 2.33 e 2.34).

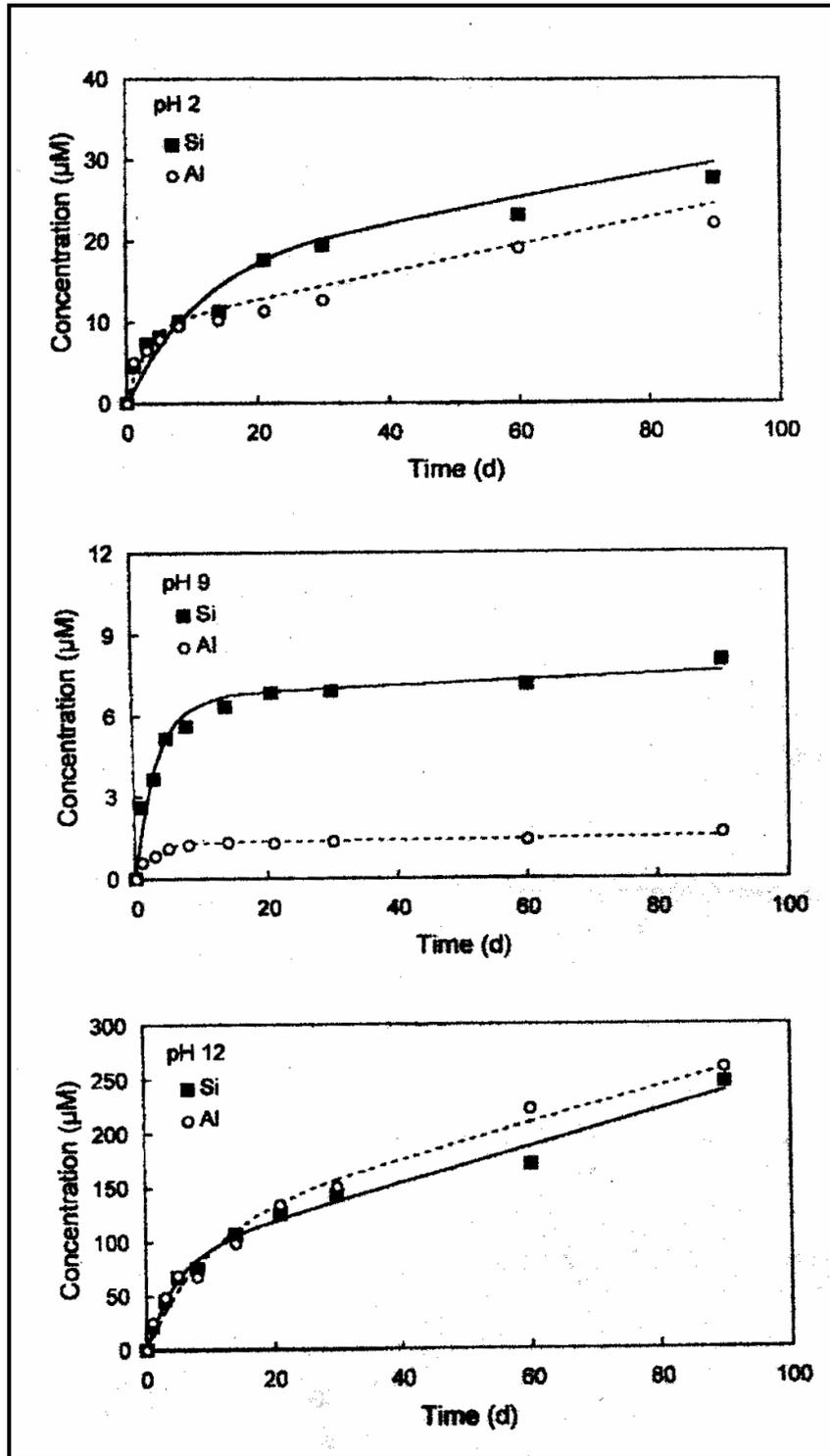


Figura 2.33. Dissolução da caulinita como função do pH e do tempo de reação (em dias). Evolução das concentrações (em μM) de silício (■) e alumínio (○) dissolvidos em soluções ácidas e básicas (HUERTAS *et al.*, 1999).

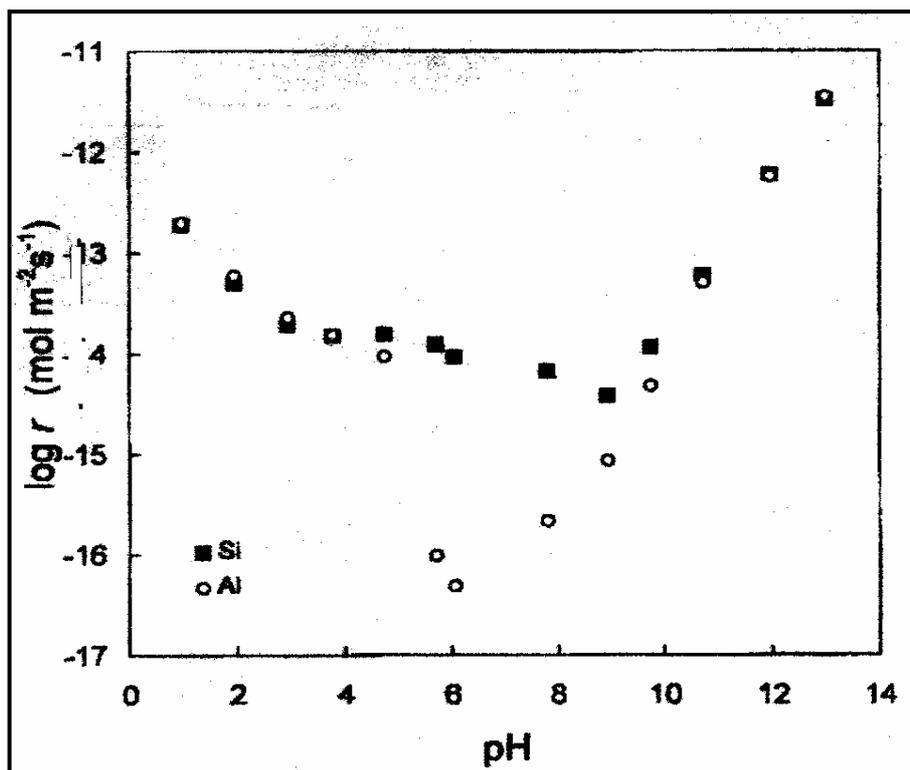


Figura 2.34. Efeito do pH sobre a dissolução da caulinita. Variação do logaritmo da taxa de dissolução (r) da caulinita (em mol de Si ou Al / $m^2 \times s$) como função do pH. (HUERTAS *et al.*, 1999).

Ainda segundo HUERTAS *et al.* (1999), as altas taxas de dissolução inicial da caulinita podem ser resultantes de diferentes processos, tais como, dissolução de partículas finas, presença de áreas fortemente tensionadas em partículas grossas ou defeitos na superfície do cristal. Com o avanço da reação, as partículas finas são inteiramente consumidas, não contribuindo mais para a velocidade da reação. A partir desse momento, o processo de dissolução passa a ocorrer a uma velocidade constante.

Taxas de reação foram determinadas por HUERTAS *et al.* (1999) em condições distantes do equilíbrio. A dependência da taxa de dissolução da caulinita em relação ao pH foi expressa por meio de uma equação empírica da seguinte forma:

$$r = k_H^+ \times a_{H^+}^{na} + k_0 + k_{OH^-} \times a_{OH^-}^{nb} \quad (20)$$

Sendo: r = taxa da reação

a_{H^+} = atividade do íon H^+

a_{OH^-} = atividade do íon OH^-

k_H^+ , k_0 , k_{OH^-} = constantes de velocidade em meios ácido, neutro e básico, respectivamente.

na, nb = ordens da reação em meios ácido e básico, respectivamente.

As respectivas constantes de velocidade e ordens da reação foram obtidas por ajuste pelo método dos mínimos quadrados, não sendo considerados os dados experimentais obtidos para Al entre pH 5 e 10. Assim sendo, a Equação 20 assumiu a seguinte forma:

$$r = 10^{-12,19} a_{H^+}^{0,55} + 10^{-14,36} + 10^{-10,71} a_{OH^-}^{0,75} \quad (21)$$

Combinando os resultados do trabalho anterior (HUERTAS *et al.*, 1998) com os dados cinéticos então obtidos, HUERTAS *et al.* (1999) também adotaram uma lei empírica para expressar a taxa de dissolução da caulinita em função da concentração dos sítios superficiais reativos em várias faixas de pH, possuindo esta a seguinte forma geral:

$$r = \sum_i k_i [\text{complexo superficial}]_i^{n_i} \quad (22)$$

Sendo: i = tipo do complexo

k_i = constante de velocidade

n_i = ordem da reação em relação ao complexo superficial i

Após ajuste pelo método dos mínimos quadrados, a seguinte expressão foi obtida:

$$r = 10^{-8,25} [Al_2OH_2^+] + 10^{-10,82} [AlOH_2^+]^{0,5} + 10^{-9,1} [Al_2OH + AlOH + SiOH] + 10^{3,78} [Al_2O^- + AlO^-]^3 \quad (23)$$

A Equação 23 mostra que, tanto em condições ácidas quanto básicas, a cinética de dissolução da caulinita é controlada por complexos superficiais de Al, ressaltando a importância do papel desempenhado pelo plano basal gibbsítico (camada octaédrica) no mecanismo de dissolução desse mineral.

Na Figura 2.35, são mostradas as curvas (a e b) obtidas a partir das Equações 21 e 23. Pode ser observado que as equações propostas por HUERTAS *et al.* (1999) descrevem de forma satisfatória os resultados experimentais dos autores.

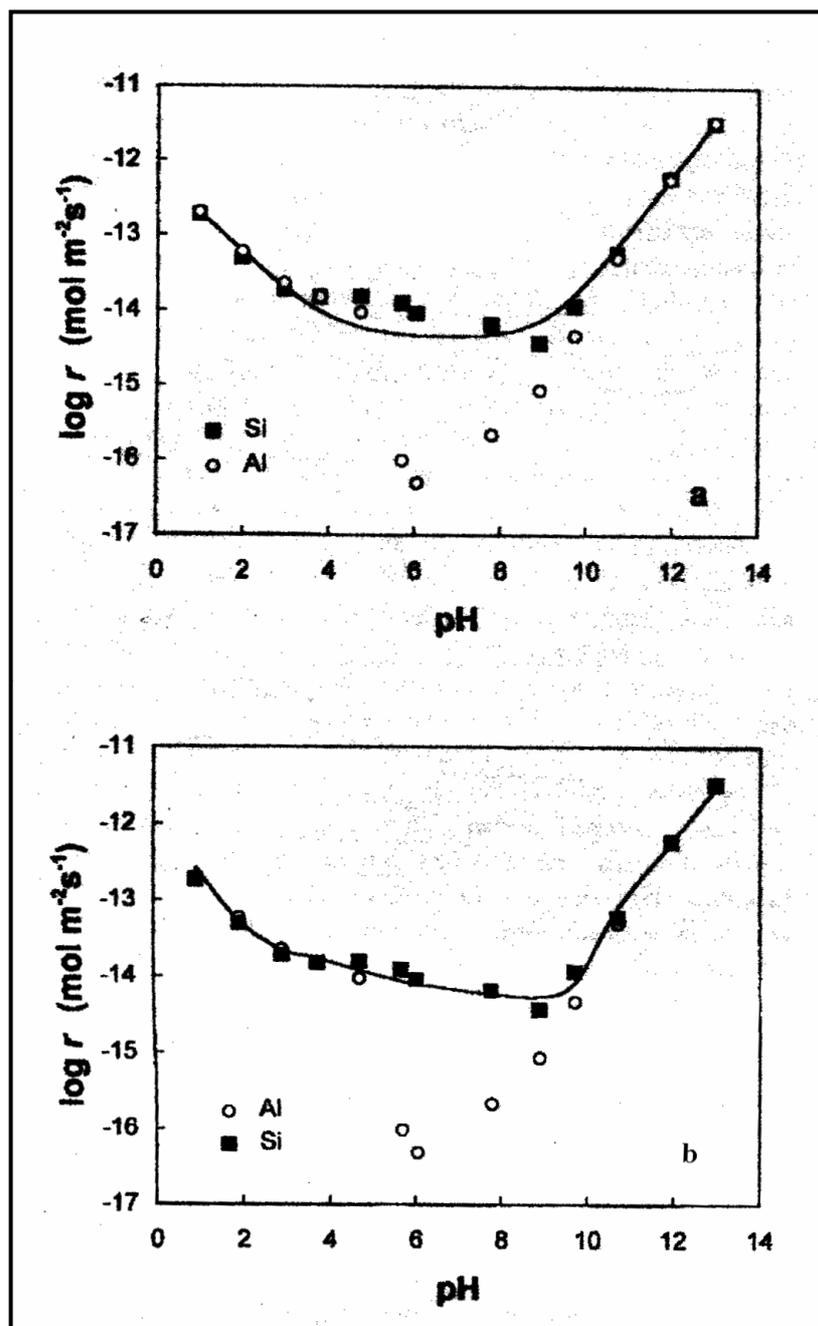


Figura 2.35. Taxas experimentais (pontos) e calculadas (linhas) de dissolução da caulinita. Os valores preditos foram obtidos a partir das equações 21 (gráfico (a)) e 23 (gráfico (b)). (HUERTAS *et al.*, 1999).

Contrariamente a HUERTAS *et al.* (1998), estudos de AMRHEIN e SUAREZ (1988), GUY e SCHOTT (1989) e DEVIDAL *et al.* (1997) mostram que os complexos superficiais de Si são os responsáveis pelo controle da taxa de dissolução da caulinita em condições alcalinas.

O mecanismo de controle da taxa de dissolução da caulinita também tem sido motivo de divergências, segundo a literatura corrente. Alguns trabalhos consideram que,

em condições de baixa temperatura, os processos de dissolução da maioria dos silicatos são controlados por reações químicas na superfície, ao invés da velocidade de transporte de reagentes e produtos nos sítios superficiais reativos (BERNER, 1978, AAGAARD e HELGESON, 1982, MURPHY *et al.*, 1989). Conseqüentemente, assume-se que a velocidade de agitação não influencia a taxa de dissolução desses minerais (BERNER, 1978). No entanto, outros trabalhos indicam que a agitação afeta a taxa de reação de dissolução de silicatos (AMRHEIN e SUAREZ, 1992, VAN GRINSVEN e VAN RIEMSDIJK, 1992, FURRER *et al.*, 1993, KOMADEL *et al.*, 1998).

Em particular, estudos sobre a cinética de dissolução da caulinita consideram ser esta controlada por reação química na superfície do mineral (CARROLL-WEBB e WALTHER, 1988, XIE e WALTHER, 1992, WIELAND e STUMM, 1992, DEVIDAL *et al.*, 1997).

A influência da agitação sobre a taxa da reação de dissolução da caulinita foi investigada por METZ e GANOR (2001) em meio ácido (pH 2 a 4), utilizando reatores do tipo semibatelada (com fluxo de soluções de HClO₄), temperaturas de 25, 50 e 70 °C, e faixa de agitação de 0 a 1000 rpm. Nessas condições, os autores observaram um aumento na taxa de dissolução com o aumento da velocidade de agitação (Figura 2.36). Foi constatado, ainda, ser a influência da agitação sobre a taxa de dissolução da caulinita uma função da temperatura e do pH, com maiores efeitos da velocidade de agitação sobre a taxa obtidos a 25 °C e em pH 4 (condições de menor dissolução da caulinita na faixa de trabalho adotada).

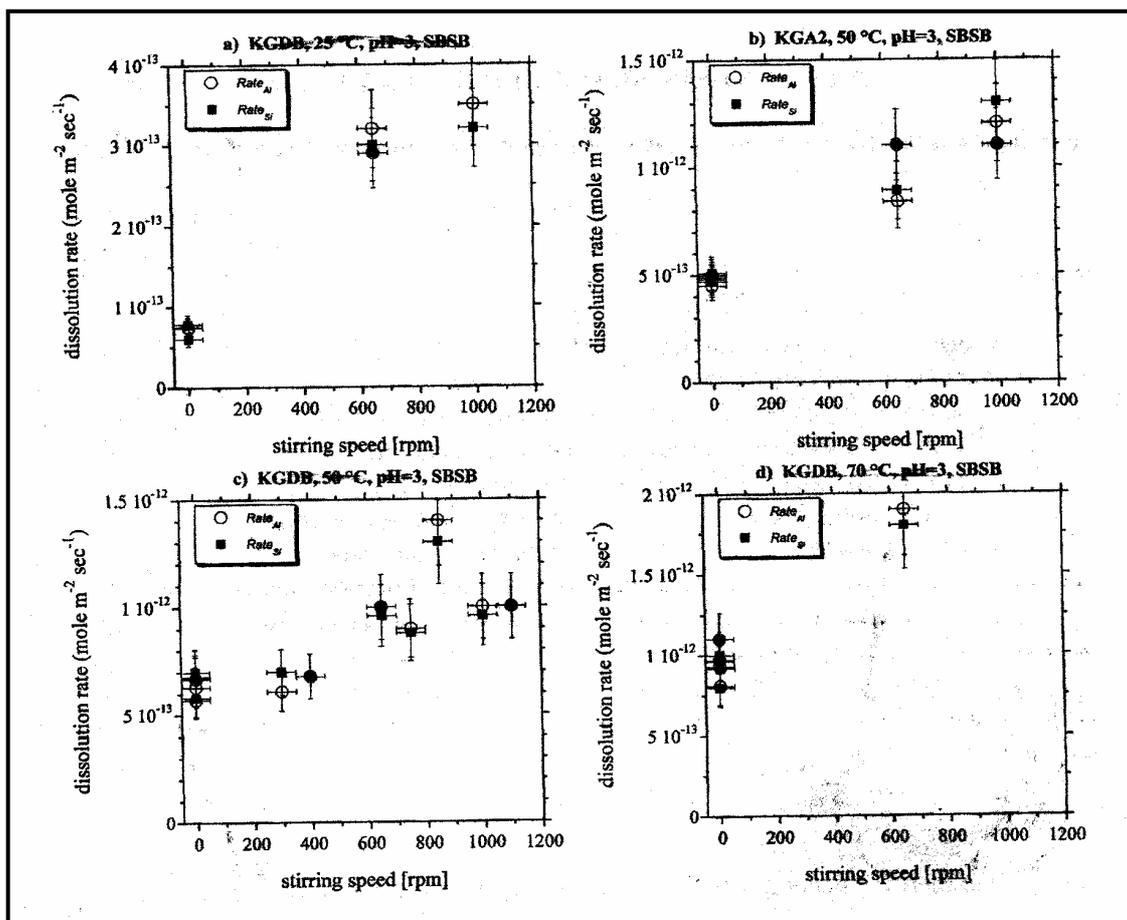


Figura 2.36. Efeito da velocidade de agitação (em rpm) sobre a taxa de dissolução (em mol Al ou Si /m² × s) das caulinitas KGDB e KGA-2 em pH 3, com o uso de célula do tipo SBSB (sistema de agitação com duas barras magnéticas pequenas). (a) KGDB, 25 °C; (b) KGA-2, 50 °C; (c) KGDB, 50 °C; (d) KGDB, 70 °C; (○) Al; (■) Si (METZ e GANOR, 2001).

A mudança na taxa de dissolução da caulinita com a velocidade de agitação não foi considerada por METZ e GANOR (2001) como um provável efeito difusivo. Os autores apontaram que o efeito observado seria uma consequência da abrasão das partículas do mineral, levando à produção de partículas ultrafinas, aumentando assim o número de sítios reativos (HELGESON *et al.*, 1984). Sendo a velocidade de reação de um processo heterogêneo controlado por reação química função do número de sítios reativos na superfície, o aumento desses sítios resulta no aumento da taxa (HOLDREN e SPEYER, 1985, TALMAN e NESBITT, 1988). De acordo com METZ e GANOR (2001), em condições de estado estacionário, a produção das partículas ultrafinas depende somente da intensidade da agitação. Já a quantidade dessas partículas é inversamente proporcional à taxa de dissolução. Portanto, para o sistema estudado, alta temperatura e baixo pH (condições de maior dissolução) implicam menor teor de partículas ultrafinas. Segundo os autores, isso explicaria o fato da diferença relativa

entre as taxas de dissolução com e sem agitação diminuir com o aumento da taxa; ou seja, com o aumento da temperatura e a redução no pH.

A obtenção de valores diferentes para as energias de ativação aparentes (obtidas por meio da equação de Arrhenius), referentes aos experimentos sem agitação (12 ± 1 kcal.mol⁻¹) e com agitação ($8,5 \pm 0,4$ kcal.mol⁻¹; velocidade de agitação igual a 650 rpm), foi atribuída ao fato do fator pré-exponencial *A* da equação de Arrhenius não poder ser considerado constante no sistema estudado. Isso porque esse fator contém parâmetros intrínsecos ao mineral, como por exemplo, a reatividade da superfície, que é função da agitação (devido à geração de partículas finas); conseqüentemente, o parâmetro *A* é também função da agitação. Assim sendo, segundo METZ e GANOR (2001), a medida da energia de ativação aparente em experimentos sem agitação estaria mais próxima do valor da energia de ativação de dissolução da caulinita nas condições estudadas (LASAGA, 1984, 1995).

ROACH e WHITE (1988) estudaram a cinética de dissolução da caulinita em licores sintéticos de NaOH e licores de processo Bayer, na faixa de temperatura de 65 a 150 °C. Os experimentos em temperaturas abaixo de 100 °C foram realizados em um reator do tipo batelada com agitação (3L de capacidade) e aqueles em temperaturas acima de 100 °C, em uma autoclave (1L de capacidade).

Nesse trabalho, foram utilizados diferentes tipos de amostras, fornecidas pela ALCOA-Austrália, incluindo: caulins basicamente puros (denominados D2 e “argila de preenchimento”), caulins contendo como principais impurezas quartzo, gibbsita e óxidos de ferro (denominados P/G e G), além de uma típica amostra de bauxita.

A composição inicial dos licores foi variada, com o objetivo de determinar os efeitos do teor cáustico, da alumina, da sílica, e do carbonato de sódio sobre a velocidade de dissolução dos compostos. Para isso, foram utilizadas, nos licores sintéticos, concentrações cáusticas (em g/L de Na₂CO₃) na faixa de 26 a 106 g/L, concentrações de alumina entre 0 e 10 g/L, de sílica entre 0 e 12 g/L, e de carbonato de sódio entre 0 e 40 g/L. Licores Bayer de processo, contendo concentrações de alumina entre 60 e 110 g/L, também foram utilizados. Além disso, a influência de outros parâmetros sobre a taxa de reação, tais como, tamanho de partícula, temperatura, tipo e fases mineralógicas dos caulins foi investigada.

As taxas de dissolução (em %·min⁻¹) para as amostras estudadas foram obtidas considerando-se 20 % de dissolução, em licores sintéticos e de processo. Curvas de

dissolução dos caulins puros e não puros revelaram taxas de reação até duas vezes maiores para os últimos (denominados P/G e G), em relação às obtidas para o caulim puro D2 (Figura 2.37), nas seguintes condições experimentais: 106 g/L de Na_2CO_3 (licor sintético), temperatura de 95 °C e amostras com tamanho de partículas de 170 μm .

Considerando-se as duas amostras de caulim puro, o caulim D2 apresentou velocidade de dissolução aproximadamente 1,4 vezes mais rápida que a “argila de preenchimento”, em todas as temperaturas estudadas.

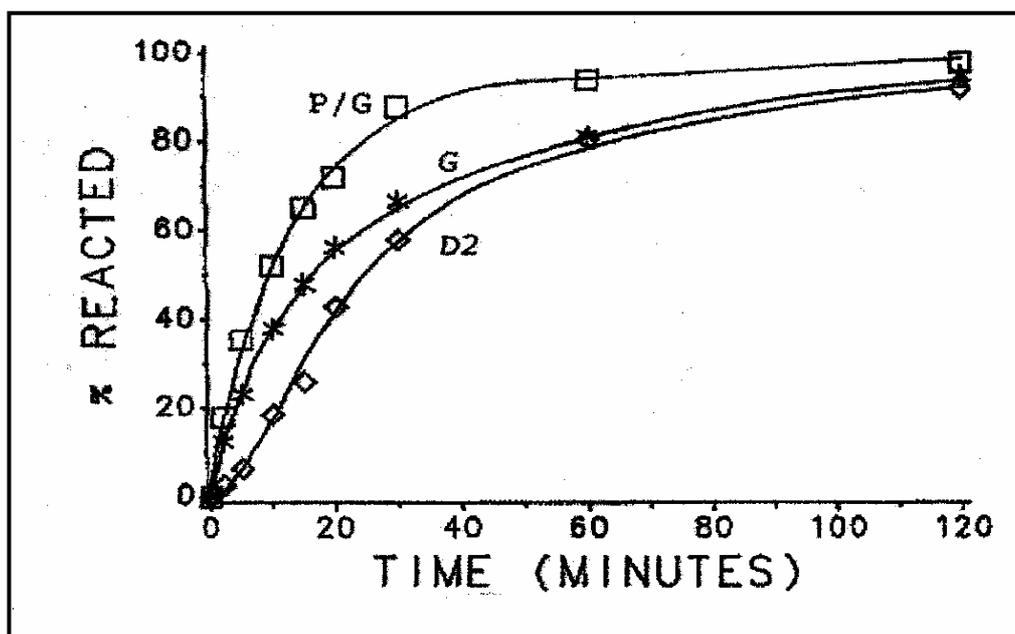


Figura 2.37. Curvas de dissolução de diferentes tipos de caulim (D2 (puro), G e P/G (impuros)) em licor cáustico sintético (106 g/L de Na_2CO_3) a 95 °C. Eixo y: % de sólido reagido (em termos dos teores de Si dissolvido); eixo x: tempo (min) (ROACH e WHITE, 1988).

Foi verificado por ROACH e WHITE (1988) que o caulim D2 possui área superficial específica (16 m^2/g) duas vezes maior que a “argila de preenchimento” (8 m^2/g). No entanto, além da área específica, as diferentes formas mineralógicas desses minerais (no caulim D2, as fases presentes são caulinita e haloisita e na “argila de preenchimento”, a caulinita é a única fase mineralógica presente) contribuíram para a obtenção de taxas de dissolução significativamente diferentes sob mesmas condições de reação. Para o caulim D2, ROACH e WHITE (1988) observaram uma dissolução mais rápida da haloisita em relação à caulinita. Assim sendo, a “argila de preenchimento” (sem haloisita presente) apresentou menor taxa de dissolução. Essa observação foi confirmada pelo fato de que foram obtidas maiores taxas de dissolução em relação à

sílica reativa na amostra de bauxita (basicamente haloisita), comparadas às dos caulins puros, e valores semelhantes, comparados aos dos caulins impuros.

As taxas de reação das amostras dos caulins puros com diferentes tamanhos de partículas mostraram ter o tamanho de partícula pouca influência sobre a velocidade de dissolução, sendo isso atribuído por ROACH e WHITE (1988) à porosidade das partículas.

Considerando-se o efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução dos caulins puros (condições experimentais: 106 g/L Na_2CO_3 (licor sintético) e faixa de temperatura de 65 a 150 °C), os resultados obtidos obedeceram à equação de Arrhenius, sendo as inclinações das retas obtidas praticamente as mesmas (Figura 2.38). Com isso, foi obtido um valor de $93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a energia de ativação da reação. Para o caso da amostra de bauxita, os dados obtidos se apresentaram mais dispersos; no entanto, uma relação linear da taxa da reação com o inverso da temperatura foi ainda obtida, sendo determinada uma energia de ativação de $99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

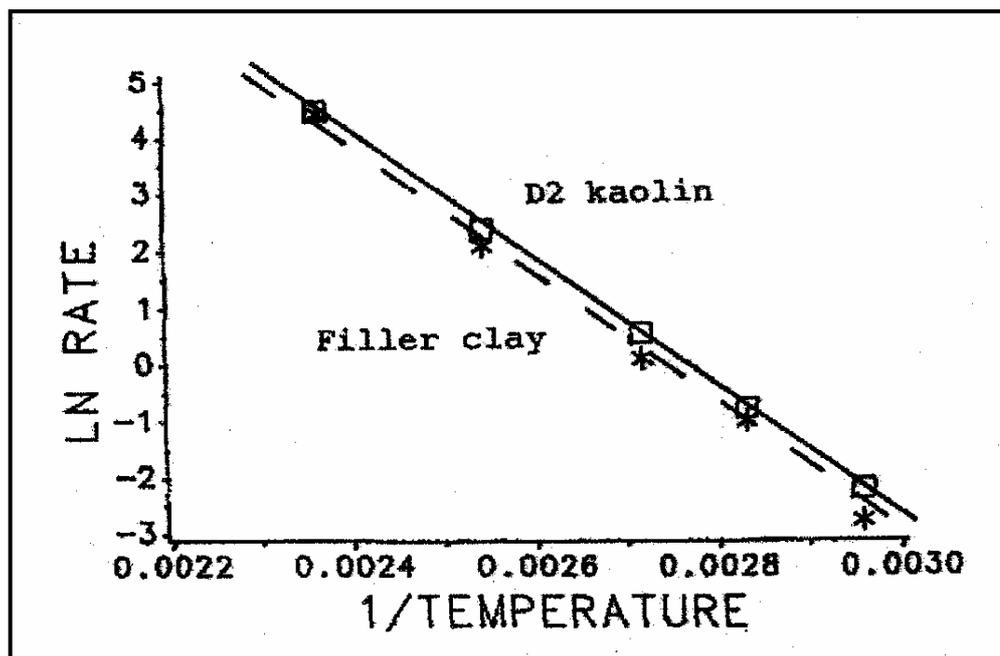


Figura 2.38. Efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução de caulins puros (D2 e “argila de preenchimento”) em licor cáustico sintético (106 g/L Na_2CO_3). Eixo y: ln da taxa de dissolução; eixo x: inverso da temperatura absoluta (ROACH e WHITE, 1988).

A influência dos parâmetros teor cáustico, concentrações de alumina, sílica e carbonato de sódio sobre a velocidade de dissolução foi estudada utilizando-se principalmente o caulim D2. Resultados obtidos a 95 °C e em concentração de licor

sintético de 26 a 106 g/L (teor cáustico) mostraram ter a concentração cáustica a maior influência sobre a taxa, havendo um aumento desta com o aumento do teor cáustico (Figura 2.39). O aumento da concentração cáustica também implicou maiores taxas de dissolução do caulim D2 e da amostra de bauxita em licores de processo, sendo as taxas de dissolução da bauxita mais altas que as do caulim puro, nas mesmas condições (Figura 2.40).

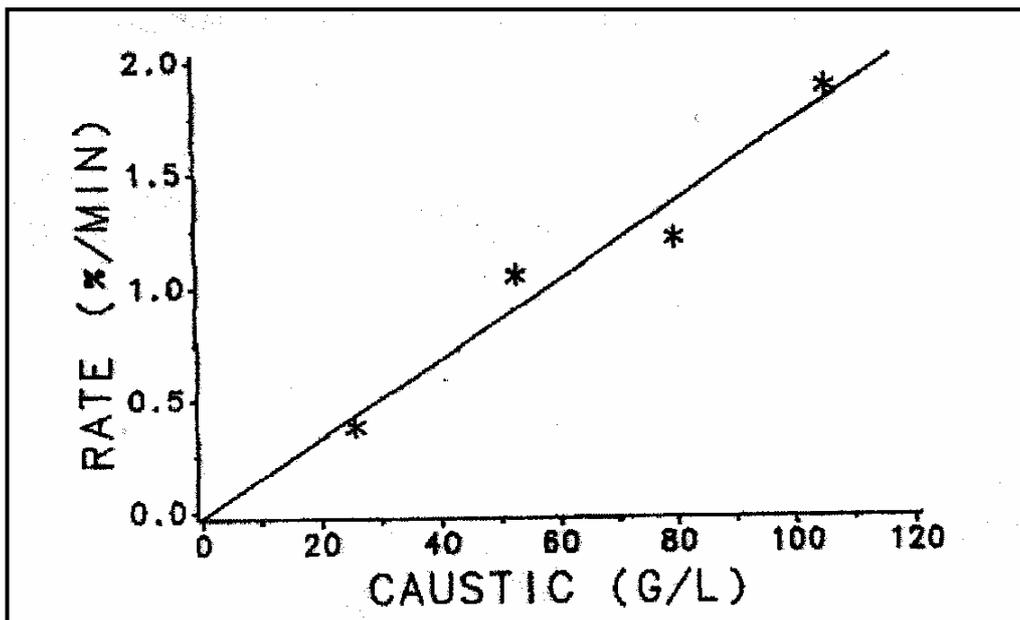


Figura 2.39. Efeito da concentração cáustica sobre a taxa de dissolução do caulim D2 a 95 °C, em licores sintéticos. Eixo y: taxa de dissolução (% de sólido reagido (em termos dos teores de Si dissolvido) /min); eixo x: teor cáustico (em g/L de Na_2CO_3) (ROACH e WHITE, 1988).

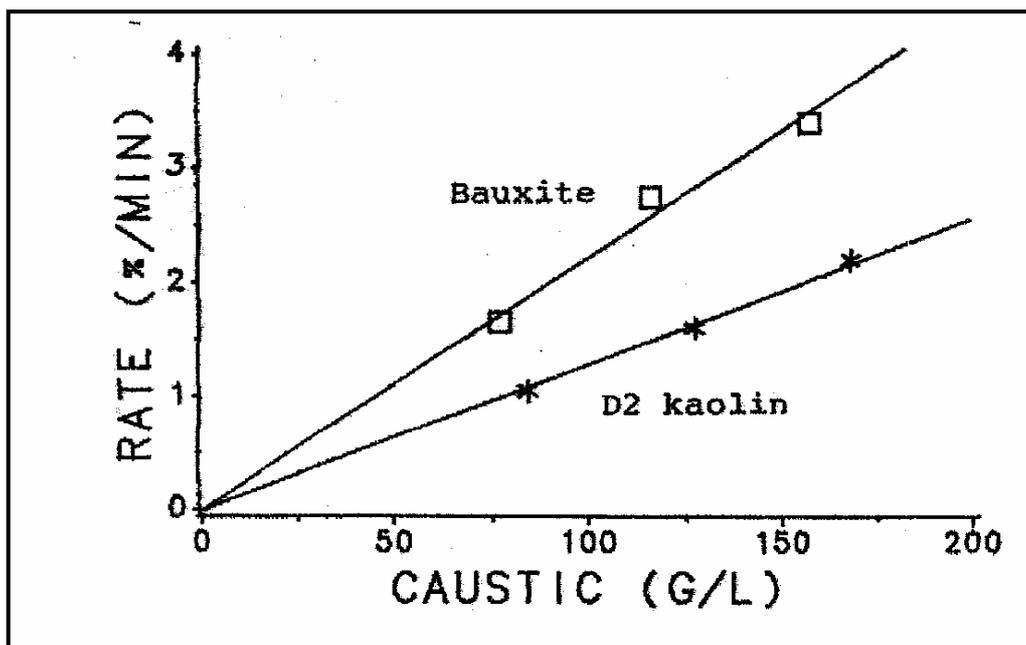


Figura 2.40. Efeito da concentração cáustica sobre a taxa de dissolução de caulim D2 e bauxita a 95 °C, em licores de processo. Eixo y: taxa de dissolução (% de sólido reagido (em termos dos teores de Si dissolvido) /min); eixo x: teor cáustico (em g/L de Na_2CO_3) (ROACH e WHITE, 1988).

O aumento das concentrações de sílica e alumina provocou, por sua vez, redução nas taxas de dissolução das amostras estudadas (Figuras 2.41 e 2.42). Ordens de reação em relação ao SiO_2 entre -0,3 e -1 e de -0,3 em relação a Al_2O_3 foram obtidas nas condições empregadas. O efeito da concentração de alumina sobre a taxa de dissolução do caulim puro D2 (Figura 2.43) e da amostra de bauxita, em licores de processo, foi menos pronunciado. Segundo os autores, a razão para a menor influência da alumina sobre a taxa, em licores de processo, poderia estar relacionada à formação do DSP, ocorrida nesses casos. A diminuição na taxa de dissolução da caulinita pela presença de Al ou Si dissolvidos foi, conforme discutido anteriormente, também relatado por DEVIDAL *et al.* (1997) e por BAUER e BERGER (1998).

Quanto à presença de carbonato de sódio no meio reacional, não foi observado efeito significativo desta sobre a taxa de dissolução do caulim.

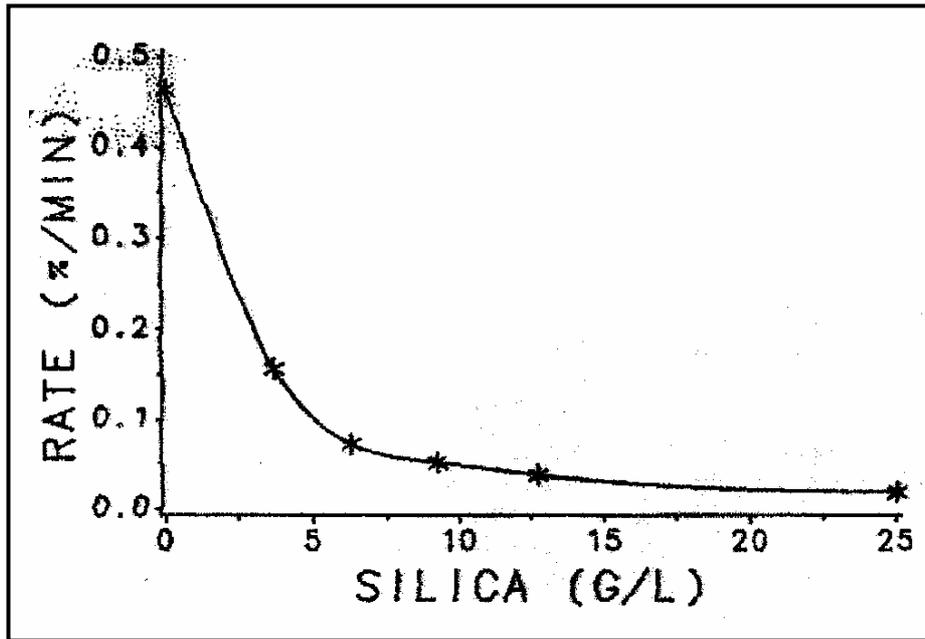


Figura 2.41. Efeito da concentração de sílica sobre a taxa de dissolução do caulim D2 a 80 °C, em licor cáustico sintético (106 g/L Na₂CO₃). Eixo y: taxa de dissolução (% de sólido reagido (em termos dos teores de Si dissolvido) /min); eixo x: teor de sílica (em g/L) (ROACH e WHITE, 1988).

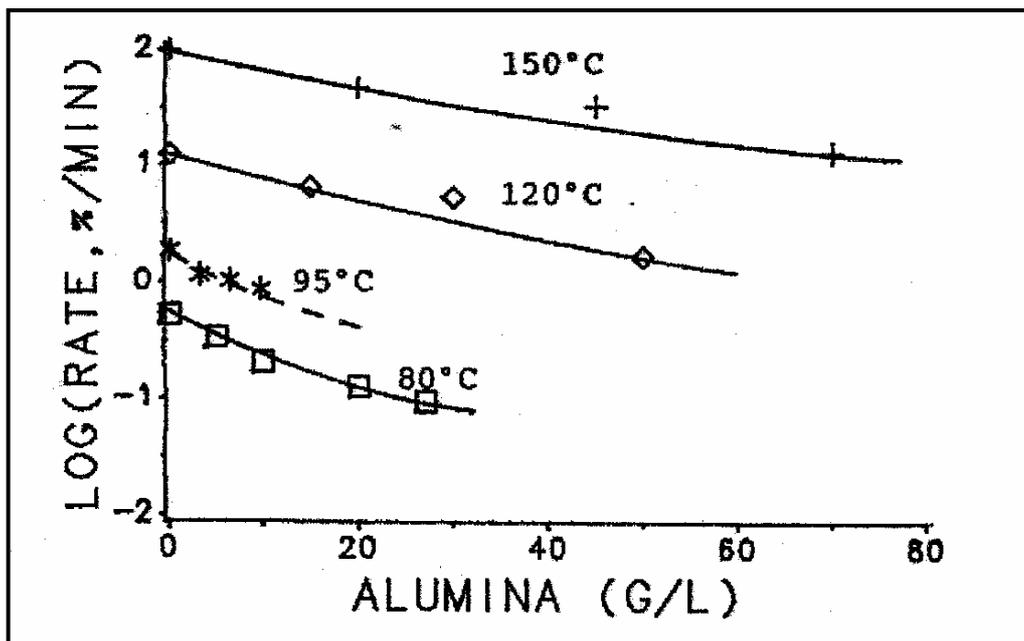


Figura 2.42. Efeito da concentração de alumina sobre a taxa de dissolução do caulim D2, em licor cáustico sintético (106 g/L Na₂CO₃), a diferentes temperaturas. Eixo y: log da taxa de dissolução (% de sólido reagido (em termos dos teores de Si dissolvido) /min); eixo x: concentração de alumina (em g/L) (ROACH e WHITE, 1988).

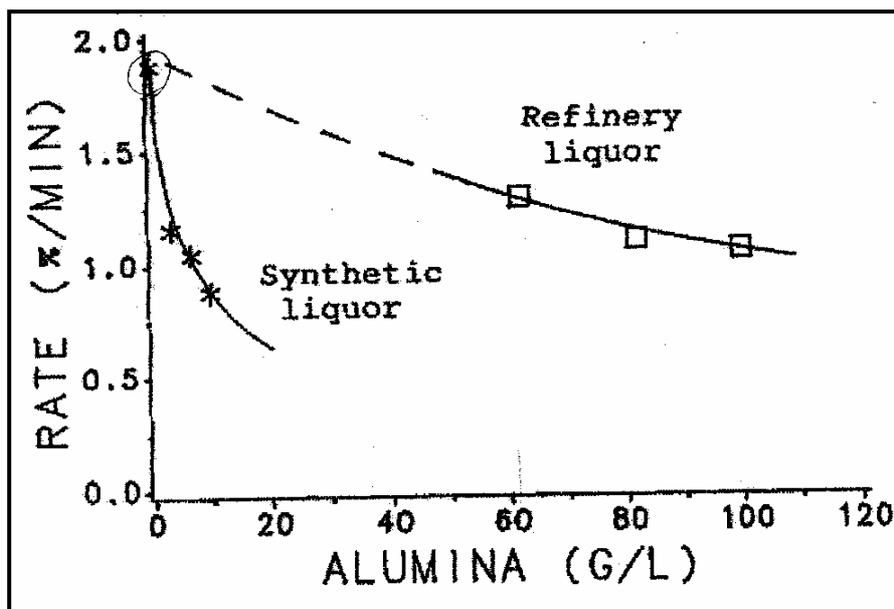


Figura 2.43. Efeito da concentração de alumina sobre a taxa de dissolução do caulim D2, em licor cáustico sintético (106 g/L Na_2CO_3) e licor de processo (102 g/L Na_2CO_3), a 95 °C. Eixo y: log da taxa de dissolução (% de sólido reagido (em termos dos teores de Si dissolvido) /min); eixo x: concentração de alumina (em g/L) (ROACH e WHITE, 1988).

ROACH e WHITE (1988) verificaram que a precipitação do DSP não afeta a taxa de dissolução do caulim, conforme mostrado na Figura 2.44. Esses resultados levaram os autores a concluir que a taxa de dissolução do caulim em licores Bayer é principalmente determinada pelo teor cáustico no licor.

ROACH e WHITE (1988) constataram, ainda, dissolução estequiométrica em relação a Si e Al e a ausência de efeito da velocidade de agitação sobre a taxa de dissolução dos caulins estudados. Segundo os mesmos, a alta energia de ativação obtida, o fato da velocidade de agitação não afetar a taxa da reação e os longos tempos de dissolução são consistentes com um processo controlado por reação química na superfície do mineral, conforme também sugerido por outros autores (CARROLL-WEBB e WALTHER, 1988, XIE e WALTHER, 1992, WIELAND E STUMM, 1992, DEVIDAL *et al.*, 1997, METZ e GANOR, 2001).

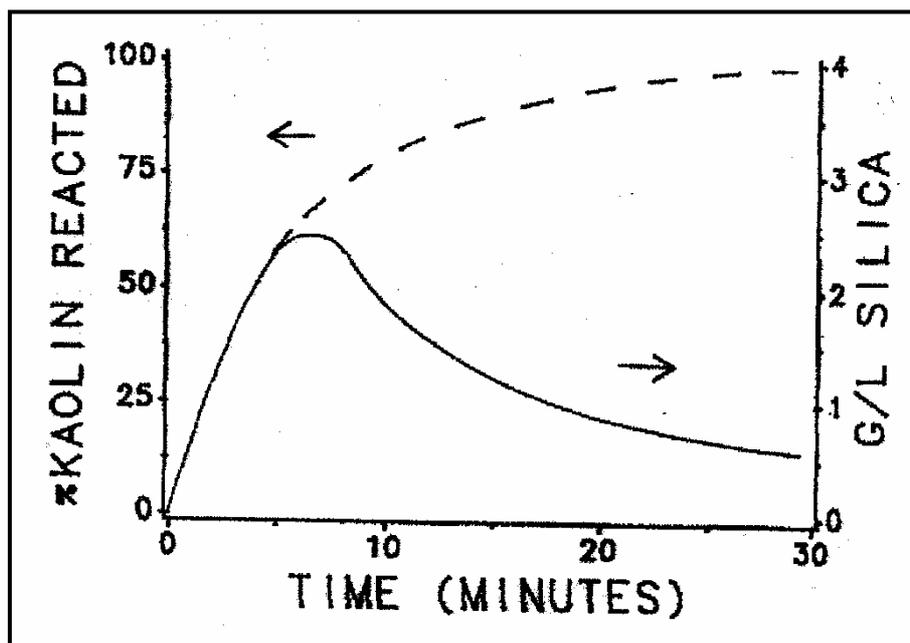


Figura 2.44. Efeito da formação do DSP sobre a taxa de dissolução do caulim em licor de processo Bayer. Processo de dessilicação, mostrando a dissolução do caulim e a mudança da concentração de sílica no licor durante a digestão. Eixo y: teor de caulim reagido (em %); eixo x: tempo (em minutos) (ROACH e WHITE, 1988).

Apesar do número considerável de estudos associados à dissolução da caulinita, o trabalho desenvolvido por ROACH e WHITE (1988) mostra uma aplicação mais relacionada aos objetivos dessa tese, por apresentar resultados de dissolução de caulins (forma comercial da caulinita, empregada nessa tese) em soluções de NaOH e em condições reais do processo Bayer, além de compará-los aos dados obtidos com uma bauxita autêntica.

O desenvolvimento dessa tese inclui o estudo da cinética de dissolução de misturas físicas caulinita-gibbsita em soluções de NaOH. Vale ressaltar que, até o presente momento, os trabalhos reportados na literatura aberta utilizando esse tipo de mistura não tiveram como objetivo o estudo do seu mecanismo de dissolução. Os artigos encontrados consistem, em sua maioria, no estudo do comportamento térmico de misturas caulinita-gibbsita (TEMUJIN *et al.*, 2000, SHARON *et al.*, 2000, SANTOS *et al.*, 2005). A investigação do processo de dissolução dessas misturas encontra registro, apenas, em alguns documentos de acesso restrito (ALCOA).

No caso da dissolução de bauxitas gibbsíticas, muitos trabalhos tratam desse processo em meio ácido (MOGOLLÓN *et al.*, 1994, 2000, REDDY *et al.*, 1999, ZAFAR, 2007); ou seja, em condições diferentes das empregadas no processo Bayer, no

qual a reação de dissolução do minério ocorre em meio básico. Da mesma forma que nas misturas, resultados de dissolução de bauxitas gibbsíticas nas condições do processo Bayer são relatados, geralmente, em documentos de uso interno das indústrias de alumínio, ou mesmo, em patentes.

No caso do estudo da dissolução de bauxitas em meio ácido, os trabalhos são geralmente focados na reação de apenas um dos elementos constituintes do minério. O trabalho de REDDY *et al.* (1999), por exemplo, trata da dissolução, em HCl, do ferro presente em uma bauxita gibbsítica com baixo teor de Al_2O_3 disponível. REDDY *et al.* (1999) consideraram que esse processo é controlado por reação química e que o mecanismo de dissolução pode ser representado tanto por um modelo cinético para sistemas homogêneos, com reação irreversível e de primeira ordem em relação a HCl, quanto pelo Modelo da Partícula que Encolhe (LEVENSPIEL, 1972), também admitindo reação irreversível e de primeira ordem em relação a HCl. Foi verificado que ambos os modelos descrevem de forma satisfatória os resultados experimentais, mesmo em altas conversões. ZAFAR (2007) estudou o processo de dissolução de uma bauxita boemítica em ácido sulfúrico. O autor verificou que o Modelo da Partícula que Encolhe representa adequadamente os dados experimentais da reação de dissolução da alumina presente na bauxita admitindo, ao contrário de REDDY *et al.* (1999), controle por difusão. Avaliando a influência das condições reacionais na constante cinética da reação, ZAFAR (2007) propôs, ainda, modelos semi-empíricos considerando o efeito cumulativo desses parâmetros (tamanho de partícula, concentração inicial de H_2SO_4 , razão líquido/sólido, e velocidade de agitação) na equação de Arrhenius.

Nos trabalhos acima citados e em outros em condições semelhantes, não foi considerada nos modelos propostos a provável influência de outros elementos presentes na bauxita na cinética de dissolução de um determinado componente da mesma.

Considerando-se o efeito da presença de alumínio dissolvido na taxa de dissolução da caulinita, abordado em diversos trabalhos com esse mineral (DEVIDAL *et al.*, 1994, DEVIDAL *et al.*, 1997, OELKERS e SCHOTT, 1994, GAUTIER *et al.*, 1994, XIAO e LASAGA, 1996, BAUER e BERGER, 1998, GANOR e LASAGA, 1998, BICKMORE *et al.*, 2006) e também discutido nesta tese, a influência da dissolução da gibbsita sobre a velocidade da reação de dissolução da caulinita (e vice-versa) deve ser, certamente, avaliada no processamento de bauxitas gibbsíticas. Assim sendo, um dos objetivos desta tese consiste na proposta de uma reação que descreva a

dissolução de bauxitas gibbsíticas em NaOH, com a conseqüente discriminação entre diferentes modelos cinéticos aplicados a esse processo.

2.4. BAUXITA

2.4.1. ESTUDOS SOBRE A DISSOLUÇÃO DE BAUXITAS RELACIONADOS AO PROCESSO BAYER

A etapa de digestão da bauxita no processo Bayer tem como principal limitação a presença de minerais de silício (especialmente caulinita). Mais especificamente, quando se fala em “limitações pela presença de impurezas de silício”, faz-se referência ao teor da chamada “sílica reativa”, ou seja, “sílica atacada pela solução de NaOH durante a digestão da bauxita e que reprecipita sob a forma de DSP”.

Assim sendo, tentativas de eliminar essa restrição, em geral, trabalham paralelamente com as duas principais reações que ocorrem na etapa de digestão da bauxita: a extração da alumina e a dissolução dos minerais de silício com a conseqüente formação de DSP.

Esse objetivo está expresso em algumas patentes, nas quais propostas para minimizar a interferência dos minerais de silício no processo de extração da alumina foram testadas. No trabalho de GRUBBS (1987a e b), uma bauxita gibbsítica com cerca de 5% de SiO₂ reativa (teor limite para uma bauxita economicamente viável) foi dissolvida em licor de processo praticamente saturado em relação a SiO₂, com concentração de soda entre 6 e 8 M, e em temperatura (104-111 °C) e tempos de digestão (até 20 minutos) mais baixos que os utilizados no processo Bayer. A dissolução da bauxita em licor saturado em relação a SiO₂ que, com a dissolução do minério, se tornou também saturado em relação a Al₂O₃, levou à inibição da dissolução da sílica reativa durante a etapa de digestão. Em seguida, foi efetuada a dessilicação do licor, com a adição de sementes de DSP. GRUBBS (1987a e b) verificou que a inibição da reação de dissolução da sílica reativa proporcionou uma redução de 80 % no consumo de NaOH.

RODDA e SHAW (1996), baseando-se no fato que a dissolução da gibbsita é mais rápida que a da boemita em temperaturas abaixo de 170 °C (KIRKE, 1982), promoveram a digestão de uma bauxita com alto teor de boemita em condições que favorecessem inicialmente a extração da Al₂O₃ da fração gibbsítica e a dissolução

completa da caulinita sem a precipitação de DSP na etapa de digestão. Com a dissolução da fração boemítica, etapas de dessilicação do licor foram, então, introduzidas, incluindo a remoção de parte da SiO₂ reativa como DSP e a parte restante com a adição de tricalcioaluminato (TCA), convertendo-a em um composto com um reduzido teor de soda (menor razão Na₂O/SiO₂), em comparação ao DSP original (WHITTINGTON, 1996). O conjunto desses procedimentos resultou em minimização dos efeitos da formação do DSP no processo, como a precipitação descontrolada do mesmo e o aumento no consumo de NaOH.

No trabalho de HARATO *et al.* (1996, 2000), o processamento de uma bauxita gibbsítica se deu com a digestão inicial (pré-digestão) de parte do minério em condições de temperatura (120-140 °C), concentração de NaOH e tempo de digestão (10 minutos) que favorecessem a extração da alumina, resultando em uma solução rica em Al₂O₃ dissolvida e em um resíduo basicamente constituído por SiO₂ não dissolvida. Após a remoção desse resíduo, o restante da carga de bauxita foi adicionado à solução obtida anteriormente, havendo assim a extração do restante da Al₂O₃ presente na bauxita a 140-160 °C (digestão Bayer convencional), com dessilicação do licor. Esse procedimento implicou, como nos demais casos, redução significativa no consumo de NaOH (cerca de 50 % em relação ao processo Bayer convencional), além de menor contaminação do produto final (Al₂O₃) por sílica.

MCCAUSLAND e FENNELL (2006) propuseram um método de remoção do caulim presente em bauxita gibbsítica antes da etapa convencional Bayer de digestão. Esse método consistiu, basicamente, no preparo de uma mistura de bauxita e solução de NaOH em uma temperatura inferior (entre 35 e 75 °C) à utilizada na extração da alumina e na submissão dessa mistura, nessa temperatura, à intensa irradiação por ultrassom, a fim de promover a aceleração tanto da dissolução do caulim quanto da formação do DSP. Após a remoção do DSP, as condições normais do processo Bayer foram aplicadas à digestão da bauxita incluindo, no entanto, o tratamento do próprio licor com ultra-som antes deste ser aquecido.

A partição da bauxita em frações com teores diversos de sílica reativa foi outra proposta empregada para a extração da alumina sem dissolução significativa dos minerais de silício. Esse método consiste, em geral, no processamento de diferentes frações de bauxita em condições operacionais distintas, tendo como um dos principais resultados a redução considerável no consumo de NaOH (GRUBBS, 1982, 1983 e MAZZON, 1983).

A análise dos métodos e correspondentes resultados expostos acima permite inferir que o desfavorecimento da reação de dissolução da caulinita (com o conseqüente desfavorecimento da formação do DSP) é mais eficiente no sentido de promover uma redução no consumo de NaOH do que, por exemplo, a retirada do DSP do processo para posterior recuperação do NaOH; ou mesmo, a alteração das condições reacionais para propiciar a formação de um produto de dessilicação com menor teor de NaOH que o DSP original.

3. OBJETIVO DA TESE

Considerando-se os trabalhos acima descritos, a diminuição na reatividade da caulinita passa necessariamente pela digestão da bauxita em temperaturas mais baixas do que as normalmente utilizadas no processo Bayer e pela redução no tempo de digestão, podendo incluir, ainda, o fracionamento do minério e o processamento das frações deste em diferentes condições operacionais de digestão.

Estabelecer o correto equilíbrio entre as reações de dissolução dos minerais de alumínio e silício no processo de digestão da bauxita é, certamente, um desafio tanto do ponto de vista industrial quanto científico. Mais ainda, os objetivos industrial e científico estão intimamente relacionados, uma vez que a correta compreensão dos mecanismos de dissolução desses minerais pode ser considerada um pré-requisito ao estabelecimento das condições industriais mais apropriadas ao processamento dos mesmos.

Assim sendo, o objetivo da tese aqui apresentada tem como base o aprimoramento do processo de dissolução de bauxitas gibbsíticas, considerando para isso, o estudo da cinética das reações de dissolução de gibbsita e caulim em condições mais brandas que as utilizadas no processo de digestão Bayer, no sentido de viabilizar de forma mais fundamentada a introdução de uma etapa de pré-digestão no processamento dessas bauxitas. Ressalta-se que as propostas de processamento de bauxitas gibbsíticas abordadas nos trabalhos anteriores envolvem o uso de condições de temperatura e concentração de NaOH mais altas que as utilizadas nessa tese (HARATO *et al.*, 1996, 2000), em conjunto com procedimentos, tais como, adição de SiO₂ ao licor (GRUBBS, 1987a e b) e etapas de dessilicação que requerem, entre outras coisas, o uso de equipamentos que acelerem as velocidades de dissolução de SiO₂ e de formação de DSP (MCCAUSLAND e FENNELL, 2006), ou a adição de compostos não

originalmente presentes nos licores Bayer para a conversão do DSP em um produto com um teor de NaOH menor (RODDA e SHAW, 1996). Outros procedimentos incluem a necessidade da partição da bauxita em frações de tamanho específicas para serem submetidas às etapas de pré-digestão (GRUBBS, 1982, 1983 e MAZZON, 1983).

O estudo das reações de dissolução de gibbsita e caulim em meio alcalino, tendo como referência as condições normalmente empregadas na etapa de digestão do processo Bayer, permite a proposição de modelos matemáticos que, além de servirem como ferramenta na compreensão da cinética dessas reações, podem ser aplicados no mapeamento das condições operacionais mais adequadas à pré-digestão de bauxitas gibbsíticas. Conseqüentemente, o estudo dos processos de dissolução de misturas físicas caulinita-gibbsita (forma em quem esses minerais se encontram nas bauxitas reais) nas mesmas condições investigadas para os minerais em separado, juntamente com a proposição de modelos cinéticos, também faz parte do objetivo desse trabalho.

De um modo geral, as etapas envolvidas no desenvolvimento dessa tese podem ser resumidas na seguinte seqüência:

- 1) Estudo da dissolução de gibbsita e de caulim em condições reacionais de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas;
- 2) Proposição de modelos cinéticos, considerando-se as condições experimentais investigadas;
- 3) Aplicação desses modelos aos processos de dissolução de misturas caulinita-gibbsita;
- 4) Simulação do problema real, a partir de resultados obtidos com a pré-digestão de bauxitas naturais nas condições experimentais selecionadas.

A seqüência empregada no desenvolvimento desse trabalho é representada na Figura 3.1.

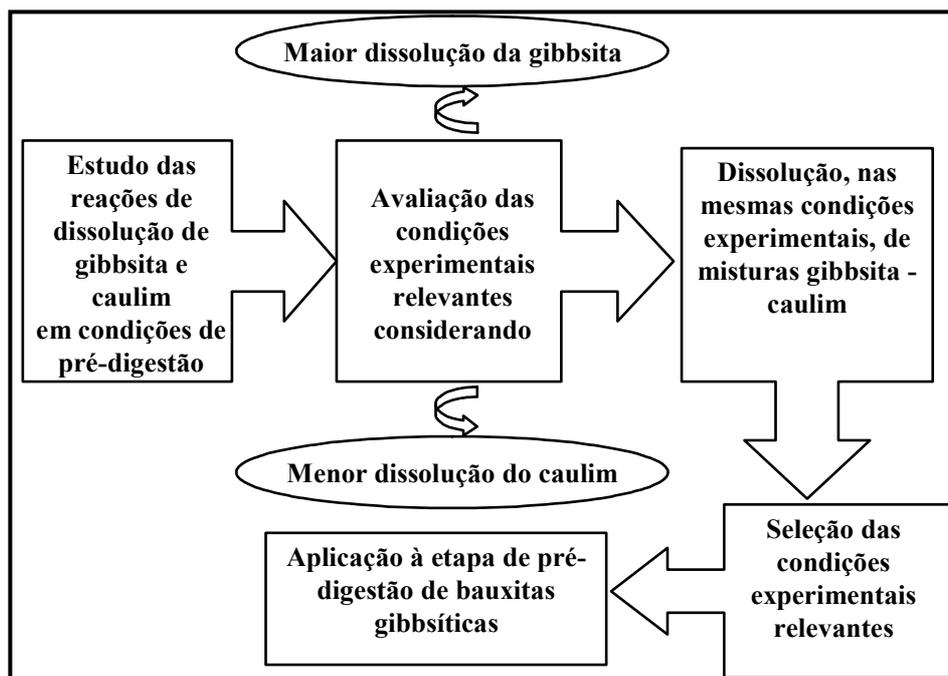


Figura 3.1. Representação esquemática da seqüência de trabalho desenvolvida para essa tese.

Os trabalhos com misturas caulinita-gibbsita descritos na literatura têm, em geral, como objetivo, o estudo do comportamento térmico dessas misturas, que são usadas como precursores de aluminossilicatos na produção de mulita ($Al_6Si_2O_{13}$), uma cerâmica resistente a altas temperaturas (TEMUJIN *et al.*, 2000, SHARON *et al.*, 2000, SANTOS *et al.*, 2005).

Em relação ao processo de dissolução das misturas caulinita-gibbsita em soluções de NaOH, trabalhos foram reportados apenas em documentos de acesso restrito (ALCOA-Austrália). Nesses trabalhos, as misturas caulinita-gibbsita foram consideradas como representativas de uma bauxita real, sendo denominadas *bauxitas sintéticas*. Assim sendo, foram submetidas às mesmas condições operacionais empregadas na dissolução das bauxitas autênticas, a fim de serem avaliados fatores relevantes ao processo de digestão destas, tais como, dissolução da caulinita, formação de DSP e consumo de NaOH (GRUBBS, 1982, MAZZON, 1983).

A etapa de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas aqui proposta (Figura 3.2) considera a dissolução do minério em condições de temperatura e concentração de NaOH mais baixas que as adotadas nos trabalhos anteriormente descritos (GRUBBS, 1987, HARATO *et al.*, 1996, 2000, RODDA e SHAW, 1996), no sentido de reduzir significativamente a dissolução dos minerais de silício (no caso, caulinita) sem comprometer a dissolução (extração) da alumina. Busca-se, também, que nessa etapa de

pré-digestão não haja formação de DSP, ao contrário, por exemplo, do método empregado por MCCAUSLAND e FENNELL (2006). Nesse caso, o consumo de NaOH do licor na pré-digestão da bauxita deve ser apenas resultado da reação com a alumina, cuja dissolução deve ser praticamente total nas condições aplicadas, originando um licor rico em Al_2O_3 dissolvido e um resíduo constituído por caulinita não dissolvida. Assim como no trabalho de HARATO *et al.* (1996, 2000), esse licor deve retornar ao processo Bayer convencional, onde o restante da carga de bauxita será processada. A presença de altas concentrações de Al_2O_3 dissolvido no licor deverá inibir a reação de dissolução da caulinita presente nessa carga. Novamente, a extração da Al_2O_3 será completa e o resíduo de dissolução composto em grande parte por caulinita não dissolvida.

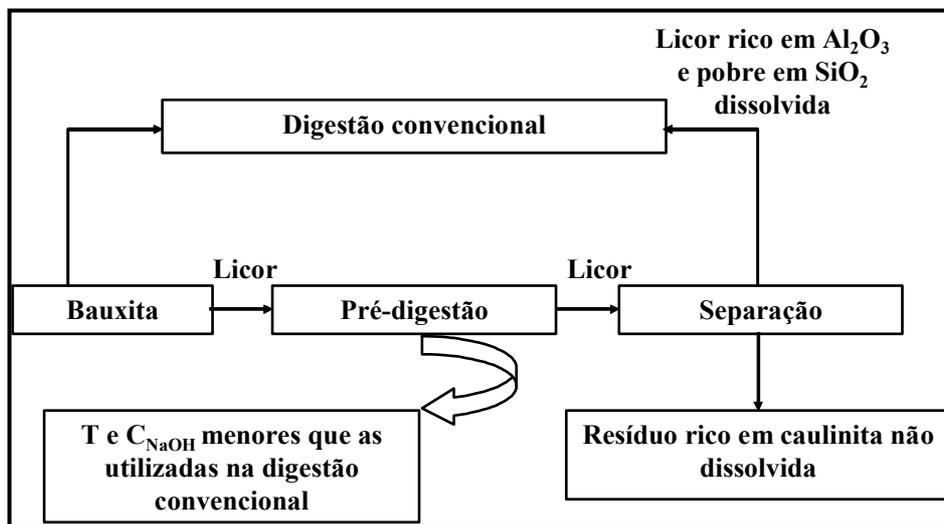


Figura 3.2. Representação esquemática da inclusão no processo Bayer da etapa de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas proposta nessa tese.

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

Os compostos estudados nesse trabalho foram: gibbsita C-30 (ALCOA Alumínio S. A.), caulim comercial AZZI BR.B (CAULIM AZZI LTDA.) e bauxitas gibbsíticas (ALCOA Alumínio S. A.).

A gibbsita C-30 é uma alumina trihidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$), produzida pela ALCOA Alumínio S. A. (Poços de Caldas-MG), com granulometria pré-definida entre 45 e 150 μm por peneiras da série Tyler com aberturas 100 e 325 mesh. O caulim AZZI BR.B é um composto natural, fornecido pela mineração AZZI LTDA. (Mar de Espanha-MG). Ressalta-se que o emprego de um caulim comercial, ao invés de uma caulinita pura, se enquadra de forma mais abrangente nos objetivos dessa tese, representando de forma mais adequada as condições encontradas no processo industrial de digestão de bauxitas. Os minérios de alumínio correspondem a bauxitas gibbsíticas (denominadas A e B), fornecidas pela ALCOA Alumínio S. A. (Poços de Caldas-MG) e submetidas à moagem e secagem em estufa a 100 °C. As faixas granulométricas do caulim AZZI BR.B e das bauxitas A e B foram definidas de acordo com a granulometria da gibbsita; ou seja, entre 45 e 150 μm .

O hidróxido de sódio empregado nesse trabalho possui grau analítico (Vetec). As soluções de NaOH preparadas eram padronizadas por meio de titulação ácido-base (VOGEL, 1962) com solução de HCl (Titrisol®, Merck).

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.2.1. ANÁLISE QUÍMICA

4.2.1.1. Determinação da composição química total

A composição química das amostras de gibbsita, caulim e bauxita foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX) (BERTIN, 1978), utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100. Para a geração dos raios-X, foi utilizado um tubo de Rh e para a contagem do sinal, foi empregado um detector em fluxo. As

amostras foram analisadas no estado sólido, após terem sido compactadas na forma de pastilhas de aproximadamente 0,8g.

4.2.1.2. Determinação dos teores de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa

O método de determinação da Al_2O_3 aproveitável e da SiO_2 reativa, empregado pela Alcoa Alumínio S. A. consiste, basicamente, na digestão da bauxita em meio alcalino, sob pressão e temperatura, simulando o processo Bayer. Para a determinação da Al_2O_3 aproveitável, é adicionado ao sobrenadante gluconato de sódio, com o qual se forma um complexo de hidróxido de alumínio-gluconato. O excesso de NaOH, usado na digestão, é neutralizado com HCl. Em seguida, é adicionado KF, cuja função é promover a liberação das hidroxilas do complexo. Essas hidroxilas são determinadas por titulação reversa: excesso de solução de HCl é adicionado e posteriormente titulado com solução de NaOH.

A concentração de Al_2O_3 em % é calculada segundo a seguinte equação:

$$\%Al_2O_3 = ((M \times (V_1 - V_2) \times PM_{Al_2O_3}) / m_{amostra}) \times 100$$

Onde: M é a concentração molar ($[HCl] = [NaOH]$), V_1 é o volume total de HCl adicionado (mL), V_2 é o volume gasto de NaOH (mL), $PM_{Al_2O_3}$ é o peso molecular de Al_2O_3 e $m_{amostra}$ é a massa de amostra (g).

O material insolúvel, resultante da etapa de digestão do minério, contém a sílica reativa, reprecipitada na forma de aluminossilicato de sódio [HOLLITTT *et al.*, 2001]. Esse resíduo é, então, dissolvido em solução de HNO_3 , sendo a concentração de Si determinada por espectrometria de absorção atômica.

A concentração de sílica reativa é calculada de acordo com a equação abaixo:

$$\%SiO_2 = ([Si]_{AAS} \times V_3 \times F) / (m_{amostra} \times 1000)$$

Onde: $[Si]_{AAS}$ é a concentração ($mg.L^{-1}$) de Si obtida por espectrometria de absorção atômica com chama, V_3 é o volume de solução do sobrenadante (mL), F é o fator gravimétrico de Si para SiO_2 e $m_{amostra}$ é a massa de amostra (g).

4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A identificação das fases cristalográficas presentes nas amostras foi realizada por difratometria de raios-X (BROWN, 1961), empregando-se o método do pó. As medidas de difração foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, dotado de um monocromador de grafite. Os difratogramas de raios-X foram obtidos à temperatura ambiente, pelo modo reflexão, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gerada à tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. Os espectros foram registrados em ângulos de Bragg (2θ) crescentes a partir de 2° , com passos de 0,05 até 80° . O tempo de contagem foi fixado em 0,05 segundos por passo e o método de medida empregado foi o método de varredura contínua.

As fases mineralógicas foram identificadas por meio da comparação com as fichas cristalográficas da base de dados PDF-2 - JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS - INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (JCPDS-ICDD).

4.2.3. ANÁLISE TERMODIFERENCIAL (ATD) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As amostras estudadas foram submetidas a análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), realizadas em termobalança Rigaku, modelo TAS 100, operando sob fluxo de N $_2$ (30 mL/min), a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.4. ANÁLISE TEXTURAL

A área superficial específica BET (BRUNAUER *et al.*, 1938) dos materiais estudados foi determinada por fisorção de nitrogênio. As análises foram efetuadas em um analisador volumétrico de adsorção Micromeritics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2000.

Antes do início das análises, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento no próprio aparelho, que consistiu no aquecimento, sob vácuo, de cerca de 200 mg de amostra a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 22 h. Após esse tratamento, as amostras (à temperatura ambiente) foram pesadas e analisadas por meio da adsorção de N $_2$ a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.5. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS

Medidas de distribuição granulométrica das amostras foram feitas com o emprego do analisador de partículas Malvern Mastersizer, que utiliza a técnica de difração de laser para a determinação da distribuição dos tamanhos de partículas, uma função do ângulo de espalhamento.

O resultado da análise é a distribuição relativa do volume de partículas na faixa de classes de tamanho (STOCKHAM, 1977). A partir desse resultado, as estatísticas de distribuição são calculadas. Além disso, são obtidas curvas de distribuição acumulada, curvas de frequência e histogramas. A curva de frequência é gerada diferenciando-se a curva de distribuição acumulada. O máximo da curva de frequência fornece o diâmetro modal; ou seja, o diâmetro de partícula que ocorre mais comumente.

4.3. SISTEMA EXPERIMENTAL

Os experimentos de dissolução das amostras estudadas foram conduzidos em um reator (300 mL) batelada isotérmico, constituído de Teflon, equipado com um termopar (acoplado a um controlador de temperatura), um agitador mecânico e uma tampa que permitia adição e amostragem sem abertura completa do mesmo. Esse reator era aquecido em um banho de óleo de silicone, dotado de temperatura controlada e agitação mecânica (Figuras 4.1 e 4.2). Uma vez que os experimentos foram realizados em temperaturas de até 100 °C, não foi efetuado o controle da pressão interna do reator.

Durante a execução dos experimentos, o reator era carregado com 200 mL de solução de hidróxido de sódio, fechado e mantido no banho de óleo de silicone até que a temperatura no interior do mesmo atingisse o valor escolhido para a aquisição dos dados experimentais. Nesse momento, o reator era aberto e a correspondente massa de amostra era rapidamente adicionada. Imediatamente, o reator era fechado e estabelecia-se o início da reação. A estabilização da temperatura dentro do reator era um processo rápido levando, geralmente, cerca de 1 minuto. Com a temperatura interna estabilizada, amostras de até 5 mL da suspensão eram retiradas com uma seringa plástica em diferentes tempos de reação. A variação do volume da solução no reator, resultante da retirada das alíquotas de 5 mL, não provocou efeito significativo sobre o processo de dissolução da amostra, como mostraram resultados com testes preliminares efetuados com 60 minutos de reação (1 alíquota) e, nesse mesmo tempo, com retiradas de

alíquotas seqüencialmente de 5 em 5 minutos, até 60 minutos (6 alíquotas). Os resultados revelaram que o teor dissolvido de uma determinada amostra no teste efetuado apenas com 60 minutos de reação (1 alíquota) foi equivalente ao obtido com o experimento realizado nesse mesmo tempo, depois de retiradas sucessivas de alíquotas em tempos inferiores de reação.

Cada amostra da suspensão era transferida para um tubo de polietileno e centrifugada a 2000 rpm por 5 minutos, sendo o sólido residual separado para posterior análise. A fase líquida era, então, quantificada com relação a teores de alumínio e silício. No caso da gibbsita, o alumínio dissolvido foi determinado por titulação complexométrica com EDTA (VOGEL, 1962). Em relação a caulim e bauxita, teores dissolvidos de alumínio e silício foram obtidos por meio da técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (VARNES, 1997).



Figura 4.1. Sistema experimental empregado nos processos de dissolução das amostras.



Figura 4.2. Detalhe do sistema empregado nos processos de dissolução das amostras.

4.4. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS

As condições experimentais adotadas nesse trabalho foram definidas tendo como principais critérios o uso concentrações de NaOH e temperaturas mais baixas que as empregadas na etapa Bayer de digestão de bauxitas, o afastamento do equilíbrio (apenas no caso da gibbsita, medidas de solubilidade no equilíbrio também foram obtidas;

Anexo1) e a não interferência de efeitos difusivos. Assim sendo, foram estabelecidos os seguintes valores para os parâmetros operacionais:

- Massa de amostra: 2,5 g (22 g no caso do estudo do equilíbrio de solubilidade da gibbsita);
- Volume de solução de NaOH: 200 mL;
- Concentração inicial de NaOH: 5 a 9 % em massa (1,2 a 2,5 M);
- Temperatura: 60 a 100 °C;
- Velocidade de agitação: 630 rpm;
- Tempo de reação: 5 a 300 min.

5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

5.1. ANÁLISE QUÍMICA - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

5.1.1. Gibbsita C-30

Na Tabela 5.1, é apresentada a composição química percentual da amostra de gibbsita C-30 (Alcoa) com granulometria pré-definida entre 45 e 150 μm . Pode-se constatar que se trata de um composto praticamente puro, com um teor de Al_2O_3 correspondente a 98,79 % em base seca.

Tabela 5.1. Composição química da gibbsita C-30

Gibbsita C-30 (45 μm < d_p < 150 μm)	Base seca (% m/m)
Al_2O_3	98,8
SiO_2	0,1
Fe_2O_3	0,9
Na_2O	0,1
CaO	0,1

d_p = diâmetro da partícula

5.1.2. Caulim AZZI BR.B

Na Tabela 5.2, é apresentada a composição química percentual da amostra de caulim AZZI BR.B original e peneirado a diferentes granulometrias. As frações do caulim foram definidas tendo como base a mesma faixa granulométrica da gibbsita C-30 (45-150 μm), sendo para isso, utilizadas peneiras Tyler de aberturas 100 e 325 mesh.

Considerando-se o caulim original, o resultado mostra que este é composto de 44,9 % de Al_2O_3 e 52,1 % de SiO_2 , em base seca. A composição química teórica (em base seca) de uma caulinita pura em termos de Al_2O_3 e SiO_2 corresponde a, respectivamente, 45,9 % e 54,1 % em massa (SANTOS, 1975).

A partir da análise química, a seguinte fórmula iônica (SANTOS, 1975) foi derivada para o caulim original: $\text{Al}_{1,99}\text{Si}_{1,96}\text{K}_{0,11}\text{Fe}_{0,013}\text{Na}_{0,0045}\text{O}_5(\text{OH})_4$, resultando em uma razão atômica Si/Al igual a 0,99. Essa fórmula é bastante próxima à fórmula teórica da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), sendo as diferenças atribuídas a impurezas no sólido. Os resultados mostram, ainda, que não há excesso de Si ou Al no caulim utilizado, o que indica que a presença de impurezas no material não deve ser muito significativa.

A comparação dos teores de Al_2O_3 e SiO_2 do caulim original com os obtidos por peneiramento deste a diferentes granulometrias mostra que praticamente não há diferenças de composição. No caso da fração mais grossa, uma quantidade um pouco menor de Al_2O_3 e ligeiramente maior de SiO_2 reflete a maior presença de impurezas na mesma. A redução no teor de alumina nessa fração pode ser explicada, principalmente, pela maior quantidade de K_2O .

Tabela 5.2. Composição química do caulim AZZI BR.B original e em diferentes granulometrias.

Caulim AZZI BR.B	Original	dp >150 μm	45 μm < dp < 150 μm	dp < 45 μm
	Base seca (% m/m)	Base seca (% m/m)	Base seca (% m/m)	Base seca (% m/m)
Al_2O_3	44,9	42,6	45,6	45,8
SiO_2	52,1	53,1	51,9	52,1
K_2O	2,4	3,5	2,1	1,8
Fe_2O_3	0,5	0,7	0,4	0,4
Na_2O	0,1	0,2	0,1	0,04

d_p = diâmetro da partícula

5.1.3. Misturas caulim-gibbsita

As misturas sintéticas caulim-gibbsita utilizadas nesse trabalho foram preparadas pesando-se as correspondentes massas de caulim e gibbsita (ambos com partículas entre 45 e 150 μm) e misturando-as manualmente. Após isso, as misturas foram peneiradas, separando-se a fração com diâmetro de partícula entre 45 e 150 μm para uso nos testes.

Na Tabela 5.3, são mostrados os teores de Al_2O_3 e SiO_2 totais e de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa das misturas caulim-gibbsita nas proporções 1:1 e 1:10. São também apresentados os valores nominais de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa nas misturas, calculados a partir das quantidades de Al_2O_3 disponível da gibbsita C-30 e de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa do caulim AZZI BR.B (Tabela 5.4). Os resultados revelam boa concordância entre os valores experimentais e teóricos, sobretudo no caso da mistura 1:1.

As proporções (em massa) entre caulim e gibbsita nas misturas foram definidas tendo como base os teores de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa das bauxitas gibbsíticas A e B (45-150 μm) empregadas nessa tese (Tabela 5.5). Com isso, os valores para as bauxitas estariam dentro das faixas de Al_2O_3 disponível e de SiO_2 reativa obtidas para as misturas.

Tabela 5.3. Composição química de misturas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10 em relação a Al_2O_3 e SiO_2 totais e a Al_2O_3 disponível* e SiO_2 reativa.**

Misturas caulim-gibbsita (45 μm < dp < 150 μm)	Al_2O_3 total	SiO_2 total	Al_2O_3 disponível	SiO_2 reativa	Al_2O_3 disponível (nominal)	SiO_2 reativa (nominal)
	Base úmida (% m/m)	Base úmida (% m/m)	Base úmida (% m/m)	Base úmida (% m/m)	Base úmida (% m/m)	Base úmida (% m/m)
1:1	46,9	27,5	35,5	11,9	33,3	11,9
1:10	63,0	4,7	62,2	1,0	58,7	2,1

d_p : diâmetro da partícula; * Al_2O_3 disponível: alumina que pode ser extraída nas condições do processo Bayer; ** SiO_2 reativa: sílica que reage com NaOH durante a etapa de digestão Bayer e que reprecipita sob a forma de DSP.

Tabela 5.4. Composição química da gibbsita C-30 e do caulim AZZI BR.B (45 µm-150 µm) em relação a Al₂O₃ disponível* e SiO₂ reativa (% m/m - base úmida).**

	Al ₂ O ₃ disponível	SiO ₂ reativa
Gibbsita C-30 (45 µm < dp < 150 µm)	64,4	–
Caulim AZZI BR.B (45 µm < dp < 150 µm)	2,2	23,7

dp: diâmetro da partícula; *Al₂O₃ disponível: alumina que pode ser extraída nas condições do processo Bayer; **SiO₂ reativa: sílica que reage com NaOH durante a etapa de digestão Bayer e que reprecipita sob a forma de DSP.

5.1.4. Bauxitas gibbsíticas

Na Tabela 5.5, são descritos os teores de Al₂O₃ e SiO₂ totais e de Al₂O₃ disponível e SiO₂ reativa das bauxitas gibbsíticas (Alcoa) utilizadas nesse trabalho. A tabela mostra a composição química percentual das bauxitas moídas e secas em estufa a 100 °C e das frações destas, peneiradas entre 100 e 325 mesh, separando-se, assim como nos demais materiais, a fração granulométrica entre 45 e 150 µm para uso nos testes de dissolução. Além disso, são apresentados os teores de perda ao fogo (LOI) dos referidos minérios.

Observa-se que, embora as bauxitas (45-150 µm) apresentem a mesma quantidade de Al₂O₃ total, a bauxita A apresenta maior teor de Al₂O₃ disponível. Já a bauxita B apresenta teores significativamente mais altos de SiO₂ total e reativa.

Verifica-se, ainda, que as quantidades de Al₂O₃ disponível e SiO₂ reativa das bauxitas estão dentro da faixa dos teores obtidos com as misturas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10 (Tabela 5.3).

Tabela 5.5. Composição química de bauxitas gibbsíticas em relação a Al₂O₃ e SiO₂ totais e a Al₂O₃ disponível e SiO₂ reativa.

Bauxitas gibbsíticas	Al ₂ O ₃ total	SiO ₂ total	Al ₂ O ₃ disponível	SiO ₂ Reativa	LOI
	Base úmida (% m/m)	Base úmida (% m/m)	Base úmida (% m/m)	Base úmida (% m/m)	(%)
A (moída)	51,0	3,2	47,4	2,7	27,6
A (45 µm < dp < 150 µm)	51,1	5,1	45,0	2,1	28,0
B (moída)	46,8	10,6	32,8	9,1	23,4
B (45 µm < dp < 150 µm)	51,1	10,8	37,3	6,0	24,8

dp: diâmetro da partícula
LOI = loss of ignition

5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

5.2.1. GIBBSITA C-30

O difratograma de raios-X da amostra de gibbsita C-30 e o padrão estrutural de uma amostra de gibbsita pura (JCPDS) são mostrados na Figura 5.1. Observa-se que o difratograma do hidróxido C-30 apresenta apenas os picos correspondentes aos padrões de difração do hidróxido de alumínio com estrutura de gibbsita, indicando que esse material é de fato gibbsita.

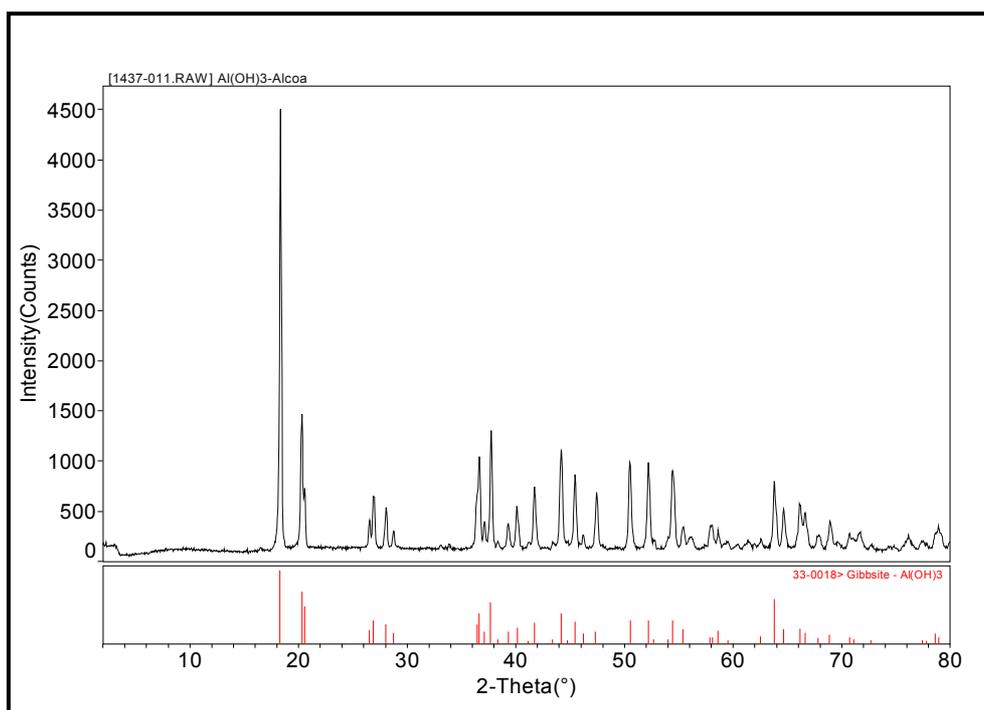


Figura 5.1. Difratograma de raios-X da gibbsita C-30 (45 - 150 µm)

5.2.2. CAULIM AZZI BR.B

O difratograma de raios-X da amostra de caulim AZZI BR.B original (Figura 5.2) mostra a presença de três espécies minerais: os argilominerais caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), e quartzo (SiO_2). A análise da composição química do caulim (Tabela 5.2) mostra que a caulinita é a principal fase mineralógica presente, o que pode ser inferido pela comparação dos picos existentes no difratograma do caulim com os padrões estruturais dos minerais puros (JCPDS). Vale

ressaltar que, devido à alta cristalinidade do quartzo, um intenso pico é observado em cerca de $2\theta = 26,6^\circ$, mesmo com pequenas quantidades dessa fase.

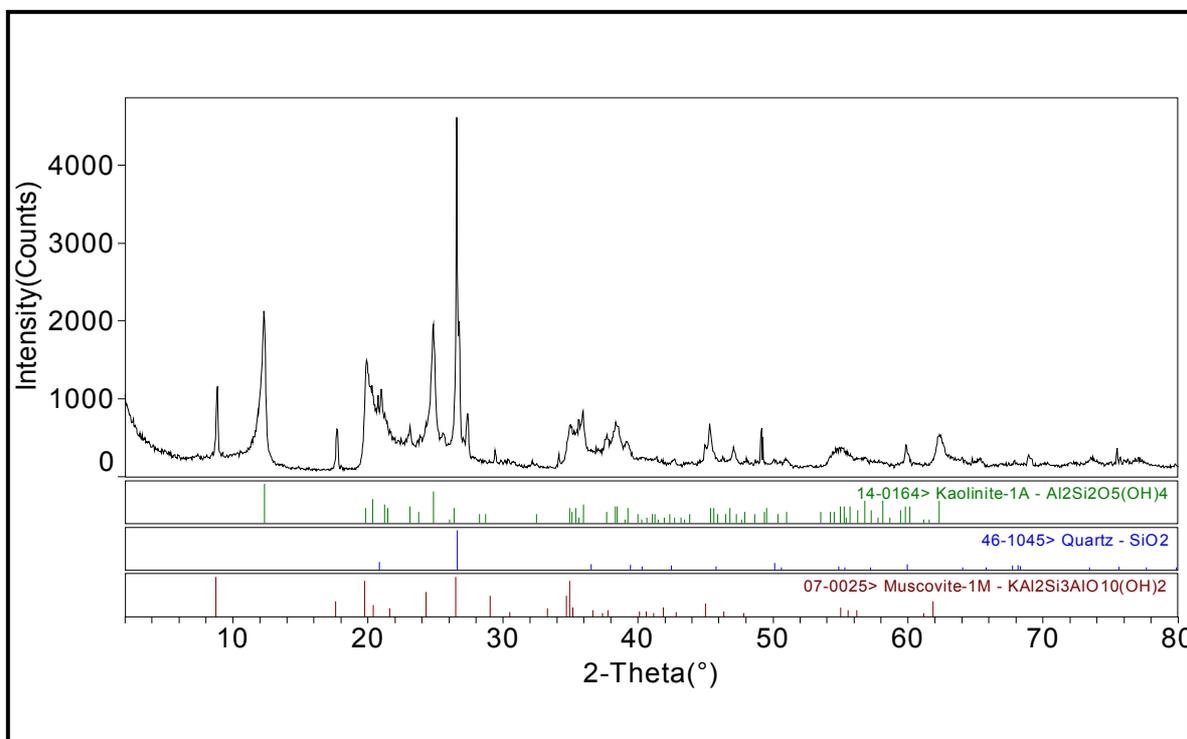


Figura 5.2. Difratoograma de raios-X do caulim AZZI BR.B (original)

O difratograma de raios-X da fração do caulim AZZI BR.B com diâmetro de partícula entre 45 e 150 μm , é mostrado na Figura 5.3, indicando a presença das mesmas fases mineralógicas do caulim original. Ressalta-se que os resultados de composição química (Tabela 5.2) mostram que essa fração intermediária, efetivamente utilizada no trabalho, apresenta um teor de muscovita ligeiramente menor que o componente original, o que pode ser verificado pela análise dos perfis de DRX das duas amostras. A fração mais fina ($d_p < 45 \mu\text{m}$) é constituída somente por caulinita e quartzo, não sendo mais detectável a presença de muscovita (difratograma não mostrado).

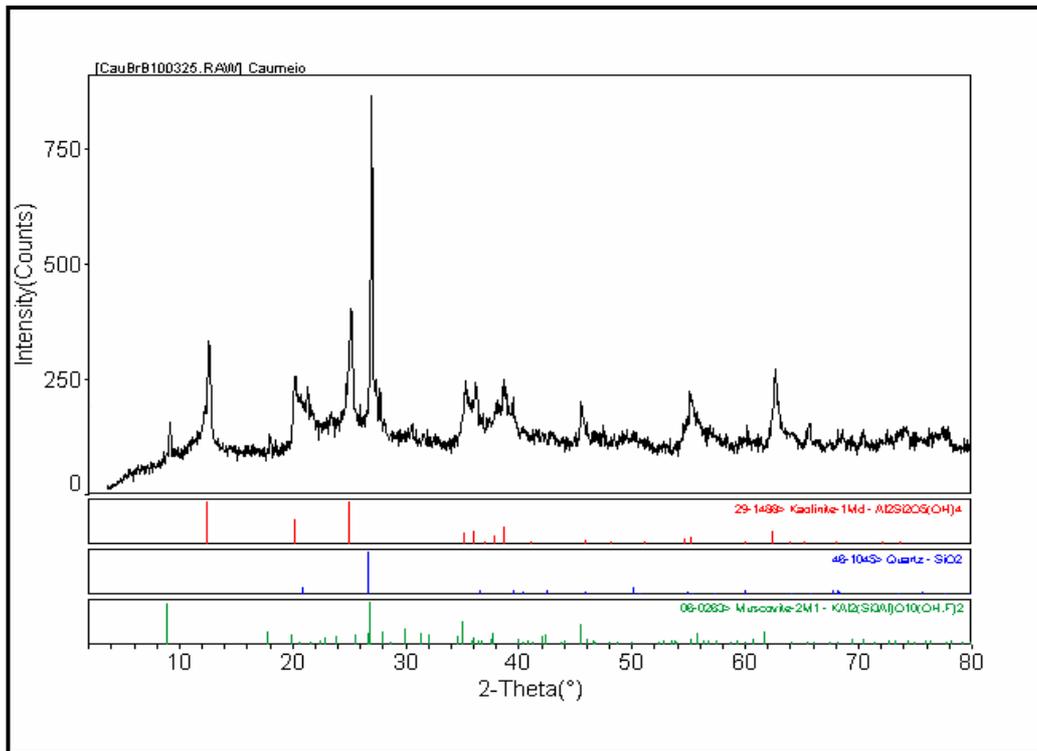


Figura 5.3. Difratoograma de raios-X do caulim AZZI BR.B (45 - 150 μm)

5.2.3. MISTURAS CAULIM-GIBBSITA

O difratograma de raios-X da mistura caulim-gibbsita 1:1 (45-150 μm) é mostrado na Figura 5.4. Verifica-se que as fases mineralógicas presentes são gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), segundo os padrões estruturais dos minerais puros (JCPDS) e os difratogramas de gibbsita C-30 e caulim AZZI BR.B. As mesmas espécies minerais estão presentes na mistura 1:10 (difratograma não mostrado).

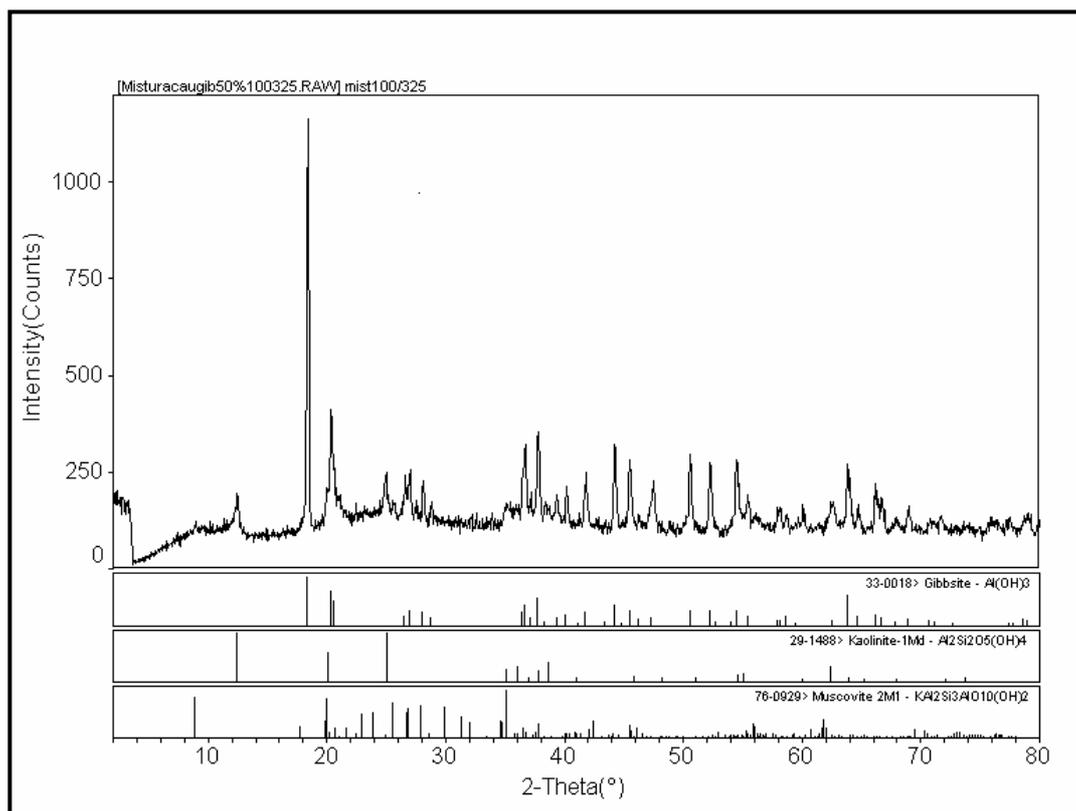


Figura 5.4. Difratoograma de raios-X da mistura caulim-gibbsita 1:1 (45 - 150 μm)

5.2.4. BAUXITAS GIBBSÍTICAS

Os difratogramas de raios-X das bauxitas A e B (45-150 μm) são mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6. Observa-se que as os minerais presentes nessas bauxitas são gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e muscovita ($\text{KA}_1\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), sendo a gibbsita a principal fase mineralógica. A comparação dos difratogramas dos minérios indica que a bauxita B apresenta, aparentemente, mais caulinita e muscovita que a bauxita A (região $2\theta \leq 11^\circ$).

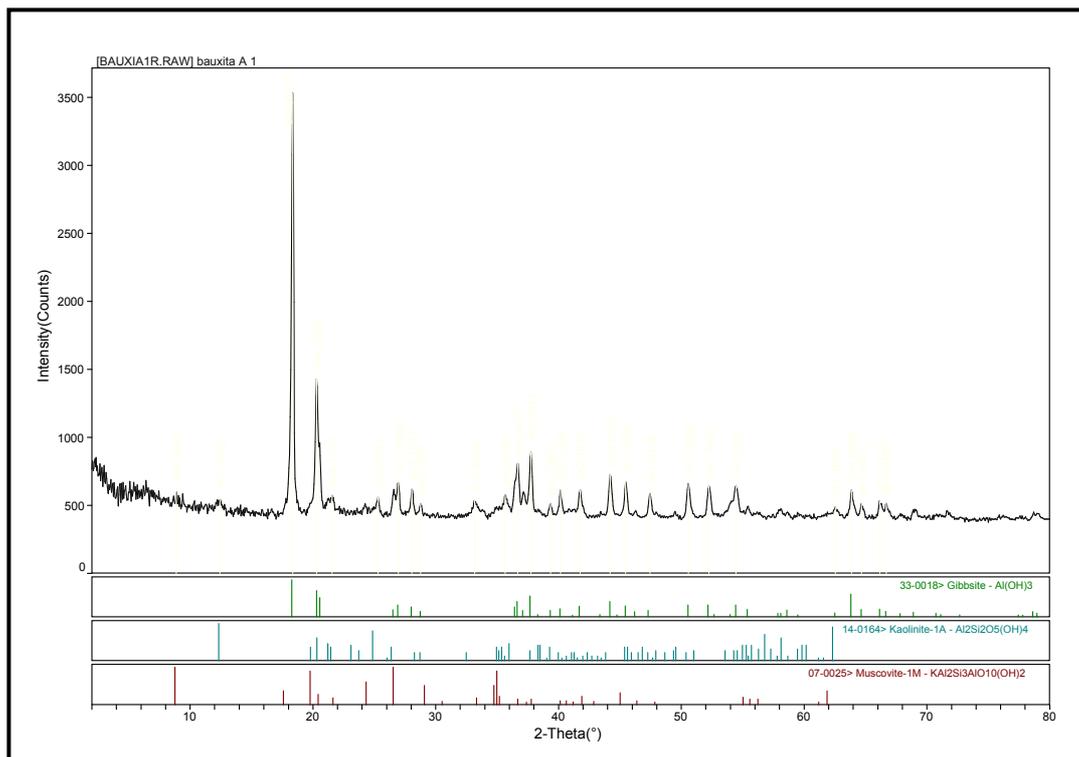


Figura 5.5. Difratoograma de raios-X da bauxita A (45 - 150 μm)

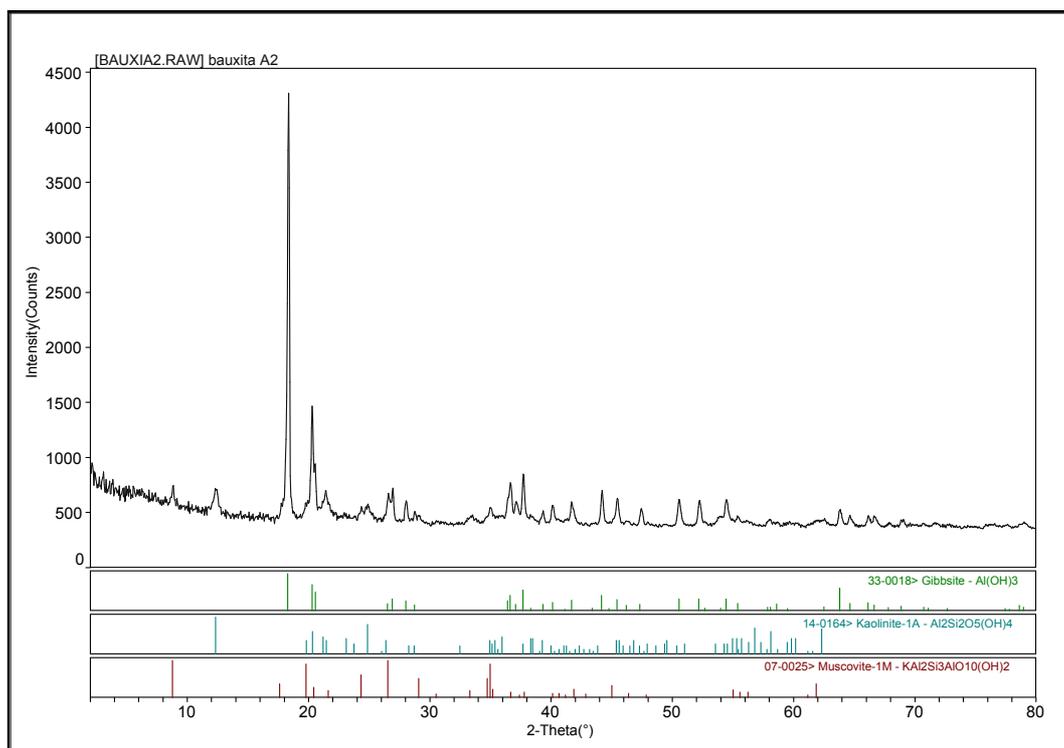


Figura 5.6. Difratoograma de raios-X da bauxita B (45 - 150 μm)

5.3. ANÁLISE TERMODIFERENCIAL (ATD) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

5.3.1. GIBBSITA C-30

As curvas de decomposição térmica da amostra de gibbsita C-30 são apresentadas na Figura 5.7. Os perfis de ATD e ATG mostram um forte pico endotérmico em cerca de 300 °C e dois pequenos picos endotérmicos em aproximadamente 234 e 528 °C. O pico endotérmico a 300 °C está relacionado ao processo de desidroxilação da gibbsita, com a mudança de $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ para $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MACKENZIE, 1957). Uma vez que a decomposição da gibbsita também produz pequenas quantidades de boemita (AlOOH), os pequenos picos endotérmicos em 234 e 528 °C podem ser associados, respectivamente, à formação e decomposição da boemita (FRICKE and HÜTTIG, 1937). Os perfis observados e a perda de massa total de 34,3% (valor teórico igual a 34 %) indicam que a amostra corresponde à gibbsita pura.

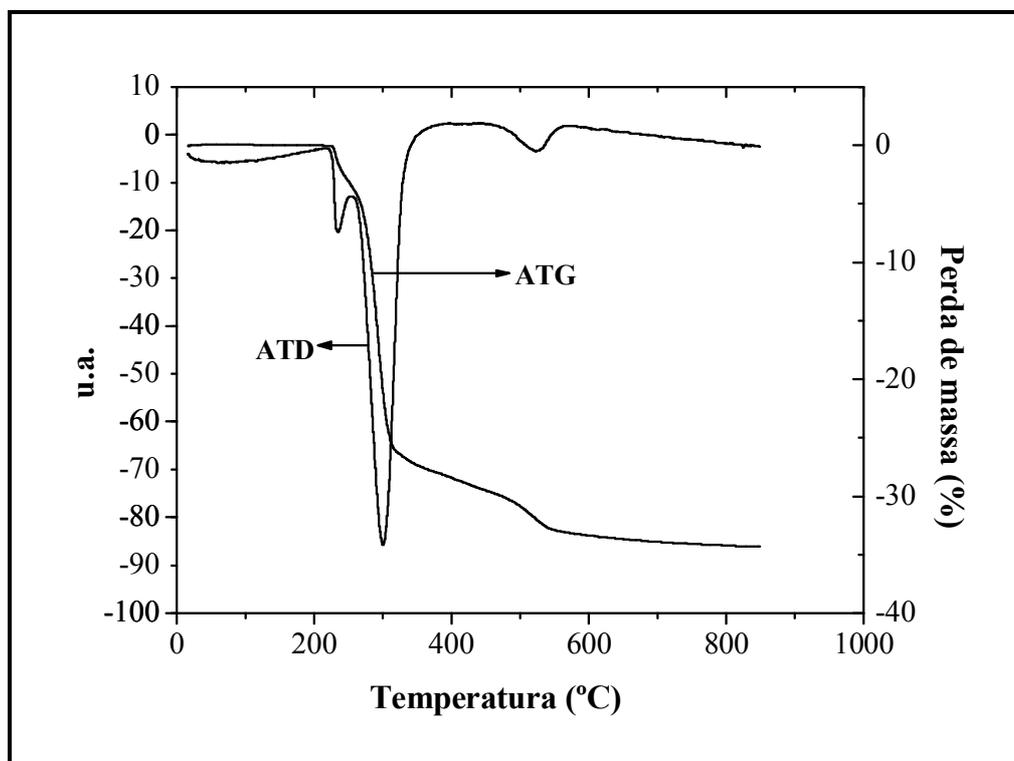


Figura 5.7. Curvas de ATD/ATG da gibbsita C-30 (45 - 150 μm)

5.3.2. CAULIM AZZI BR.B

As curvas de decomposição térmica da amostra de caulim AZZI BR.B (original) são apresentadas na Figura 5.8. Os perfis de ATD e ATG mostram um pequeno pico endotérmico em cerca de 66 °C, associado à remoção de água adsorvida/absorvida na superfície das partículas de caulinita e das partículas das impurezas presentes no caulim (muscovita e quartzo). A região central é dominada por um grande pico endotérmico, observado em aproximadamente 490 °C, atribuído à perda de água estrutural da caulinita com a formação de metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) (MACKENZIE, 1957, SANTOS, 1975). Essas transformações correspondem a uma perda de massa total de 11,6%. Comparando-se com o valor nominal de 13,96 %, referente a uma amostra de caulinita pura (SANTOS, 1975), pode ser dito que o termograma obtido para o caulim não foi significativamente afetado pela presença de quartzo e muscovita.

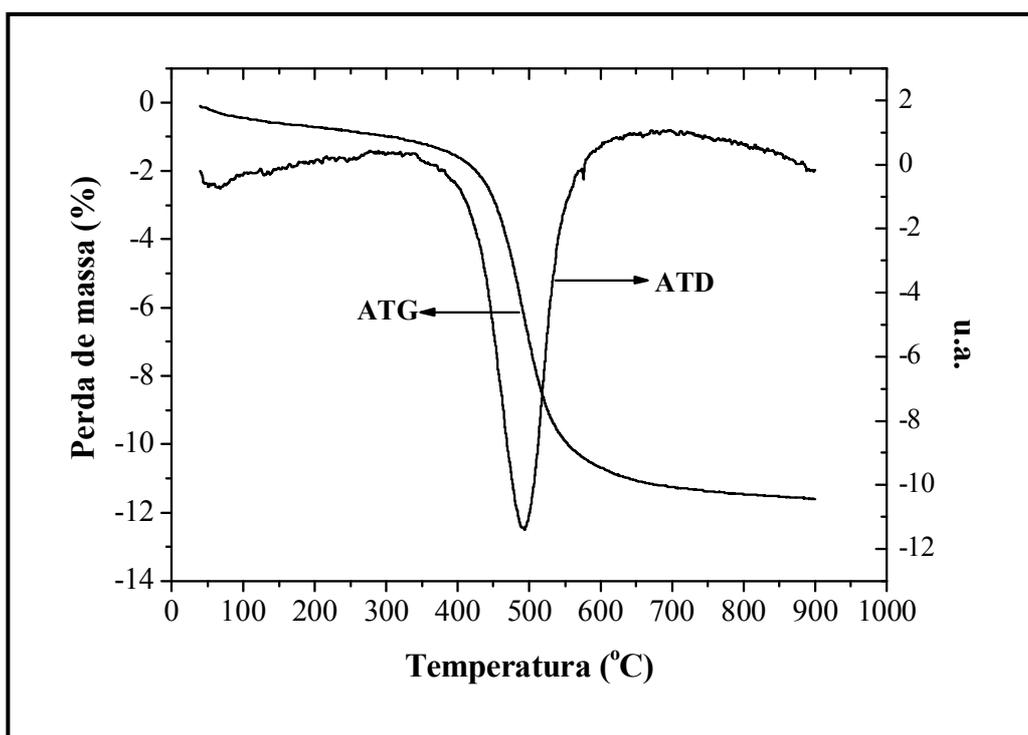


Figura 5.8. Curvas de ATD/ATG do caulim AZZI BR.B (original).

5.3.3. MISTURAS CAULIM-GIBBSITA

Os perfis de ATD e ATG das misturas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10 (Figuras 5.9 e 5.10) mostram um forte pico endotérmico centrado em aproximadamente 300 °C, característico do processo de desidroxilação da gibbsita (MACKENZIE, 1957). O pequeno pico endotérmico em cerca de 200 °C pode ser associado à presença de boemita originalmente presente na gibbsita (FRICKE and HÜTTIG, 1937). O pico endotérmico centrado em cerca de 500 °C, também observado para ambas as misturas, pode ser associado ao processo de desidroxilação da caulinita (SANTOS, 1975). Essas transformações correspondem a perdas de massa total de 26,9 % e 35,2%, respectivamente para a mistura 1:1 e a mistura 1:10.

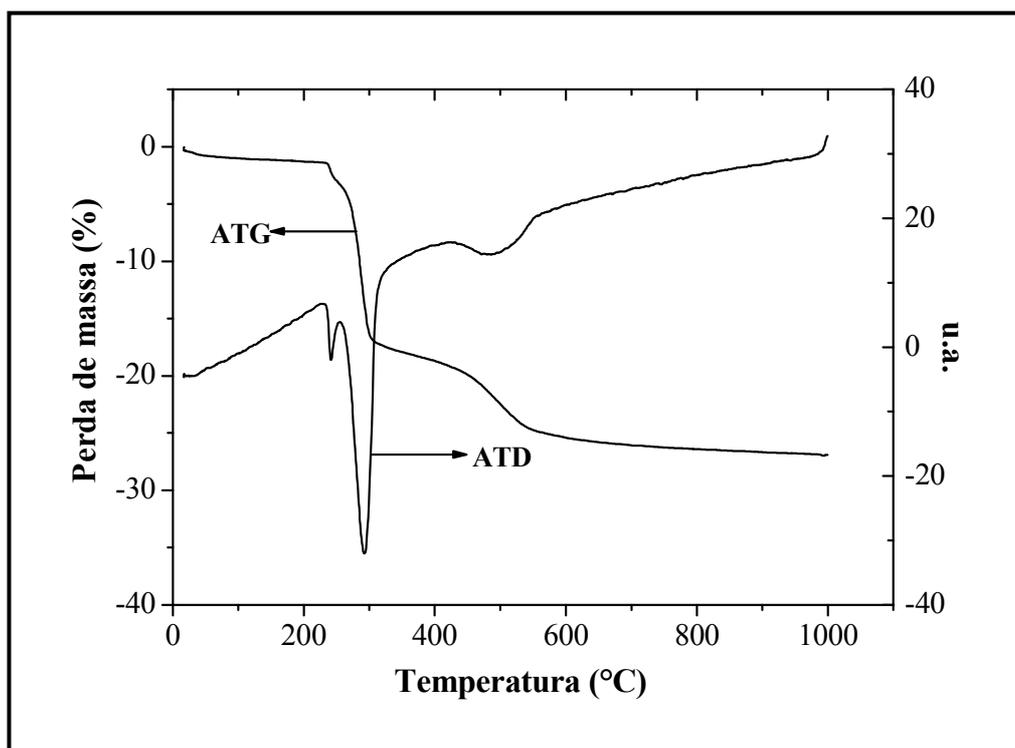


Figura 5.9. Curvas de ATD/ATG da mistura caulim-gibbsita 1:1 (45 -150 µm)

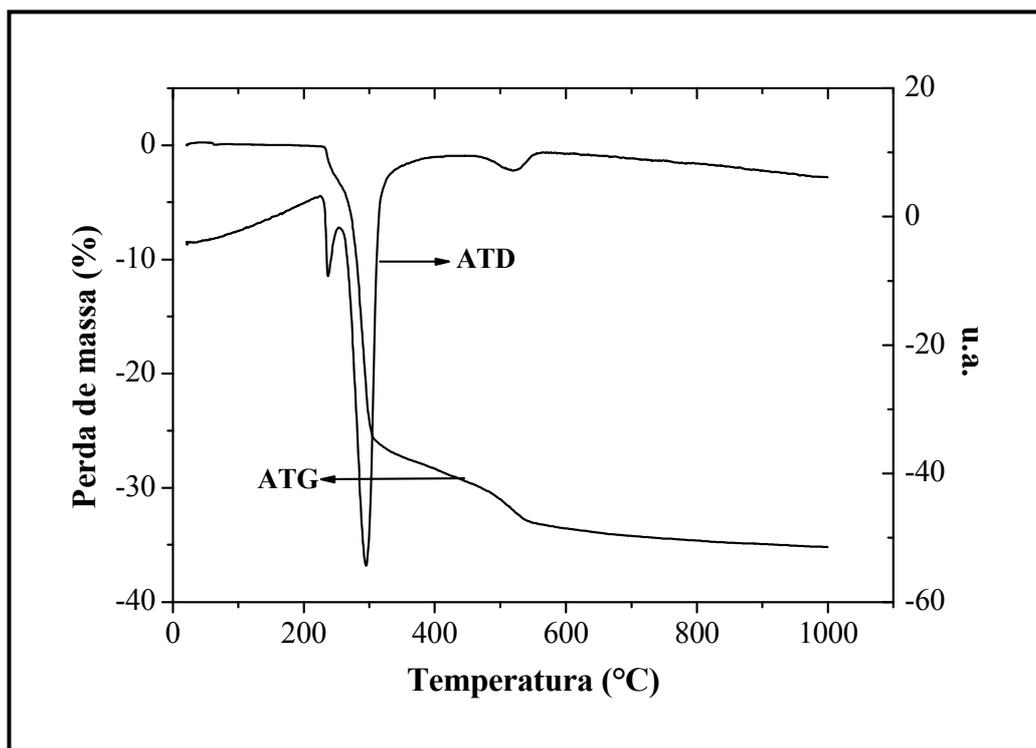


Figura 5.10. Curvas de ATD/ATG da mistura caulim-gibbsita 1:10 (45 -150 µm)

5.4. ANÁLISE TEXTURAL

A Tabela 5.6 apresenta os resultados referentes à área superficial específica BET das amostras estudadas. As baixas áreas específicas obtidas sugerem que os materiais podem ser tratados como sólidos não porosos.

Tabela 5.6. Área superficial específica BET dos materiais utilizados.

Amostras	S_{BET} (m ² /g)
Gibbsita C-30 (45-150 µm)	< 10
Caulim AZZI BR.B (original)	19
Mistura caulim-gibbsita 1:1 (45-150 µm)	< 10
Mistura caulim-gibbsita 1:10 (45-150 µm)	< 10
Bauxita A (45-150 µm)	39
Bauxita B (45-150 µm)	47

5.5. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS

5.5.1. GIBBSITA C-30

As curvas de distribuição acumulada e de frequência (em %), obtidas para amostra de gibbsita C-30 (45-150 μm), são apresentadas na Figura 5.11. Trata-se de uma distribuição monomodal, com máximo na região de tamanhos de partículas em torno de 100 μm .

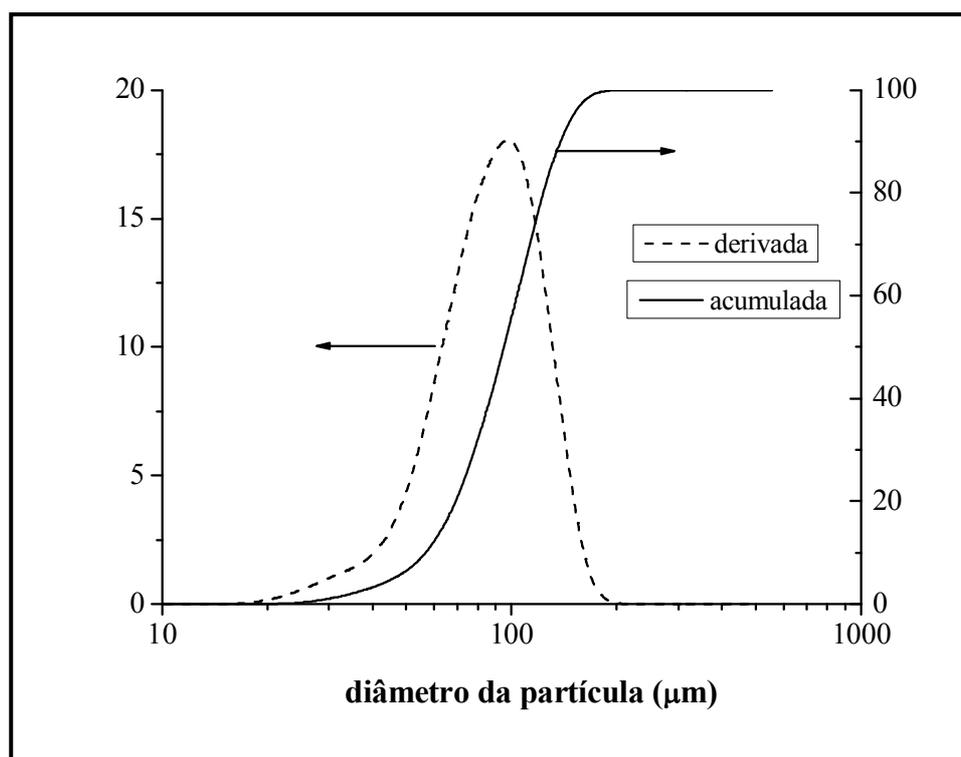


Figura 5.11. Distribuição granulométrica da gibbsita-C30 (45 - 150 μm)

5.5.2. CAULIM AZZI BR.B

As curvas de distribuição acumulada e de frequência (em %), obtidas para a amostra de caulim AZZI BR.B original, são apresentadas na Figura 5.12. Observa-se que o material original apresenta distribuições multimodais, com máximos concentrados em regiões de tamanhos de partículas menores que 1 μm e maiores que 10 ou 100 μm .

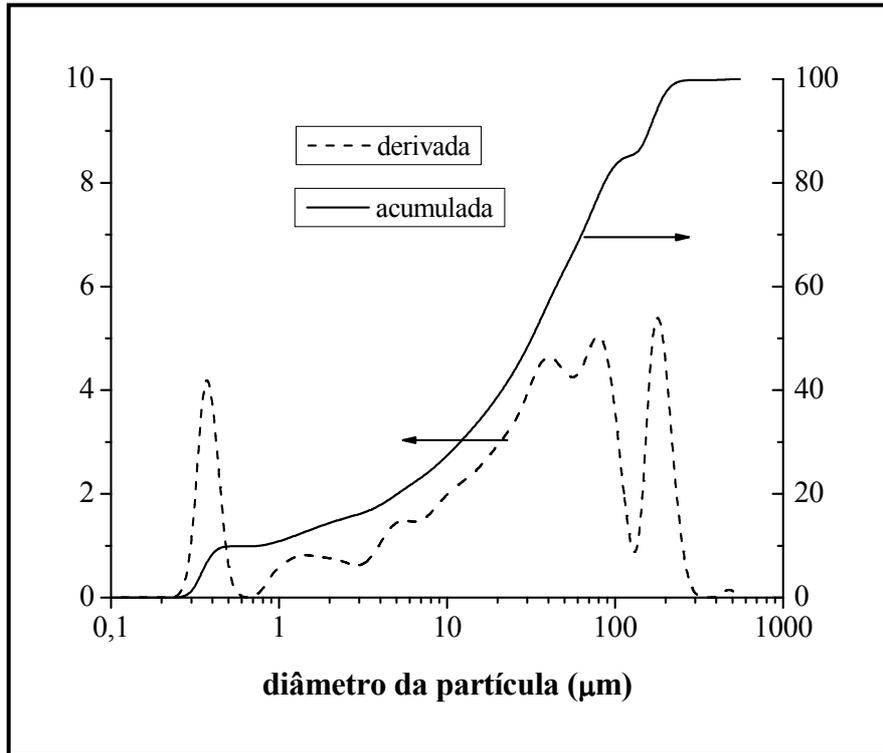


Figura 5.12. Distribuição granulométrica do caulim AZZI BR.B (original)

6. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DA GIBBSITA C-30 EM SOLUÇÃO DE NaOH

Tendo como base os resultados obtidos para a solubilidade da gibbsita C-30 em solução de NaOH, descritos no Anexo I desse trabalho, a razão inicial $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m) foi alterada, com o objetivo de serem asseguradas condições distantes do equilíbrio nas medidas cinéticas. Isso foi feito reduzindo-se a massa de gibbsita de 22 g para 2,5 g (aproximadamente), mantendo-se o mesmo volume de solução de NaOH (200 mL) utilizado nas medidas de solubilidade. Foram também mantidas as faixas de temperatura e concentração inicial de NaOH empregadas nesses experimentos. Assim sendo, as condições experimentais utilizadas nas medidas cinéticas da reação de dissolução da gibbsita C-30 em NaOH foram:

- Razão inicial $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m): 0,08 a 0,17;
- Concentração inicial de NaOH (% m/m): 5 a 9;
- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 60 a 100;
- Tempo de reação (min): 5 a 300.

6.1. EFEITOS DA RAZÃO $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ E DA TEMPERATURA

Os resultados obtidos com as razões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m) utilizadas nos testes de dissolução da gibbsita C-30 em solução de NaOH 5 % m/m são mostrados na Figura 6.1. A redução da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m) de 1,41 (usada nas medidas de solubilidade) para 0,17 (usada nas medidas cinéticas) levou a um aumento significativo no teor de alumínio dissolvido, sobretudo a 80 e 100 $^{\circ}\text{C}$, em um mesmo tempo de reação. Ressalta-se, ainda, que a 100 $^{\circ}\text{C}$ e com razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m) igual a 0,17, ocorre dissolução completa da gibbsita com cinco horas de reação, ao passo que, utilizando-se razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m) igual a 1,41, a dissolução do material só chega a aproximadamente 50 %.

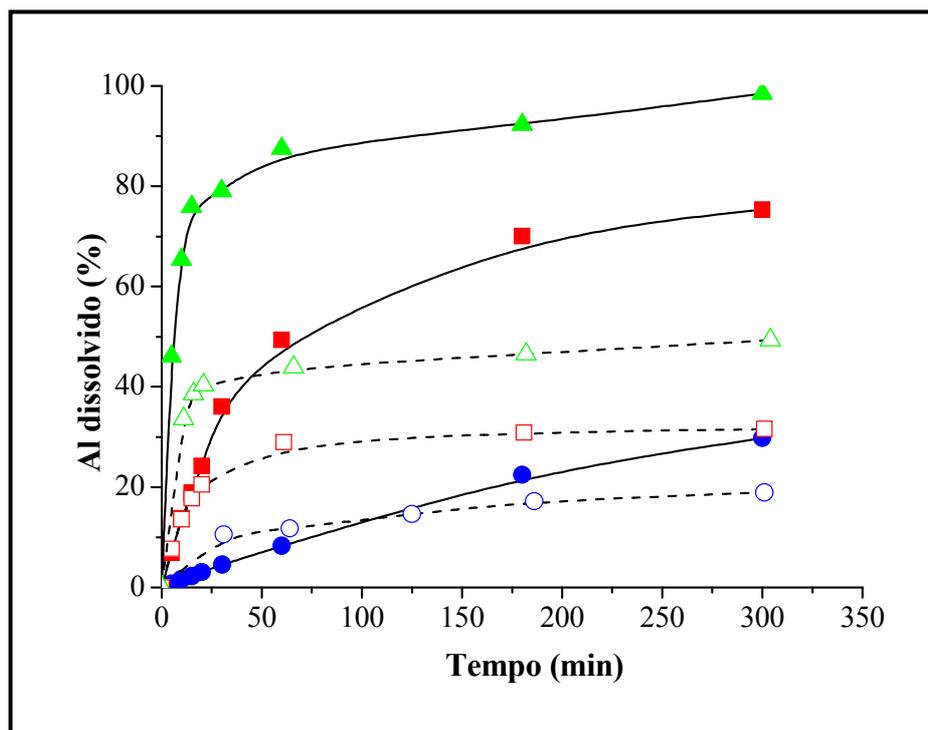


Figura 6.1. Dissolução da gibbsita C-30 em NaOH 5 % m/m como função da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m). Linha sólida e símbolos cheios: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m) = 0,17; Linha pontilhada e símbolos vazados: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ (m/m) = 1,41. ○ T = 60 °C; □ T = 80 °C; △ T = 100 °C.

6.2. EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

O efeito do tamanho da partícula sobre o processo de dissolução da gibbsita C-30 em NaOH foi avaliado em tempos de reação curtos (5 a 20 min.), usando-se solução de NaOH 7 % m/m e $T = 80\text{ °C}$ (condição central dos experimentos). A separação do material original em três frações com diferentes granulometrias foi conseguida por peneiração, utilizando-se série de peneiras Tyler de aberturas 120 e 230 mesh. Ressalta-se que a gibbsita C-30 apresenta granulometria pré-definida entre 45 e 150 μm . Por se tratar de um material puro, não houve segregação de fases com a técnica de fracionamento utilizada.

Na Tabela 6.1 e na Figura 6.2, são apresentados os resultados obtidos com a dissolução de gibbsita C-30 em diferentes granulometrias. Observa-se que não houve mudanças consideráveis nos teores de alumínio dissolvido entre as faixas de tamanhos de partículas investigadas, sendo constatado um aumento mais pronunciado apenas para a fração mais fina (45 a 63 μm). A maioria das diferenças se encontra dentro da margem do erro experimental, que corresponde a 3%, obtido por meio de réplicas na condição

central ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$). Admitiu-se que o erro é constante em toda a região experimental e igual a duas vezes o desvio-padrão (SCHWAAB e PINTO, 2007a). Com isso, pode ser dito que não há influência significativa do tamanho de partícula sobre a dissolução da gibbsita C-30 na faixa experimental empregada.

Tabela 6.1. Dissolução de gibbsita C-30 com diferentes tamanhos de partículas* em NaOH 7 % m/m e $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tamanho de partícula (μm)	Al dissolvido (%)	Tempo (min)
(45 $\mu\text{m} < d_p < 150\text{ }\mu\text{m}$) (gibbsita C-30 original)	14,4	5,0
	25,3	15,0
	26,5	20,0
(125 $\mu\text{m} < d_p < 150\text{ }\mu\text{m}$)	15,9	5,0
	23,1	15,0
	25,9	20,0
(63 $\mu\text{m} < d_p < 125\text{ }\mu\text{m}$)	16,4	5,0
	24,1	15,0
	29,1	20,0
(45 $\mu\text{m} < d_p < 63\text{ }\mu\text{m}$)	23,7	5,0
	29,4	15,0
	32,9	20,0

*Relação entre as aberturas das peneiras utilizadas e os correspondentes tamanhos de partículas: 100 mesh = 150 μm ; 120 mesh = 125 μm ; 230 mesh = 63 μm ; 325 = 45 μm .
 d_p = diâmetro da partícula.

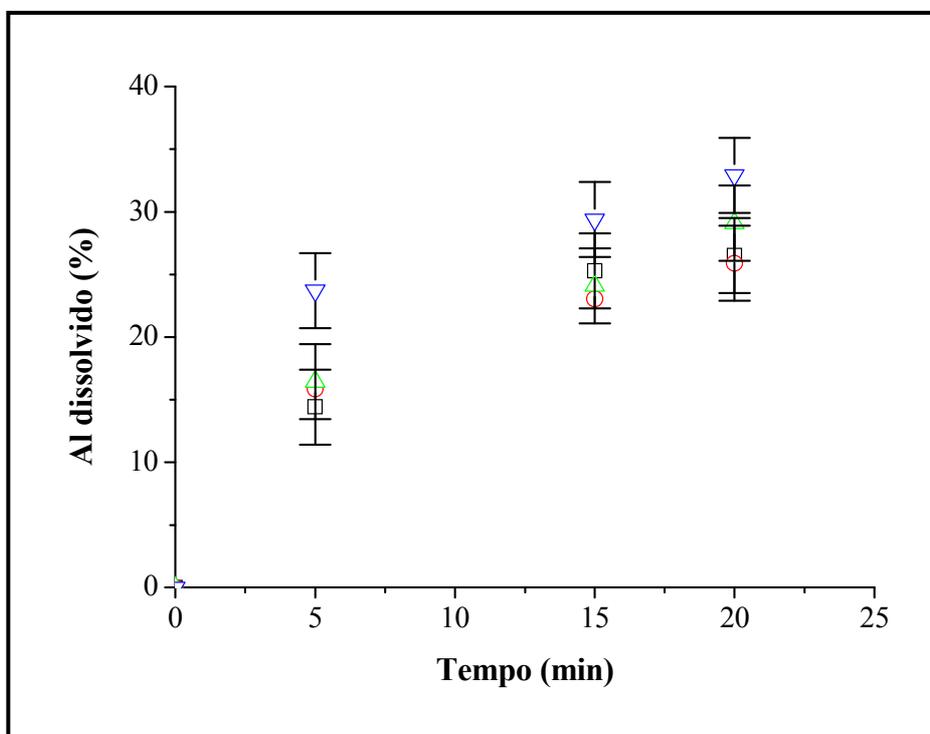


Figura 6.2. Dissolução de gibbsita C-30 em diferentes granulometrias, em NaOH 7 % m/m a 80 °C.

□ 45 $\mu\text{m} < d_p < 150\text{ }\mu\text{m}$; ○ 125 $\mu\text{m} < d_p < 150\text{ }\mu\text{m}$; △ 63 $\mu\text{m} < d_p < 125\text{ }\mu\text{m}$;
 ▽ 45 $\mu\text{m} < d_p < 63\text{ }\mu\text{m}$; d_p = diâmetro da partícula.

6.3. EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

O efeito da velocidade de agitação sobre a taxa de dissolução da gibbsita C-30 em NaOH foi avaliado na condição menos favorável à dissolução do material ($T = 60$ °C e NaOH 5 % m/m), utilizando-se velocidades de rotação entre 300 e 1100 rpm. Os resultados obtidos (Tabela 6.2 e Figura 6.3) mostraram não haver influência significativa da velocidade de agitação sobre a taxa de dissolução da gibbsita com as velocidades de rotação empregadas. Com isso, foi adotada uma velocidade de agitação intermediária, correspondente a 630 rpm, o que assegurou a não interferência de efeitos difusivos.

Tabela 6.2. Dissolução de gibbsita C-30 com diferentes velocidades de agitação. em NaOH 5 % m/m e $T = 60$ °C.

Velocidade de agitação (rpm)	Al dissolvido (%)	Tempo (min)
330	5,2	5,0
	5,6	10,0
	7,8	15,0
	9,1	20,0
525	4,6	5,0
	6,7	10,0
	9,0	15,0
	10,7	20,0
1050	5,1	5,0
	7,7	10,0
	10,0	15,0
	11,1	20,0

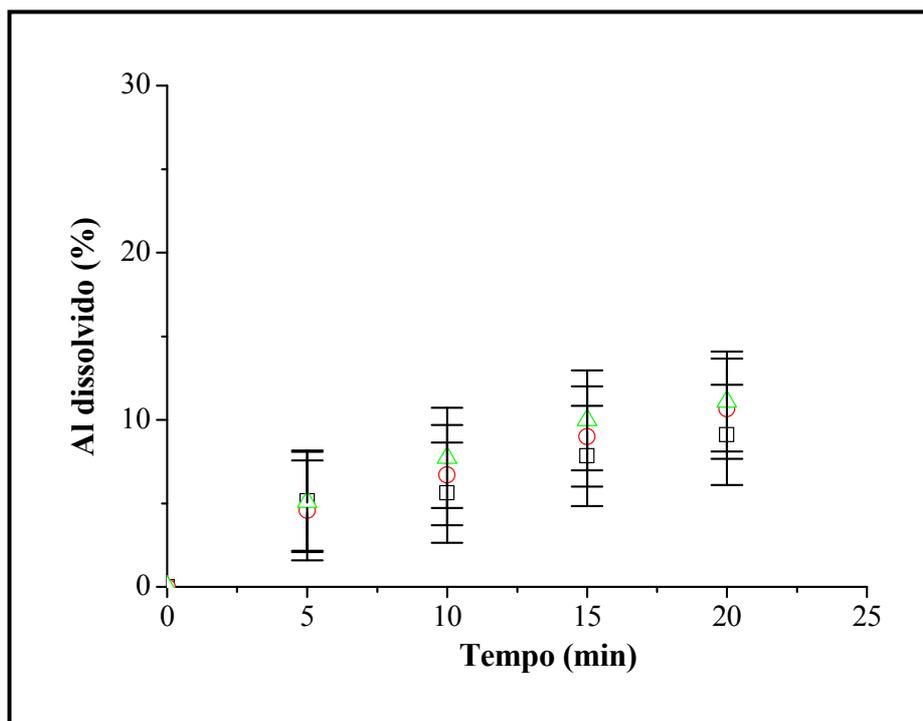


Figura 6.3. Dissolução de gibbsita C-30 em diferentes velocidades de agitação, em solução de NaOH 5 % m/m e T = 60 °C. □ 330 rpm; ○ 525 rpm; △ 1050 rpm.

No intuito de avaliar o efeito conjugado da abrasão das partículas de gibbsita, provocada pela agitação, e da dissolução das mesmas em NaOH (ataque cáustico), foram efetuadas análises de distribuição granulométrica do sólido recolhido após um teste em branco, efetuado com água a 100 °C e com velocidade de agitação de 630 rpm, e do sólido residual, após 5h de reação em NaOH 7 % m/m, a 100 °C e com a mesma velocidade de agitação. As distribuições foram comparadas com a distribuição granulométrica da gibbsita original (Figura 6.4). Os resultados mostraram haver redução no tamanho das partículas de gibbsita (deslocamento das curvas de frequência para regiões de menores tamanhos de partículas), sendo esta provocada predominantemente pelo ataque cáustico (efeito da dissolução).

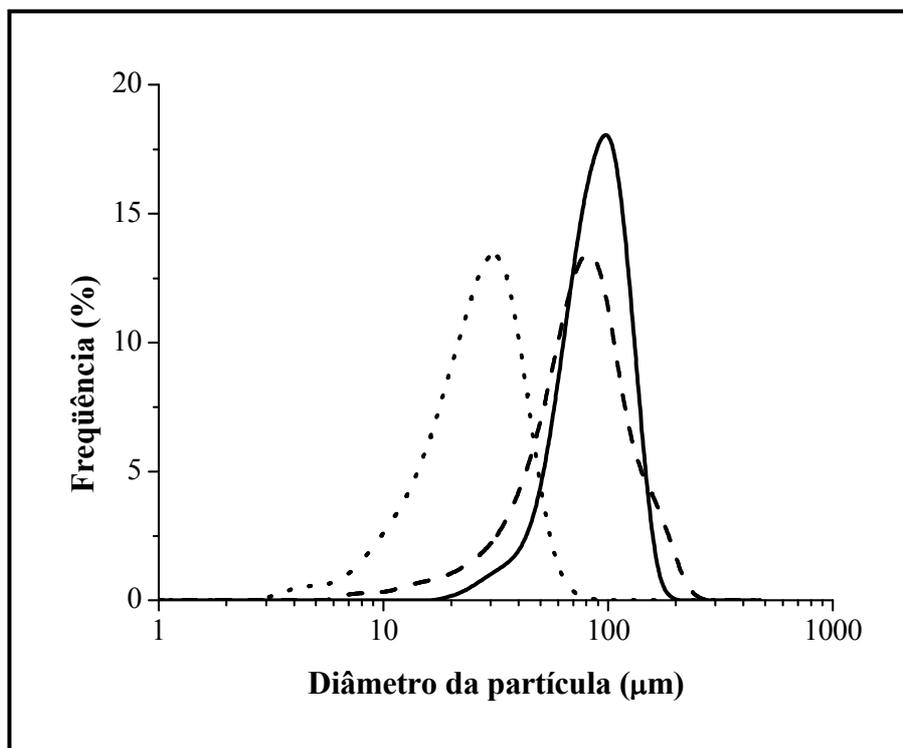


Figura 6.4. Curvas de distribuição granulométrica de amostras de gibbsita C-30.
 — Gibbsita C-30 (original); ---- branco (água, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 630 rpm, e 5h de teste);
 sólido residual ($\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 630 rpm e 5h de reação).

6.4. MEDIDAS CINÉTICAS

As variáveis independentes utilizadas nas medidas cinéticas, temperatura da reação (T) e concentração inicial de NaOH (C_{NaOH}), foram modificadas de acordo com um planejamento experimental fatorial com três níveis, para duas variáveis, com réplicas concentradas no ponto central (testes 5-7). De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser definido como um planejamento experimental que apresenta distribuição uniforme de pontos (condições experimentais) sobre todos os intervalos de investigação que compreendem a região de experimentação. A formulação do planejamento fatorial leva em consideração todas as combinações possíveis de pontos gerados uniformemente sobre cada um dos segmentos experimentais de interesse, definidos para cada uma das variáveis independentes do problema (SCHWAAB e PINTO, 2007a). A variável de resposta (variável dependente) adotada nos experimentos foi a concentração de alumínio dissolvido ao longo do tempo de reação (até 5h). O planejamento experimental utilizado é mostrado na Tabela 6.3. As réplicas no ponto

central (condição central dos experimentos) foram realizadas para a determinação do erro experimental, conforme será explicado na Seção 6.5 desse trabalho.

Tabela 6.3. Variáveis experimentais utilizadas nos testes cinéticos segundo um planejamento fatorial com três níveis, para duas variáveis, com réplicas no ponto central.

<i>Teste n°</i>	<i>T (°C)</i>	<i>C_{NaOH} (% m/m)</i>
1	60 (-1)	5 (-1)
2	60 (-1)	7 (0)
3	60 (-1)	9 (+1)
4	80 (0)	5 (-1)
5-7	80 (0)	7 (0)
8	80 (0)	9 (+1)
9	100 (+1)	5 (-1)
10	100 (+1)	7 (0)
11	100 (+1)	9 (+1)

Na Tabela 6.4 e nas Figuras 6.5-6.10, são mostrados os resultados obtidos (em termos de concentração de alumínio dissolvido) com a reação de dissolução da gibbsita C-30 em NaOH, como função da concentração inicial de NaOH, da temperatura e do tempo de reação. Em relação ao efeito da concentração de NaOH sobre a dissolução da gibbsita C-30 (Figuras 6.5-6.7), a variação de 5 para 9 % m/m não foi significativa para essa reação, uma vez que se utilizou nos experimentos excesso de solução de NaOH (200 mL) em relação à massa de gibbsita (2,5 g). Observa-se, porém, que as concentrações de alumínio dissolvido ao longo da reação em NaOH 5 %m/m são sistematicamente mais baixas que os valores obtidos em NaOH 7 e 9 % m/m, mas essa diferença é menor que o erro experimental. Quanto ao efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução da gibbsita C-30 (Figuras 6.8-6.10), verificou-se que tanto a taxa da reação quanto a quantidade de alumínio dissolvido aumentaram significativamente com o aumento na temperatura de 60 para 100 °C. Ressalta-se que a 100 °C houve a dissolução completa da gibbsita em até 5h de reação (Figura 6.10).

Tabela 6.4. Medidas cinéticas de dissolução da gibbsita C-30 em solução de NaOH.

Concentração inicial de NaOH (% m/m)	T (°C)	Al dissolvido (M)	Al dissolvido (%)	Tempo de reação (min)
5,0	60	0,001	0,7	5,0
		0,002	1,6	10,0
		0,004	2,3	15,0
		0,005	3,0	20,0
		0,007	4,5	30,3
		0,01	8,3	60,0
		0,04	22,4	180,0
		0,05	29,8	300,0
7,0	60	0,0002	0,1	5,0
		0,003	2,0	10,0
		0,004	2,8	15,0
		0,006	3,7	20,0
		0,01	6,7	30,0
		0,02	14,5	60,0
9,0	60	0,002	1,1	5,0
		0,004	2,2	10,0
		0,006	3,5	15,0
		0,008	5,3	20,0
		0,01	7,8	30,0
		0,02	14,2	60,0
		0,05	33,3	181,0
		0,07	45,3	300,0
5,0	80	0,01	6,9	5,0
		0,02	13,8	10,0
		0,03	18,9	15,0
		0,04	24,3	20,0
		0,06	36,0	30,0
		0,08	49,4	60,0
		0,11	70,0	180,0
		0,12	75,3	300,0
7,0	80	0,02	10,3	5,0
		0,03	21,2	10,0
		0,05	29,4	15,0
		0,06	38,1	20,0
		0,08	49,7	30,0
		0,11	67,4	60,0
		0,13	80,2	180,0
		0,13	84,7	300,0
9,0	80	0,02	10,1	5,0
		0,03	20,4	10,0
		0,05	29,0	15,0
		0,06	35,2	20,0
		0,08	50,0	30,0
		0,11	68,2	60,0

Tabela 6.4 (cont.). Medidas cinéticas de dissolução da gibbsita C-30 em solução de NaOH.

Concentração inicial de NaOH (% m/m)	T (°C)	Al dissolvido (M)	Al dissolvido (%)	Tempo de reação (min)
5,0	100	0,07	46,1	5,0
		0,10	65,4	10,0
		0,12	75,9	15,0
		0,13	79,0	30,0
		0,14	87,5	60,0
		0,15	92,2	180,0
		0,16	98,4	300,0
9,0	100	0,11	69,0	5,1
		0,13	82,5	10,0
		0,14	89,1	15,1
		0,15	94,6	60,0
		0,16	99,3	180,5

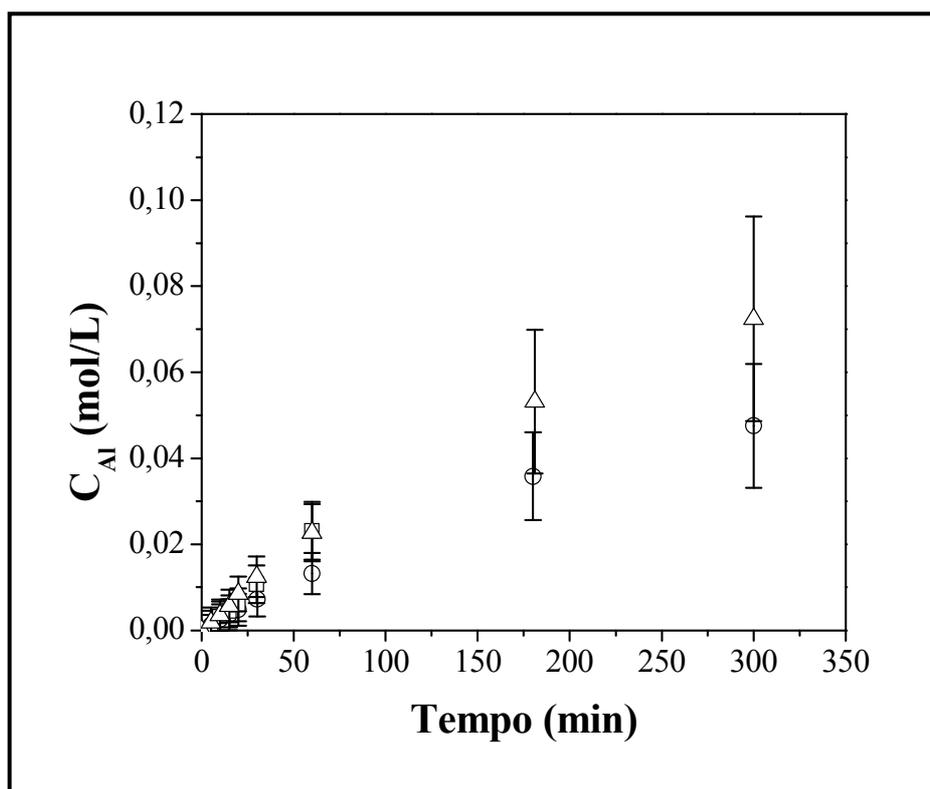


Figura 6.5. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da gibbsita C-30 a 60 °C.

○ NaOH = 5 % m/m; □ NaOH = 7 % m/m; △ NaOH = 9 % m/m

As barras representam o erro experimental.

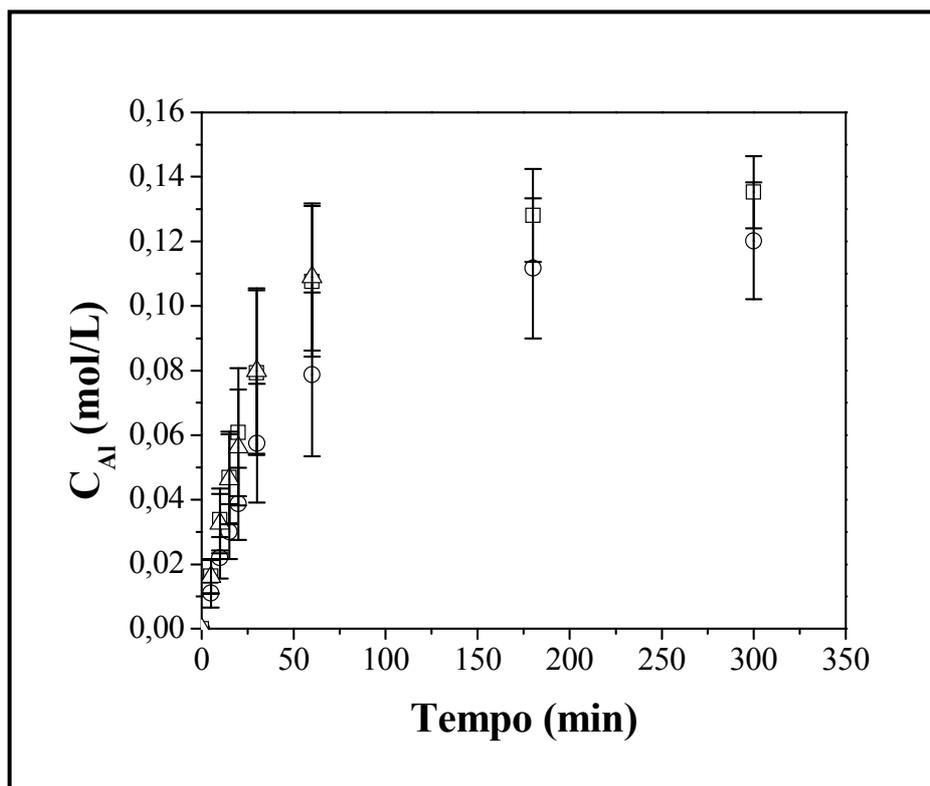


Figura 6.6. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da gibbsita C-30 a 80 °C.

○ NaOH = 5 % m/m; □ NaOH = 7 % m/m; △ NaOH = 9 % m/m.

As barras representam o erro experimental.

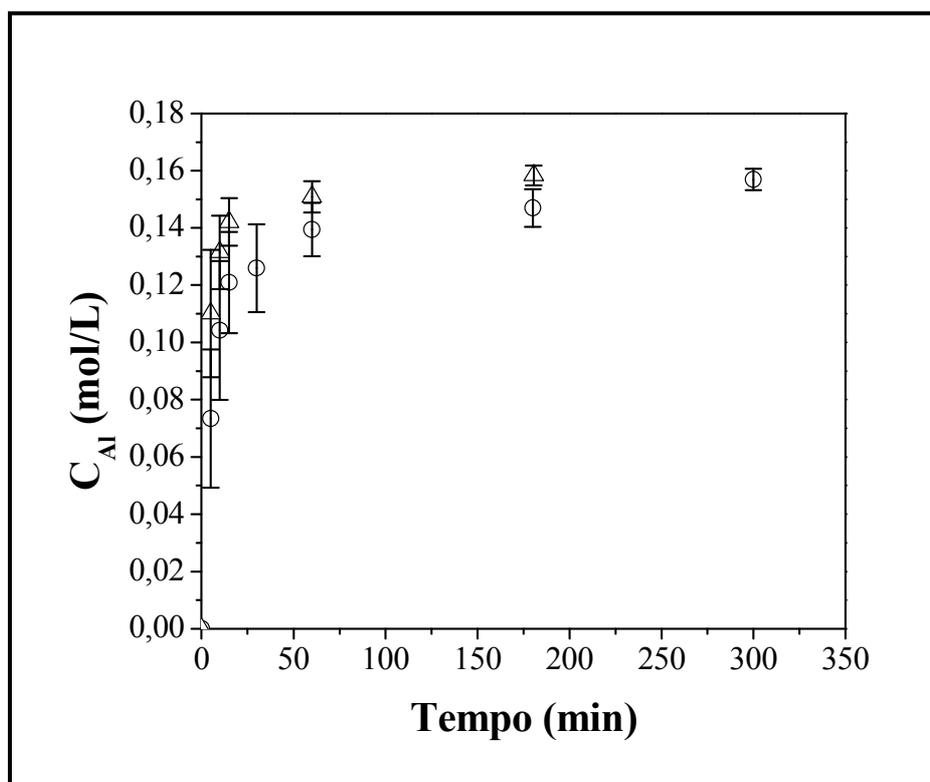


Figura 6.7. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da gibbsita C-30 a 100 °C.

○ NaOH = 5 % m/m; □ NaOH = 7 % m/m; △ NaOH = 9 % m/m.

As barras representam o erro experimental.

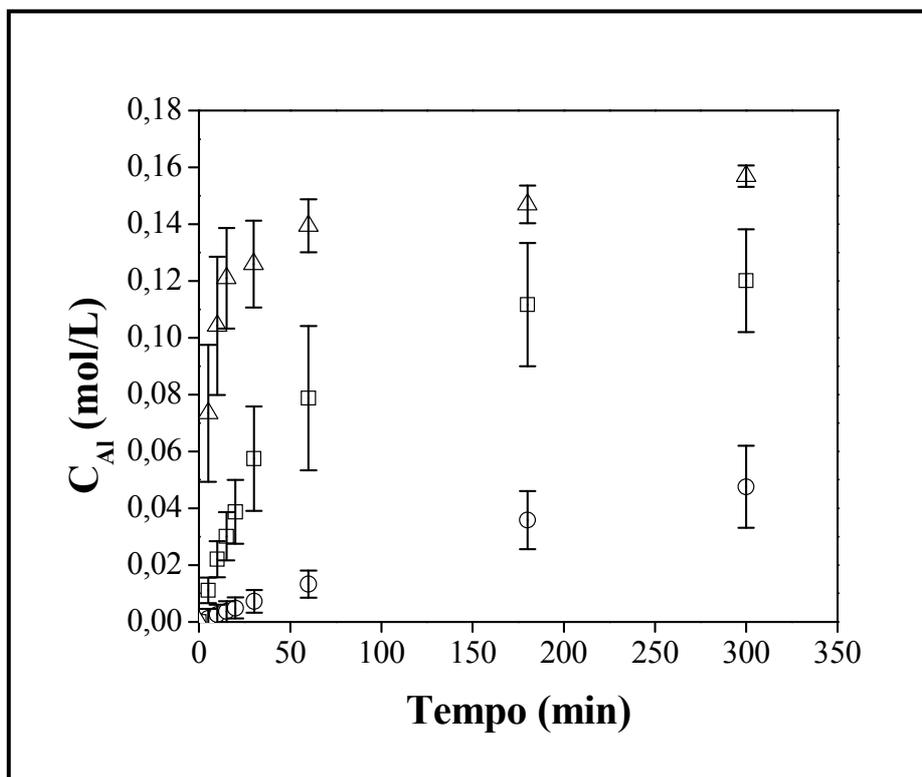


Figura 6.8. Efeito da temperatura sobre a dissolução da gibbsita C-30 em NaOH = 5 % m/m.
 ○ T = 60 °C; □ T = 80; △ T = 100 °C.
 As barras representam o erro experimental.

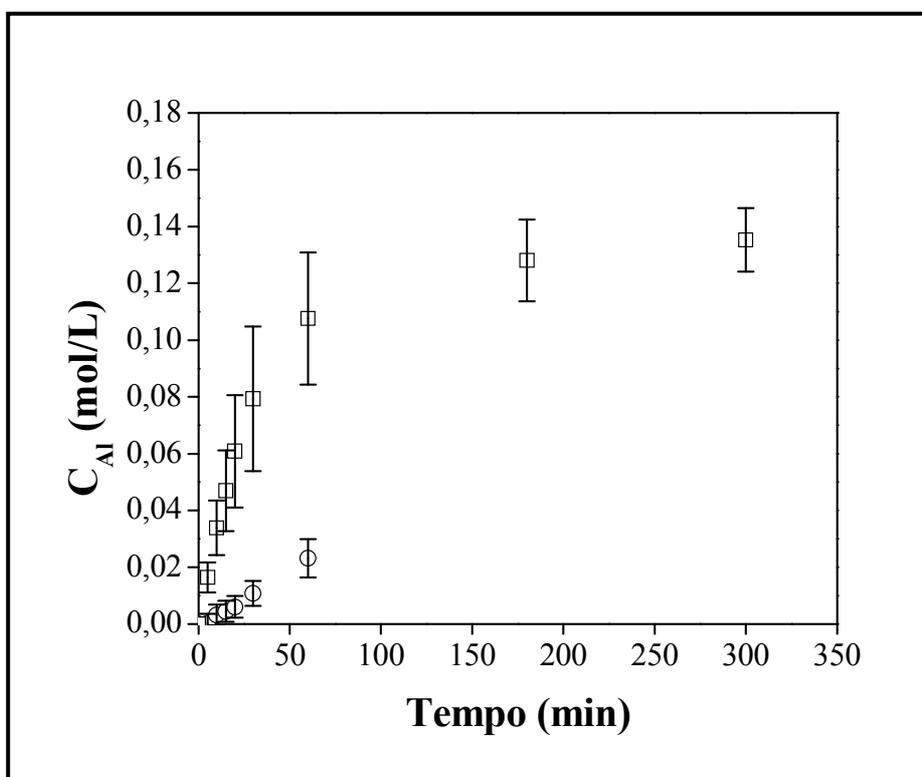


Figura 6.9. Efeito da temperatura sobre a dissolução da gibbsita C-30 em NaOH = 7 % m/m.
 ○ T = 60 °C; □ T = 80; △ T = 100 °C.
 As barras representam o erro experimental.

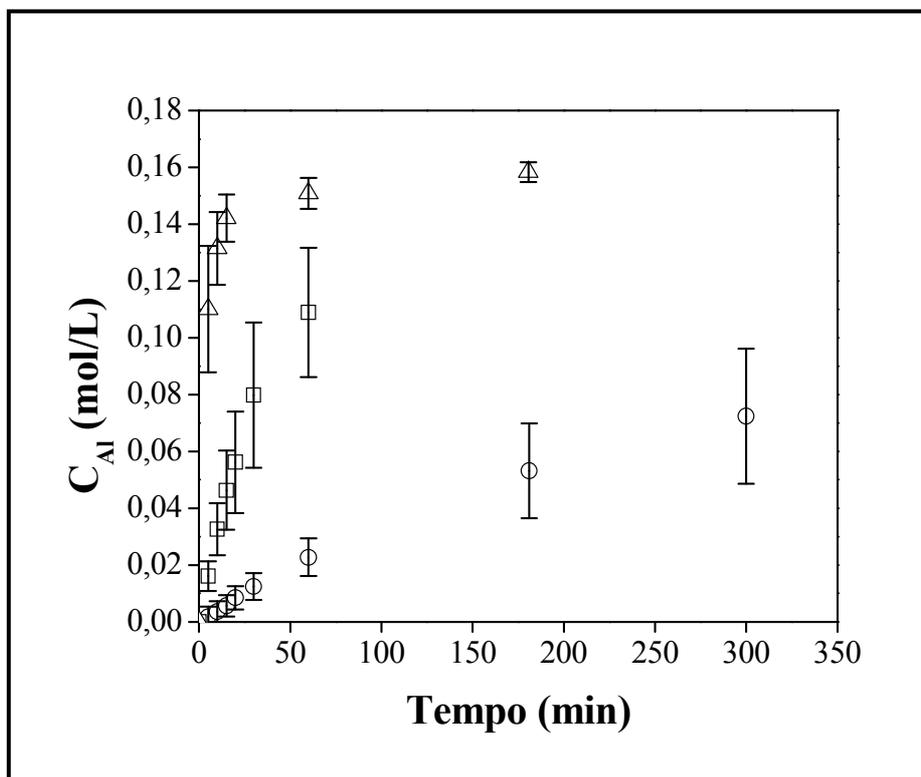


Figura 6.10. Efeito da temperatura sobre a dissolução da gibbsita C-30 em NaOH = 9 % m/m.
 ○ T = 60 °C; □ T = 80; △ T = 100 °C.
 As barras representam o erro experimental.

6.5. ANÁLISE DO ERRO EXPERIMENTAL

As variâncias das medidas experimentais foram determinadas a partir de réplicas na condição experimental central (ponto central), que corresponde a T = 80 °C e NaOH = 7 % m/m. O ponto central pode ser considerado uma representação adequada da região experimental, admitidas a constância e a uniformidade das flutuações experimentais (SCHWAAB e PINTO, 2007a).

Para o cômputo das variâncias, foram utilizados os valores de conversão de gibbsita nos diferentes tempos de reação. Os resultados são apresentados na Tabela 6.5, onde são descritos os tempos de reação, as conversões médias e as variâncias (S^2) calculadas a partir das réplicas. A conversão, nesse caso, foi definida como a razão (em %) entre a concentração de alumínio dissolvido e a concentração de alumínio inicialmente presente na gibbsita.

Tabela 6.5. Variâncias experimentais obtidas por réplicas no ponto central, como função do tempo de reação e da conversão.

Tempo (min)	Conversão média (%)	$s^2 \times 10^6$ (mol/L) ²
0	0,0	0,0
5	9,5	3,2
10	20,1	25,4
15	28,3	35,8
20	36,2	85,5
30	47,9	158,8
60	64,3	153,5
180	82,1	18,7
300	84,4	0,6

A análise da variância experimental mostra que esta segue uma tendência crescente, passando por um valor máximo, e diminuindo em seguida, para conversões mais altas. Esse comportamento é típico de um sistema em batelada no qual, no início da reação, a taxa é bastante elevada e pequenas flutuações experimentais podem exercer grande influência sobre as medidas. No entanto, nessa condição, o valor da variável medida, no caso, a concentração de alumínio dissolvido (ou conversão), é muito baixo, sendo obtido, conseqüentemente, um valor baixo para a variância (embora o erro relativo possa ser alto). Com o prosseguimento da reação, a concentração de alumínio dissolvido aumenta, ocasionando um aumento na variância. Contudo, para longos tempos de reação (e altas conversões), a taxa da reação diminui, ocasionando uma diminuição na variância experimental. Assim sendo, pode ser inferido que, nesse caso, a variância experimental é uma função da conversão: para conversões muito baixas, as variâncias são baixas; para conversões intermediárias, as variâncias são altas, tornando a diminuir em condições de alta conversão. O comportamento descrito é mostrado na Figura 6.11, a qual apresenta a curva obtida pela relação entre a variância experimental e a conversão da gibbsita, resultante do ajuste dos dados a uma equação empírica:

$$\sigma_i^2 = 10^{-6} \exp(a + bX^{1.5} + cX^2) \quad (24)$$

Sendo X conversão da gibbsita e a , b e c , constantes estimadas como sendo $a = -12.735$; $b = 39.048$ e $c = -39.125$.

Essa equação foi, então, utilizada no procedimento de estimação de parâmetros (descrito na Seção 6.6), como o objetivo de serem determinadas as variâncias para todas as medidas experimentais disponíveis. Deve-se enfatizar, que é de fundamental

importância levar em consideração a variância experimental na estimação de parâmetros, a fim de assegurar significação estatística aos resultados finais.

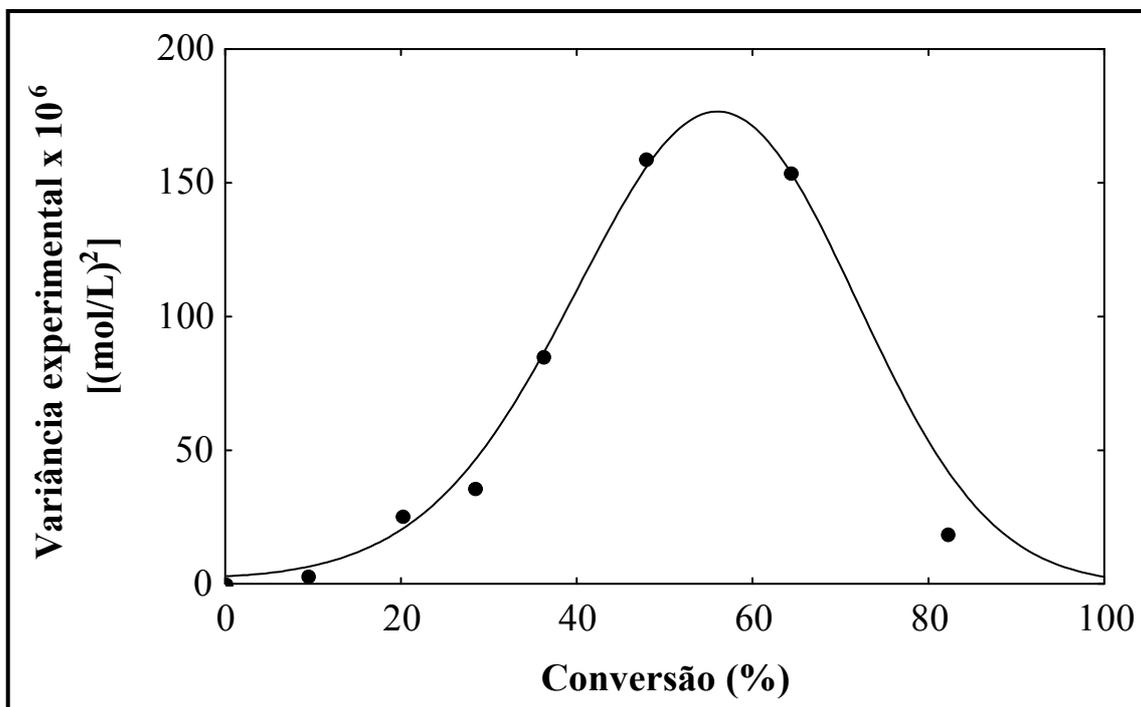


Figura 6.11. Ajuste empírico da variância experimental como função da conversão de gibbsita.

6.6. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

O processo de estimação de parâmetros consiste, basicamente, em usar um modelo matemático como referência e variar os parâmetros deste até que o modelo se aproxime o máximo possível dos dados experimentais, respeitadas as incertezas características da medição (SCHWAAB e PINTO, 2007a). O modelo matemático deve ser composto por equações algébricas e/ou diferenciais que relacionam as variáveis do sistema estudado. Os parâmetros são variáveis intrínsecas ao desenvolvimento do modelo, que não podem ser medidas experimentalmente (por exemplo, o fator pré-exponencial e a energia de ativação de uma reação na equação de Arrhenius), e cujos valores devem ser estimados de tal forma que o modelo represente os dados experimentais com a maior precisão possível.

A aproximação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo é expressa por meio de uma métrica; ou seja, uma função (denominada função objetivo) que mede a distância existente entre os valores experimentais e os calculados. O

procedimento de estimação está vinculado à definição da função objetivo que, de um modo geral, diz se as previsões feitas pelo modelo são boas ou ruins. Dessa forma, fica claro que quanto maior o valor dessa função, mais distante os valores preditos estão dos experimentais; assim, a rotina de estimação de parâmetros consiste na minimização da função objetivo. A minimização consiste na busca de um conjunto de parâmetros onde a função objetivo atinja o menor valor possível.

A função objetivo (S) utilizada nesse trabalho tem como base o método da Máxima Verossimilhança (BARD, 1974) que, por considerar a variância experimental, assegura que os resultados obtidos tenham significado estatístico. A função objetivo definida dessa forma fornece melhores estimativas dos parâmetros e previsões do modelo mais precisas (KIM *et al.*, 1991). Admitindo-se que os erros experimentais são independentes e que seguem uma distribuição normal de probabilidades, a função S pode ser expressa da seguinte forma:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NS_i} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\boldsymbol{\theta}))^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (25)$$

Sendo: S = valor da função objetivo

$\boldsymbol{\theta}$ = vetor que contém os parâmetros do modelo

NE = número de experimentos

NS_i = número de amostras em cada experimento

y_{ij}^e = valor experimental para o experimento i e a amostra j

y_{ij}^m = valor predito para o experimento i e a amostra j

σ_{ij}^2 = variância experimental

Com a condição de que os desvios entre os dados experimentais e as predições do modelo têm distribuição normal, a função de máxima verossimilhança pode ser interpretada como uma soma do quadrado de variáveis com distribuição normal. Assim sendo, a distribuição de probabilidades associada ao valor da função objetivo é a distribuição Chi-quadrado (χ^2) com $n_{\text{exp}} - p$ graus de liberdade (onde n_{exp} é o número de experimentos e p é o número de parâmetros). Dessa forma, é possível determinar, com um nível de confiança α , o intervalo esperado para a função objetivo e, assim, avaliar o ajuste do modelo aos dados experimentais (BARD, 1974).

Os métodos de minimização tradicionalmente utilizados na estimação de parâmetros são métodos determinísticos (por exemplo, os métodos de Newton), os quais, a partir de uma estimativa inicial dos parâmetros, levam à obtenção do mínimo da função objetivo (HIMMELBLAU, 1970). Como a utilização desses métodos pressupõe uma boa estimativa inicial dos parâmetros, sua eficiência fica prejudicada nos casos em que, devido a não linearidade dos modelos matemáticos normalmente propostos, a minimização da função objetivo envolve uma série de dificuldades, como por exemplo, a existência de mínimos locais, a alta correlação entre os parâmetros e a presença de parâmetros não significativos.

Em tais casos, o uso de métodos heurísticos de otimização se torna mais apropriado. Esses métodos são caracterizados por um caráter aleatório na busca do ótimo da função objetivo, envolvendo um grande número de avaliações desta, e realizando uma busca global em toda a região paramétrica de interesse. Além disso, independem de estimativas iniciais dos parâmetros e de diferenciações da função objetivo (para chegar ao ponto ótimo) ou do modelo. Como exemplo desses métodos, pode ser citado o Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995), que faz uma analogia com o comportamento gregário de animais (pássaros, peixes, abelhas, etc.) e no qual as partículas do enxame trocam informações entre si para encontrar o ótimo global da função objetivo. O método do Enxame de Partículas se caracteriza por realizar uma busca de caráter global no início do procedimento de estimação, que acaba por se tornar local ao longo das iterações, quando ocorre a convergência final das partículas. Em resumo, no início da estimação, é realizada uma busca global, permitindo a localização de possíveis mínimos globais da função objetivo; em seguida, o caráter local da busca permite aumentar a precisão do valor obtido. Essa característica, além de aumentar a probabilidade de ser encontrado o mínimo global, garante uma boa precisão do valor obtido e uma boa exploração da região próxima ao mínimo, possibilitando uma representação adequada da região de confiança dos parâmetros por meio da utilização das avaliações da função objetivo realizadas pelo Enxame durante a minimização.

Nesse trabalho, a busca pelo mínimo da função objetivo definida na Equação 25 foi realizada por um método híbrido de minimização, que teve início com o Enxame de Partículas. O melhor conjunto de valores dos parâmetros encontrado pelo método do Enxame foi, então, usado como estimativa inicial por um método determinístico padrão, o método de Gauss-Newton (NORONHA *et al.*, 1993), que realiza o refinamento da solução e garante que o valor final da função objetivo seja, de fato, um mínimo.

A região de confiança dos parâmetros foi determinada com o uso de critérios de Verossimilhança (BEALE, 1962, BATES e WATTS, 1988), de acordo com:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = S_{\min} \left(1 + \frac{P}{n_{\text{exp}} - P} F_{p, n_{\text{exp}} - p}^{\alpha} \right) \quad (26)$$

Sendo: S_{\min} = valor mínimo da função objetivo

p = número de parâmetros

n_{exp} = número total de pontos experimentais

$n_{\text{exp}} - p$ = número de graus de liberdade

α = nível de confiança

$F_{p, n_{\text{exp}} - p}^{\alpha}$ = função de probabilidade de Fisher com p parâmetros, $n_{\text{exp}} - p$ graus de

liberdade e nível de confiança α .

A região de confiança e os intervalos de confiança dos parâmetros foram determinados com os valores obtidos pelo método do Enxame de Partículas durante a minimização da função objetivo. Os valores que satisfizeram a equação 26 permitiram a determinação da região de verossimilhança (DONALDSON e SCHNABEL, 1987) e dos intervalos de confiança sem aumentar o esforço computacional do método. (SCHWAAB *et al.*, 2007a).

6.7. MODELAGEM

A reação de dissolução da gibbsita em NaOH pode ser expressa como: $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$, mostrando que a gibbsita sólida reage com íons OH^- (da solução de NaOH) e produz um complexo de alumínio solúvel, o íon tetrahidroxialuminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) (KITTRICK, 1966, CHANG, 1981).

Como parte do estudo cinético da dissolução da gibbsita C-30 em NaOH, foram testados modelos cinéticos para descrever a concentração de alumínio dissolvido ao longo do tempo de reação, considerando-se a reação química como etapa controladora e tendo como base o Modelo das Partículas não Porosas que Encolhem (LEVENSPIEL, 1972). No modelo inicialmente testado (Modelo 1), a dissolução da gibbsita foi considerada uma reação irreversível e de primeira ordem em relação à concentração de OH^- . De acordo com o Modelo das Partículas não Porosas que Encolhem

(LEVENSPIEL, 1972), a taxa da reação é considerada proporcional à área superficial das partículas de gibbsita, conforme mostrado abaixo:

$$\frac{dC_{Al}}{dt} = k' S C_{OH} \quad (27)$$

Sendo: C_{Al} = concentração de alumínio dissolvido em um tempo t de reação

C_{OH} = concentração de íons OH^- em um tempo t de reação

k' = constante cinética da reação

S = área superficial das partículas de gibbsita

A geometria das partículas de gibbsita foi considerada como esférica, sendo a área superficial (S) expressa como:

$$S = N 4 \pi r^2 \quad (28)$$

Sendo: N = número de partículas

r = raio médio da partícula

Uma vez que o raio da partícula muda ao longo da reação, o mesmo pode ser relacionado à concentração de Al na gibbsita (mol de Al na gibbsita/volume de solução) inicial e em um tempo t de reação, considerando-se a variação do volume das partículas:

$$\frac{C_{gibb}^0 - C_{gibb}}{C_{gibb}^0} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_0^3 - \frac{4}{3} \pi r^3}{\frac{4}{3} \pi r_0^3} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (29)$$

Sendo: C_{gibb}^0 = concentração inicial de Al na gibbsita

C_{gibb} = concentração de Al na gibbsita em um tempo t de reação

r_0 = raio inicial da partícula de gibbsita

r = raio da partícula de gibbsita em um tempo t de reação

Considerando-se que cada mol de gibbsita dissolvida equivale a um mol de alumínio que vai para a solução (dissolução estequiométrica), a diferença $C_{gibb}^0 - C_{gibb}$ corresponde à concentração de alumínio dissolvido (C_{Al}) (volume da solução constante). Assim, a Equação 29 pode ser reescrita como:

$$\frac{r}{r_0} = \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{gibb}^0} \right)^{1/3} \quad (30)$$

Deve-se observar, ainda, que a razão C_{Al}/C_{gibb}^0 pode ser considerada como a conversão da gibbsita. Substituindo-se as equações 28 e 30 na Equação (27), a seguinte equação para a taxa de dissolução da gibbsita em NaOH é obtida:

$$\frac{dC_{Al}}{dt} = k' N 4 \pi r_0^2 \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{gibb}^0} \right)^{2/3} C_{OH} \quad (31)$$

A concentração de íons OH^- em um tempo t de reação (C_{OH}) não é medida durante os experimentos, mas seu valor pode ser calculado a partir da concentração inicial de NaOH (C_{NaOH}^0) e da concentração de alumínio dissolvido (C_{Al}), de acordo com:

$$C_{OH} = (C_{NaOH}^0 - C_{Al}) \quad (32)$$

Ressalta-se que, como o tamanho das partículas de gibbsita usado em todos os experimentos foi sempre o mesmo, r_0 possui um valor constante. Além disso, a massa de gibbsita utilizada nas medidas cinéticas também foi fixa em todas as condições experimentais, significando que o número de partículas de gibbsita pode ser considerado como aproximadamente o mesmo. Assim sendo, todas as constantes que aparecem na Equação 31 foram agrupadas com a constante cinética k' .

Seguindo-se as mesmas etapas apresentadas na dedução do Modelo 1 (reação irreversível e de primeira ordem em relação à concentração de OH^-), três modelos adicionais foram desenvolvidos nesse trabalho. No Modelo 2, a reação foi considerada como reversível e de primeira ordem em relação à concentração de OH^- . No modelo 3, admitiu-se reação irreversível e de enésima ordem em relação a OH^- e, no Modelo 4, também de enésima ordem em relação a OH^- , a reversibilidade da reação foi considerada. Os modelos cinéticos testados nesse trabalho são, assim, expressos:

$$\text{Modelo 1:} \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = k \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{gibb}^0} \right)^{2/3} C_{OH} \quad (33)$$

$$\text{Modelo 2:} \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = k \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{gibb}^0} \right)^{2/3} C_{OH} \left(1 - \frac{C_{Al}}{K C_{OH}} \right) \quad (34)$$

$$\text{Modelo 3:} \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = k \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{gibb}^0} \right)^{2/3} (C_{OH})^n \quad (35)$$

$$\text{Modelo 4:} \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = k \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{gibb}^0} \right)^{2/3} (C_{OH})^n \left(1 - \frac{C_{Al}}{K C_{OH}} \right) \quad (36)$$

Nos Modelos 3 e 4, n representa a ordem da reação em relação a OH^- . Nos Modelos 2 e 4, K representa a constante de equilíbrio. O último termo nas equações (34) e (36) corresponde à reversibilidade da reação.

A integração numérica das equações diferenciais pertinentes aos modelos foi realizada com o uso da rotina DASSL (PETZOLD, 1989). A condição inicial, em todos os casos, considerou a concentração de alumínio dissolvido nula no tempo zero.

A dependência da constante cinética k e da constante de equilíbrio K com a temperatura foi definida de acordo com formas reparametrizadas das equações de Arrhenius e Van't Hoff, respectivamente (SCHWAAB e PINTO, 2007b). A reparametrização dessas equações passa pela inclusão de uma temperatura de referência (usualmente definida como o ponto médio da faixa experimental de temperatura), o que diminui a correlação entre os parâmetros estimados e reduz o esforço computacional necessário à minimização da função objetivo (HIMMELBLAU, 1970, ESPIE e MACCHIETTO, 1988, WATTS, 1994). Segundo VEGLIÒ *et al.* (2001), a temperatura de referência deve ser calculada como o inverso do valor médio do inverso de todas as temperaturas experimentais. Recentemente, SCHWAAB e PINTO (2007b) e SCHWAAB *et al.* (2007) propuseram um procedimento de otimização de parâmetros em duas etapas, no qual as temperaturas de referência são otimizadas, levando à minimização das correlações paramétricas e a estimativas de parâmetros com erros relativos mínimos. SCHWAAB e PINTO (2007b) ressaltam que a inserção de uma temperatura de referência não afeta o desempenho do modelo (isto é, o ajuste do modelo aos dados experimentais), embora modifique a forma da função objetivo em relação aos

parâmetros. As equações de Arrhenius e Van't Hoff reparametrizadas são, portanto, expressas como:

$$k = k_{T_{ref}} \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (37)$$

$$K = K_{T_{ref}} \exp \left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (38)$$

Sendo: $k_{T_{ref}}$ = constante cinética da reação na temperatura de referência

$K_{T_{ref}}$ = constante de equilíbrio da reação na temperatura de referência

T_{ref} = temperatura de referência

E = energia de ativação da reação

ΔH = entalpia de dissolução da reação

A estimação dos parâmetros realizada nesse trabalho teve como base o uso combinado dos métodos do Enxame de Partículas e de Gauss-Newton (conforme explicado na Seção 6.6 desse trabalho) para os modelos definidos pelas Equações 33-36.

No procedimento de estimação, a temperatura de referência usada nas equações 37 e 38 foi 90 °C e o nível de confiança adotado no cálculo das regiões e intervalos de confiança foi 0,95 (Equação 26). O número total de pontos experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial descrito na Tabela 6.3 correspondeu a 70, e o número de parâmetros variou de acordo com o modelo utilizado.

Os limites de confiança da função objetivo, sendo esta, no caso, uma variável que segue a distribuição Chi-quadrado (χ^2) com $n_{exp}-p$ (onde n_{exp} é o número de experimentos e p é o número de parâmetros) graus de liberdade, para um nível de confiança de 0,95, foram assim definidos (SCHWAAB e PINTO, 2007a):

$$\chi_{n_{exp}-p,0.025}^2 < S_{min} < \chi_{n_{exp}-p,0.975}^2, \text{ sendo } S_{min} \text{ o valor mínimo da função objetivo.} \quad (39)$$

Uma vez que o número p de parâmetros em cada modelo é diferente, os valores da distribuição χ^2 são diferentes. Esses valores e o valor mínimo da função objetivo (S_{min}) para cada modelo são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Valores da função objetivo e do teste χ^2 para os modelos cinéticos utilizados.

Modelo	S_{min}	$\chi^2_{n-p,0.025}$	$\chi^2_{n-p,0.975}$
1 (primeira ordem, irreversível)	232,19	47,09	92,69
2 (primeira ordem, reversível)	75,22	46,26	91,52
3 (enésima ordem, irreversível)	227,76	45,43	90,35
4 (enésima ordem, reversível)	57,99	44,60	89,18

De acordo com a Equação 39 e com os valores obtidos pela distribuição χ^2 (Tabela 6.6), pode ser dito que os Modelos 2 e 4 descrevem satisfatoriamente os dados experimentais (os valores do mínimo da função objetivo pertencem ao intervalo definido pela distribuição χ^2). Deve-se observar que ambos os modelos consideram a reversibilidade da reação de dissolução da gibbsita, mas para diferentes ordens de reação (1 e n , respectivamente). Embora o Modelo 4 apresente um valor para a função objetivo menor que o obtido com o Modelo 2, esses valores são estatisticamente idênticos (teste χ^2).

O desempenho dos modelos testados nesse trabalho foi também avaliado pela comparação dos valores preditos para a concentração de Al dissolvido com os dados experimentais, conforme mostrado na Figura 6.12 para os 70 pontos experimentais. É interessante notar que os limites (ou intervalos) de confiança da predição (envelope pontilhado na figura) apresentam a mesma tendência observada nas variâncias experimentais (Seção 6.5); isto é, intervalos pequenos em valores muito baixos e muito altos de concentração (e conversão) de alumínio e intervalos grandes em valores intermediários de concentração (conversão). Mais uma vez, torna-se clara a importância da caracterização dos erros experimentais na avaliação dos resultados.

De acordo com a Figura 6.12, os valores obtidos pelos Modelos 2 e 4 apresentam uma concordância satisfatória com os resultados experimentais. Verifica-se, também, que nesses modelos, os resíduos (diferenças entre os resultados calculados e obtidos experimentalmente) não apresentam nenhuma tendência, uma vez que parecem estar distribuídos de forma aleatória acima e abaixo da linha diagonal.

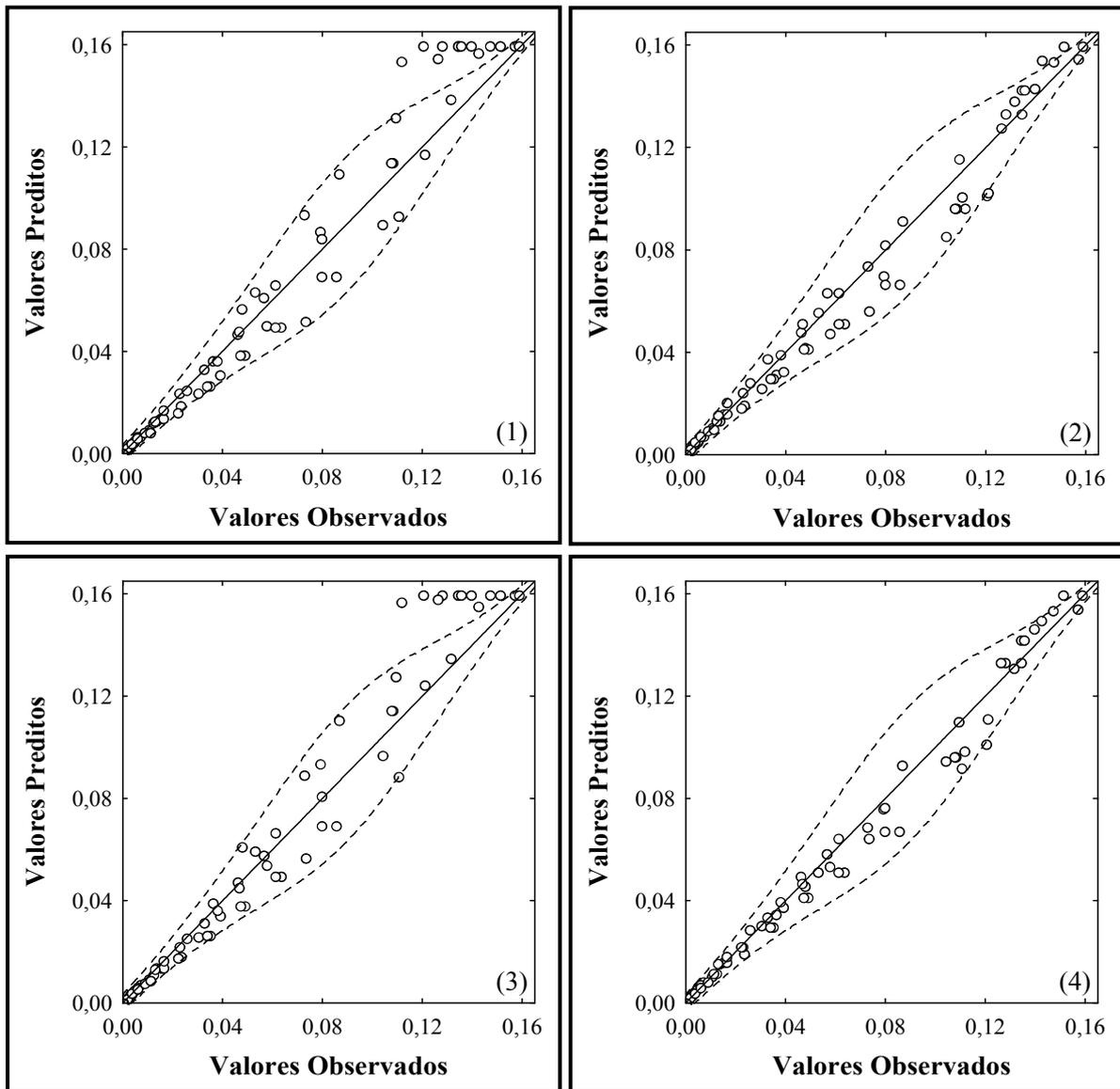


Figura 6.12. Valores preditos e observados para a concentração de alumínio dissolvido e limites de confiança da predição (envelope pontilhado). (1)Modelo 1; (2)Modelo 2; (3)Modelo 3; (4)Modelo 4.

Os modelos 1 e 3, que consideram a dissolução da gibbsita uma reação irreversível e de ordem 1 e n , respectivamente, apresentaram desempenho insatisfatório, segundo o teste χ^2 (os valores da função objetivo não pertencem ao intervalo definido pela distribuição χ^2 , conforme mostrado na Tabela 6.6). Foi observado, nesses casos, um grande número de *outliers* (pontos experimentais que parecem não se adequar a uma distribuição particular de probabilidades definida pela grande maioria dos demais pontos experimentais) em altos valores de concentração de alumínio dissolvido, mais especificamente, na região onde o equilíbrio da reação tem um efeito mais pronunciado.

Os parâmetros estimados e os respectivos intervalos de confiança, definidos como os valores mínimo e máximo que satisfazem a Equação 26, são apresentados na Tabela 6.7 para os quatro modelos testados. Pode ser observado que, qualquer que seja o modelo, os valores obtidos para a energia de ativação (E) da reação estão em concordância com os reportados na literatura (GLASTONBURY, 1967, ROACH, 1985, CHAOQUN *et al.*, 1995). Além disso, os valores de calor de dissolução da reação (ΔH), obtidos a partir dos Modelos 2 e 4 (nos quais a dissolução da gibbsita foi considerada como reversível), também estão de acordo com os dados existentes na literatura (RUSSELL, 1955, SATO, 1963).

Tabela 6.7. Parâmetros estimados e respectivos intervalos de confiança (nível de confiança = 0,95).

Modelo	Parâmetro	Valor Estimado	Intervalo de Confiança	
Modelo 1	k_{Tref} (min^{-1})	$3,54 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$4,40 \times 10^{-3}$
	E (kJ/mol)	106,34	96,16	119,41
Modelo 2	k_{Tref} (min^{-1})	$4,60 \times 10^{-3}$	$4,21 \times 10^{-3}$	$5,35 \times 10^{-3}$
	E (kJ/mol)	110,09	104,74	119,55
	K_{Tref}	0,10	0,101	0,11
	ΔH (kJ/mol)	26,41	21,66	33,56
Modelo 3	k_{Tref} ($\text{min}^{-1}(\text{L/mol})^{n-1}$)	$4,16 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-3}$	$6,41 \times 10^{-3}$
	E (kJ/mol)	106,77	95,62	121,06
	n	0,76	0,18	1,37
Modelo 4	k_{Tref} ($\text{min}^{-1}(\text{L/mol})^{n-1}$)	$6,38 \times 10^{-3}$	$4,91 \times 10^{-3}$	$8,36 \times 10^{-3}$
	E (kJ/mol)	110,52	102,97	119,02
	K_{Tref}	0,10	0,10	0,11
	ΔH (kJ/mol)	26,56	18,87	32,94
	n	0,51	0,15	0,86

Desconsiderando-se o fato de que o teste χ^2 apontou que os Modelos 2 e 4 podem ser considerados equivalentes, o primeiro corresponde a uma reação de primeira ordem, enquanto que o intervalo de confiança para a ordem da reação (n) no Modelo 4 não contém o valor 1, o que significa que a ordem da reação para este modelo é significativamente diferente de 1. Isso pode ser considerado como uma indicação de que um mecanismo mais complexo está envolvido na reação de dissolução da gibbsita, no qual espécies intermediárias podem ser formadas, e/ou que a reação também é controlada por difusão. No entanto, as limitações por difusão podem ser descartadas nesse caso, uma vez que altos valores de energia de ativação são certamente uma evidência de controle por reação química, como mostram outros trabalhos com esse sistema (GLASTONBURY, 1967, ROACH, 1985, CHAOQUN *et al.*, 1995). Além disso, o Modelo 2 também apresentou boa concordância com os resultados

experimentais, conforme pode ser visto nas Figuras 6.13-6.15 (demais casos mostrados no Anexo II), e no Modelo 4, o pequeno valor para a ordem da reação é balanceado por um alto valor obtido para a constante cinética da reação na temperatura de referência (k_{Tref}). Ainda, pode ser observado (Tabela 6.7) que os intervalos de confiança dos parâmetros estimados são mais estreitos para o Modelo 2, especialmente para k_{Tref} e ΔH . Por essas razões, pode ser dito que, em comparação ao Modelo 4, o Modelo 2 é mais adequado para a descrição da cinética de dissolução da gibbsita C-30 nas condições experimentais investigadas.

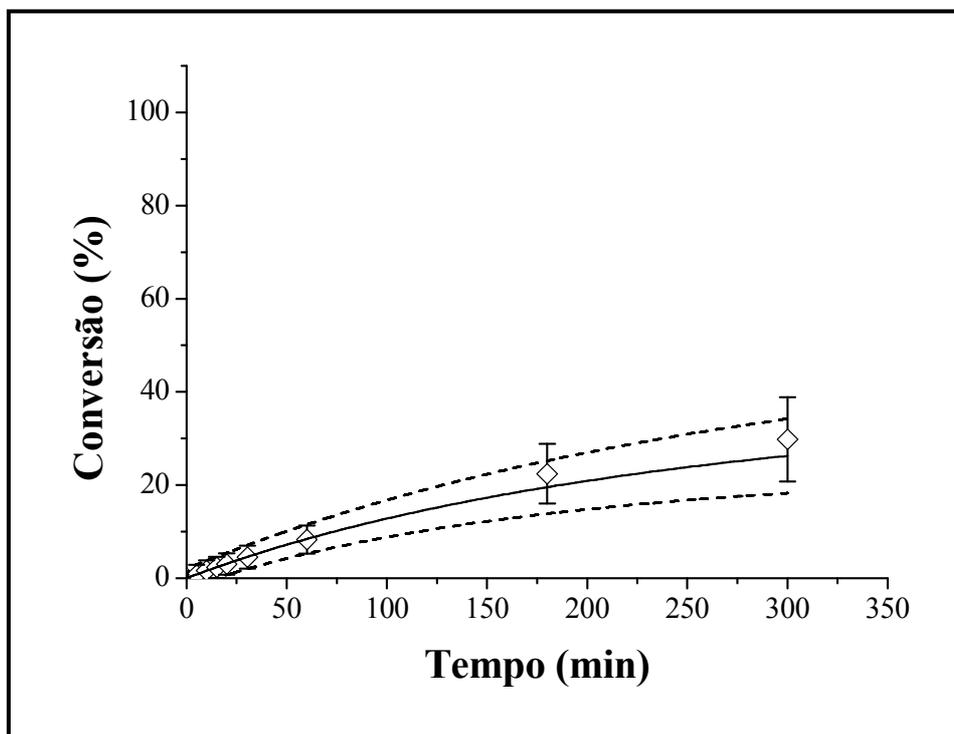


Figura 6.13. Comparação entre pontos experimentais (◇) e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita C-30 em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.
Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: região de confiança do modelo.

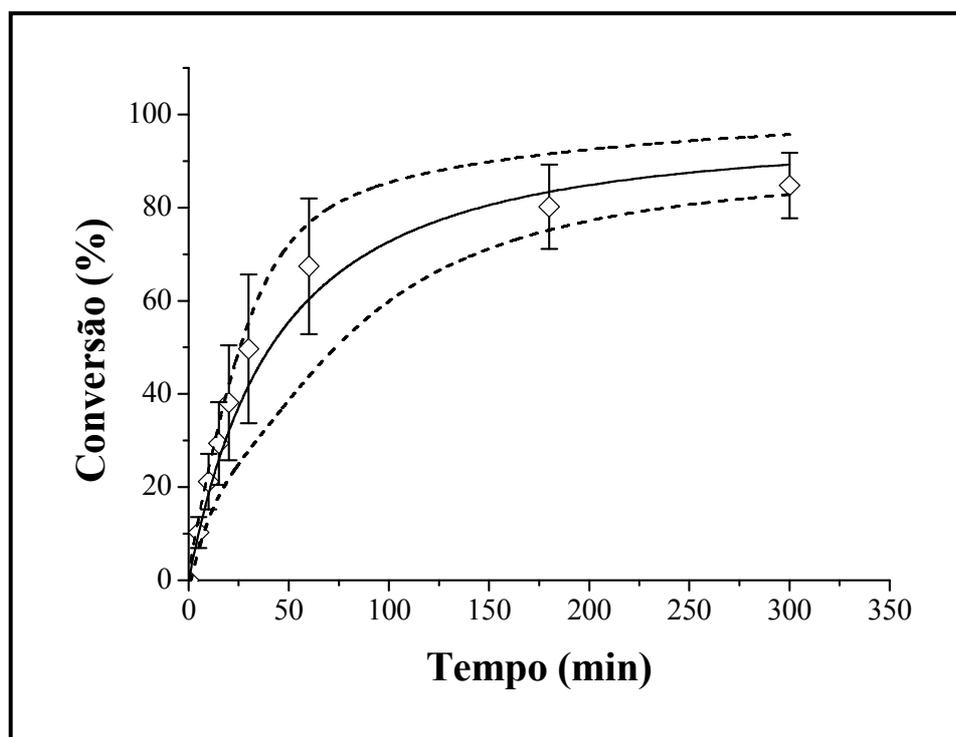
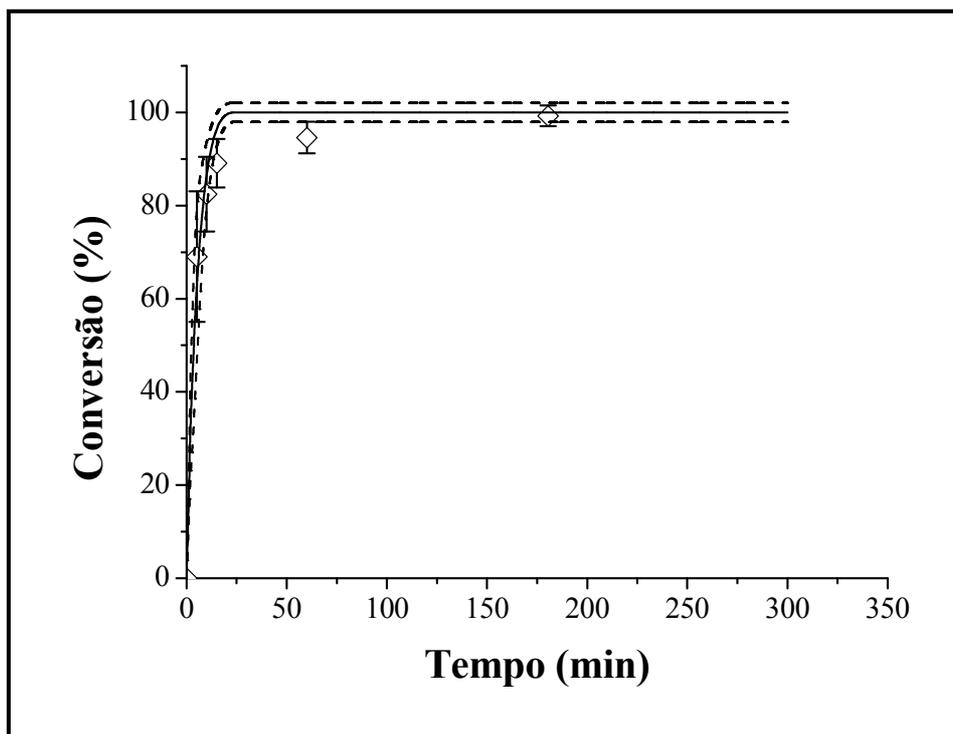


Figura 6.14. Comparação entre pontos experimentais (◇) e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita C-30 em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.
Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: região de confiança do modelo.



**Figura 6.15. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita C-30 em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 9\text{ \% m/m}$.
Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: região de confiança do modelo.**

Em relação aos Modelos 1 e 3, pode ser observado (Tabela 6.7) que o intervalo de confiança da ordem de reação (n) para o Modelo 3 inclui o valor 1. Portanto, a ordem estimada nesse caso não difere significativamente de 1 e, por esse motivo, para um modelo irreversível, a reação pode ser considerada como sendo de primeira ordem, assim como no Modelo 1.

Apesar dos valores obtidos para o valor da função objetivo e do teste χ^2 , as Figuras 6.16-6.18 mostram que o Modelo 1 apresenta um bom ajuste ao dados experimentais em situações de baixa conversão, sendo este prejudicado em altas conversões. As curvas obtidas nas demais condições experimentais estão mostradas no Anexo II.

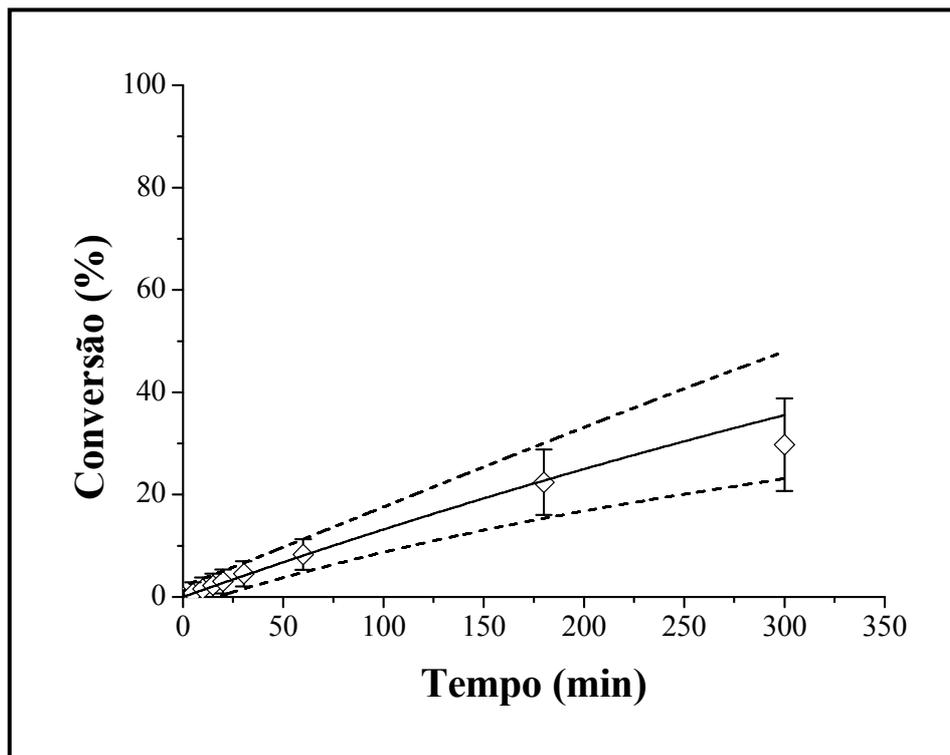


Figura 6.16. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita C-30 em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.
 Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: região de confiança do modelo.

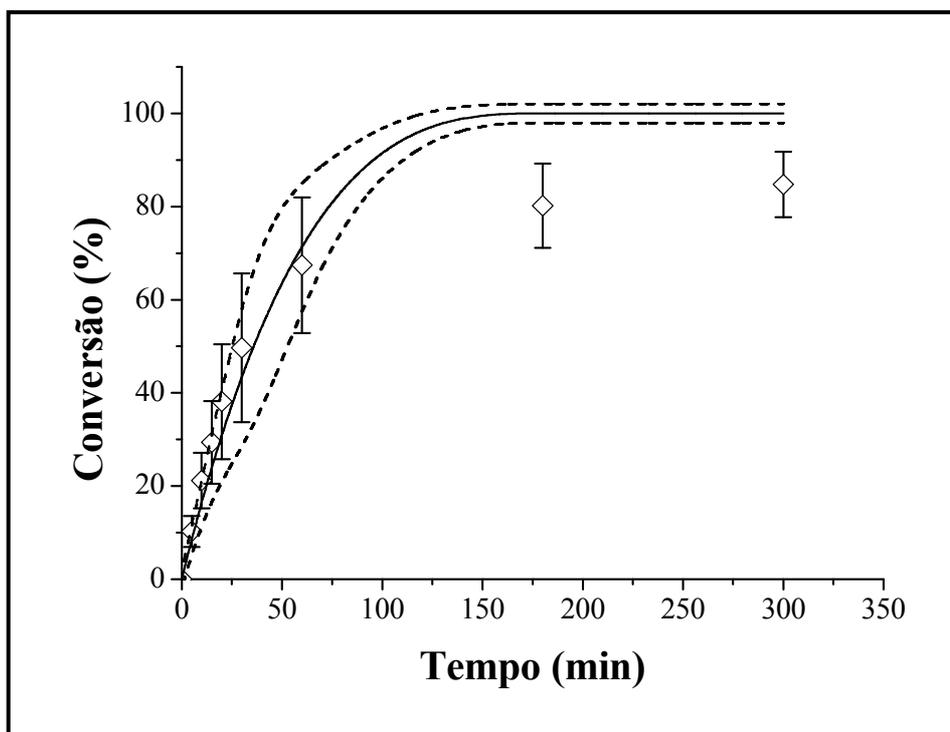
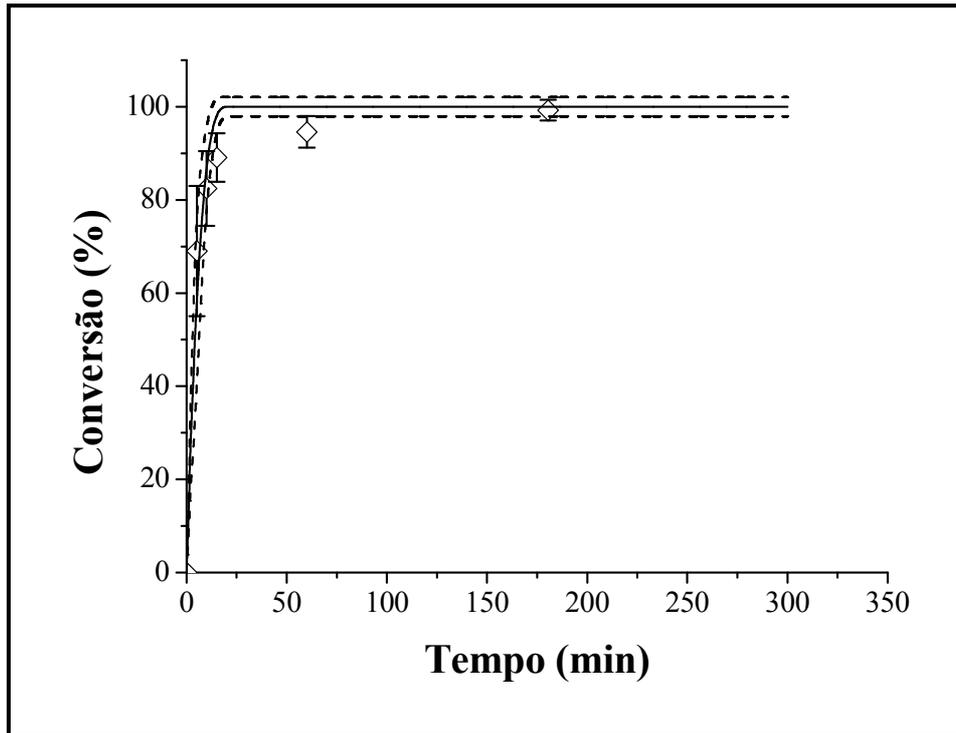


Figura 6.17. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita C-30 em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.
 Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: região de confiança do modelo.



**Figura 6.18. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita C-30 em $T = 100^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 9\% \text{ m/m}$.
Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: região de confiança do modelo.**

Em uma comparação com o Modelo 2, o Modelo 1 também apresenta um ajuste satisfatório aos dados experimentais obtidos em condições longe do equilíbrio. Isso pode ser verificado para o experimento realizado a 100°C e com $\text{NaOH} 5\% \text{ m/m}$, no qual a dissolução completa da gibbsita foi obtida (Figura 6.19). Conforme observado nesse caso, ambos os modelos apresentam desempenhos semelhantes em situações de até 80% de conversão.

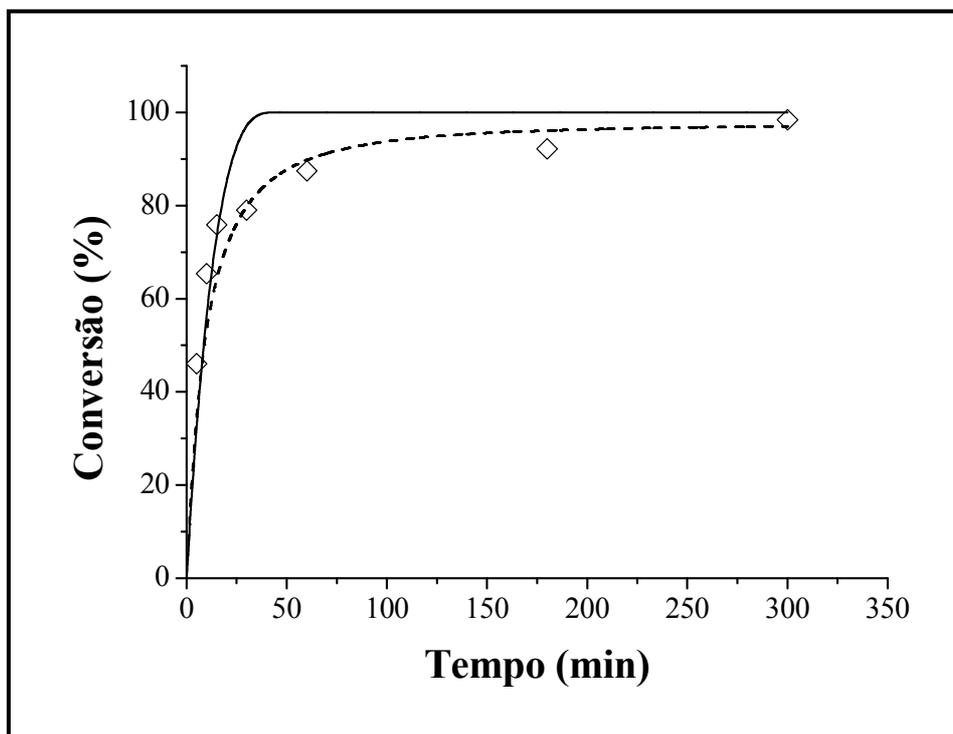


Figura 6.19. Comparação entre o Modelo 1 (ordem1, irreversível; linha cheia) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível; linha pontilhada) para a conversão da gibbsita C-30 a 100°C e em NaOH = 5 % m/m.

Devido a esse fato, um subconjunto de dados experimentais foi selecionado a partir dos dados originais, considerando-se somente os valores a 60 e 80 °C e tempos de reação curtos, nos quais as conversões obtidas são baixas. Os experimentos a 100 °C não foram considerados, uma vez que nessa condição altas conversões são atingidas muito rapidamente. O conjunto reduzido de dados foi utilizado na re-estimação dos parâmetros dos Modelos 1 e 2, sendo os resultados mostrados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8. Parâmetros re-estimados e respectivos intervalos de confiança em condições afastadas do equilíbrio (nível de confiança = 0,95).

Modelo	Parâmetro	Valor Estimado	Intervalo de Confiança	
Modelo 1	k_{Tref} (min ⁻¹)	$1,58 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$2,26 \times 10^{-2}$
	E (kJ/mol)	111,69	106,71	116,66
Modelo 2	k_{Tref} (min ⁻¹)	$1,00 \times 10^{-2}$	$0,39 \times 10^{-2}$	$2,54 \times 10^{-2}$
	E (kJ/mol)	112,49	102,95	122,02
	K_{Tref}	0,12	-0,09	0,32
	ΔH (kJ/mol)	15,00	-69,79	99,79

Observa-se que os intervalos de confiança dos parâmetros estimados k_{Tref} e E são menores para o Modelo 1. Além disso, os intervalos de confiança dos parâmetros K_{Tref} e ΔH , obtidos com o Modelo 2, incluem o valor zero, o que indica que esses parâmetros

não são significativos e que o equilíbrio pode ser efetivamente desconsiderado em condições de baixa conversão. Ressalta-se, ainda, que os valores obtidos para a função objetivo em ambos os modelos são bastante próximos (20,23 e 20,31, respectivamente para o Modelo 1 e o Modelo 2), indicando que os desempenhos dos modelos são semelhantes nessas condições. Uma comparação entre os Modelos 1 e 2 pode ser também vista na Figuras 6.20 e 6.21 (as figuras para as demais condições se encontram no Anexo II), para condições afastadas do equilíbrio. Verifica-se que os desempenhos dos modelos são praticamente equivalentes nessas situações.

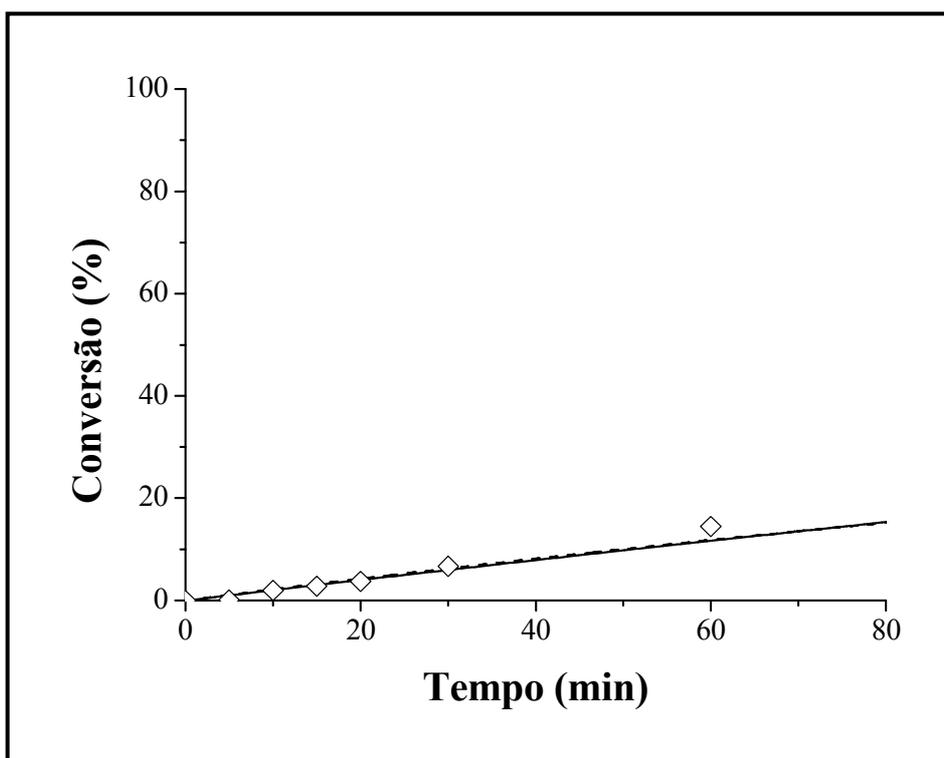


Figura 6.20. Comparação entre o Modelo 1 (ordem1, irreversível; linha cheia) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível; linha pontilhada) para a conversão da gibbsita C-30 em condições afastadas do equilíbrio a 60°C e em NaOH 7 % m/m.

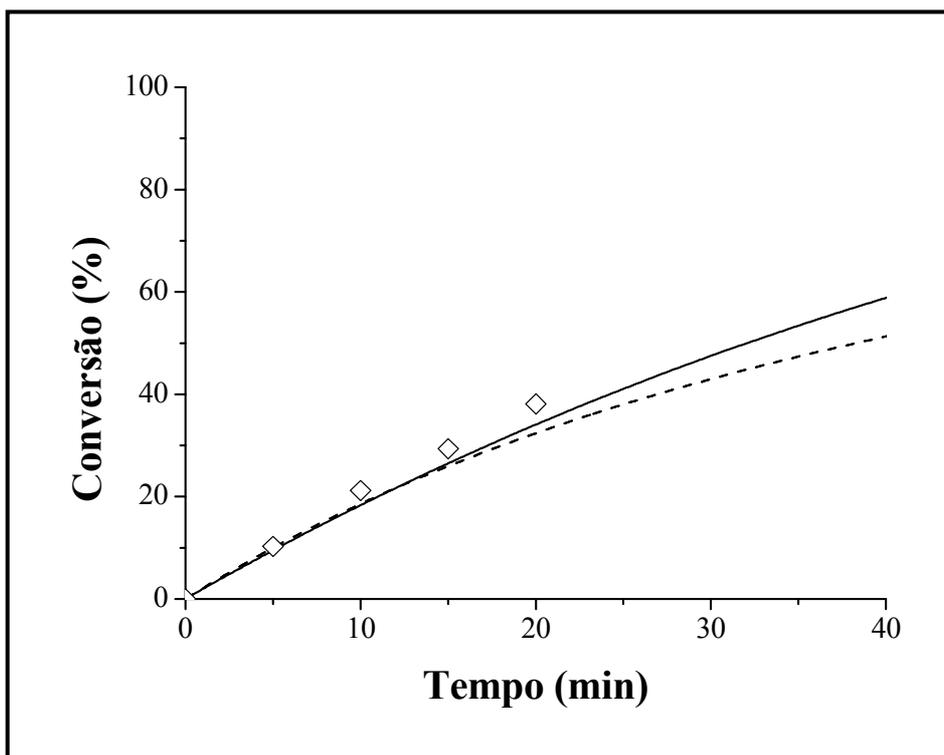


Figura 6.21. Comparação entre o Modelo 1 (ordem1, irreversível; linha cheia) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível; linha pontilhada) para a conversão da gibbsita em condições afastadas do equilíbrio a 80°C e em NaOH 7 % m/m.

A semelhança entre os resultados obtidos pelos Modelos 1 e 2 em baixas conversões reforça a conclusão de outros autores (GLASTONBURY, 1967, SCOTFORD e GLASTONBURY, 1971, ROACH, 1985), que utilizaram taxas iniciais no estudo da reação de dissolução de gibbsita em NaOH e consideraram essa reação como sendo irreversível e de primeira ordem. Destaca-se que nesses trabalhos o tratamento matemático dos resultados experimentais considerou taxas iniciais de dissolução de gibbsita e os parâmetros estimados foram obtidos por meio de procedimentos padrões de regressão linear. No entanto, a obtenção de taxas iniciais de reação pode não ser uma tarefa simples, devido à velocidade relativamente alta da reação nas condições exploradas. Por essa razão, os dados coletados em tais condições freqüentemente apresentam um alto nível de erro experimental, limitando a qualidade dos resultados de estimação de parâmetros. Além disso, taxas de reação não são variáveis experimentais efetivamente medidas e, em procedimentos de estimação de parâmetros, somente variáveis diretamente medidas devem ser consideradas. Finalmente, a dissolução da gibbsita em um reator batelada é um processo transiente, no qual a taxa de dissolução e, conseqüentemente, a concentração de alumínio dissolvido, varia com o tempo. Portanto, o modelo matemático proposto para a reação é constituído

por equações diferenciais, que devem ser resolvidas (algebricamente ou numericamente), de modo a fornecer a variação da concentração de alumínio com o tempo, que é, efetivamente, a variável medida.

De um modo geral, considerando-se os resultados obtidos com a modelagem da reação de dissolução da gibbsita C-30 em NaOH, pode ser dito que o modelo de reação reversível de primeira ordem (Modelo 2) descreveu satisfatoriamente os resultados experimentais, com os valores calculados de energia de ativação (110,09 kJ/mol) e calor de dissolução (26,41 kJ/mol) em consonância com os reportados na literatura (GLASTONBURY, 1967, ROACH, 1985, CHAOQUN *et al.*, 1995). Para conversões longe do equilíbrio, um modelo mais simples, de reação irreversível de primeira ordem (Modelo 1) pode ser utilizado. Em altas temperaturas e baixas concentrações iniciais de gibbsita dissolvida, condições que impedem a aproximação do equilíbrio, o Modelo 1 pode ser aplicado para conversões de até 80 %, como foi o caso dos experimentos a 100°C realizados nesse trabalho.

7. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DO CAULIM AZZI BR.B EM SOLUÇÃO DE NaOH

7.1. MEDIDAS CINÉTICAS

A cinética da reação de dissolução do caulim AZZI BR.B em NaOH foi estudada seguindo-se o mesmo planejamento experimental utilizado para a gibbsita C-30 (Tabela 6.3; Seção 6.4.). Inicialmente, os testes cinéticos foram avaliados segundo os teores de Al e Si dissolvidos, obtidos por meio da técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), com precisão de 2%. Os resultados (em conversão) mostraram que a dissolução do caulim é estequiométrica nas condições experimentais investigadas, com taxas de dissolução de Al e Si equivalentes, conforme mostra a Figura 7.1. A conversão foi definida como a razão (em %) entre a concentração de alumínio e/ou silício dissolvido e a concentração de alumínio e/ou silício inicialmente presente no caulim (ou seja, a conversão corresponde aos teores de Al e/ou Si dissolvidos (em %)). Assim sendo, os demais resultados serão expressos considerando-se apenas o teor de Al dissolvido nos diferentes tempos de reação.

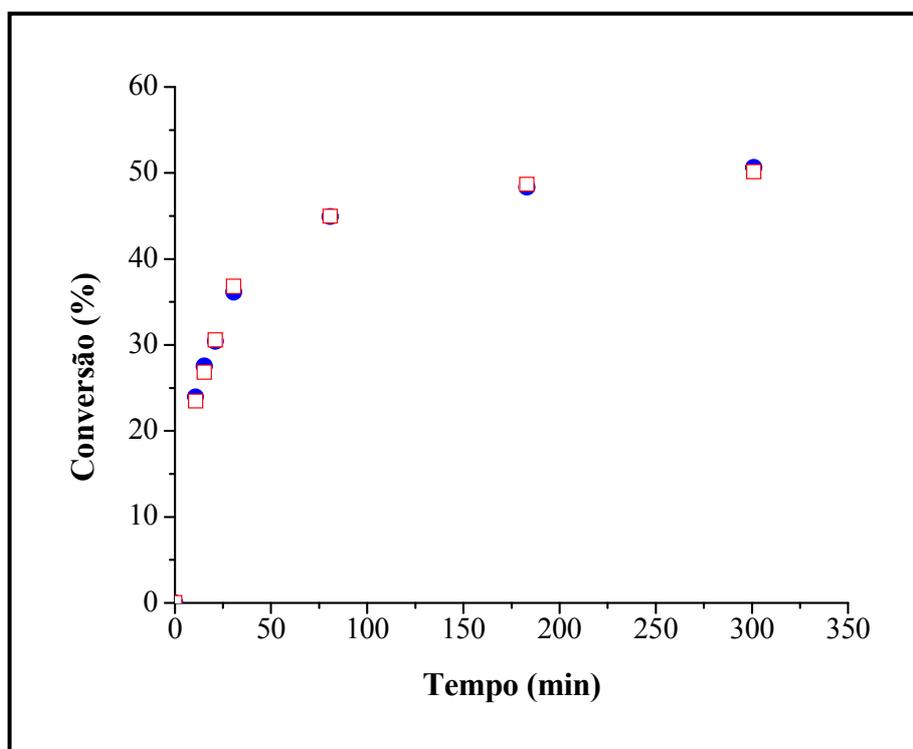


Figura 7.1. Comparação entre as dissoluções de Al (●) e Si (□) no caulim AZZI BR.B (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH = 7 % m/m.

Na Tabela 7.1 e nas Figuras 7.2-7.5, são mostrados os resultados obtidos, como função da concentração inicial de NaOH, da temperatura e do tempo de reação. Observou-se que não houve efeito significativo da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução do caulim (Figuras 7.2-7.3), provavelmente, devido ao uso de excesso de solução de NaOH em relação à massa de amostra. O efeito da temperatura sobre a taxa da reação (Figuras 7.4-7.5) também não foi pronunciado, contrariamente ao comportamento observado para a gibbsita C-30, no qual o aumento da temperatura se mostrou determinante para a velocidade da reação. Verificou-se que a 60 °C os teores de Al dissolvido do caulim foram sistematicamente mais altos que os resultantes da dissolução da gibbsita C-30, em um mesmo tempo de reação. A 80 °C e a partir de aproximadamente 30 minutos de reação, a taxa de dissolução da gibbsita se sobrepôs à do caulim havendo, a 100 °C, dissolução completa da gibbsita em 5h de reação.

A análise dos resultados da dissolução do caulim AZZI BR.B em NaOH indicam, ainda, uma provável limitação da taxa pelo equilíbrio da reação, indicada pela obtenção de teores semelhantes (considerado o erro experimental) de Al dissolvido, a partir de aproximadamente 180 minutos de reação a 60 e 80 °C e 60 minutos de reação a 100 °C.

Tabela 7.1. Medidas cinéticas de dissolução do caulim AZZI BR.B em solução de NaOH.

Concentração inicial de NaOH (% m/m)	T (°C)	Al dissolvido (M)	Al dissolvido (%)	Tempo de reação (min)
5,0	60	0,005	4,8	5,0
		0,007	7,6	10,0
		0,01	10,7	15,1
		0,01	12,2	20,4
		0,01	14,9	32,3
		0,02	21,1	66,8
		0,03	27,5	182,3
		0,03	31,3	303,4
7,0	60	0,006	6,1	5,2
		0,01	10,7	10,1
		0,01	15,0	15,1
		0,02	17,2	20,4
		0,02	17,4	30,1
		0,02	22,9	61,4
		0,03	32,8	180,5
		0,04	37,0	301,4
9,0	60	0,007	7,7	5,1
		0,01	10,4	10,2
		0,01	12,6	15,0
		0,01	14,0	20,1
		0,02	18,5	30,3
		0,03	26,6	60,5
		0,04	38,2	180,3
		0,04	42,8	301,2
5,0	80	0,01	13,3	5,0
		0,02	19,1	10,0
		0,02	23,2	15,0
		0,03	29,7	19,8
		0,03	32,2	30,5
		0,04	37,2	60,6
		0,04	37,4	180,4
		0,04	38,9	300,5
7,0	80	0,02	24,0	10,8
		0,03	27,5	15,3
		0,03	30,4	21,1
		0,03	36,1	30,7
		0,04	44,9	80,8
		0,05	48,3	183,0
9,0	80	0,02	20,3	5,1
		0,03	31,5	10,1
		0,03	32,6	15,1
		0,03	35,3	20,5
		0,04	36,9	30,2
		0,04	42,6	60,7
		0,05	49,1	180,5
		0,05	51,0	300,6

Tabela 7.1 (cont.). Medidas cinéticas de dissolução do caulim AZZI BR.B em solução de NaOH.

Concentração inicial de NaOH (% m/m)	T (°C)	Al dissolvido (M)	Al dissolvido (%)	Tempo de reação (min)
5,0	100	0,02	22,6	5,1
		0,03	28,0	10,1
		0,04	39,2	30,3
		0,04	37,1	61,3
		0,04	38,5	180,1
7,0	100	0,02	21,8	5,2
		0,03	27,2	10,2
		0,03	31,6	15,2
		0,03	32,1	20,2
		0,03	35,7	31,2
		0,04	41,0	60,3
		0,04	44,3	180,7
9,0	100	0,03	30,7	5,2
		0,04	38,5	10,1
		0,04	46,2	15,2
		0,05	47,6	30,3
		0,05	54,1	61,2
		0,06	57,9	180,2

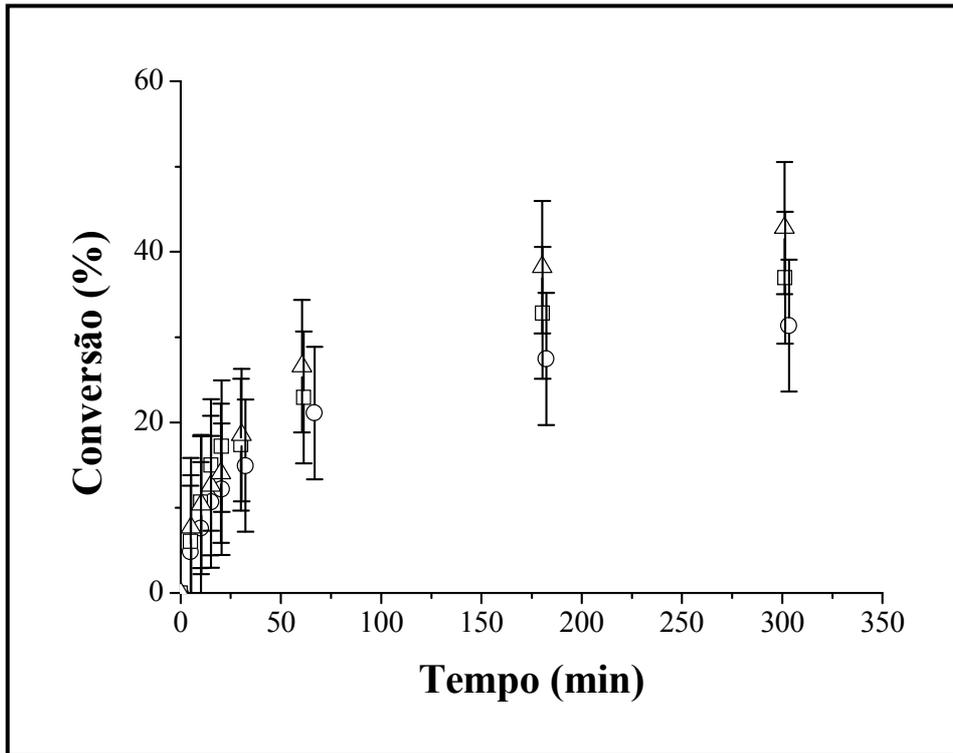


Figura 7.2. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução do caulim AZZI BR.B a 60 °C. ○ NaOH = 5 % m/m; □ NaOH = 7 % m/m; △ NaOH = 9 % m/m.

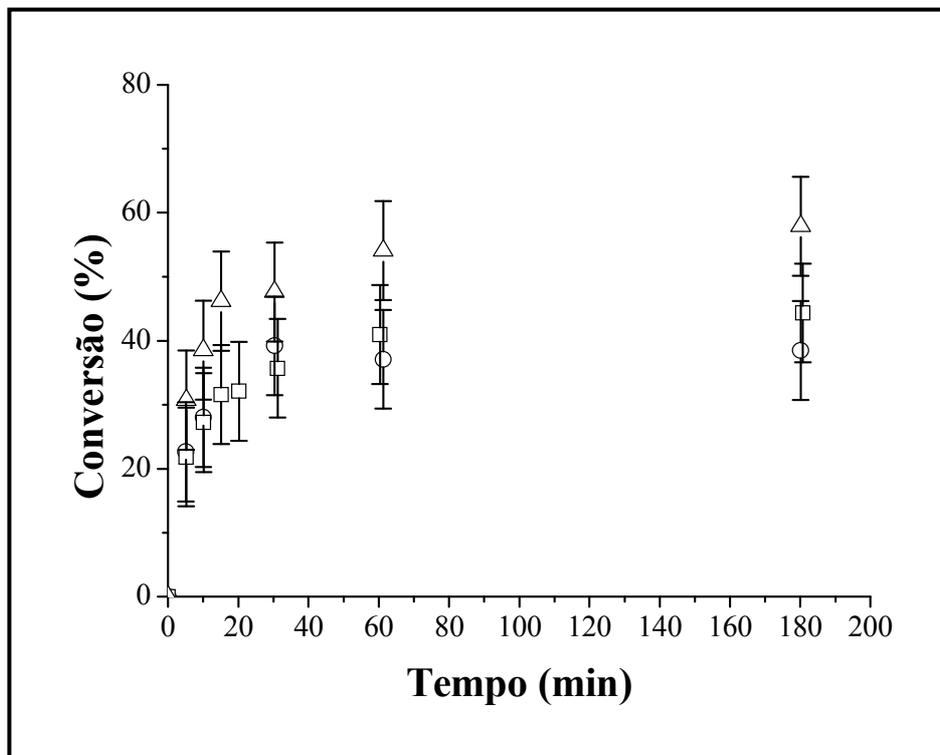


Figura 7.3. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução do caulim AZZI BR.B a 100 °C. ○ NaOH = 5 % m/m; □ NaOH = 7 % m/m; △ NaOH = 9 % m/m.

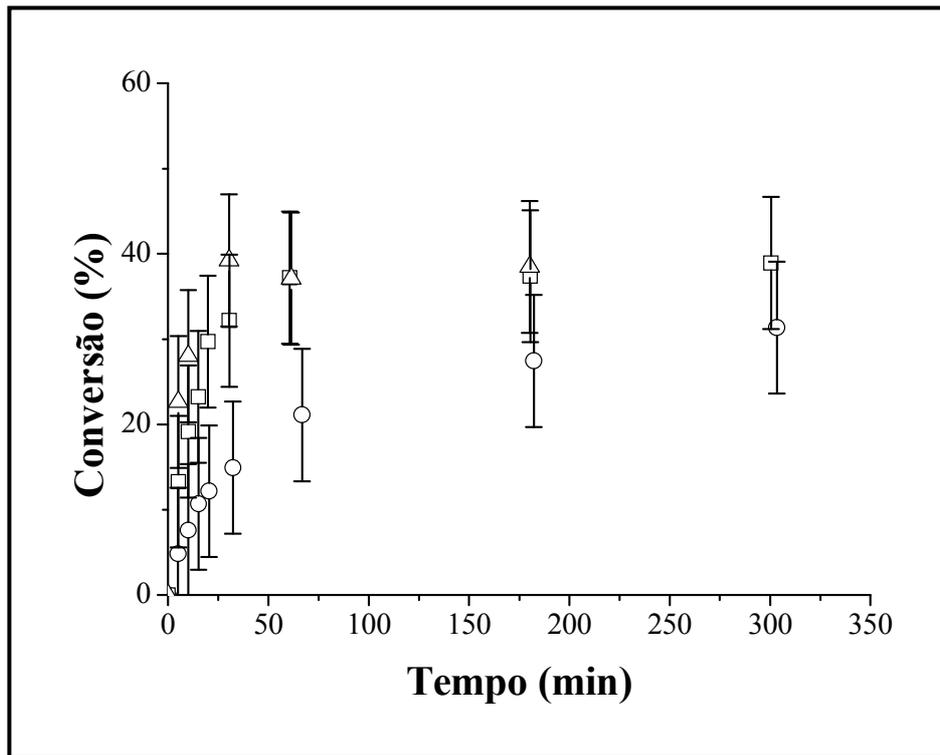


Figura 7.4. Efeito da temperatura sobre a dissolução do caulim AZZI BR. B em NaOH = 5 % m/m.
 ○ T = 60 °C; □ T = 80; △ T = 100 °C.

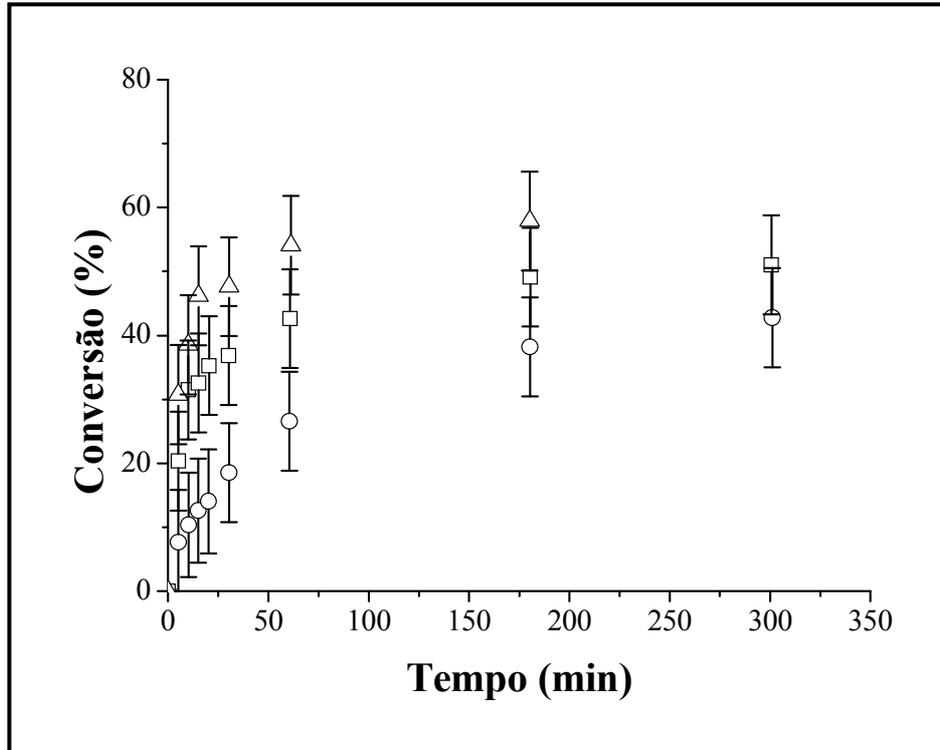


Figura 7.5. Efeito da temperatura sobre a dissolução do caulim AZZI BR. B em NaOH = 9 % m/m.
 ○ T = 60 °C; □ T = 80; △ T = 100 °C.

7.2. MODELAGEM

Na modelagem cinética da reação de dissolução do caulim AZZI BR.B (45-150 μm) em NaOH foram utilizados os mesmos procedimentos descritos para o caso da gibbsita C-30, sendo as descrições e explicações detalhadas dos métodos empregados apresentadas no Capítulo 6 desse trabalho.

Dois modelos cinéticos foram testados para a reação de dissolução do caulim, considerando-se o controle por reação química e o Modelo das Partículas não Porosas que Encolhem (LEVENSPIEL, 1972). No primeiro modelo (Modelo 1), a dissolução do caulim foi considerada uma reação irreversível e de primeira ordem em relação à concentração de OH^- . No Modelo 2, a reação foi admitida como reversível e também de primeira ordem em relação à concentração de OH^- . As equações dos referidos modelos cinéticos são mostradas abaixo, onde C_{Al} e C_{OH} representam, respectivamente, as concentrações molares de Al dissolvido e de íons OH^- em um tempo t de reação.

$$\text{Modelo 1:} \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = k \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{gibb}^0} \right)^{2/3} C_{OH}$$

$$\text{Modelo 2:} \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = k \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{gibb}^0} \right)^{2/3} C_{OH} \left(1 - \frac{C_{Al}}{K C_{OH}} \right)$$

A integração numérica das equações diferenciais dos modelos foi realizada com o uso da rotina DASSL (PETZOLD, 1989). A dependência da constante cinética k e da constante de equilíbrio K com a temperatura foi definida de acordo com formas reparametrizadas das equações de Arrhenius e Van't Hoff (SCHWAAB e PINTO, 2007b). Na estimação dos parâmetros, foram utilizados os métodos do Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995) e de Gauss-Newton (NORONHA *et al.*, 1993). As variâncias das medidas experimentais foram determinadas a partir de réplicas na condição experimental central (ponto central).

A Tabela 7.2 apresenta os valores obtidos para o mínimo da função objetivo de cada modelo (S_{min}) e seus respectivos limites de confiança, definidos segundo a distribuição Chi-quadrado (χ^2), para um nível de confiança de 0,95 (SCHWAAB e PINTO, 2007a). O número total de pontos experimentais obtidos a partir do

planejamento fatorial adotado correspondeu a 72, e o número de parâmetros variou de acordo com o modelo utilizado.

A análise dos resultados mostra que o Modelo 2 descreve de forma satisfatória os dados experimentais, com o mínimo da função objetivo pertencendo ao intervalo definido pela distribuição χ^2 . A comparação entre os intervalos de distribuição calculados para os Modelos 1 e 2 revela que os modelos são estatisticamente diferentes e que o Modelo 1 apresenta um desempenho insatisfatório segundo o teste χ^2 .

Tabela 7.2. Valores da função objetivo e do teste χ^2 para os modelos cinéticos utilizados.

Modelo	S _{min}	$\chi^2_{n-p,0.025}$	$\chi^2_{n-p,0.975}$
1 (primeira ordem; irreversível)	903,84	48,76	95,02
2 (primeira ordem; reversível)	65,14	47,09	92,69

Os parâmetros estimados a partir dos Modelos 1 e 2, juntamente com seus intervalos de confiança, são apresentados na Tabela 7.3. Considerando-se os limites de confiança dos parâmetros, pode ser dito que os valores de k_{Tref} são estatisticamente diferentes nos dois modelos.

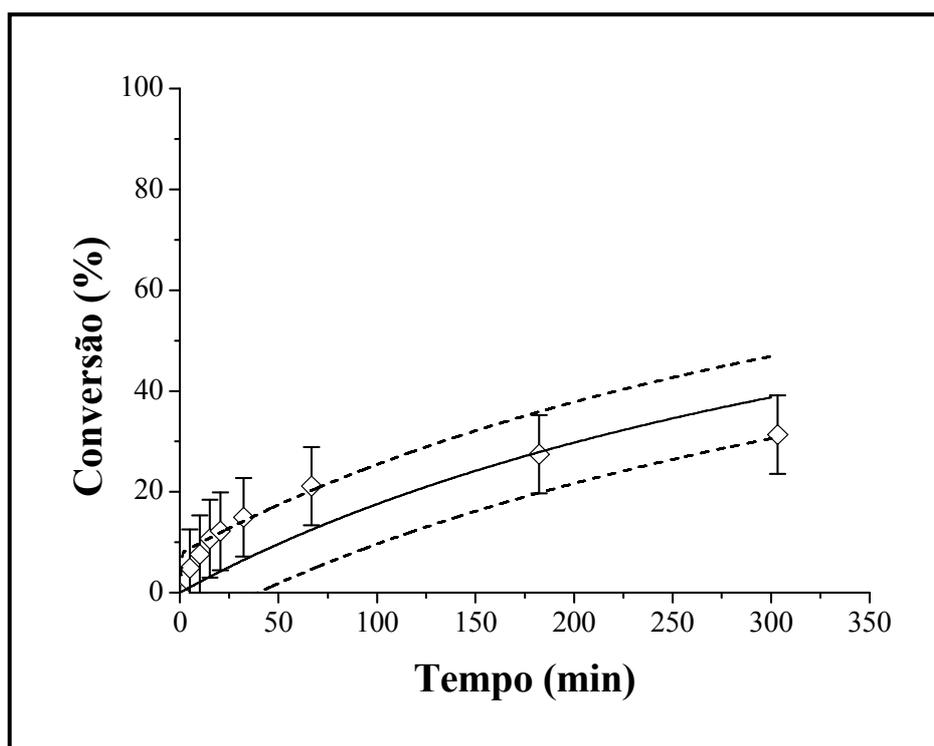
Tabela 7.3. Parâmetros estimados e respectivos intervalos de confiança (nível de confiança = 0,95).

Modelo	Parâmetro	Valor Estimado	Intervalo de Confiança	
Modelo 1	k_{Tref} (min ⁻¹)	$2,43 \times 10^{-3}$	$2,241 \times 10^{-3}$	$2,625 \times 10^{-3}$
	E (kJ/mol)	57,84	52,44	63,24
Modelo 2	k_{Tref} (min ⁻¹)	$8,77 \times 10^{-3}$	$7,44 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-2}$
	E (kJ/mol)	68,64	59,12	78,1639
	K_{Tref}	0,00104	0,00093	0,00115
	ΔH (kJ/mol)	16,12	7,73	24,52

O desempenho dos modelos testados foi também avaliado pela comparação entre os valores preditos e os dados experimentais (expressos como conversão), segundo as curvas mostradas nas Figuras 7.6-7.8 (Modelo 1) e 7.9-7.11 (Modelo 2) e os gráficos presentes nas Figuras 7.12 e 7.13. Os resultados mais uma vez comprovam que o desempenho do Modelo 2 é bastante superior ao verificado para o Modelo 1. Assim sendo, pode ser dito que o Modelo 2 é mais adequado para a descrição da cinética de dissolução do caulim AZZI BR.B em NaOH nas condições experimentais utilizadas nesse trabalho, o que permite inferir que o equilíbrio da reação deve ser efetivamente considerado para a dissolução do caulim em NaOH, nas condições experimentais

estudadas. Deve-se ressaltar que os resultados experimentais obtidos (Seção 7.1) apontam para uma limitação pelo equilíbrio da reação.

As figuras representativas dos demais testes estão no Anexo III desse trabalho. Os desvios-padrão, representados pelas barras de erro nos gráficos, foram determinados por réplicas dos experimentos no ponto central. Nesse caso, assumiu-se que o erro é constante em toda a região experimental e igual a duas vezes o desvio-padrão (SCHWAAB e PINTO, 2007a).



**Figura 7.6. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.
Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: limites de confiança do modelo.**

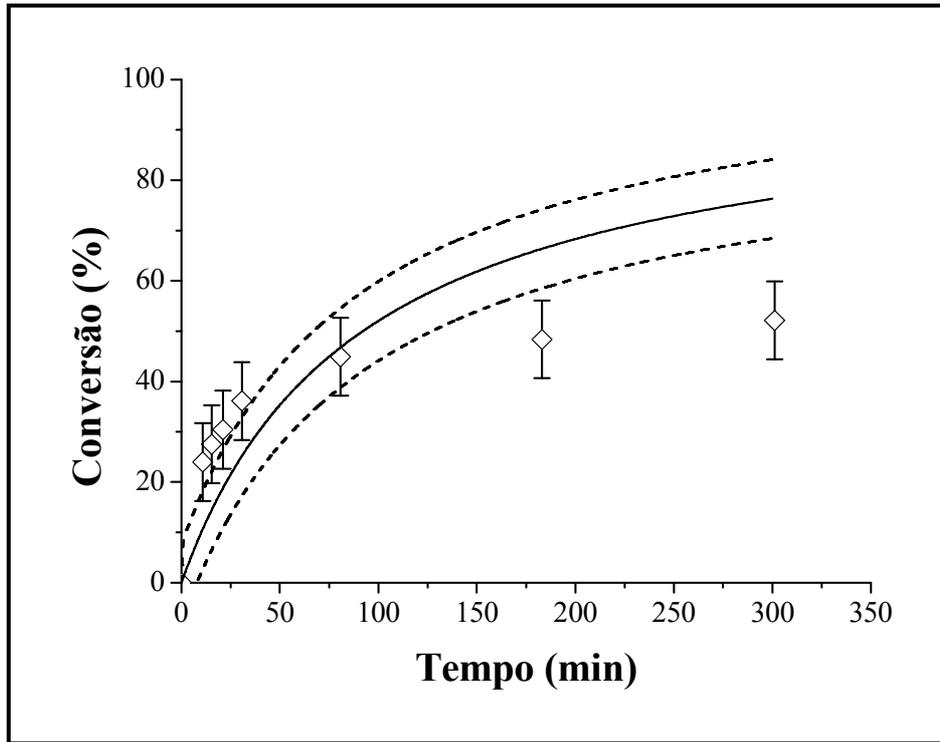


Figura 7.7. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.
 Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: limites de confiança do modelo.

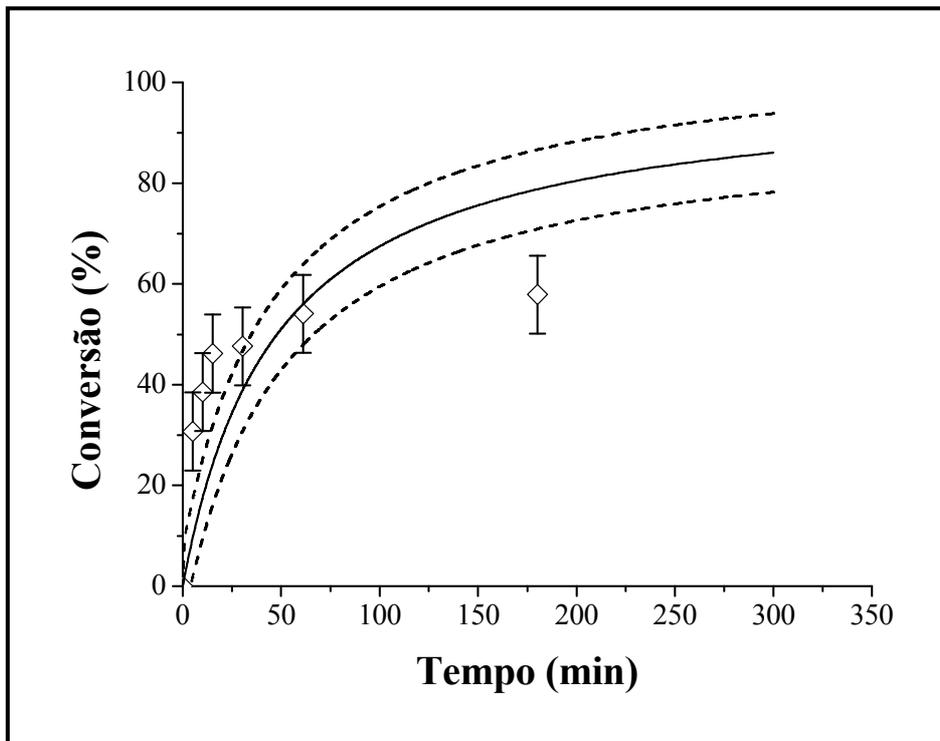


Figura 7.8. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 9\text{ \% m/m}$.
 Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: limites de confiança do modelo.

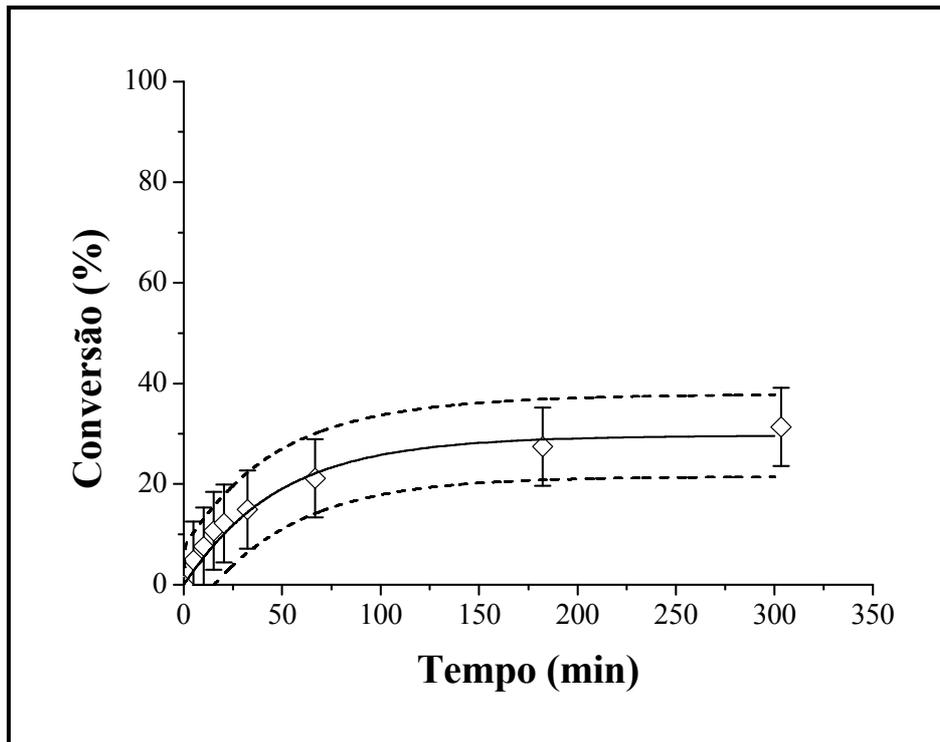


Figura 7.9. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.
 Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: limites de confiança do modelo.

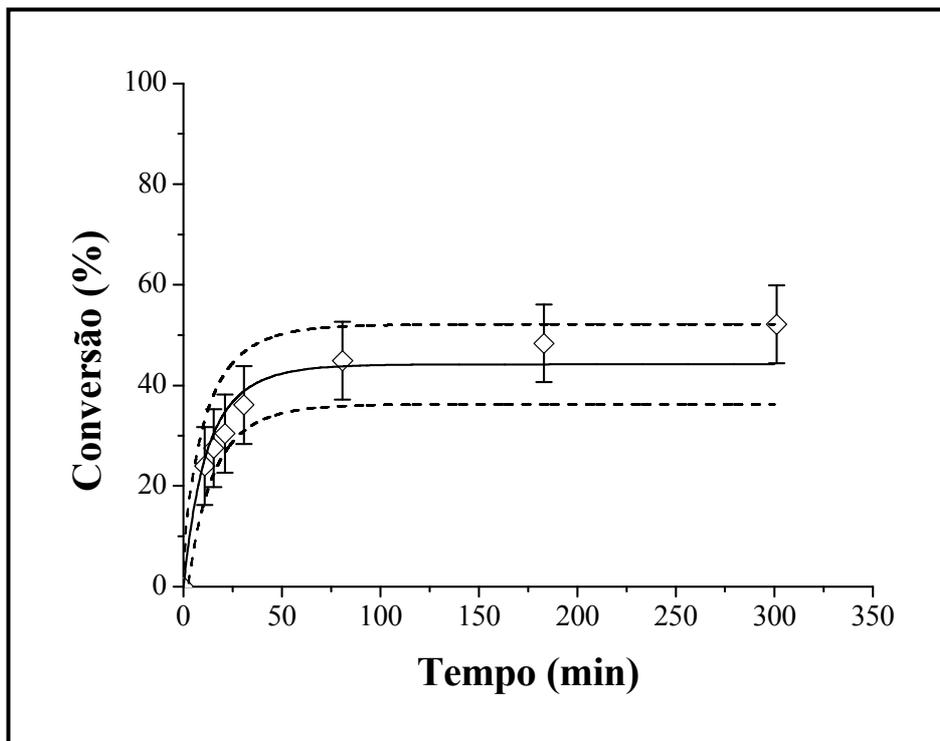


Figura 7.10. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.
 Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: limites de confiança do modelo.

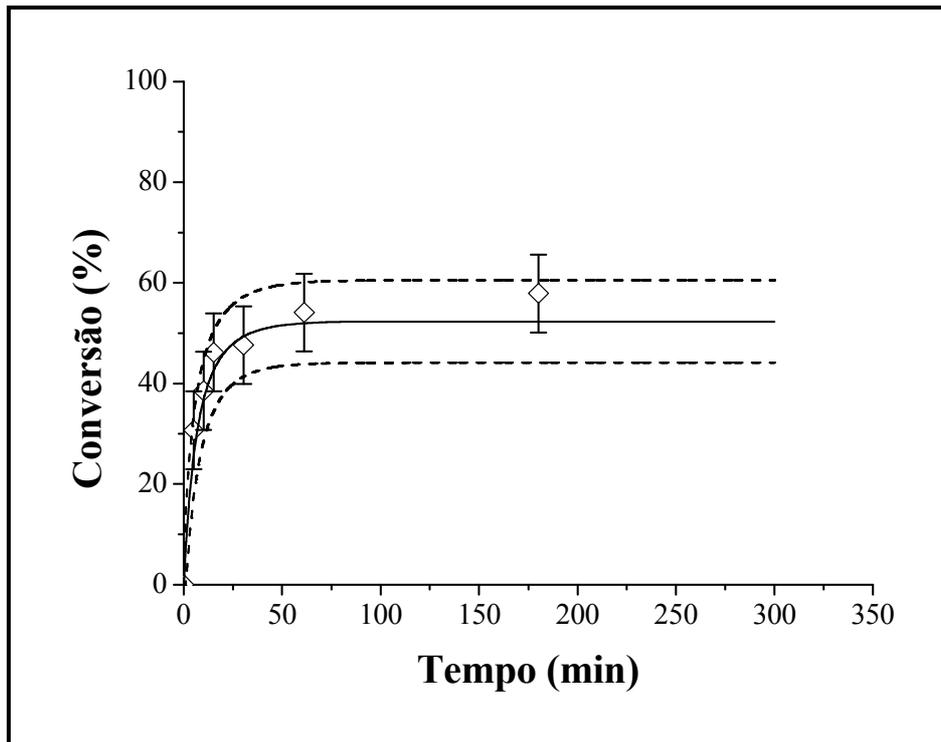


Figura 7.11. Comparação entre pontos experimentais (\diamond) e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 9\text{ \% m/m}$.
Linha sólida: modelo; linhas pontilhadas: limites de confiança do modelo.

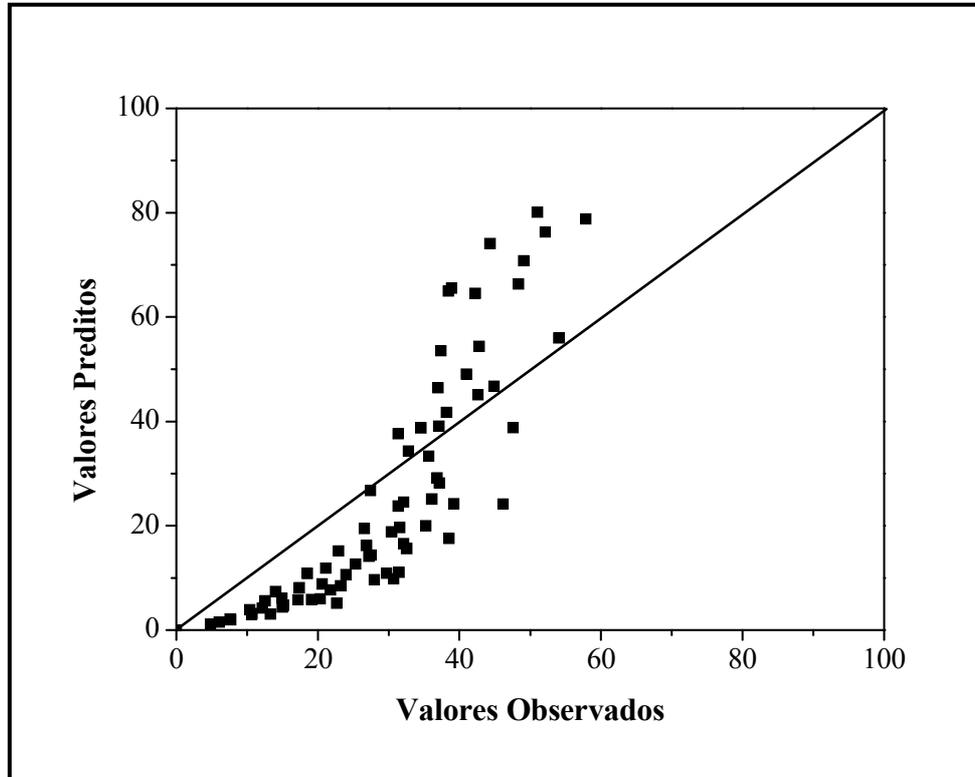


Figura 7.12. Valores observados e preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI Br.B.

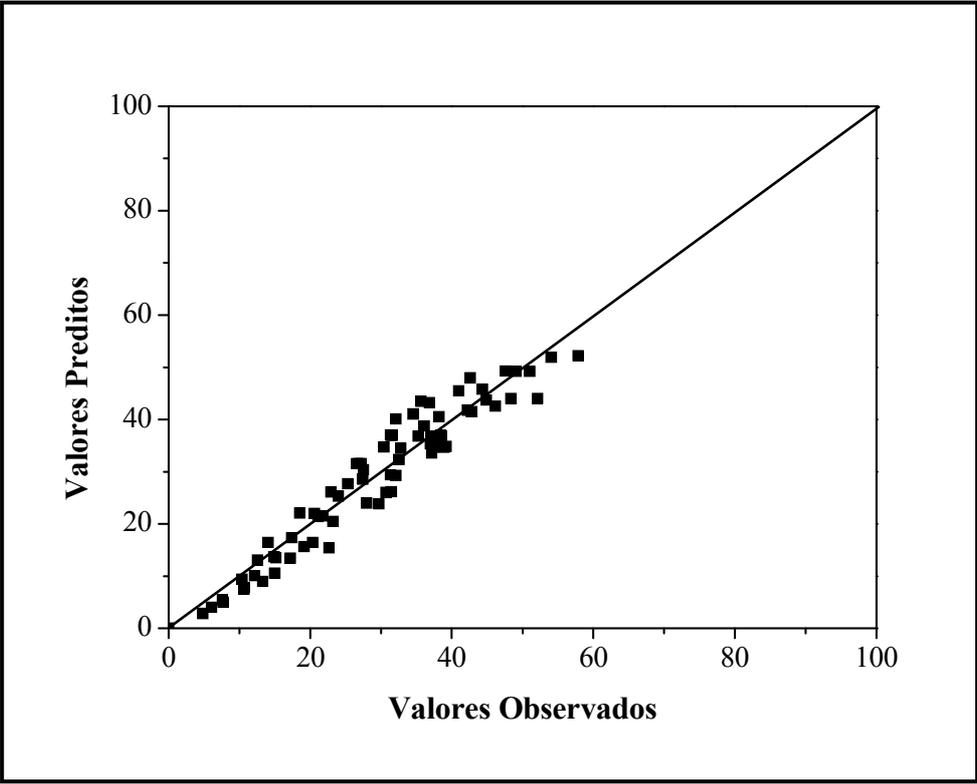


Figura 7.13. Valores observados e preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI Br.B.

8. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE MISTURAS CAULIM-GIBBSITA EM SOLUÇÃO DE NaOH

8.1. MEDIDAS CINÉTICAS

A partir dos resultados obtidos com as reações de gibbsita C-30 e caulim AZZI BR.B em NaOH, a cinética de dissolução de misturas sintéticas desses minerais foi estudada, tendo como um dos objetivos apontar as condições mais adequadas à pré-digestão de bauxitas gibbsíticas, conforme explicado no capítulo 3 desse trabalho. Ressalta-se que as misturas caulim-gibbsita são consideradas *bauxitas sintéticas* (GRUBBS, 1982, MAZZON, 1983) e que a etapa de pré-digestão deve ocorrer em condições operacionais mais brandas que as utilizadas no processo de digestão Bayer convencional. Assim sendo, o planejamento experimental aplicado nos testes com gibbsita C-30 e caulim AZZI BR.B (Tabela 6.3; Seção 6.4.) foi mantido nos testes cinéticos com as misturas.

As misturas foram preparadas segundo o procedimento descrito no Capítulo 5. Tendo como base os teores de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa das bauxitas gibbsíticas utilizadas nesse trabalho, as proporções (em massa) caulim-gibbsita definidas para essas misturas corresponderam a 1:1 e 1:10. Como nos casos anteriores, a faixa de tamanho de partículas entre 45 e 150 μm foi selecionada para os testes.

Os resultados obtidos foram expressos em função da conversão. Nesse caso, a conversão foi definida como a razão (em %) entre as concentrações de alumínio total e de silício dissolvidos e as concentrações de alumínio total e de silício inicialmente presentes nas misturas, respectivamente (ou seja, a conversão corresponde aos teores dissolvidos de Al total e de Si (em %)). É importante destacar que, nas misturas, o alumínio dissolvido provém de gibbsita e caulim; já o caulim é a única fonte de Si. Uma vez que se verificou que a dissolução do caulim AZZI BR.B é estequiométrica (capítulo 7); ou seja, que o número de mols de Si dissolvido é igual ao número de mols de Al dissolvido, o teor de Al dissolvido na gibbsita C-30 foi determinado a partir da quantidade total de Al dissolvido nas misturas.

A análise do efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução das misturas 1:1 (Figuras 8.1 e 8.2) e 1:10 (Figuras 8.3 e 8.4) indicou que, nos dois casos, a influência dessa variável foi pouco significativa, sendo isso decorrente do uso de excesso de solução de NaOH, uma vez que foram mantidas as mesmas condições

experimentais usadas para gibbsita e caulim. Já a temperatura se mostrou determinante para o processo de dissolução de ambas as misturas, com um aumento significativo nos teores de Al dissolvido em decorrência do aumento na temperatura de 60 para 100 °C, conforme mostrado nas Figuras 8.5-8.6 (mistura 1:1) e 8.7-8.8 (mistura 1:10).

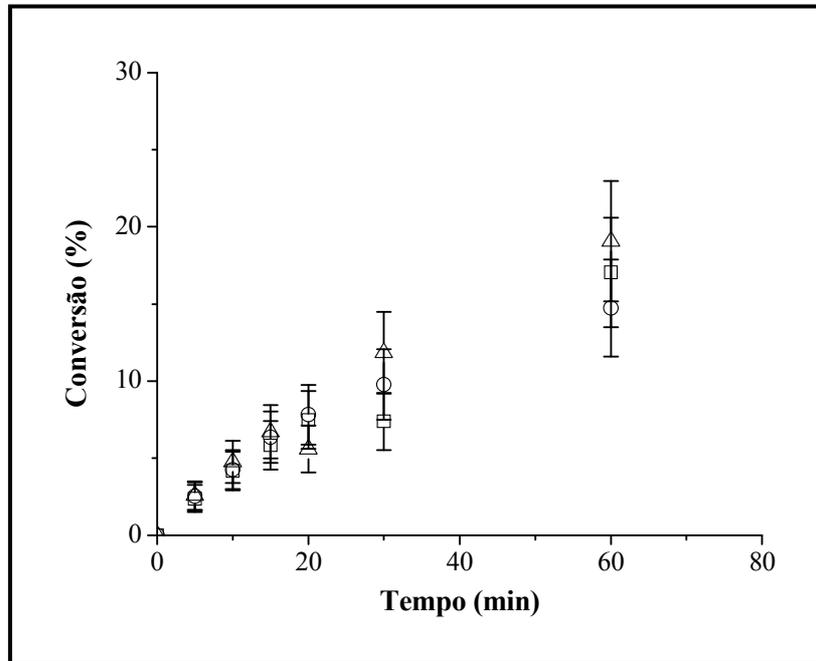


Figura 8.1. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:1 (45-150 μm) a 60 °C. \circ NaOH = 5 % m/m; \square NaOH = 7 % m/m; \triangle NaOH = 9 % m/m. Conversão em base de Al total.

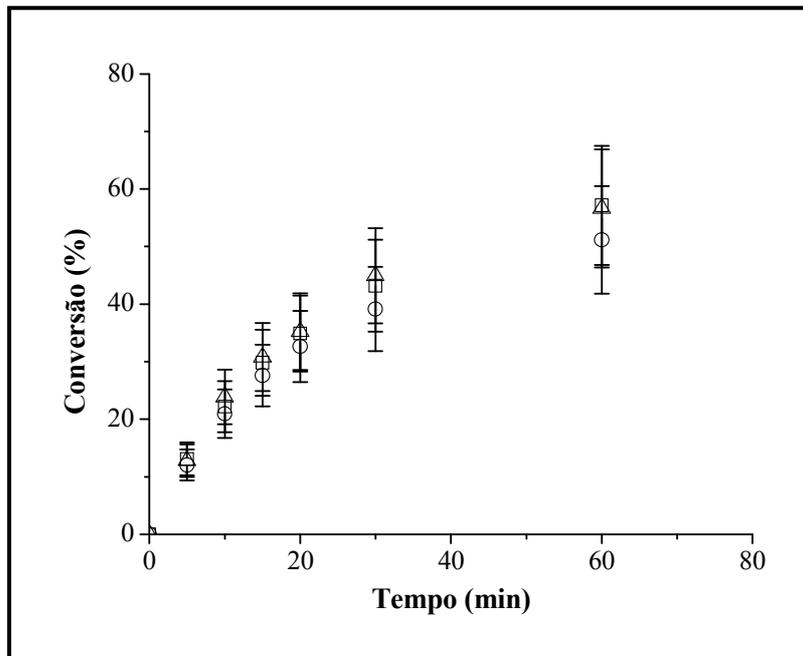


Figura 8.2. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:1 (45-150 μm) a 80 °C. \circ NaOH = 5 % m/m; \square NaOH = 7 % m/m; \triangle NaOH = 9 % m/m. Conversão em base de Al total.

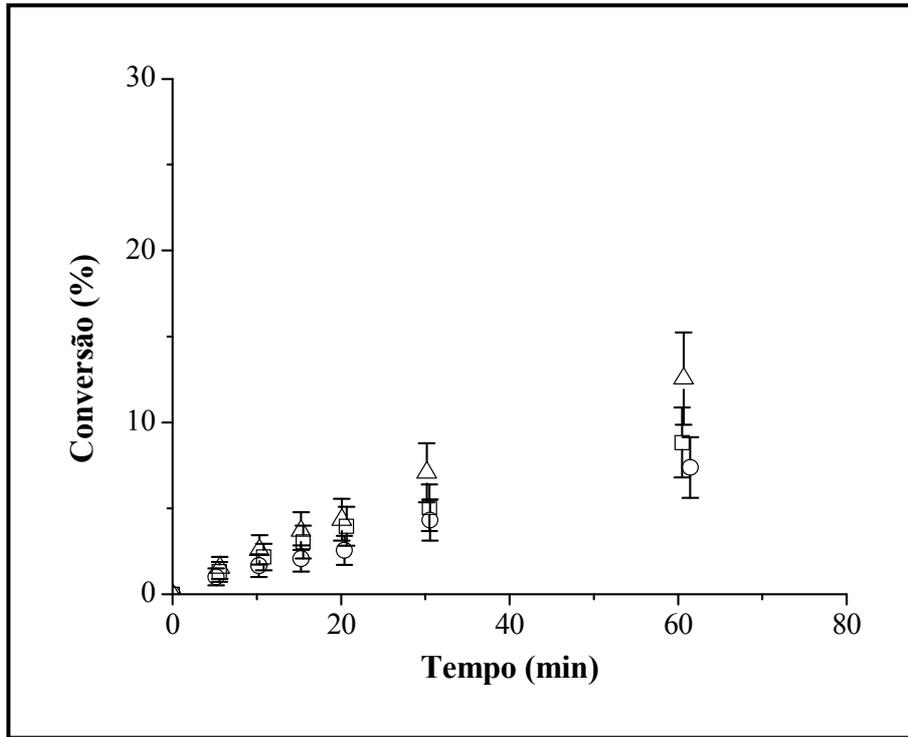


Figura 8.3. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:10 (45-150 μm) a 60 °C. \circ NaOH = 5 % m/m; \square NaOH = 7 % m/m; \triangle NaOH = 9 % m/m. Conversão em base de Al total.

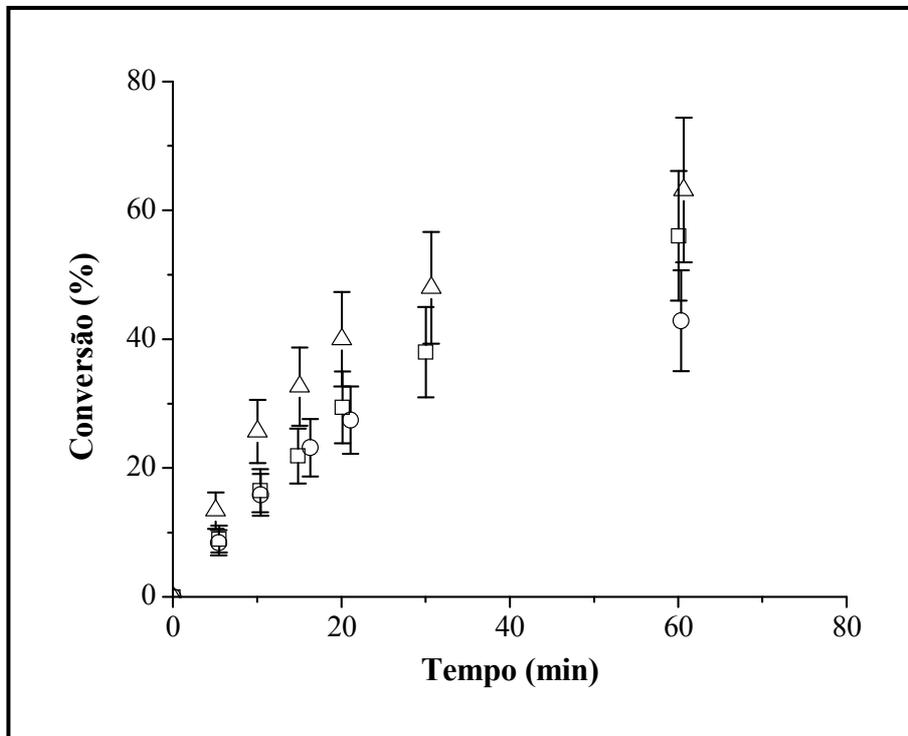


Figura 8.4. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:10 (45-150 μm) a 80 °C. \circ NaOH = 5 % m/m; \square NaOH = 7 % m/m; \triangle NaOH = 9 % m/m. Conversão em base de Al total.

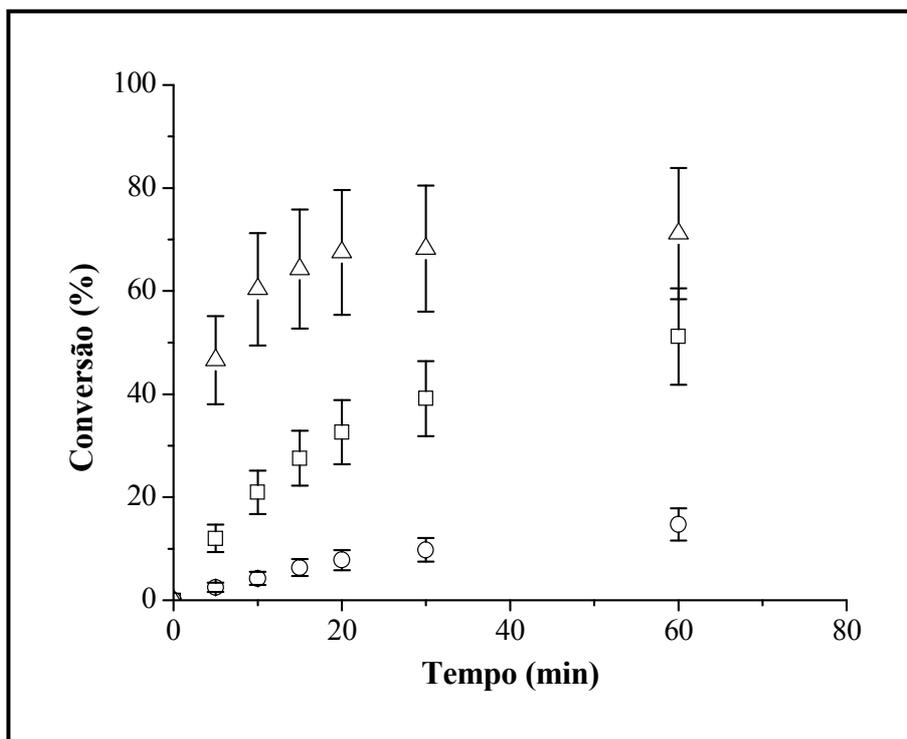


Figura 8.5. Efeito da temperatura sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:1 (45-150 μm) em NaOH = 5 % m/m. \circ T = 60 °C; \square T = 80; \triangle T = 100 °C. Conversão em base de Al total.

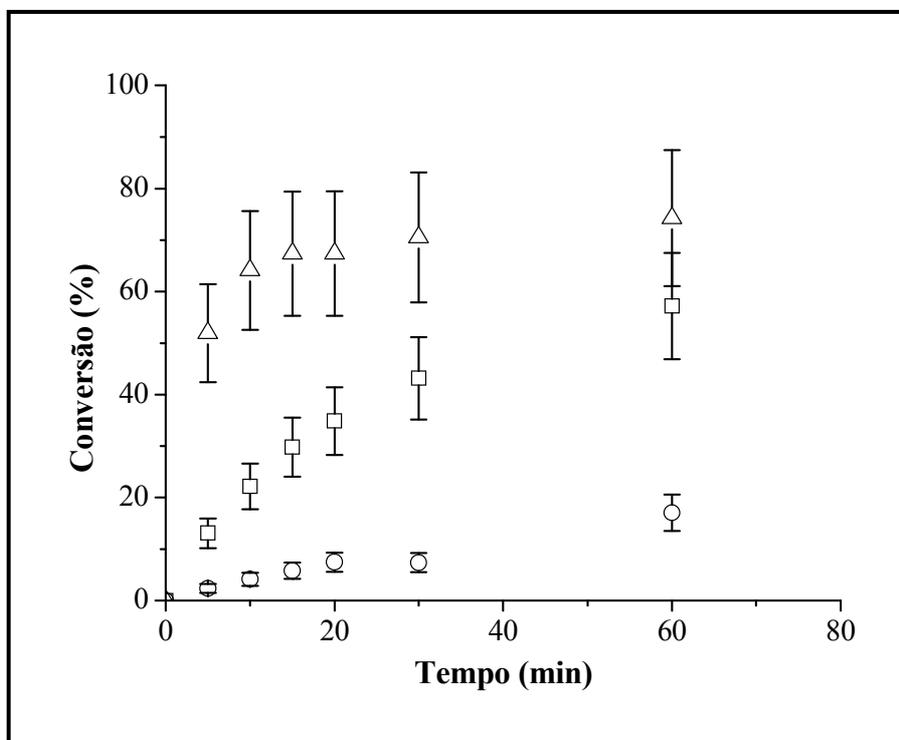


Figura 8.6. Efeito da temperatura sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:1 (45-150 μm) em NaOH = 7 % m/m. \circ T = 60 °C; \square T = 80; \triangle T = 100 °C. Conversão em base de Al total.

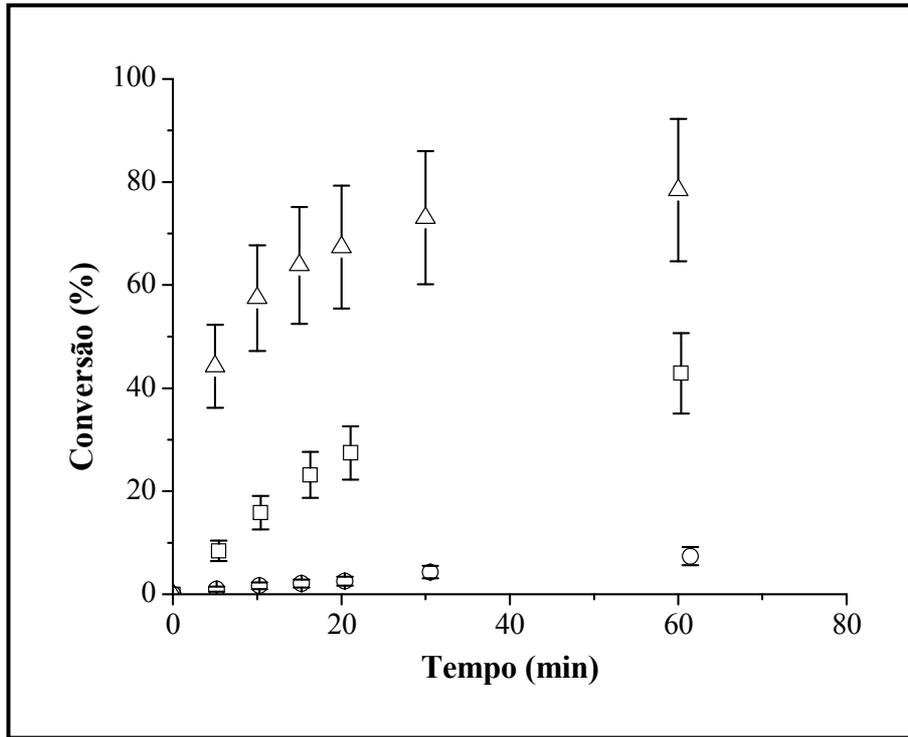


Figura 8.7. Efeito da temperatura sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:10 (45-150 μm) em NaOH = 5 % m/m. ○ T = 60 °C; □ T = 80; △ T = 100 °C. Conversão em base de Al total.

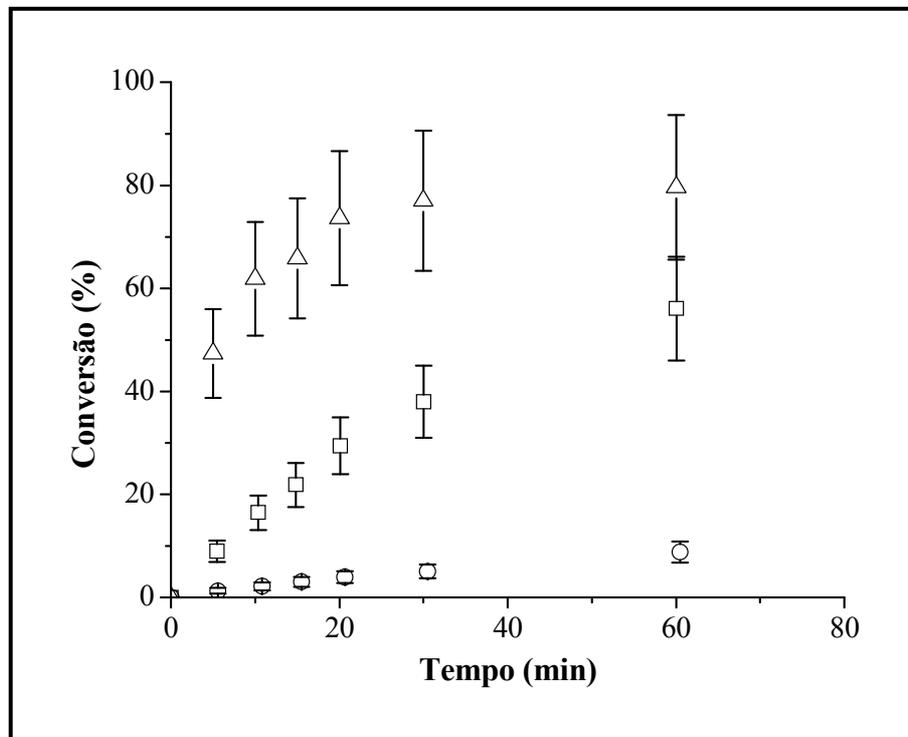


Figura 8.8. Efeito da temperatura sobre a dissolução da mistura caulim-gibbista 1:10 (45-150 μm) em NaOH = 7% m/m. ○ T = 60 °C; □ T = 80; △ T = 100 °C. Conversão em base de Al total.

Na mistura 1:1, o sólido residual, coletado após 1h de reação a 100 °C e em NaOH 7 % m/m, revelou a presença de DSP (produto de dessilicação), conforme mostra o difratograma do sólido reagido contendo picos de difração característicos de uma espécie de aluminossilicato de sódio (Figura 8.9). Tal fato levou à limitação dos experimentos com as misturas para tempos de reação de até 60 minutos, uma vez que a determinação das condições ideais de pré-digestão para as bauxitas gibbsíticas realizada nesse trabalho tem como base a redução na taxa de dissolução do caulim sem que isso comprometa a extração da gibbsita (alumina). Assim sendo, a formação de DSP (resultante da dissolução do caulim) deve ser evitada.

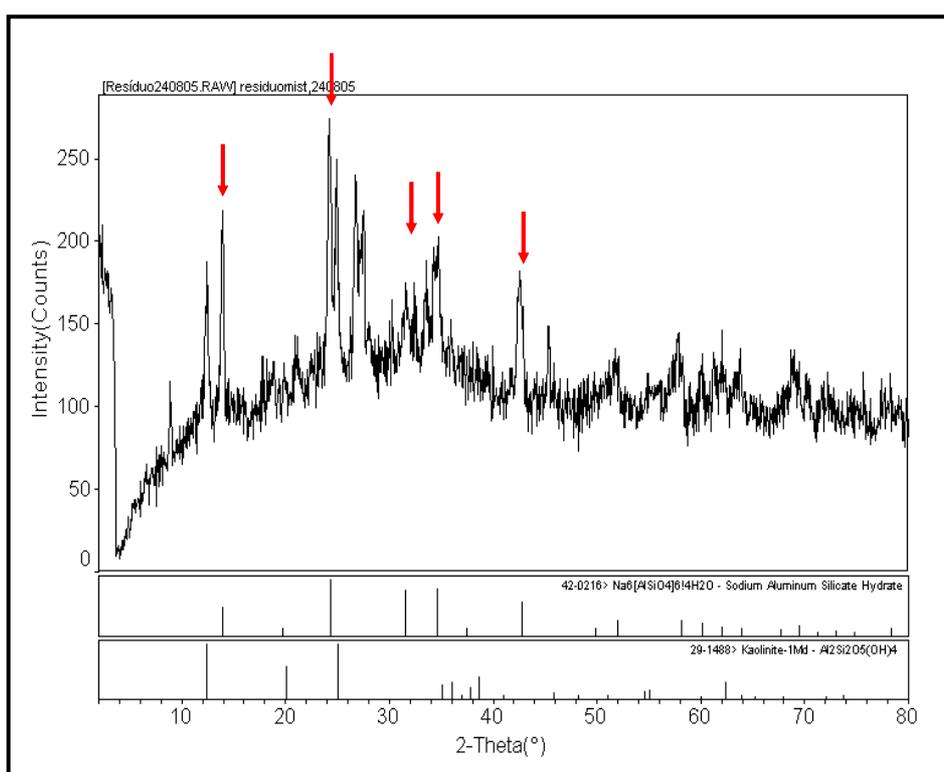


Figura 8.9. Difratograma do sólido residual (mistura 1:1) após 1h de reação a 100 °C e em NaOH 7 % m/m, mostrando a presença de DSP (setas em vermelho).

Para as duas misturas foi observado que a 60 °C e em toda a faixa de concentração de NaOH investigada (5-9 % m/m), os teores de Al total dissolvido (gibbsita + caulim) e Si dissolvido (caulim) foram praticamente os mesmos. Com o aumento da temperatura para 100 °C, houve uma significativa separação entre as curvas de dissolução de Al e Si nas misturas, com uma dissolução muito maior para o Al conforme mostrado, por exemplo, nas Figuras 8.10-8.12 (mistura 1:1) e 8.12-8.13 (mistura 1:10) para experimentos em NaOH 5 % m/m. A dissolução mais baixa do

caulim pode ser atribuída, provavelmente, a um efeito inibitório do Al em solução, como foi reportado, por exemplo, nos trabalhos de DEVIDAL *et al.* (1997) e BAUER e BERGER (1998), sobre a dissolução de caulinita em soluções alcalinas.

Nas Figuras 8.10-8.13, também são mostrados os valores teóricos de dissolução máxima de Al e Si nas misturas 1:1 e 1:10 definidos, respectivamente, como as razões Al_2O_3 disponível/ Al_2O_3 total e SiO_2 reativa/ SiO_2 total obtidas para as misturas (as composições químicas destas estão descritas na Tabela 5.3 do capítulo 5 dessa tese.). Pode ser observado que a dissolução máxima de Al (76 %) somente é atingida no caso da mistura 1:1, a 100 °C. No caso da mistura 1:10, o teor máximo de Al dissolvido (a 100 °C) corresponde a aproximadamente 78% (frente a um teor nominal de 99%). Ressalta-se que a mistura 1:10 apresenta composição (em relação a Al_2O_3 total e disponível) bem próxima a da gibbsita C-30, para a qual foi verificado que a dissolução completa só ocorre com 5h de reação a 100 °C.

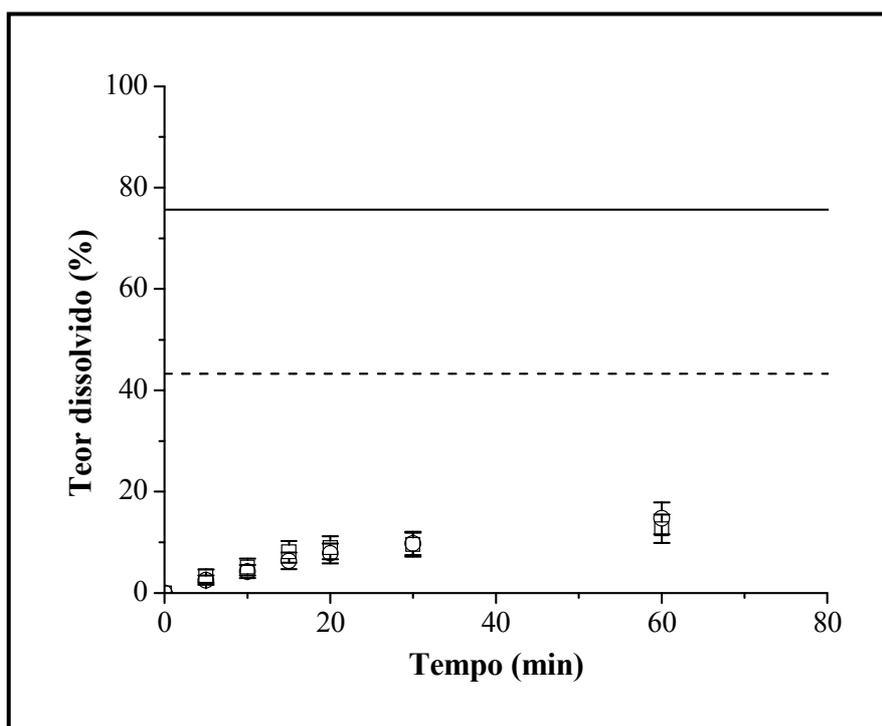


Figura 8.10. Dissolução da mistura 1:1 em 60 °C e NaOH 5% m/m. ○ Al total; □ Si. Linha sólida: teor (nominal) máximo de Al dissolvido na mistura (razão Al_2O_3 disponível/ Al_2O_3 total); linha pontilhada: teor (nominal) máximo de Si dissolvido na mistura (razão SiO_2 reativa/ SiO_2 total).

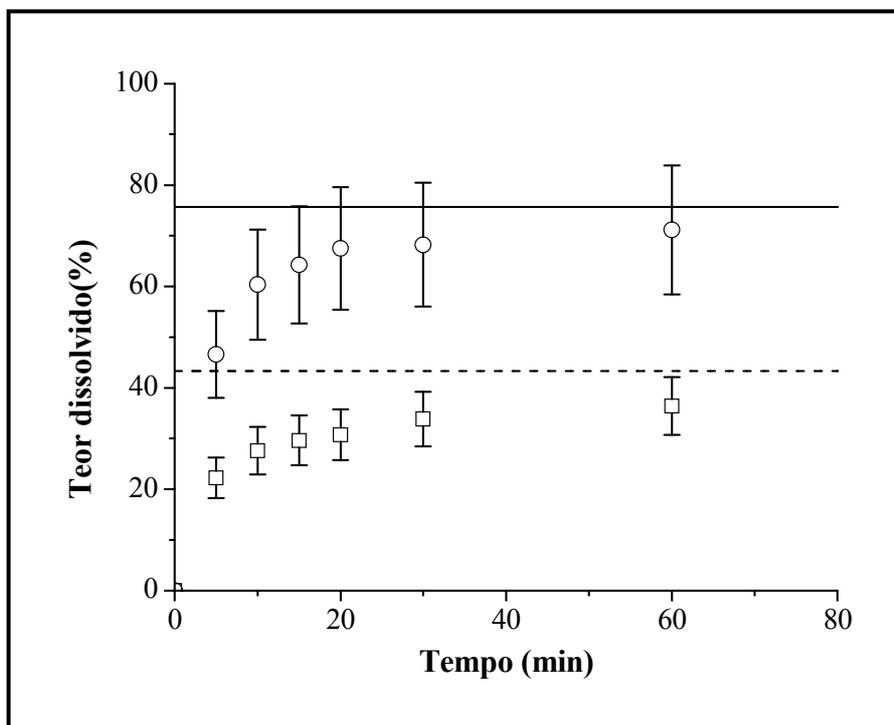


Figura 8.11. Dissolução da mistura 1:1 em 100 °C e NaOH 5% m/m. ○ Al total; □ Si. Linha sólida: teor (nominal) máximo de Al dissolvido na mistura (razão Al_2O_3 disponível/ Al_2O_3 total); linha pontilhada: teor (nominal) máximo de Si dissolvido na mistura (razão SiO_2 reativa/ SiO_2 total).

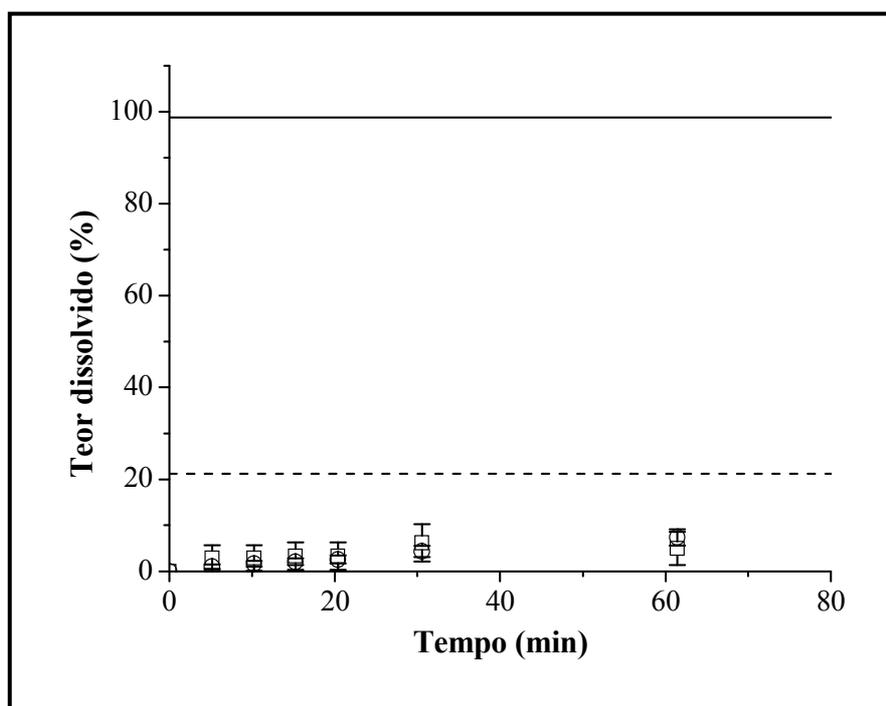


Figura 8.12. Dissolução da mistura 1:10 em 60 °C e NaOH 5% m/m. ○ Al total; □ Si. Linha sólida: teor (nominal) máximo de Al dissolvido na mistura (razão Al_2O_3 disponível/ Al_2O_3 total); linha pontilhada: teor (nominal) máximo de Si dissolvido na mistura (razão SiO_2 reativa/ SiO_2 total).

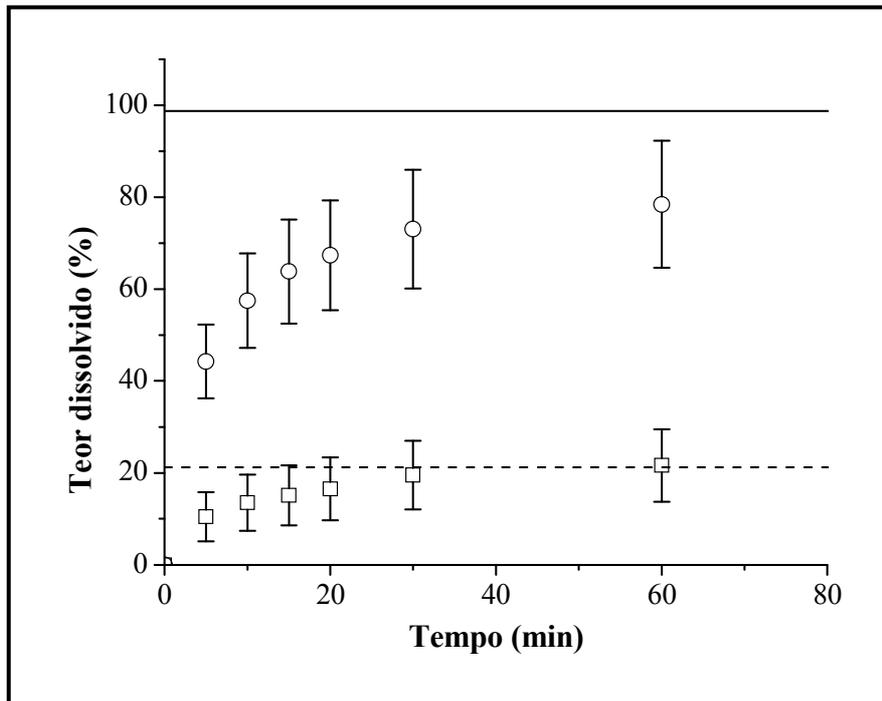


Figura 8.13. Dissolução da mistura 1:10 em 100 °C e NaOH 5% m/m. ○ Al total; □ Si. Linha sólida: teor (nominal) máximo de Al dissolvido na mistura (razão Al_2O_3 disponível/ Al_2O_3 total); linha pontilhada: teor (nominal) máximo de Si dissolvido na mistura (SiO_2 reativa/ SiO_2 total).

Nas Figuras 8.14-8.15, são mostrados os teores de Al dissolvido, respectivamente, de gibbsita C-30 e caulim AZZI BR.B puros em comparação aos obtidos nas misturas, em experimentos com NaOH 7 % m/m. Verificou-se que a 60 °C o caulim apresentou um teor de Al dissolvido maior que os obtidos na gibbsita pura (conforme verificado anteriormente) nas misturas. A partir de 80 °C, observou-se maior dissolução para a gibbsita pura, seguida da mistura 1:10 e da mistura 1:1, com teores de Al dissolvido no caulim próximos aos da mistura 1:1. Esses resultados estão coerentes com o fato de que a composição química da mistura 1:10 se aproxima da composição da gibbsita C-30 em relação aos teores de Al_2O_3 total e disponível. Já a composição do caulim AZZI BR.B estaria mais próxima a da mistura 1:1, considerando-se quantidades de Al_2O_3 total e disponível inferiores àquelas presentes na gibbsita pura e na mistura 1:10.

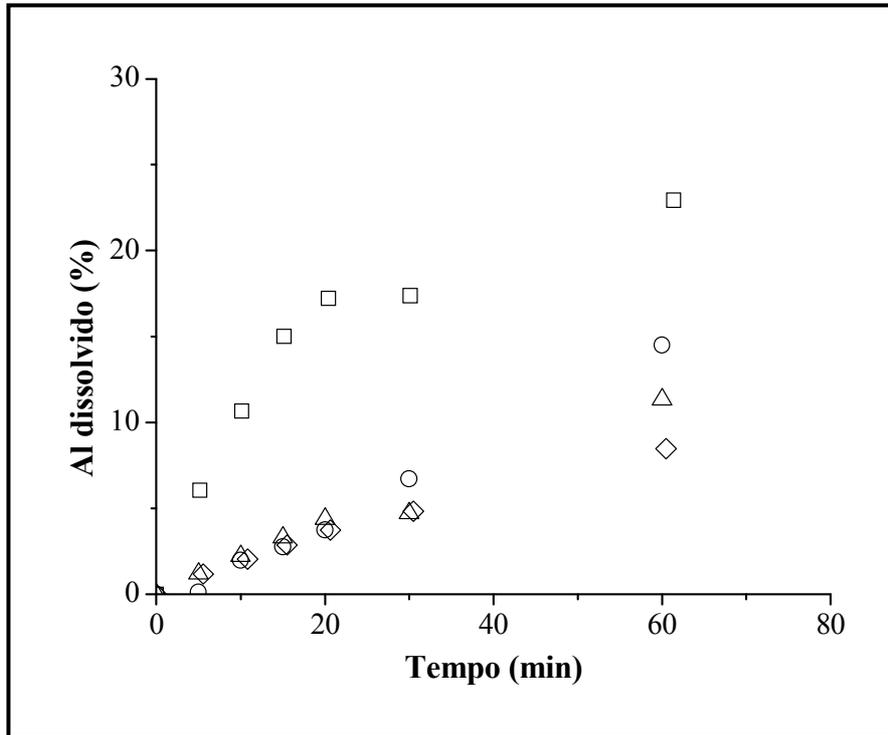


Figura 8.14. Teores de Al dissolvido das reações de dissolução de gibbsita e caulim puros e nas misturas caulim-gibbsita em 60 °C e NaOH 7 %m/m. ○Gibbsita C-30 pura; □ caulim AZZI BR.B puro; △ gibbsita C-30 na mistura 1:1; ◇ gibbsita C-30 na mistura 1:10.

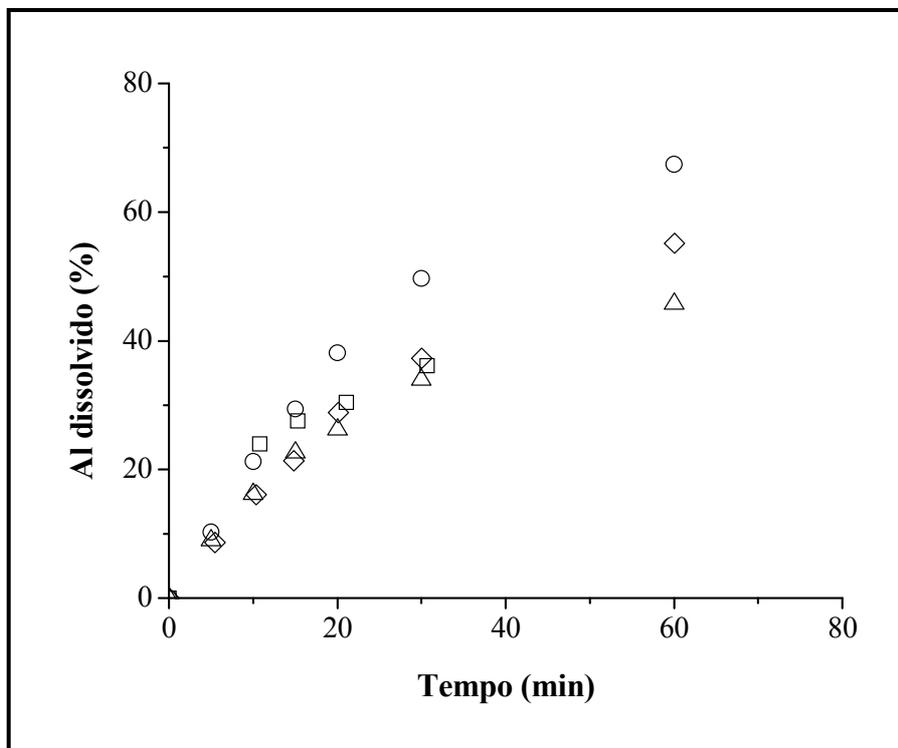


Figura 8.15. Teores de Al dissolvido das reações de dissolução de gibbsita e caulim puros e nas misturas caulim-gibbsita em 80 °C e NaOH 7 %m/m. ○Gibbsita C-30 pura; □ caulim AZZI BR.B puro; △ gibbsita C-30 na mistura 1:1; ◇ gibbsita C-30 na mistura 1:10.

Os resultados obtidos com a dissolução das misturas caulim-gibbsita em NaOH levaram a considerar a temperatura de 60 °C inadequada à pré-digestão de bauxitas gibbsíticas, uma vez que nessa temperatura as taxas de dissolução de gibbsita e caulim foram praticamente equivalentes nas misturas, em toda a faixa de concentração inicial de NaOH estudada (5-9 % m/m). Tempos de reação superiores a 1h também se mostraram inapropriados à etapa de pré-digestão, por levarem à formação de DSP.

Assim sendo, pode ser dito que temperaturas entre 80 e 100 °C, concentrações de NaOH entre 5 e 9% m/m e tempos de reação de até uma hora são condições promissoras em relação à possibilidade de serem definidos os parâmetros operacionais aplicáveis em pré-digestores.

8.2. MODELAGEM

A descrição da cinética das reações de dissolução das misturas caulim-gibbsita em NaOH teve como base os resultados de modelagem obtidos para gibbsita e caulim. Assim sendo, os modelos cinéticos propostos para as misturas foram compostos pelas reações de dissolução dos dois minerais em NaOH, considerando-se o controle por reação química e o Modelo das Partículas não Porosas que Encolhem (LEVENSPIEL, 1972). No primeiro modelo (Modelo 1), as dissoluções de gibbsita e caulim foram consideradas reações irreversíveis e de primeira ordem em relação à concentração de OH^- . No Modelo 2, a reação de dissolução da gibbsita foi admitida como irreversível e de primeira ordem em relação à concentração de OH e a reação de dissolução do caulim foi admitida como reversível e também de primeira ordem em relação à concentração de OH^- . As equações presentes em ambos os modelos correspondem às taxas de dissolução de Al total (proveniente de gibbsita e caulim) e de Si (proveniente do caulim), conforme mostradas abaixo:

$$\text{Modelo 1: } \frac{dC_{Al}}{dt} = k_1 \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{Al}^0} \right)^{2/3} C_{OH} + k_2 C_{OH} \quad (40)$$

$$\frac{dC_{Si}}{dt} = k_2 \left(1 - \frac{C_{Si}}{C_{Si}^0} \right)^{2/3} C_{OH} \quad (41)$$

$$\text{Modelo 2: } \frac{dC_{Al}}{dt} = k_1 \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{Al}^0} \right)^{2/3} C_{OH} + k_2 \left(C_{OH} - \frac{C_{Al} C_{Si}}{K_2} \right) \quad (42)$$

$$\frac{dC_{Si}}{dt} = k_2 \left(1 - \frac{C_{Si}}{C_{Si}^0} \right)^{2/3} \left(C_{OH} - \frac{C_{Al} C_{Si}}{K_2} \right) \quad (43)$$

Sendo: C_{Al} = concentração de Al total dissolvido na mistura

C_{Al}^0 = concentração inicial de Al total na mistura

C_{Si} = concentração de Si dissolvido na mistura

C_{Si}^0 = concentração inicial de Si na mistura

k_1 e k_2 = constantes cinéticas das reações 1 e 2, respectivamente.

K_2 = constante de equilíbrio da reação 2.

$$C_{OH} = (C_{NaOH}^0 - C_{Al})$$

Inicialmente, os modelos foram aplicados ao conjunto das duas misturas, cujas comparações entre os valores experimentais e preditos para Al e Si são mostradas, respectivamente, nas Figuras 8.16 e 8.18 (Modelo 1) e 8.17-8.19 (Modelo 2). Observou-se uma excelente concordância dos Modelos 1 e 2 para os teores de Al total dissolvido nas misturas. Já no caso do Si, nenhum dos modelos propostos apresentou ajuste adequado aos dados experimentais de teor de Si dissolvido nas duas misturas. Verificou-se (em ambos os modelos) uma polarização na distribuição dos pontos pertencentes às misturas. Na mistura 1:1, os valores preditos foram inferiores aos experimentais, resultando em uma distribuição de pontos abaixo da diagonal. No caso da mistura 1:10, os valores preditos foram superiores aos dados experimentais, resultando em uma distribuição de pontos acima da diagonal. O comportamento observado para o Si afetou a estimação dos parâmetros dos modelos, resultando em funções objetivo extremamente elevadas (da ordem de 10^4), incompatíveis com um bom procedimento de estimação, apesar do ótimo desempenho obtido pelos modelos em relação ao Al.

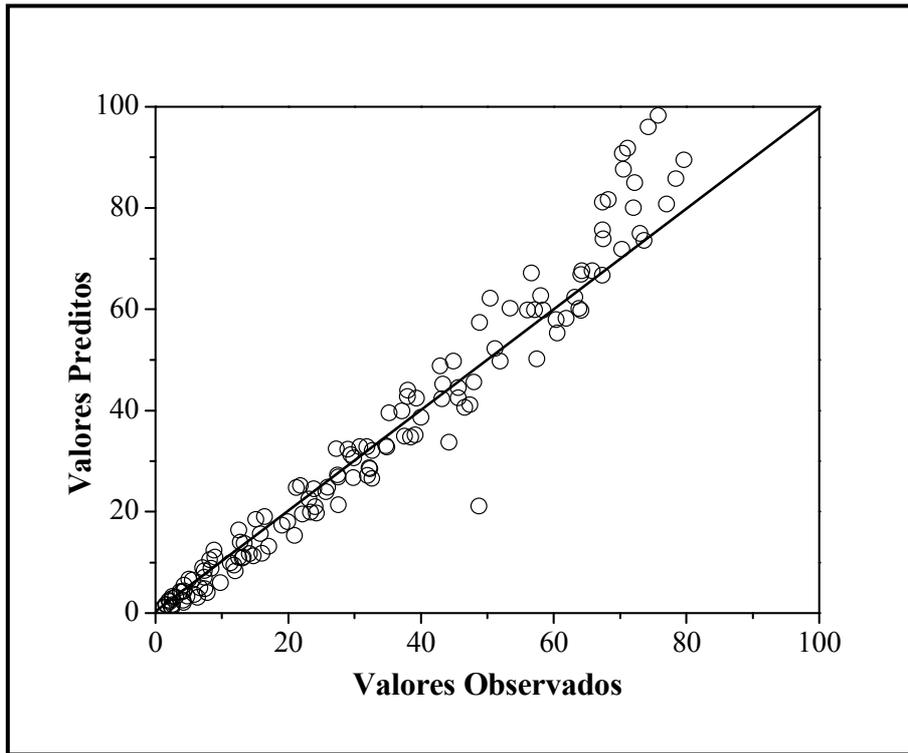


Figura 8.16. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Al dissolvido na misturas caulim gibbsita 1:1 e 1:10.

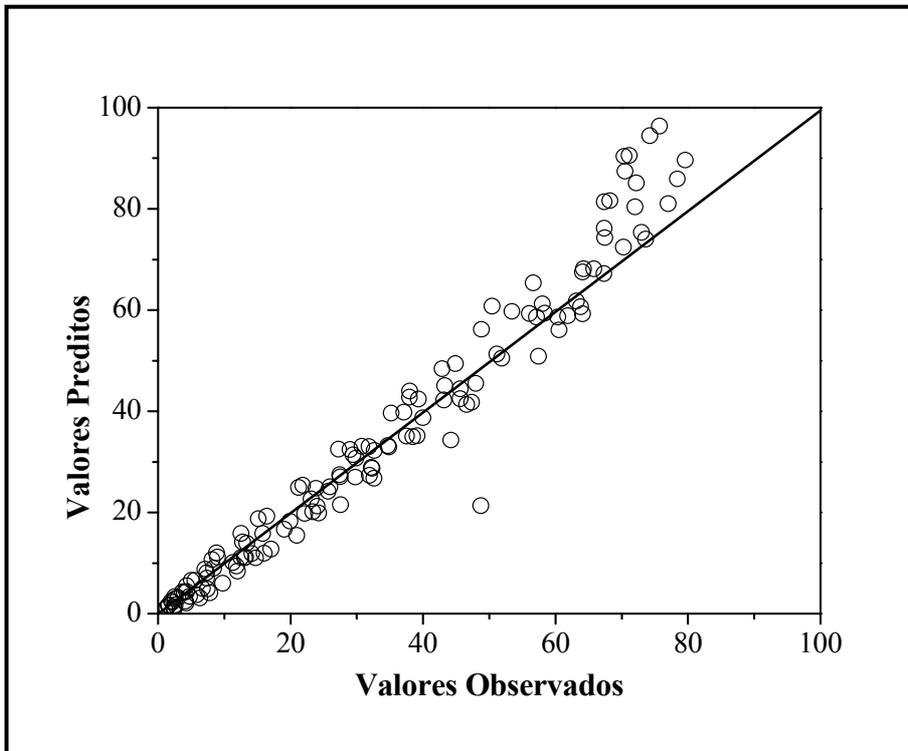


Figura 8.17. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Al dissolvido na misturas caulim gibbsita 1:1 e 1:10.

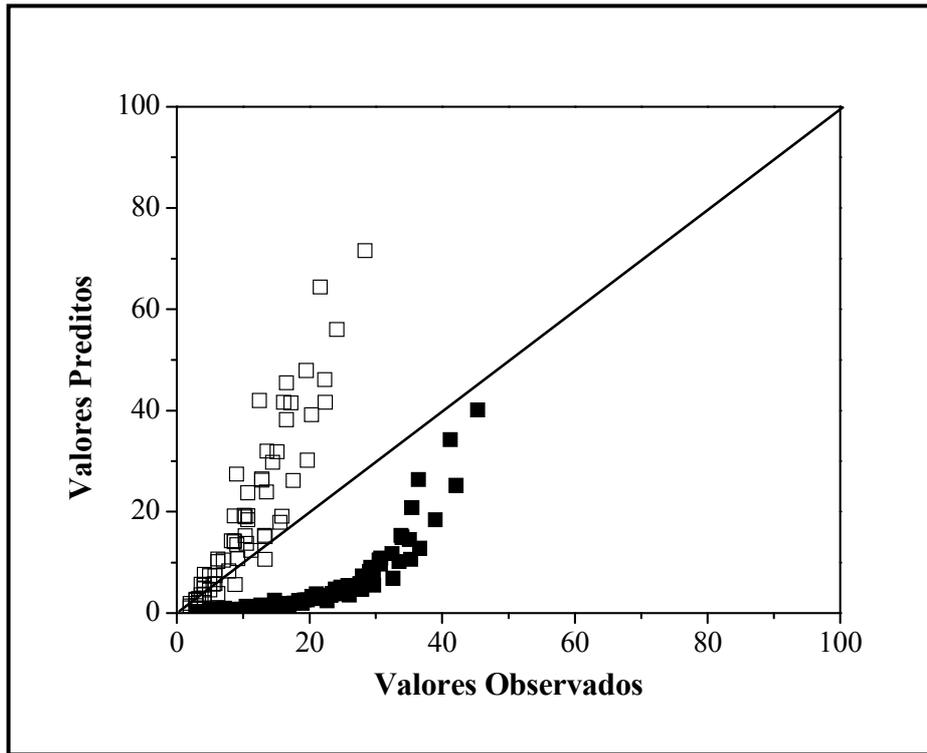


Figura 8.18. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Si dissolvido na misturas caulim gibbsita 1:1 e 1:10. □ mistura 1-10; ■ mistura 1-1.

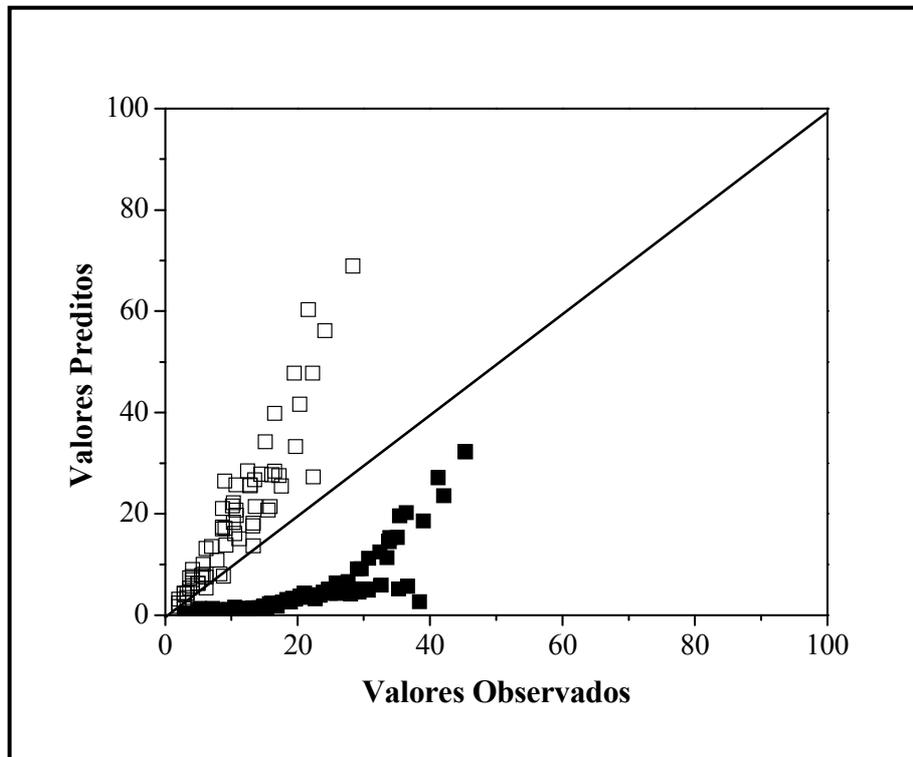


Figura 8.19. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Si dissolvido na misturas caulim gibbsita 1:1 e 1:10. □ mistura 1-10; ■ mistura 1-1.

Devido aos resultados discutidos acima, os Modelos 1 e 2 foram testados para os valores experimentais pertencentes a cada mistura em separado. Nesse caso, foi obtida uma boa concordância entre os valores observados e preditos e um ajuste satisfatório dos Modelos 1 e 2, tanto para Al quanto para Si, conforme mostram as Figuras 8.20-8.27. A análise das Tabelas 8.1 e 8.2 mostra que, para um mesmo modelo, os valores dos parâmetros obtidos para as misturas 1-1 e 1-10 são estatisticamente diferentes, o que pode explicar a falha do ajuste para Si quando considerados simultaneamente os dados experimentais das duas misturas. Outros aspectos, como a diferença de composição entre as misturas, que não foi considerada nos modelos, podem ter influenciado de forma mais acentuada o ajuste em relação aos dados de Si. Considerando-se as concentrações iniciais de Al total e de Si nas misturas, constata-se que os valores para Al são bem próximos (aproximadamente 0,13 na mistura 1:1 e 0,15 na mistura 1:10), enquanto que a diferença para Si é significativa (aproximadamente 0,05 na mistura 1:1 e 0,009 na mistura 1:10), o que leva a crer que o efeito da diferença de composição das misturas seja efetivamente mais importante para Si.

Tabela 8.1. Parâmetros estimados e respectivos intervalos de confiança para os modelos propostos para a dissolução da mistura caulim-gibbsita 1:1 em NaOH (nível de confiança = 0,95).

Modelo	Parâmetro	Valor Estimado	Intervalo de Confiança	
Modelo 1 ($S_{min} = 1163,70$)	$k_{1Tref} (\text{min}^{-1})$	$1,08 \times 10^{-2}$	$1,006 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$
	$E_1 (\text{kJ/mol})$	109,15	104,51	113,79
	$k_{2Tref} (\text{min}^{-1})$	$1,44 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-3}$
	$E_2 (\text{kJ/mol})$	54,18	51,78	56,58
Modelo 2 ($S_{min} = 459,72$)	$k_{1Tref} (\text{min}^{-1})$	$1,06 \times 10^{-2}$	$0,98 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-2}$
	$E_1 (\text{kJ/mol})$	109,47	104,75	114,19
	$k_{2Tref} (\text{min}^{-1})$	$3,15 \times 10^{-3}$	$2,94 \times 10^{-3}$	$3,36 \times 10^{-3}$
	$E_2 (\text{kJ/mol})$	80,30	76,76	83,84
	K_{2Tref}	0,0007	0,0007	0,0007
	$\Delta H_2 (\text{kJ/mol})$	33,93	27,76	40,11

Tabela 8.2. Parâmetros estimados e respectivos intervalos de confiança para os modelos propostos para a dissolução da mistura caulim-gibbsita 1:10 em NaOH (nível de confiança = 0,95).

Modelo	Parâmetro	Valor Estimado	Intervalo de Confiança	
Modelo 1 ($S_{min} = 218,26$)	$k_{1Tref} (\text{min}^{-1})$	$1,35 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2}$
	$E_1 (\text{kJ/mol})$	120,81	117,06	124,56
	$k_{2Tref} (\text{min}^{-1})$	$1,002 \times 10^{-4}$	$0,91 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^{-4}$
	$E_2 (\text{kJ/mol})$	59,23	51,99	66,47
Modelo 2 ($S_{min} = 119,63$)	$k_{1Tref} (\text{min}^{-1})$	$1,34 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-2}$
	$E_1 (\text{kJ/mol})$	120,85	117,09	124,62
	$k_{2Tref} (\text{min}^{-1})$	$2,02 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-4}$	$2,32 \times 10^{-4}$
	$E_2 (\text{kJ/mol})$	75,11	65,12	85,11
	K_{2Tref}	0,0001	0,0001	0,0001
	$\Delta H_2 (\text{kJ/mol})$	81,79	64,12	99,46

No entanto, é importante ressaltar que as concentrações de Si dissolvido nas misturas (especialmente 1:10) são muito baixas, na maioria dos casos, inferiores às de Al dissolvido. Assim, é provável que a influência dos erros de análise seja maior para o Si, cujas concentrações em alguns casos (mistura 1:10) se encontram próximas ao limite de detecção do aparelho utilizado para medi-las. Um reflexo disso é a dispersão apresentada pelos pontos nos gráficos de Si. Outra explicação possível é o fato de que a reação de dissolução do caulim não esteja corretamente representada para uma mistura com Al, devendo outros efeitos (como a influência do Al dissolvido sobre a taxa de dissolução do caulim) terem sido considerados. De acordo com os modelos propostos, somente a influência do Si presente em solução (via consumo de OH^-) sobre a taxa de dissolução da gibbsita foi admitida.

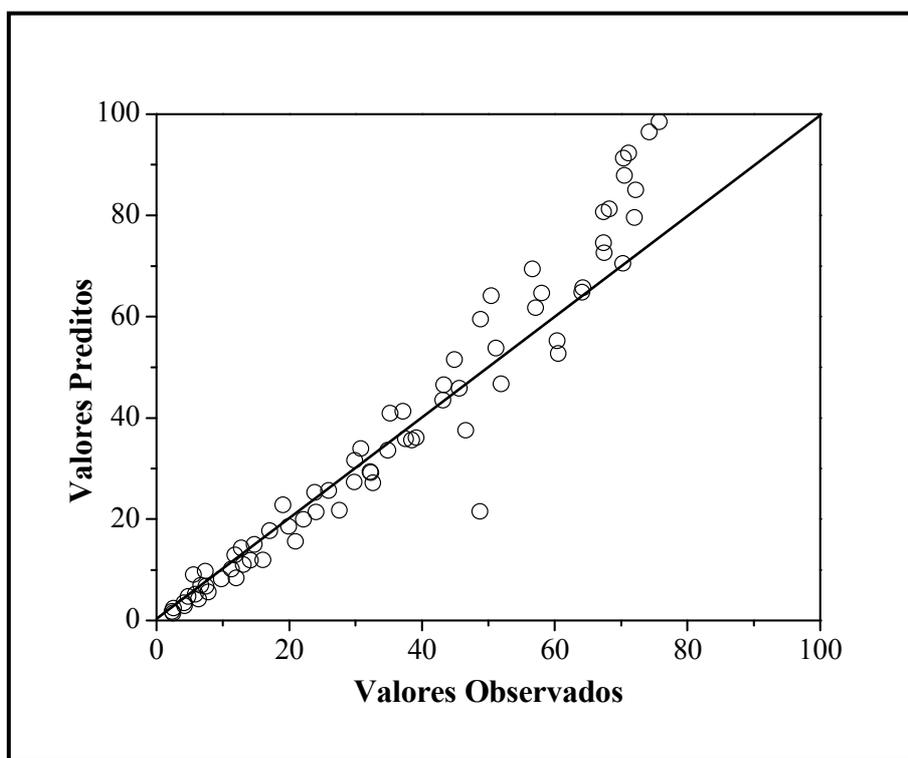


Figura 8.20. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Al dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:1.

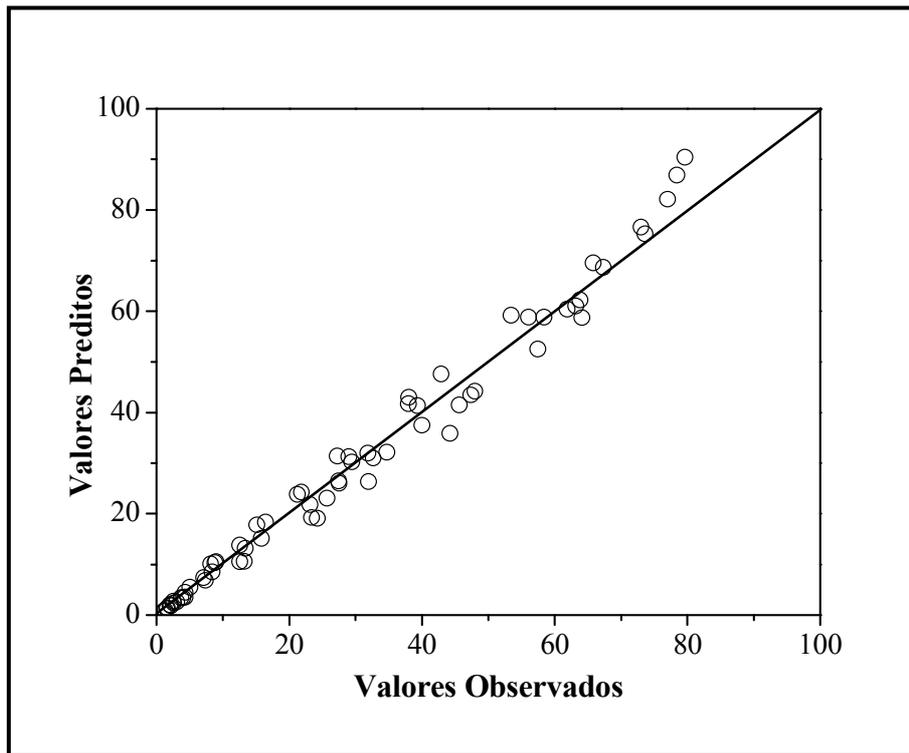


Figura 8.21. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Al dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:10.

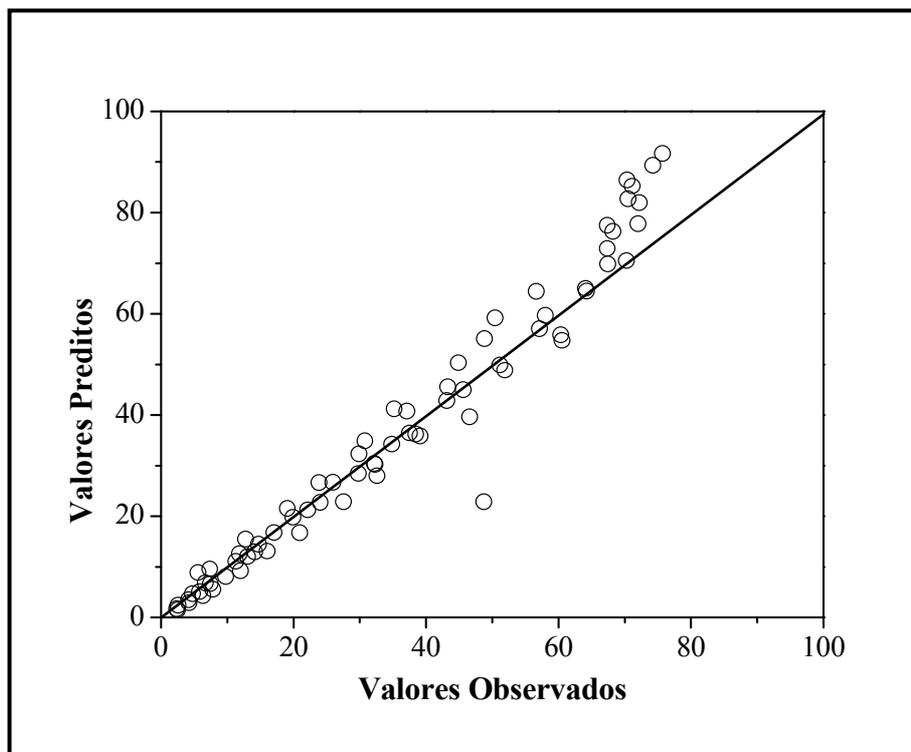


Figura 8.22. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Al dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:1.

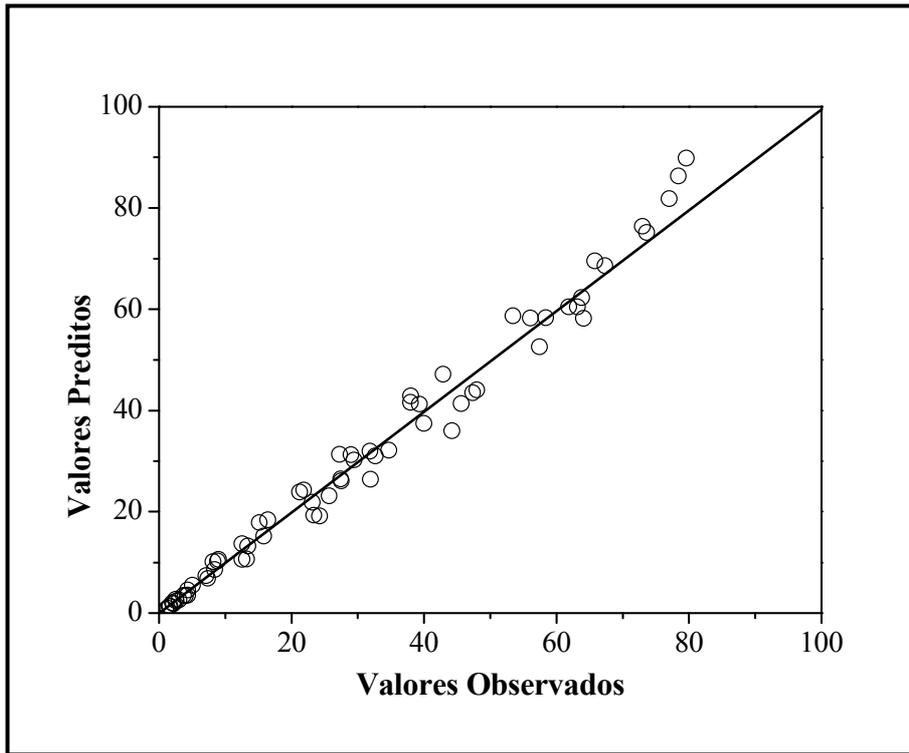


Figura 8.23. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Al dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:10.

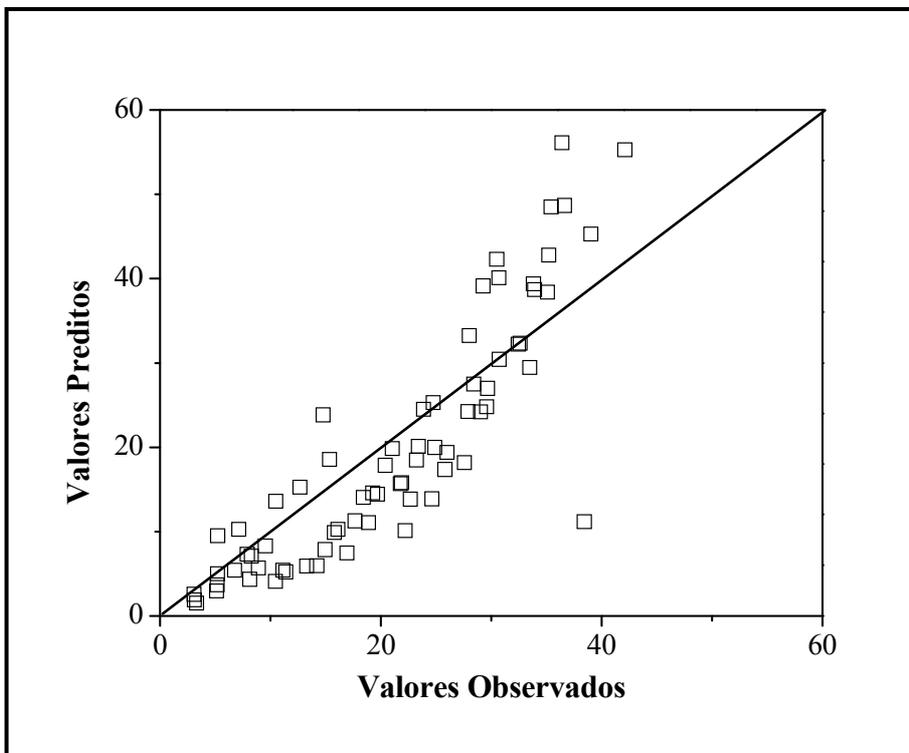


Figura 8.24. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Si dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:1.

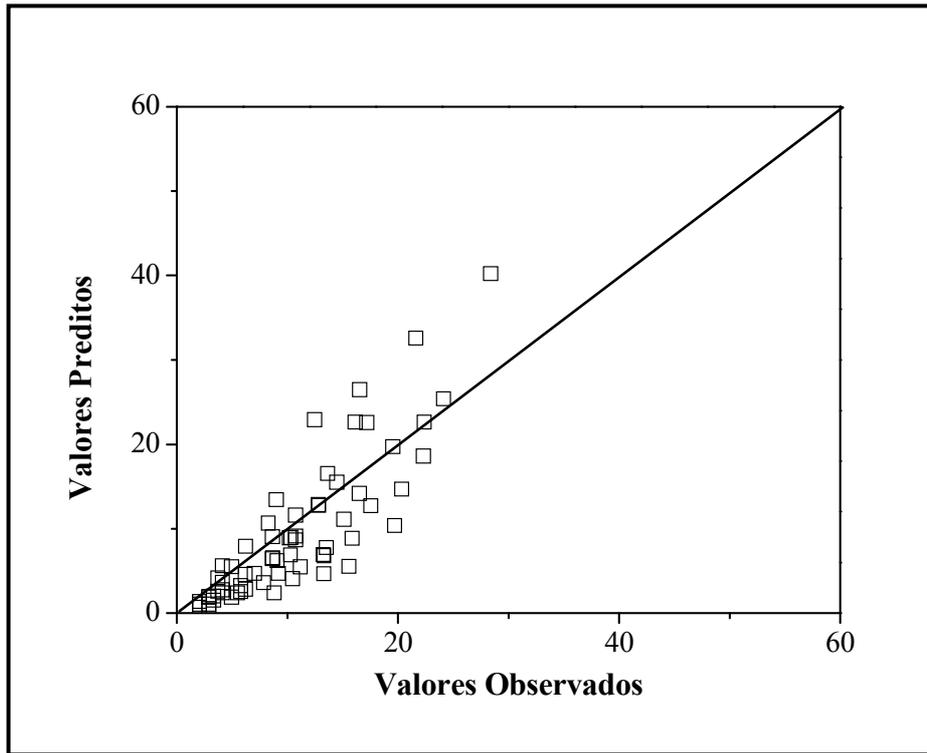


Figura 8.25. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 1 para o teor de Si dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:10.

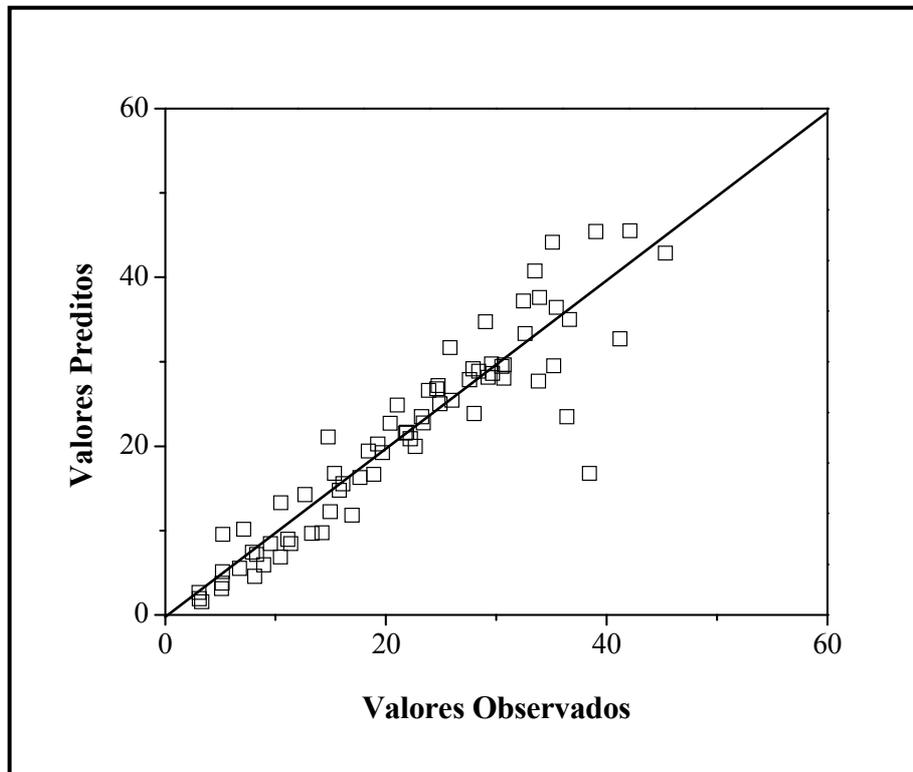


Figura 8.26. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Si dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:1.

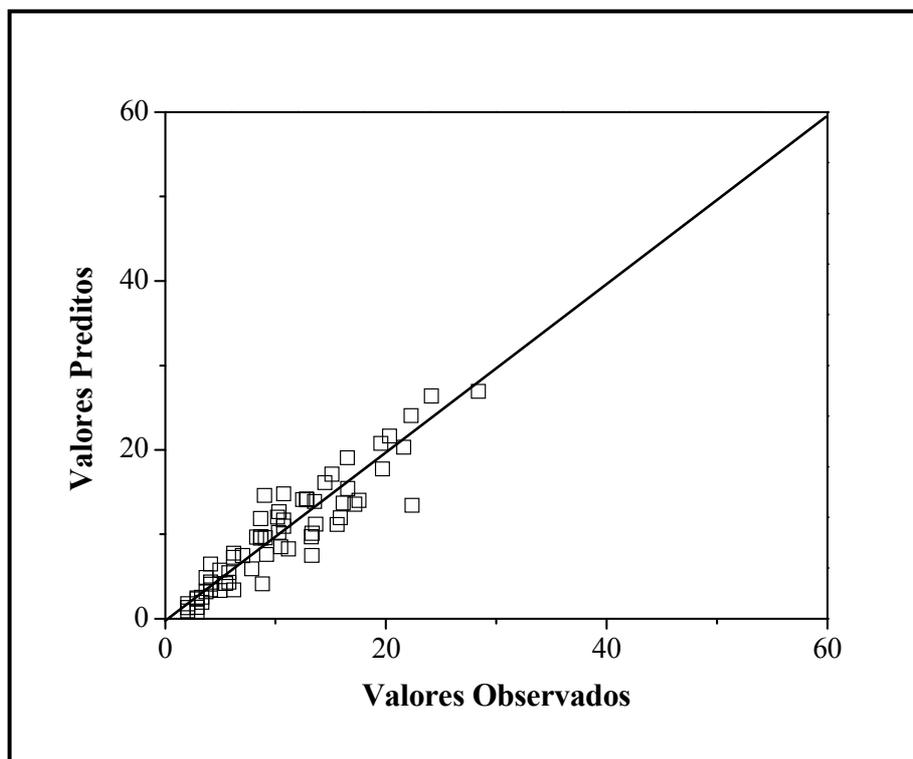


Figura 8.27. Comparação entre valores experimentais e preditos pelo Modelo 2 para o teor de Si dissolvido na mistura caulim-gibbsita 1:10.

Analisando-se as Figuras 8.20-8.22 e 8.21-8.23 (Al total), e as Figuras 8.24-8.26 e 8.25-8.27 (Si) observa-se que, considerados o Modelo 1 e ambas as misturas, os pontos apresentam maior dispersão em relação à diagonal. Os resultados das Tabelas 8.1 e 8.2 mostram que as funções objetivo para os modelos 1 e 2 são estatisticamente diferentes (segundo o teste χ^2) e menores no modelo 2. Nas duas misturas, os valores dos parâmetros da reação 1 (k_{1Tref} e E_1) são equivalentes nos dois modelos. Já os parâmetros da reação 2, k_{2Tref} e E_2 , são diferentes em cada modelo. Ressalta-se que a diferença entre os modelos 1 e 2 está no fato de ser considerada a reação 2 (dissolução do caulim) reversível no Modelo 2. É importante salientar, ainda, que foi verificado nesse trabalho que a reação de dissolução do caulim em NaOH é descrita por um modelo reversível e de primeira ordem em relação a OH^- (Capítulo 7).

Apesar das diferenças entre os modelos 1 e 2 com relação aos valores da função objetivo e dos parâmetros da reação 2, k_{2Tref} e E_2 , comparando-se os ajustes dos Modelos 1 e 2 aos dados experimentais das misturas 1:1 e 1:10 (expressos como conversões, em base de Al total.) (Figuras 8.28-8.35), verifica-se que, de um modo geral, os desempenhos dos modelos são semelhantes. Com isso, pode ser dito que o Modelo 1

pode ser usado na descrição das reações de dissolução das misturas, não tendo a consideração da reação 2 como reversível (Modelo 2) um peso significativo neste caso, ao contrário do que foi verificado para o caulim, no qual o desempenho do modelo de reação reversível foi significativamente superior ao do modelo irreversível. Além disso, os experimentos com caulim foram realizados em tempos de reação de até 5 horas; nas misturas, esse tempo foi limitado a até 1 hora, daí também o fato da reversibilidade da reação 2 não ter uma influência preponderante no caso das misturas.

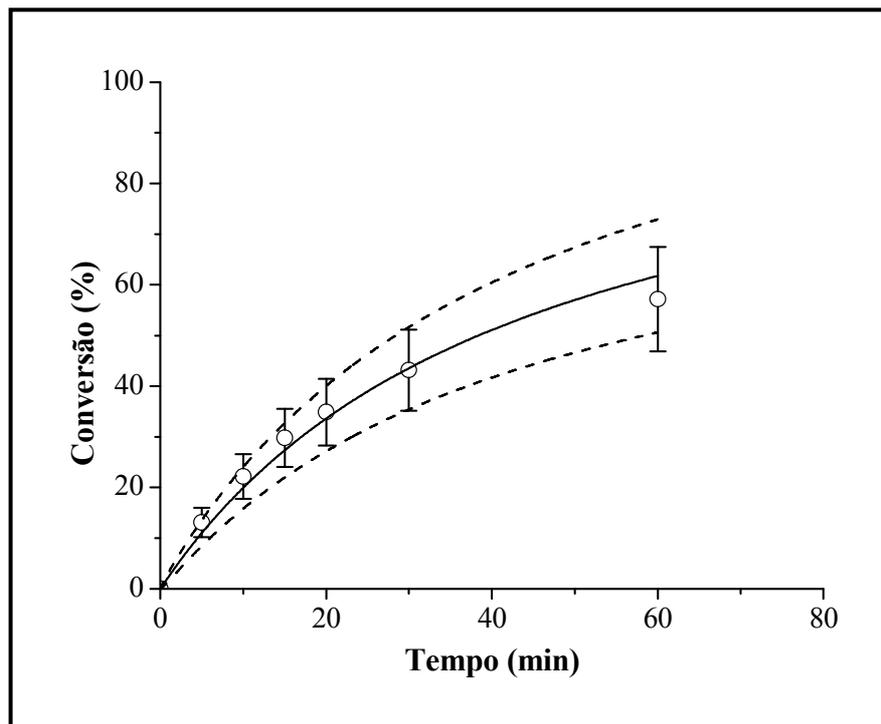


Figura 8.28. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da mistura 1:1 em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

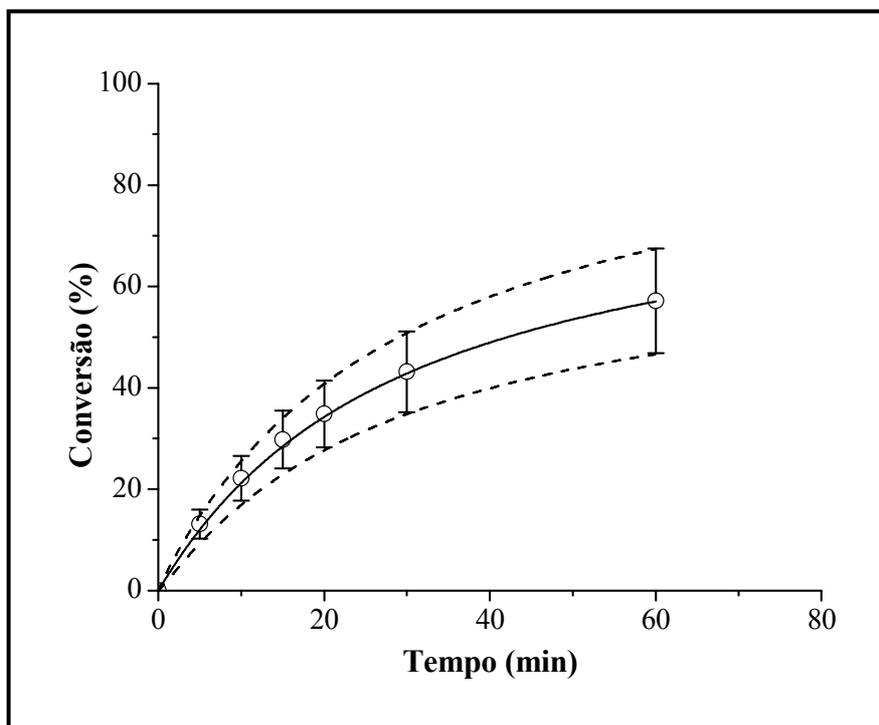


Figura 8.29. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da mistura 1:1 em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

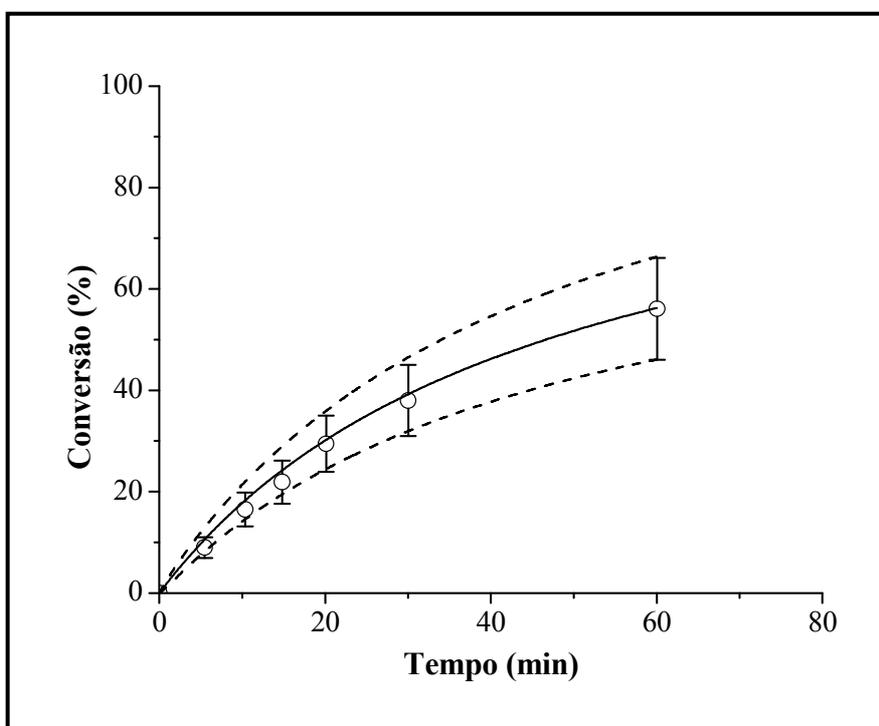


Figura 8.30. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da mistura 1:10 em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

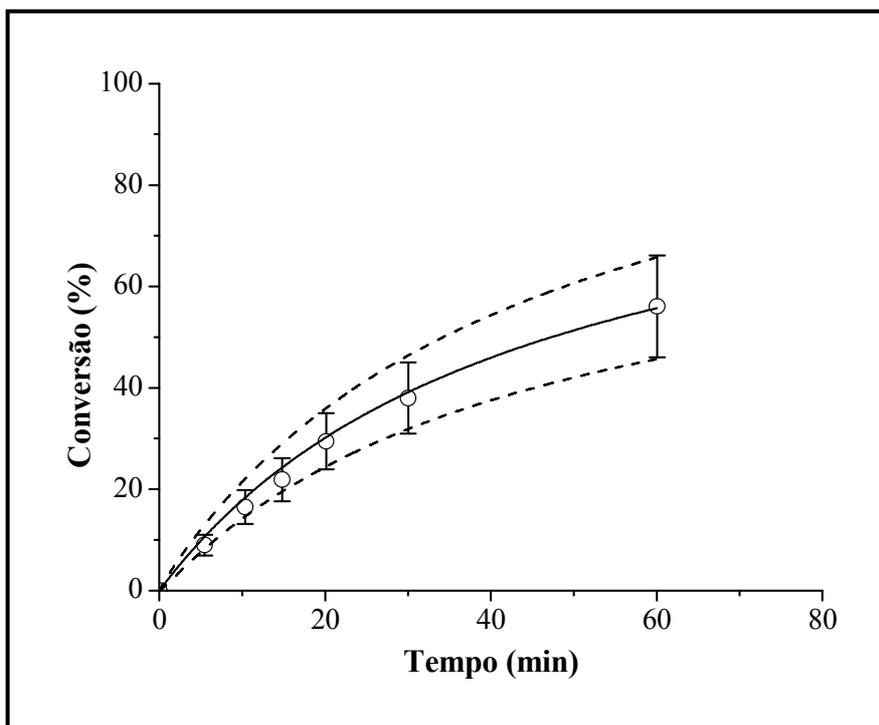


Figura 8.31. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da mistura 1:10 em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

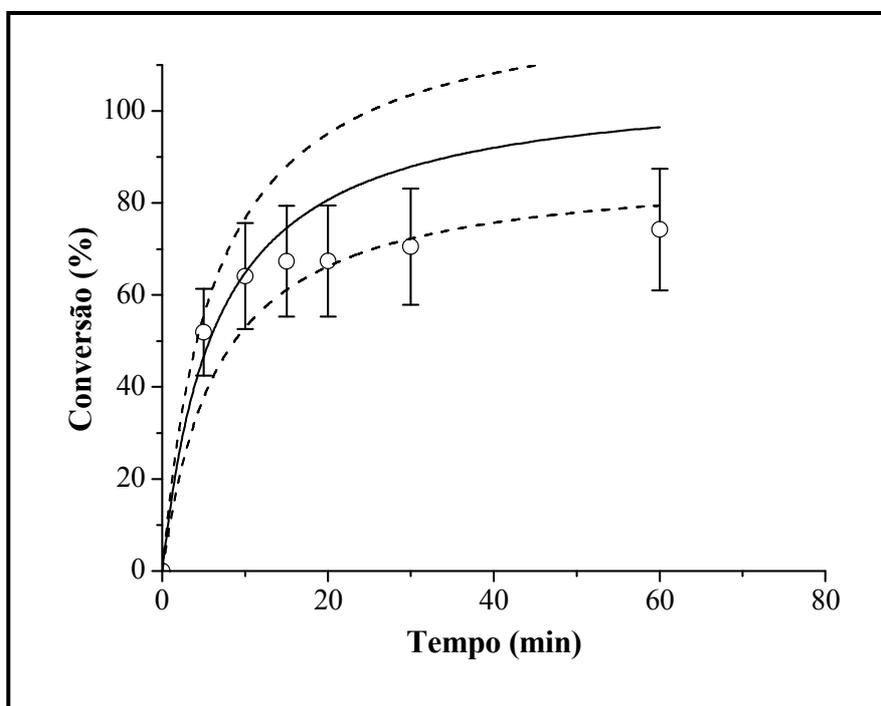


Figura 8.32. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da mistura 1:1 em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

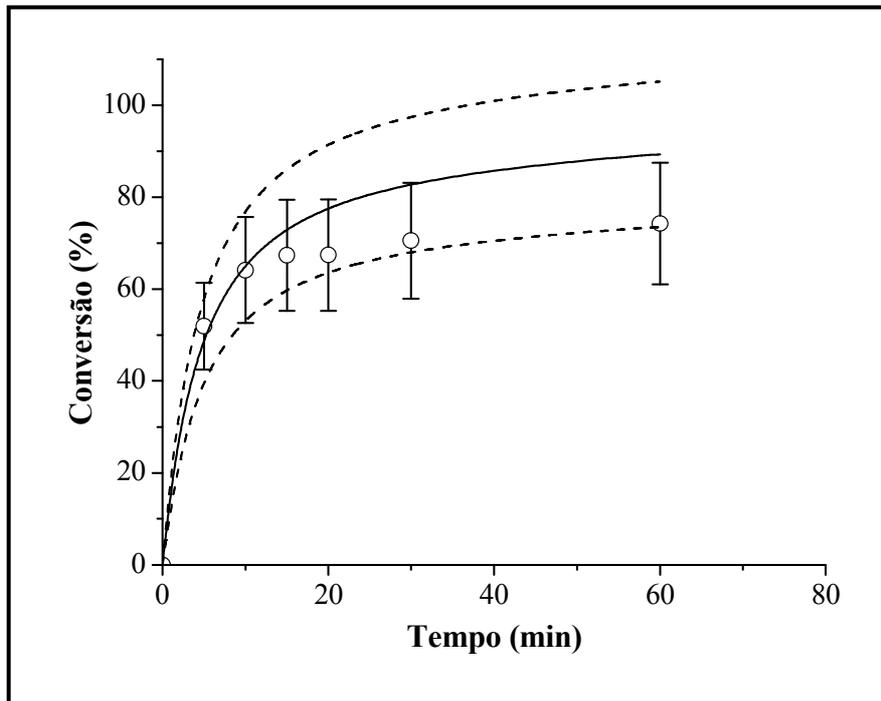


Figura 8.33. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da mistura 1:1 em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

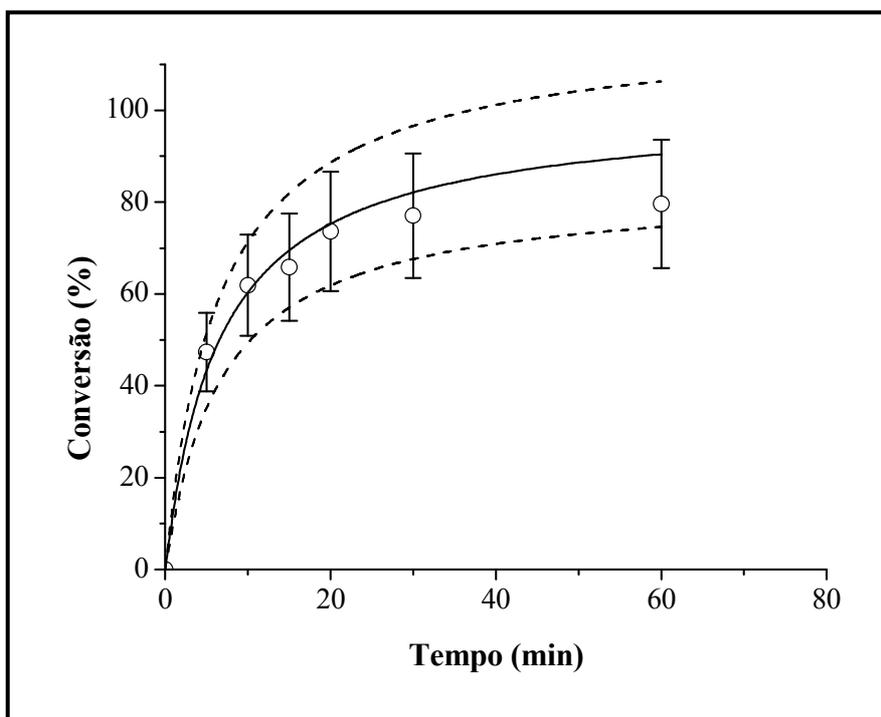


Figura 8.34. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da mistura 1:10 em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

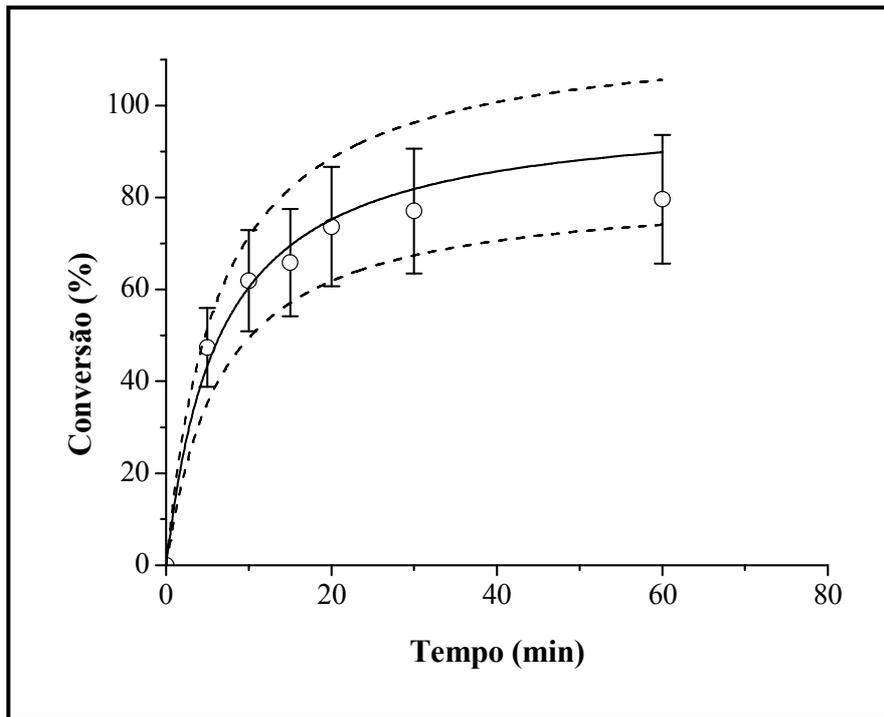


Figura 8.35. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da mistura 1:10 em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

9. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE BAUXITAS GIBBSÍTIAS EM SOLUÇÃO DE NaOH

9.1. DETERMINAÇÃO DE CONDIÇÕES DE PRÉ-DIGESTÃO NO PROCESSO BAYER

Uma das aplicações do estudo sobre os processos de dissolução das misturas sintéticas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10 em NaOH consistiu na determinação de condições operacionais que pudessem ser implementadas em uma provável etapa de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas a ser incluída no processo Bayer convencional. Conforme discutido anteriormente, a seleção das condições adequadas à pré-digestão teve como critérios fundamentais a redução significativa na reação de dissolução da caulinita e a máxima extração da alumina.

A etapa de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas proposta nessa tese fez uso de condições de temperatura e concentração de NaOH mais baixas que as adotadas nos trabalhos anteriormente descritos (GRUBBS, 1987, HARATO *et al.*, 1996, 2000, RODDA e SHAW, 1996), tendo como principal objetivo reduzir substancialmente a dissolução dos minerais de silício (no caso, caulinita) sem comprometer a dissolução (extração) da alumina. Ressalta-se, ainda, que outro requisito à adoção da etapa de pré-digestão aqui sugerida consistiu na não formação de DSP; ao contrário, por exemplo, do método empregado por MCCAUSLAND e FENNELL (2006). Assim sendo, o consumo de NaOH na pré-digestão da bauxita deveria ser resultante, apenas, da reação com os minerais de alumínio, sendo a dissolução destes praticamente total nas condições aplicadas, originando um licor rico em Al_2O_3 dissolvida e um resíduo constituído *somente* por caulinita não dissolvida (sem a presença de DSP). O esquema detalhado da etapa de pré-digestão descrita acima foi apresentado no Capítulo 3 (Figura 3.2) dessa tese.

O mapeamento das condições ideais de pré-digestão, segundo os critérios impostos nesse trabalho, teve como referência, basicamente, os teores dissolvidos (em NaOH) de caulim e gibbsita nas misturas 1:1 e 1:10, nas temperaturas de 60, 80 e 100 °C, concentrações iniciais de NaOH 5, 7 e 9 % m/m e em até 1h de reação.

Os resultados da dissolução das misturas em NaOH mostraram que a 60 °C e em toda a faixa de concentração de NaOH investigada (5-9 % m/m), os teores de Al total dissolvido (gibbsita + caulim) e Si dissolvido (caulim) foram praticamente equivalentes.

A partir de 80 °C, foram observadas dissoluções maiores para Al, em comparação a Si, resultando em separações significativas entre as curvas de dissolução de gibbsita e caulim. Uma vez que a alumina presente no caulim não é extraída pelo processo Bayer, esse composto provém completamente dos minerais de Al (em particular, gibbsita) (BELL, 1970, OSTAP, 1986). Assim sendo, a maior dissolução da gibbsita frente ao caulim, nas misturas caulim-gibbsita, pode ser considerada um fator crucial à seleção das condições de pré-digestão, o que torna a temperatura de 60 °C inadequada à pré-digestão de bauxitas gibbsíticas.

Dessa forma, as condições operacionais sugeridas nesse trabalho, a serem aplicadas em pré-digestores gibbsíticos, consistem de temperaturas entre 80 e 100 °C, concentrações de NaOH entre 5 e 9% m/m e tempos de reação de até uma hora, uma vez que após esse tempo foi verificada a presença de DSP em resíduo de dissolução da mistura 1:1 (Capítulo 8, Figura 8.9). Uma representação esquemática do processo de seleção das condições acima citadas pode ser vista na Figura 9.1 abaixo.

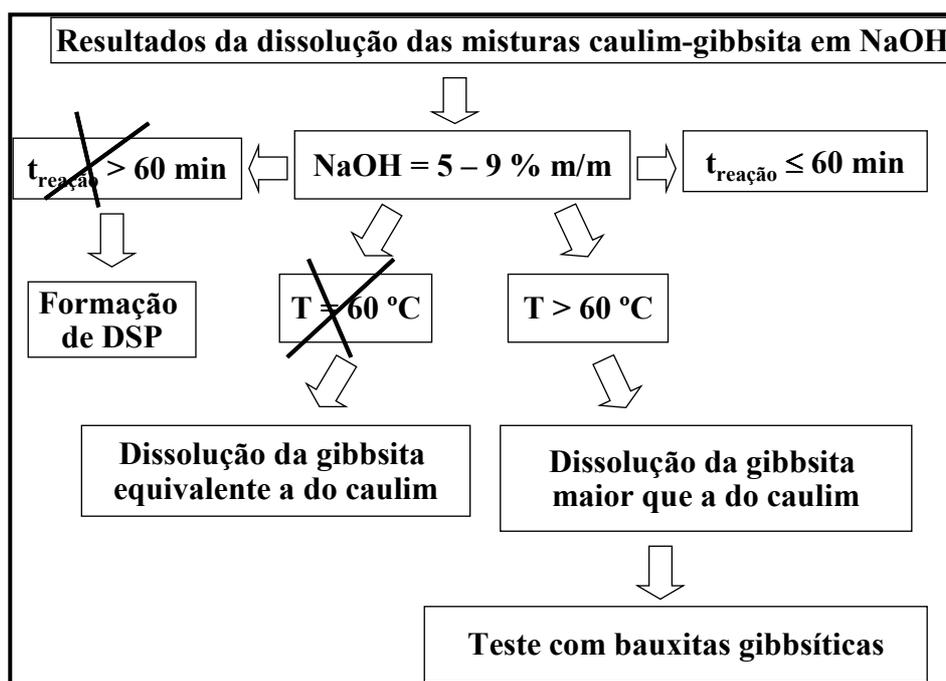


Figura 9.1. Representação esquemática da seleção das condições de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas.

Segundo o método descrito na Figura 9.1, experimentos de dissolução de bauxitas gibbsíticas (ALCOA) em NaOH foram realizados a 80 e 100 °C, em NaOH 5 a 9 % m/m e tempo máximo de reação limitado a 1 h. Ressalta-se que, especialmente, o uso da estreita faixa de temperatura é decorrente dos resultados obtidos com a dissolução das misturas sintéticas caulim-gibbsita, respeitados os requisitos impostos à pré-digestão. As bauxitas utilizadas, denominadas A e B, são bauxitas gibbsíticas que apresentam mesmos teores de Al₂O₃ disponível e diferentes quantidades de SiO₂ reativa, segundo a Tabela 5.5 (Capítulo 5). Para os testes, foi selecionada a mesma fração de tamanhos de partículas utilizada para gibbsita, caulim e misturas; ou seja, entre 45 e 150 µm, sendo a fração referente à bauxita B mais rica em SiO₂ reativa.

É importante destacar, ainda, que a analogia entre as misturas e as bauxitas utilizadas nesse trabalho tem como base os tipos de minerais presentes nas bauxitas A e B (gibbsita e caulinta) e a composição química destas em relação aos teores de Al₂O₃ total e disponível e de SiO₂ total e reativa. Com isso, pode ser observado que a mistura caulim-gibbsita 1:10 está próxima (em termos de composição) da bauxita A, enquanto que a mistura 1:1 se “assemelha” mais à bauxita B. Essa comparação se torna mais evidente quando se consideram os teores de SiO₂ reativa. Uma vez que, em relação à composição percentual, a principal diferença entre as bauxitas A e B são os teores de SiO₂ total e, principalmente, de SiO₂ reativa, as misturas 1:1 e 1:10 estariam “representando” bauxitas com teores de sílica reativa distintos.

Logicamente que uma bauxita real possui outros contaminantes além da caulinita como, por exemplo, substâncias orgânicas (LEVER, 1978, HIND *et al.*, 1997). No entanto, os minerais de silício são normalmente a principal impureza presente em bauxitas (BELL, 1970, OSTAP, 1986), e a consideração do efeito de outros compostos na cinética de dissolução desse minério foge ao escopo dessa tese.

A comparação entre os teores de Al₂O₃ total/disponível e de SiO₂ total/reativa das misturas e das bauxitas A e B é apresentada na Tabela 9.1. Nessa tabela, também são mostrados os teores máximos (nominais) de Al e Si dissolvidos obtidos, respectivamente, a partir das razões Al₂O₃ disponível / Al₂O₃ total e SiO₂ reativa / SiO₂ total.

Tabela 9.1. Composição química de misturas caulim-gibbsita e bauxitas gibbsíticas em relação a Al_2O_3 e SiO_2 totais e a Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa (em base úmida).

Material (45 - 150 μm)	Al_2O_3 total (% m/m)	Al_2O_3 disponível (% m/m)	SiO_2 total (% m/m)	SiO_2 Reativa (% m/m)	Teor máximo dissolvido (nominal) (%)	Teor máximo dissolvido (nominal) (%)
					Al_2O_3 disp. / Al_2O_3 total	SiO_2 reat. / SiO_2 total
Mistura 1:10	63,0	62,2	4,7	1,0	98,7	21,3
Bauxita A	51,0	45,0	5,1	2,1	88,1	41,2
Mistura 1:1	46,9	35,5	27,5	11,9	75,7	43,3
Bauxita B	51,0	37,3	10,8	6,0	73,0	55,6

9.2. MEDIDAS CINÉTICAS

A dissolução das bauxitas A e B em NaOH foi realizada utilizando-se o mesmo sistema experimental empregado para os outros compostos. Pelas razões expostas anteriormente, os testes cinéticos foram conduzidos em temperaturas de 80 e 100 °C, soluções de NaOH 5 a 9 % m/m e tempos de até 1 h de reação.

A Tabela 9.2 apresenta os resultados de dissolução de Al e Si nas bauxitas, nas condições descritas acima, em relação a Al_2O_3 total e disponível e a SiO_2 total e reativa.

Em relação à concentração inicial de NaOH, o efeito do aumento desta sobre a dissolução das bauxitas A e B foi caracterizado, em geral, pelo aumento nos teores de Al_2O_3 e SiO_2 dissolvidos. Para efeito de comparação, foram selecionados os resultados obtidos a 80 °C e com 15 minutos de reação.

Considerando-se a bauxita A (Figuras 9.2 e 9.3), a sílica foi mais sensível que a alumina ao incremento na concentração de NaOH (5-9 % m/m), com um aumento no teor de SiO_2 dissolvida de 11 para aproximadamente 19 %, em relação a SiO_2 total, ou de 27 para 46 % em relação a SiO_2 reativa. O teor de Al_2O_3 dissolvida ficou entre 77 e 80 % da Al_2O_3 total (respectivamente, 88 e 91 % da Al_2O_3 disponível). A bauxita B (Figuras 9.4 e 9.5) mostrou um aumento no percentual de Al_2O_3 dissolvida de 56 para 74 % da Al_2O_3 total (ou, de 77 para aproximadamente 100 % da Al_2O_3 disponível), enquanto que a dissolução de SiO_2 variou de 10 para 20 % da SiO_2 total (19 para 36 % da SiO_2 reativa), com o aumento na concentração de NaOH de 5 para 9 % m/m.

Tabela 9.2. Dissolução de bauxitas gibbsíticas em NaOH, em relação a Al_2O_3 total e disponível e a SiO_2 total e reativa.

NaOH (%m/m)	T (°C)	Bauxita (45-150 μm)	Tempo (min)	Teor dissolvido (%) (Al_2O_3 total)	Teor dissolvido (%) (Al_2O_3 disponível)	Teor dissolvido (%) (SiO_2 total)	Teor dissolvido (%) (SiO_2 reativa)
5	80	A	5	41,2	46,7	3,8	9,2
			10	65,7	74,6	6,8	16,4
			15	77,3	87,8	11,1	27,0
			20	76,4	86,8	12,7	30,8
			30	82,2	93,3	18,2	44,3
			60	80,1	91,0	25,2	61,1
7	80	A	5	60,0	68,1	7,7	18,7
			10	72,4	82,2	8,3	20,1
			15	80,1	91,0	14,5	35,3
			20	84,2	95,6	21,1	51,2
			30	84,8	96,2	22,7	55,2
			60	89,3	101,4	30,1	73,0
9	80	A	5	65,0	73,9	8,6	20,8
			10	81,2	92,2	18,5	44,9
			15	79,8	90,6	18,9	46,0
			20	81,1	92,1	24,3	59,1
			30	81,6	92,6	29,6	71,9
5	100	A	15	82,5	93,6	29,6	71,9
9	100	A	15	82,2	93,4	40,2	97,7
5	80	B	5	39,8	54,5	5,3	9,6
			10	52,1	71,4	8,3	15,0
			15	56,5	77,4	10,4	18,7
			20	62,7	85,9	12,3	22,1
			30	71,8	98,4	16,8	30,3
			60	72,3	99,0	24,3	43,7
7	80	B	5	44,7	61,2	6,2	11,2
			10	66,9	91,6	13,1	23,5
			15	63,6	87,1	12,1	21,7
			30	67,7	92,7	20,0	36,0
9	80	B	5	45,8	62,8	8,4	15,1
			15	73,9	101,3	19,9	35,9
			30	71,8	98,4	23,9	42,9
5	100	B	30	72,8	99,8	38,6	69,4
			60	74,7	102,4	45,4	81,8
7	100	B	30	72,1	98,8	43,6	78,5
9	100	B	30	73,2	100,3	51,7	93,1

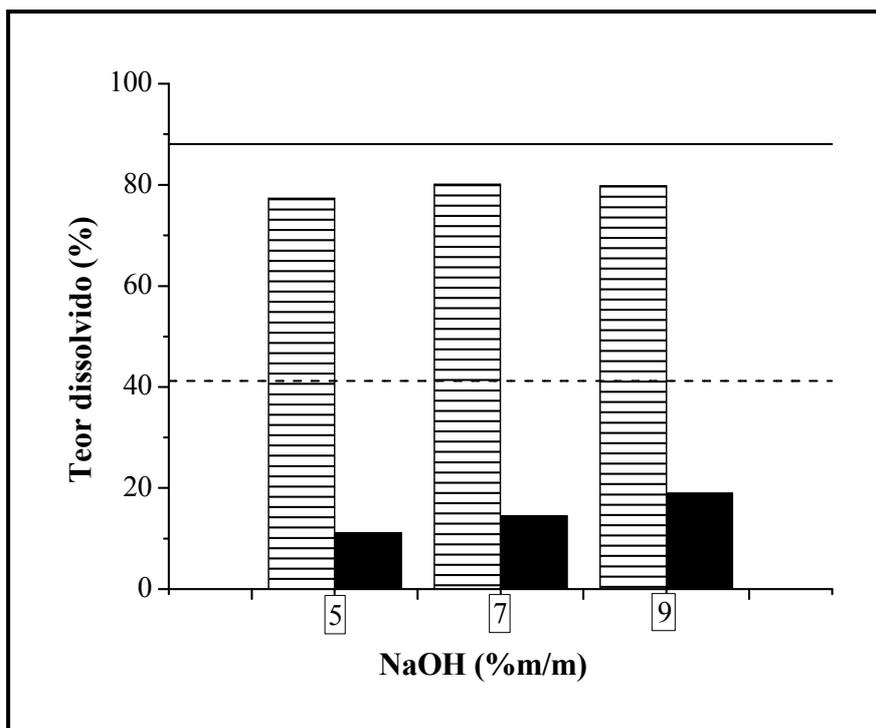


Figura 9.2. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da bauxita \underline{A} (45-150 μm) a 80 °C e em 15 minutos de reação. \square Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); \blacksquare SiO₂ (em relação a SiO₂ total); --- Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

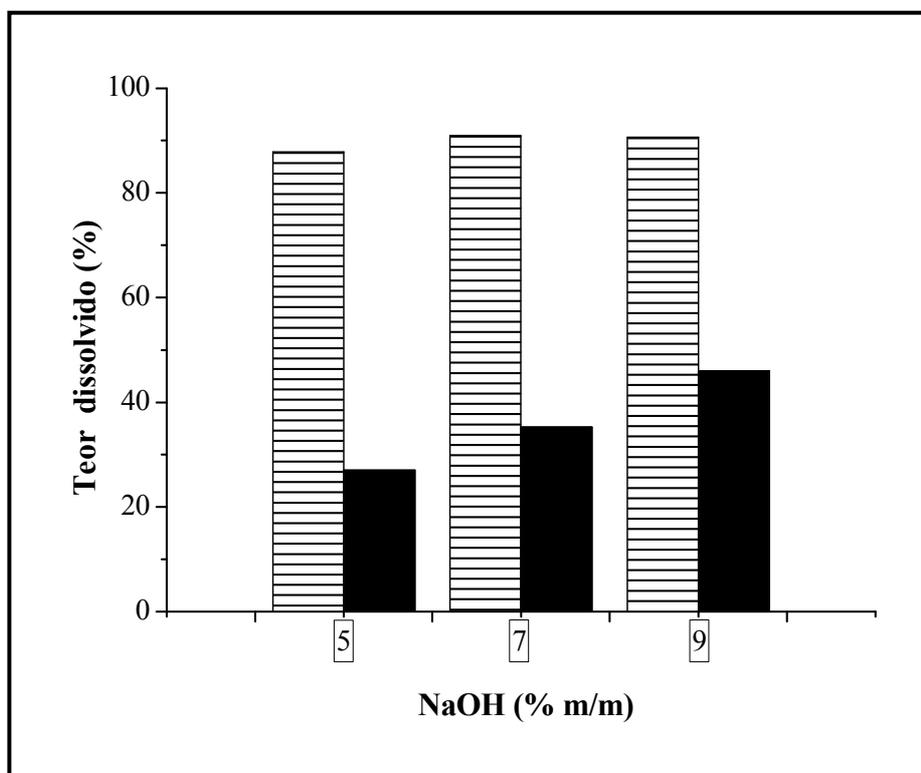


Figura 9.3. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da bauxita \underline{A} (45-150 μm) a 80 °C e em 15 minutos de reação. \square Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); \blacksquare SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

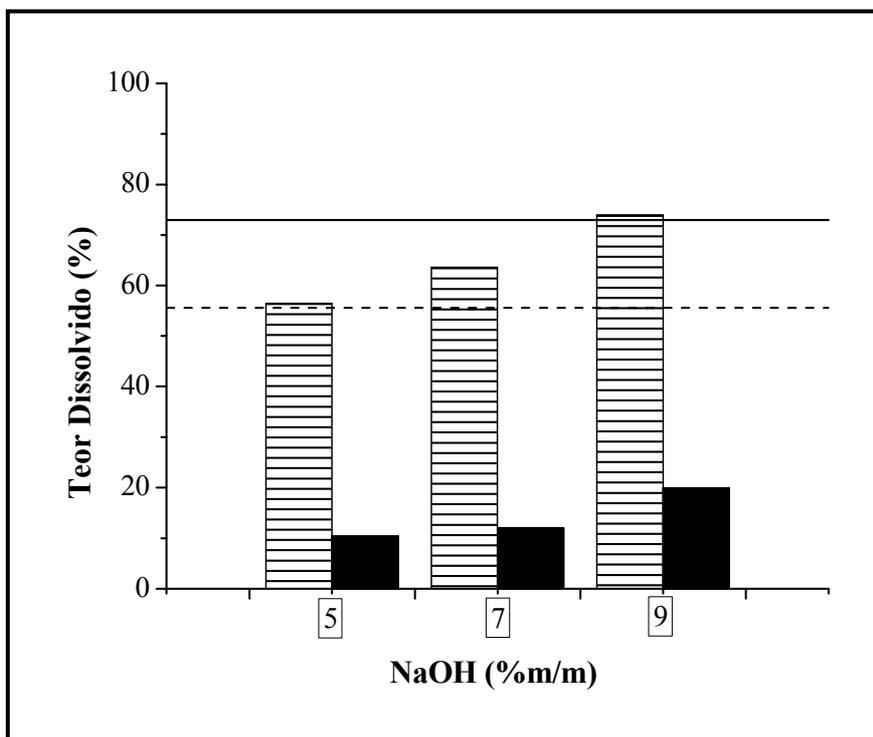


Figura 9.4. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 80 °C e em 15 minutos de reação. □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total); — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

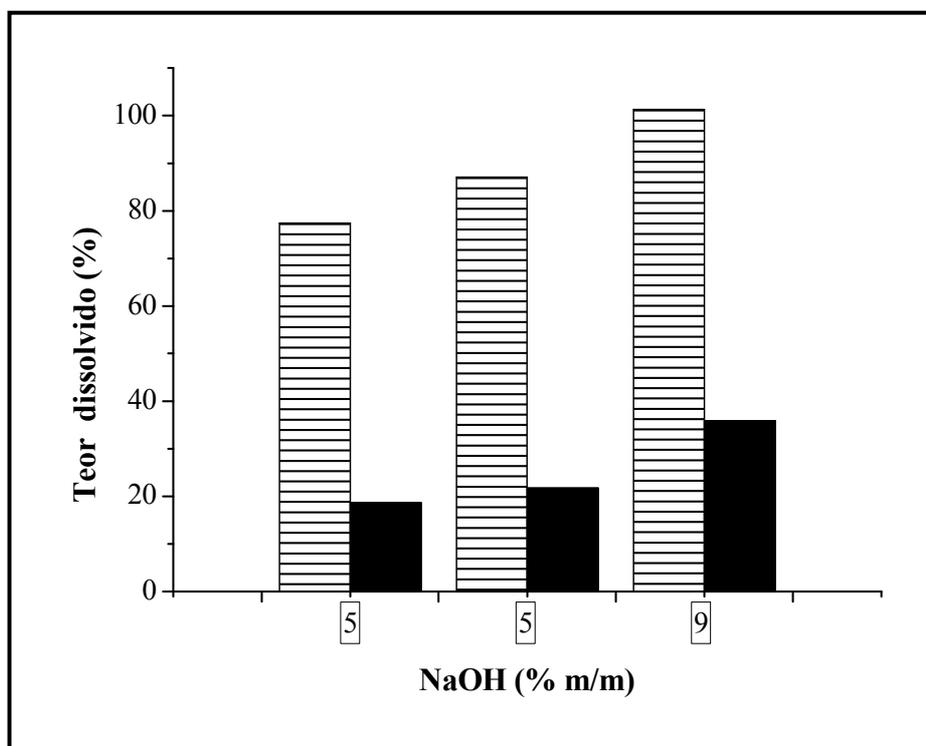


Figura 9.5. Efeito da concentração inicial de NaOH sobre a dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 80 °C e em 15 minutos de reação. □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

A variação na temperatura de 80 para 100 °C apresentou pouco efeito sobre a dissolução da Al_2O_3 presente nas bauxitas A e B. Já em relação a SiO_2 , o aumento da temperatura de mostrou significativo em ambos os casos. Considerando-se a bauxita A, observa-se que a 80 °C, em NaOH 5 % m/m e com 15 minutos de reação, cerca de 90 % da Al_2O_3 disponível foi dissolvida, o mesmo acontecendo a 100 °C. Já a dissolução da SiO_2 consistiu em 27 % da SiO_2 reativa, em contraste com 72 % a 100 °C (Figura 9.6). Além disso, o resultado obtido a 100 °C permite inferir que um tempo de reação de 30 minutos é suficiente para a completa extração da Al_2O_3 disponível. Em relação à bauxita B, a dissolução completa da Al_2O_3 disponível é atingida com 30 minutos de reação, em NaOH 5 % m/m, a 80 e 100 °C. Conforme observado anteriormente para a bauxita A, o acréscimo na temperatura foi mais relevante para a dissolução de SiO_2 , com 30 % da SiO_2 reativa dissolvida a 80 °C, em comparação a 69 % obtidos a 100 °C (Figura 9.7), ambos em NaOH 5 % m/m e 30 minutos de reação. Dessa forma, os resultados mostram que tanto a 80 °C quanto a 100 °C, a extração total da Al_2O_3 é atingida em um tempo de reação de até 30 minutos.

O efeito do tempo de reação sobre a dissolução da bauxita A se mostrou, como observado para as demais variáveis, mais significativo em relação à dissolução de SiO_2 . Na bauxita A, o aumento do tempo reacional, por exemplo, de 15 para 30 minutos (em $T = 80$ °C e NaOH = 5 % m/m) praticamente não afetou a dissolução da Al_2O_3 , que correspondeu a cerca de 90 % da Al_2O_3 disponível, enquanto que a quantidade dissolvida de SiO_2 reativa mudou de 27 para 44 % (Figura 9.8). Para a bauxita B, nas mesmas condições, houve extração completa da Al_2O_3 disponível em 30 minutos de reação, com 30 % da SiO_2 reativa dissolvida (Figura 9.9).

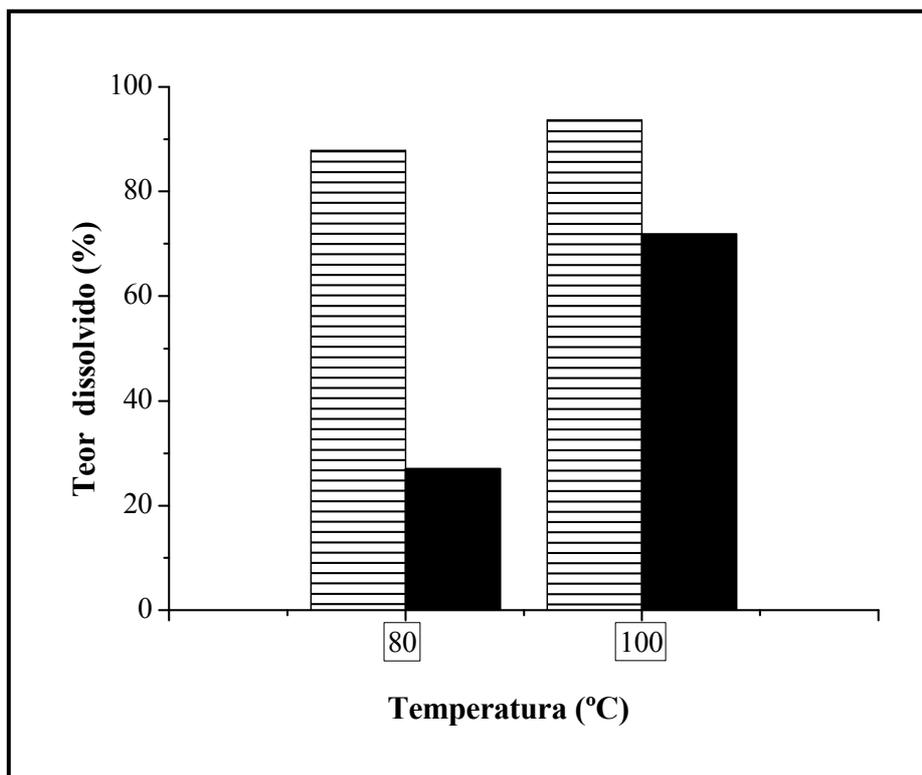


Figura 9.6. Efeito da temperatura sobre a dissolução da bauxita A (45-150 μ m) em NaOH 5% m/m e 15 min. de reação. □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

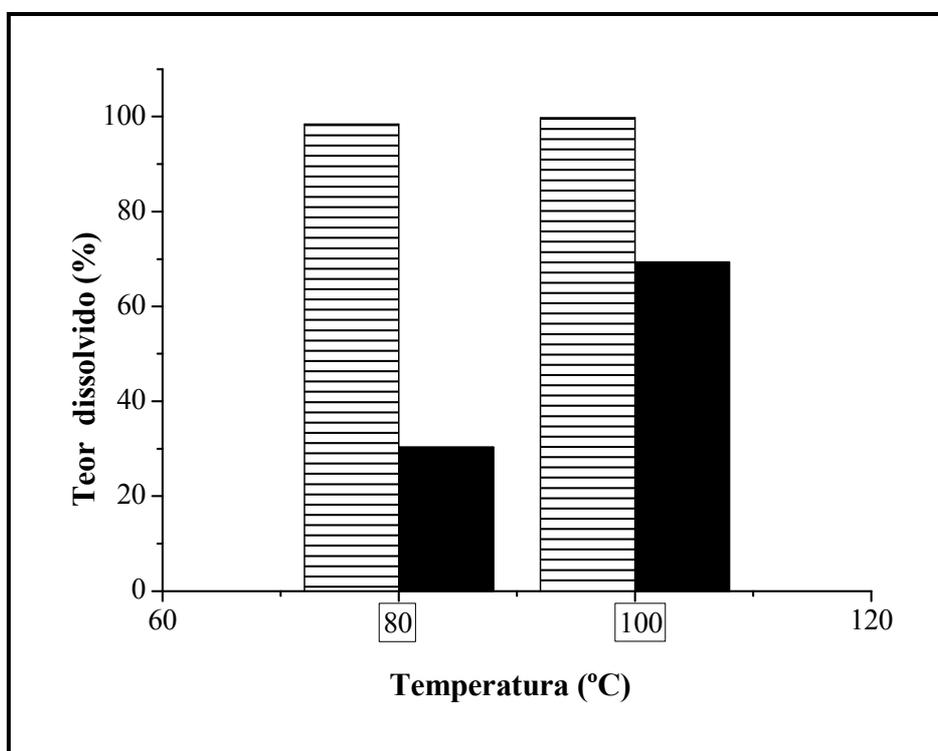


Figura 9.7. Efeito da temperatura sobre a dissolução da bauxita B (45-150 μ m) em NaOH 5% m/m e 30 min. de reação. □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

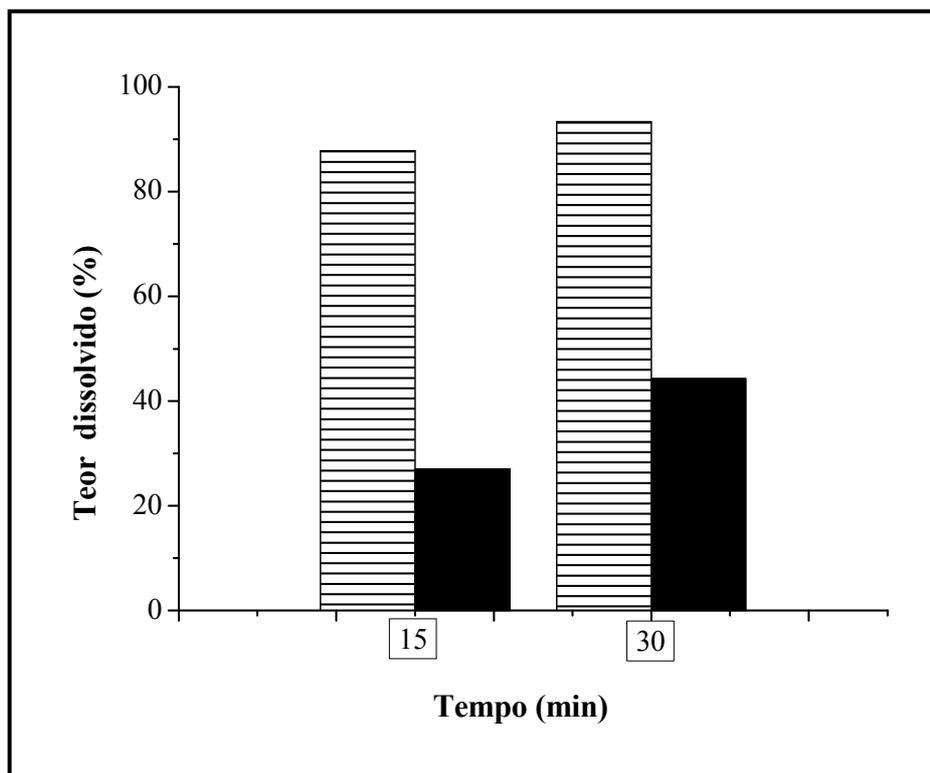


Figura 9.8. Efeito do tempo de reação sobre a dissolução da bauxita A (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 5 % m/m. □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

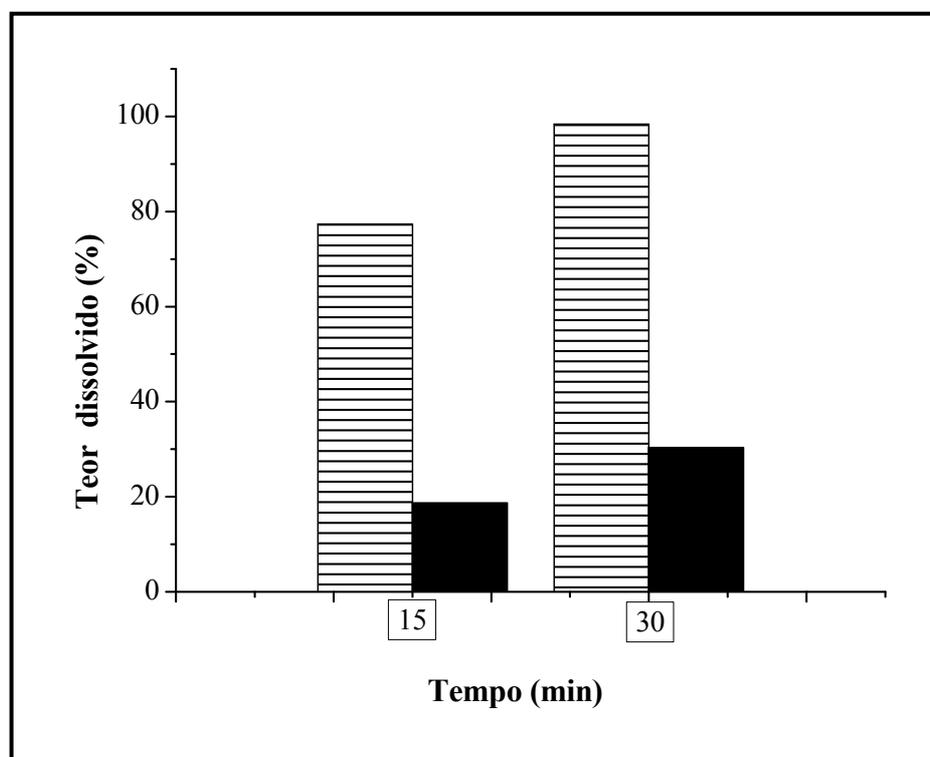


Figura 9.9. Efeito do tempo de reação sobre a dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 5 % m/m. □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

Apesar de ter sido adotada nos experimentos com as bauxitas a mesma faixa de tamanhos de partículas (45-50 μm) empregada nos trabalhos com gibbsita, caulim e misturas, o efeito do tamanho de partícula sobre o processo de dissolução das bauxitas A e B também foi investigado, com o uso de duas frações de tamanhos, a saber, a própria classe entre 45 e 150 μm e a fração menor que 45 μm . O fracionamento resultou, nas bauxitas A e B, em quantidades iguais de Al_2O_3 total, sendo a fração entre 45 e 150 μm levemente enriquecida neste valor. Além disso, em ambas as bauxitas, a SiO_2 total se concentrou na fração mais fina. Na bauxita A, a Al_2O_3 disponível é ligeiramente maior na fração mais grossa e a diferença entre os teores de SiO_2 reativa nas classes de tamanhos estudadas é desprezível. Na bauxita B, teores similares de Al_2O_3 disponível foram obtidos nas frações entre 45 e 150 μm e menor que 45 μm , com a SiO_2 reativa concentrada na fração entre 45 e 150 μm . Esses valores estão descritos na Tabela 9.3.

Tabela 9.3. Teores de Al_2O_3 total e disponível e de SiO_2 total e reativa das bauxitas A e B em diferentes granulometrias.

Bauxita	Al_2O_3 total (%)	SiO_2 total (%)	Al_2O_3 disponível (%)	SiO_2 reativa (%)
A (45 - 150 μm)	51,1	5,1	45,0	2,1
A (< 45 μm)	48,3	5,7	42,2	1,9
B (45 - 150 μm)	51,1	10,8	37,3	6,0
B (< 45 μm)	48,3	13,5	38,7	4,5

Os experimentos para avaliar o efeito do tamanho de partícula foram realizados a 80 °C e em NaOH 9 % m/m. Na bauxita A, foi observado que, considerando-se as frações estudadas, a diferença entre os valores obtidos para os percentuais de Al_2O_3 e SiO_2 dissolvidos correspondeu, praticamente, ao erro experimental (Figura 9.10) sendo, portanto, não significativa a influência da variação no tamanho das partículas sobre a dissolução dessa bauxita na faixa de tamanhos investigada. Isso está coerente com o fato de que as frações de tamanho utilizadas apresentam composições semelhantes em relação a Al_2O_3 e SiO_2 totais, conforme mostra a Tabela 9.3. No caso da bauxita B, maiores percentuais de dissolução foram obtidos na fração entre 45 e 150 μm (Figura 9.11) considerando, principalmente, SiO_2 total.

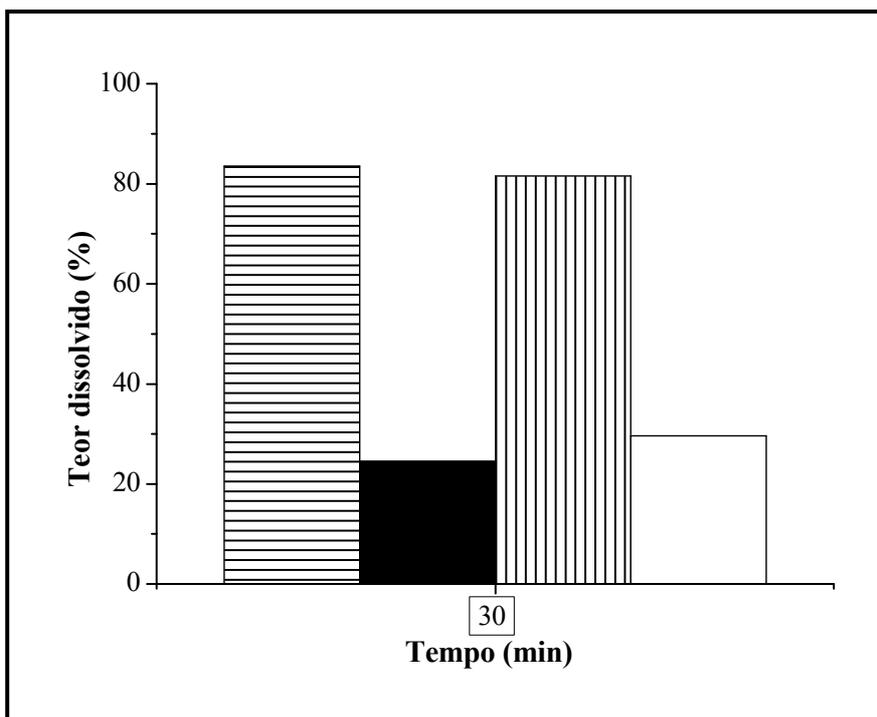


Figura 9.10. Efeito do tamanho de partícula sobre a dissolução da bauxita A em NaOH 9 % m/m, 80 °C e em 30 min. de reação – Al₂O₃ (< 45 μm) (em relação a Al₂O₃ total);
 ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total) (< 45 μm); | Al₂O₃ (45-150 μm); (em relação a Al₂O₃ total);
 □ SiO₂ (em relação a SiO₂ total) (45-150 μm).

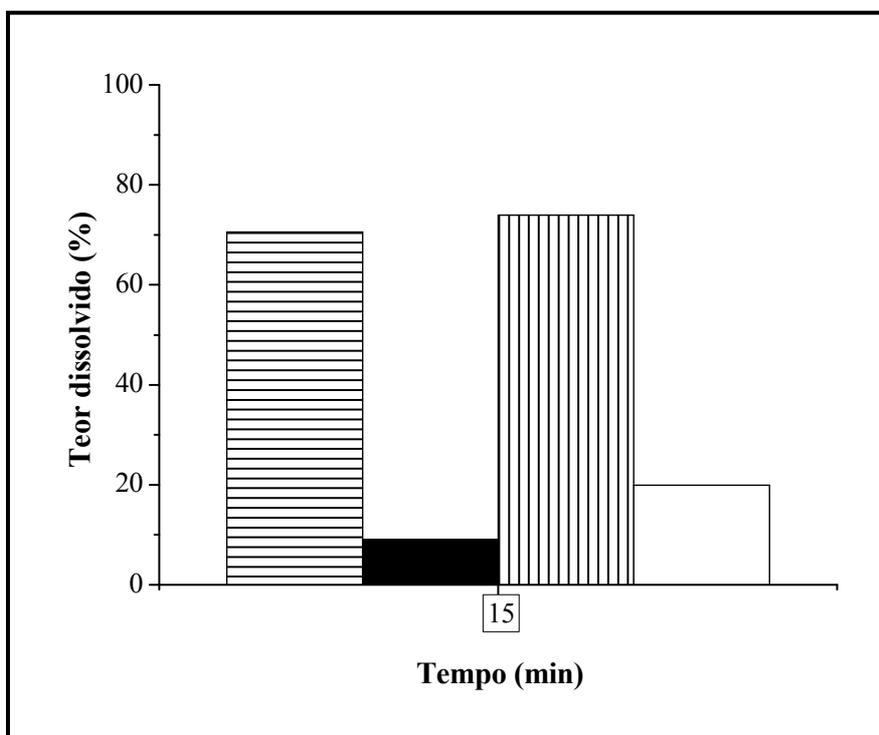


Figura 9.11. Efeito do tamanho de partícula sobre a dissolução da bauxita B em NaOH 9 % m/m, 80 °C e em 15 min. de reação – Al₂O₃ (< 45 μm) (em relação a Al₂O₃ total);
 ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total) (< 45 μm); | Al₂O₃ (45-150 μm); (em relação a Al₂O₃ total);
 □ SiO₂ (em relação a SiO₂ total) (45-150 μm).

Avaliando-se o efeito da aplicação das condições selecionadas para a pré-digestão sobre a diferença nos teores dissolvidos de Al_2O_3 total e SiO_2 total, pode ser constada uma diferença significativa entre esses valores, com dissolução muito maior da Al_2O_3 para a maioria dos casos testados. No caso da bauxita A, a 80 °C o percentual de Al_2O_3 total dissolvida chega a aproximadamente 80 %, frente a cerca de 20 % para a SiO_2 total, com 30 minutos de reação e em solução de NaOH 7 % m/m (Figura 9.12). Na bauxita B, nas mesmas condições, são atingidos cerca de 70 % de dissolução da Al_2O_3 total, com um percentual de dissolução da SiO_2 total de quase 20 % (Figura 9.13).

No entanto, do ponto de vista do processo industrial, as quantidades de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa presentes na bauxita são os parâmetros efetivamente considerados. Assim, a 100 °C, em NaOH 9 % m/m e 15 minutos de reação, a dissolução da Al_2O_3 total na bauxita A equivale a aproximados 80 %, o que corresponde a 94 % de dissolução da Al_2O_3 disponível. Nessas condições, o teor dissolvido de SiO_2 total chega a apenas metade do valor obtido para a alumina, mas em termos de SiO_2 reativa, isso equivale a praticamente 100 % (Figuras 9.14 e 9.15). Na bauxita B, a dissolução da SiO_2 reativa também é alta a 100 °C, chegando a quase 100 % em NaOH 9 % m/m e 30 minutos de reação (Figura 9.16). Tais resultados são incompatíveis com um bom desempenho do processo e com os objetivos expostos para introdução da etapa de pré-digestão.

De um modo geral, os resultados obtidos a partir do estudo do efeito das variáveis operacionais temperatura, concentração de NaOH e tempo de reação (nas faixas experimentais consideradas como condições de pré-digestão) sobre o processos de dissolução das bauxitas A e B em NaOH permitem dizer que a temperatura de 80 °C é mais apropriada do que a de 100 °C como condição de pré-digestão. Para ambas as bauxitas, a 100 °C, a extração completa da Al_2O_3 disponível é obtida, mas seguida de altos teores de dissolução de SiO_2 reativa, chegando esta a quase 100 % de dissolução em alguns casos. A 80 °C, quase toda Al_2O_3 disponível é dissolvida, com baixas dissoluções da SiO_2 reativa.

Na bauxita A, a concentração inicial de NaOH não teve uma influência pronunciada na dissolução da Al_2O_3 , mas, considerando-se os percentuais de dissolução de SiO_2 reativa, soluções de NaOH 5 e 7 % m/m e tempos de reação de até 15 minutos são, provavelmente, condições mais adequadas à pré-digestão dessa bauxita a 80 °C. No caso da bauxita B, toda faixa de concentração de NaOH investigada (5 a 9 % m/m) e tempos de até 30 minutos de reação podem ser aplicados nessa temperatura. É

importante ressaltar, contudo, que a decisão final sobre a pré-digestão e suas condições necessita também de dados de avaliação econômica, que não foram objeto de estudo desse trabalho.

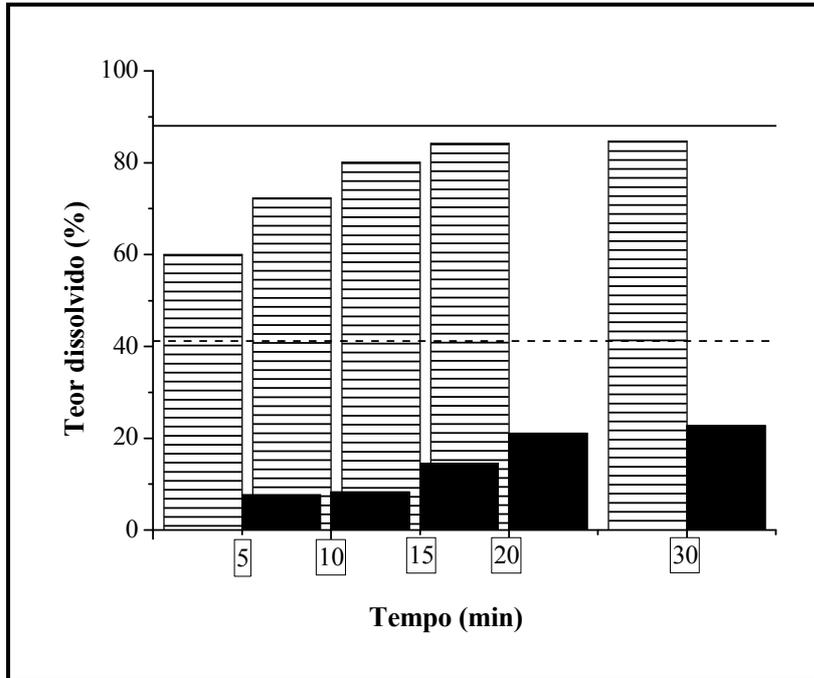


Figura 9.12. Dissolução da bauxita A (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 7 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

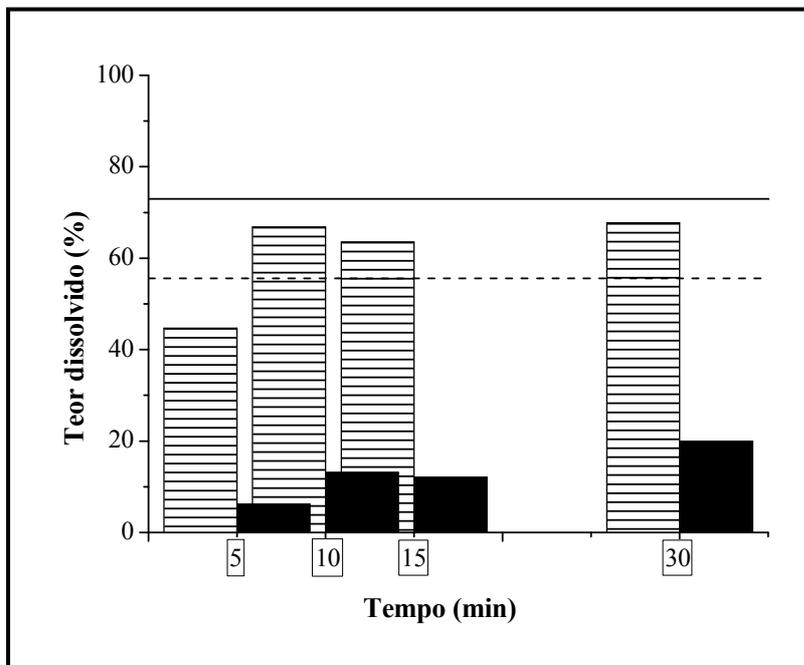


Figura 9.13. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 7 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

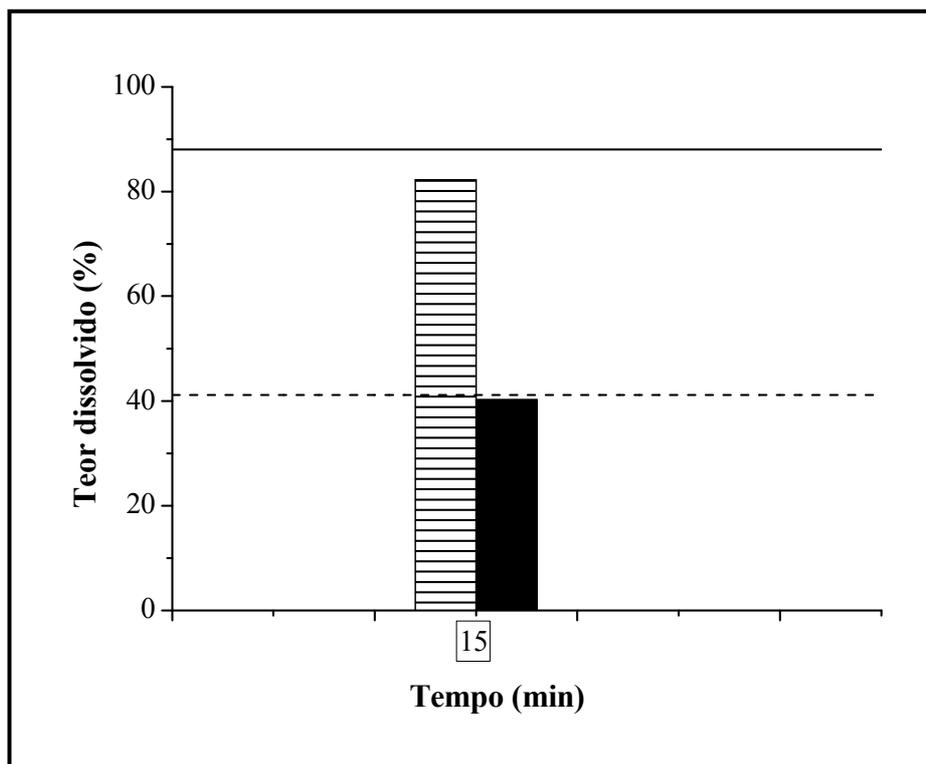


Figura 9.14. Dissolução da bauxita Δ (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 9 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

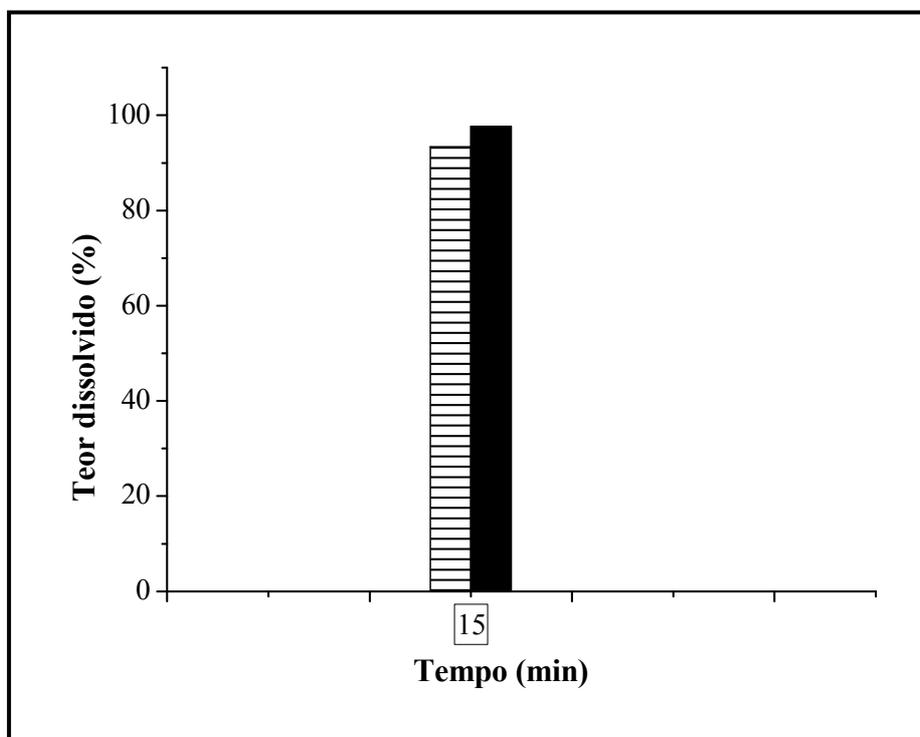


Figura 9.15. Dissolução da bauxita Δ (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 9 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

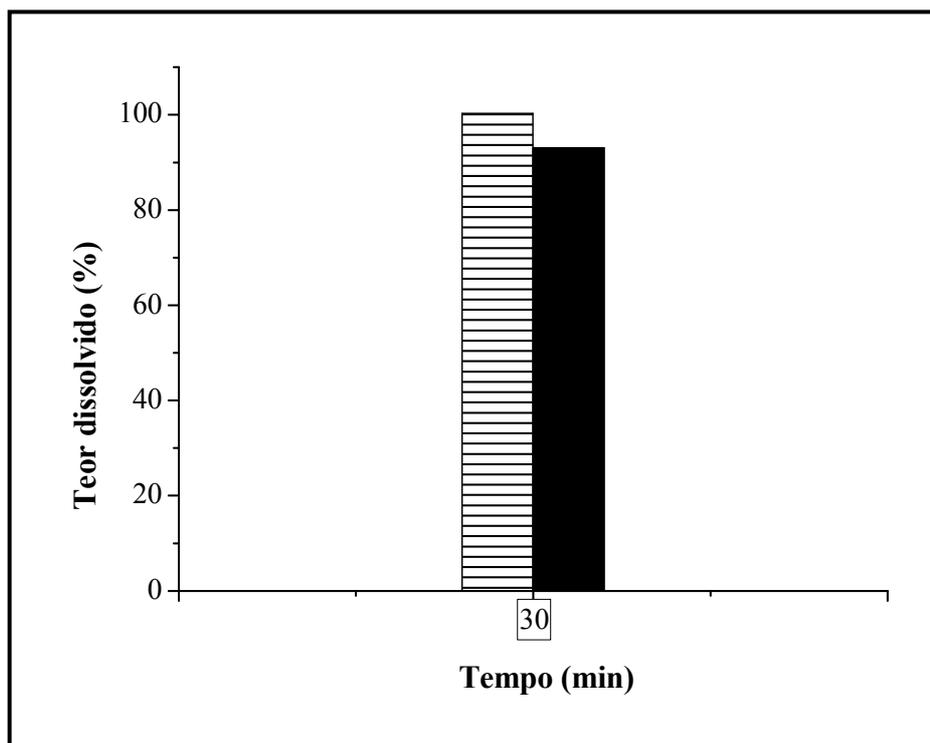


Figura 9.16. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 9 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

9.3. SIMULAÇÃO DO PROBLEMA REAL: APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS PROPOSTOS PARA AS MISTURAS 1:1 E 1:10 À DISSOLUÇÃO DE BAUXITAS GIBBSTÍCAS.

Os modelos cinéticos propostos para as reações de dissolução das misturas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10 e os respectivos parâmetros foram utilizados na simulação dos teores dissolvidos de Al₂O₃ e SiO₂ totais nas bauxitas A e B. Conforme discutido anteriormente, em termos de composição e considerando-se apenas Al₂O₃ e SiO₂, a mistura 1:10 estaria mais próxima da bauxita A, e a mistura 1:1, da bauxita B. Essa representação pode também ser explicada analisando-se a concentração inicial de Al e de Si nesses compostos, que é um dos parâmetros utilizados nos modelos. Fica evidente a equivalência entre os valores de concentração molar de Al total (W_1) e Si (W_2) na mistura 1:10 e bauxita A, assim como na mistura 1:1 e bauxita B, conforme mostrado na Tabela 9.4.

Tabela 9.4. Valores de W1 e W2 nas misturas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10 e nas bauxitas A e B.

Composto	W1	W2
Bauxita <u>A</u> (45 - 150 μm)	0,12	0,01
Mistura caulim-gibbsita 1:10 (45 - 150 μm)	0,15	0,01
Bauxita <u>B</u> (45 - 150 μm)	0,13	0,02
Mistura caulim-gibbsita 1:1 (45 - 150 μm)	0,13	0,05

Assim sendo, na simulação dos valores de Al_2O_3 e SiO_2 obtidos com a dissolução da bauxita A nas mesmas condições experimentais das misturas, foram adotados os parâmetros da mistura 1:10 e para a bauxita B, os da mistura 1:1. É importante salientar que esses parâmetros foram determinados a partir de procedimentos de estimação considerando-se cada mistura individualmente. Conforme mostram os resultados no Capítulo 8, a estimação conjunta não foi adequada aos resultados experimentais de Si. Já para cada mistura, o desempenho dos modelos cinéticos foi satisfatório tanto para Al quanto para Si. Com isso, as simulações também foram feitas separadamente para as bauxitas A e B.

Os resultados das simulações para ambas as bauxitas mostram a tendência observada experimentalmente de dissoluções de Al_2O_3 superiores às de SiO_2 . No entanto, os valores calculados para os percentuais de dissolução de Al_2O_3 e SiO_2 totais foram bastante inferiores aos observados, em toda a faixa experimental investigada (Figuras 9.17-9.20).

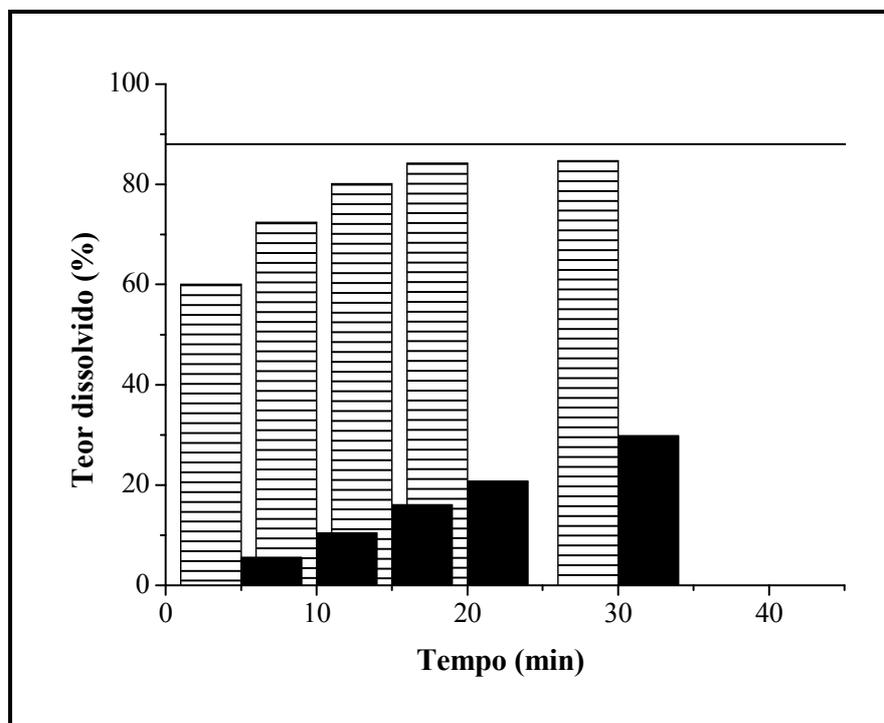


Figura 9.17. Dissolução da bauxita A (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 7 % m/m. □ Al₂O₃ (experimental); ■ Al₂O₃ (calculado); ____ Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total.

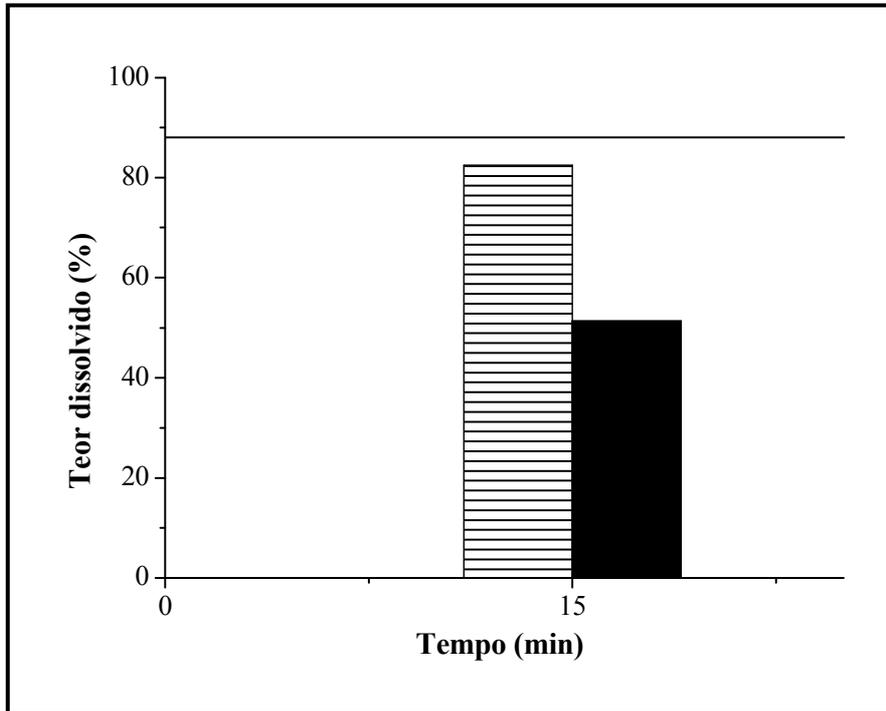


Figura 9.18. Dissolução da bauxita A (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (experimental); ■ Al₂O₃ (calculado); ____ Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total.

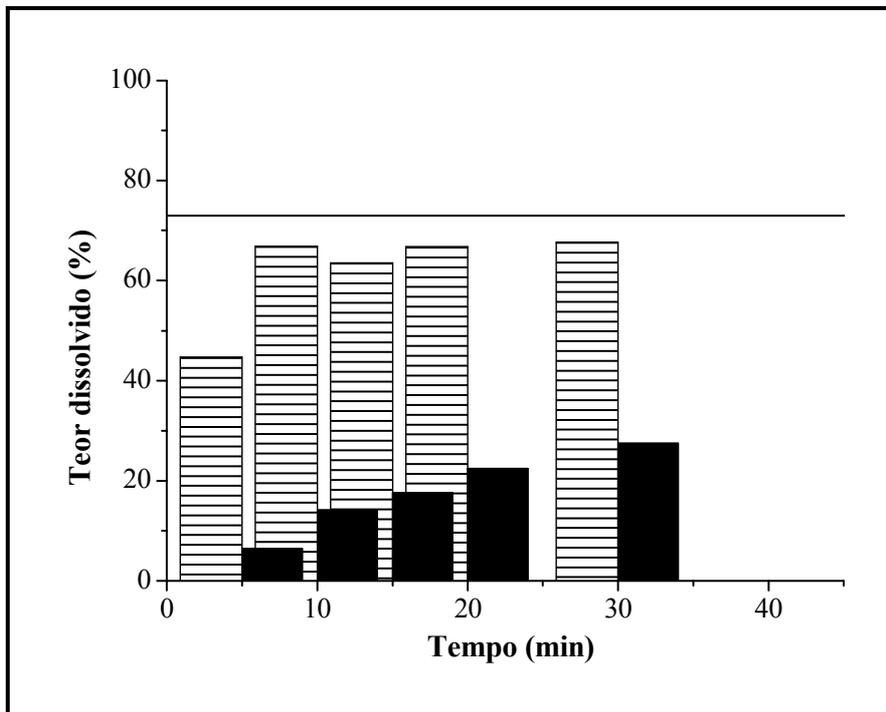


Figura 9.19. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 7 % m/m.
 □ Al₂O₃ (experimental); ■ Al₂O₃ (calculado); ____ Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total.

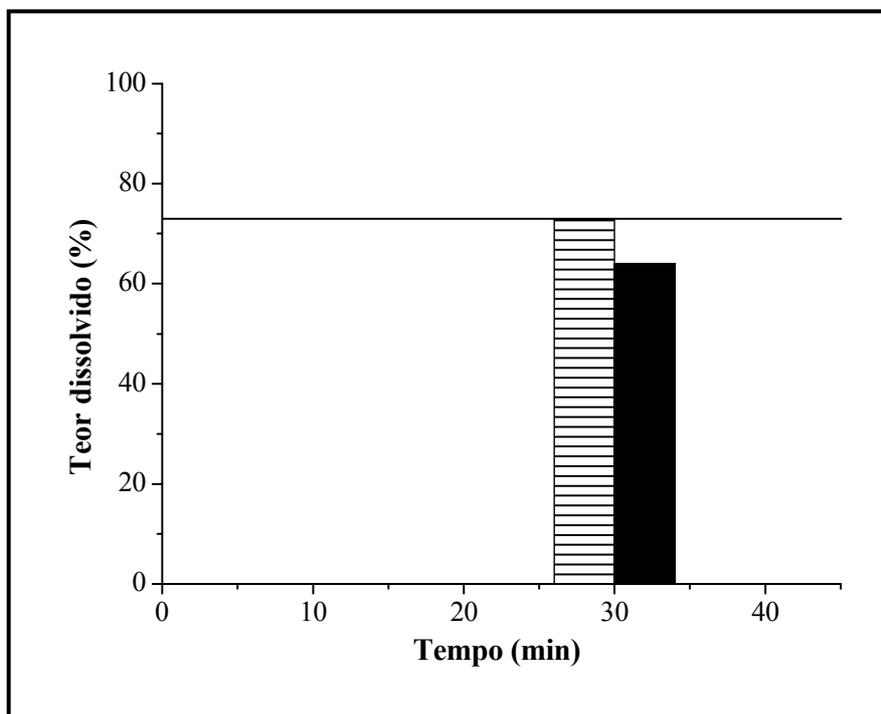


Figura 9.20. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 100 $^{\circ}\text{C}$ e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (experimental); ■ Al₂O₃ (calculado); ____ Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total.

Os dados experimentais das bauxitas A e B revelam que a dissolução desses minérios é bastante rápida nas condições estudadas sendo, especialmente, as taxas de reação de dissolução de Al superiores às da própria gibbsita pura nas mesmas condições. As dissoluções das misturas são igualmente mais lentas que as das bauxitas em questão, resultando em teores de Al₂O₃ e SiO₂ dissolvidos conseqüentemente mais baixos. Ainda no caso das misturas, a dissolução completa da Al₂O₃ disponível só ocorre na mistura 1:1, a 100 $^{\circ}\text{C}$ e com 1h de reação (Figura 8.11; Capítulo 8). Ao passo que nas bauxitas A e B, foi observada dissolução total da Al₂O₃ disponível a 80 e 100 $^{\circ}\text{C}$, em até 15 minutos de reação para a bauxita A, e com 30 minutos de reação para a bauxita B. Esses resultados indicam que as misturas físicas não podem ser consideradas representativas das bauxitas naturais apenas porque têm composições químicas similares. Algumas características específicas do material natural não foram reproduzidas nas misturas, apontando-se como uma possibilidade o tipo de interação que deve existir entre a gibbsita e o caulim na bauxita.

Em alguns trabalhos com misturas caulim-gibbsita (GRUBBS, 1982, MAZZON, 1983), estas foram consideradas como *bauxitas sintéticas*, sendo as informações obtidas com a dissolução desses compostos comparadas às resultantes da etapa Bayer de digestão de bauxitas autênticas. Nesses trabalhos, a forma de aluminossilicato presente

correspondeu a uma caulinita pura. Os resultados obtidos foram satisfatórios em relação a serem obtidas maiores dissoluções de Al_2O_3 frente a SiO_2 ; no entanto, não foram apontadas condições de pré-digestão nem testados modelos cinéticos. Além disso, a caulinita pura não é a forma em que este mineral está presente na bauxita, o que levou ao uso do caulim nessa tese, que é um tipo de caulinita comercial. Novamente, considerar tais misturas equivalentes aos minérios, usando para isso apenas os teores de Al_2O_3 e SiO_2 , é um caso de reducionismo.

No entanto, o desenvolvimento feito nesse trabalho até chegar ao caso das bauxitas reais teve como objetivo o uso dos modelos propostos para as misturas caulim-gibbsita na simulação das dissoluções das bauxitas A e B. Ainda, esses modelos derivam dos resultados obtidos com as reações de caulim e gibbsita puros com NaOH, sendo por isso bastante simples. Tal fato implica a aplicação de modelos cinéticos mais complexos para as misturas, uma vez que a descrição dos dados experimentais de Si ficou completamente prejudicada quando os procedimentos de estimação consideraram as duas misturas simultaneamente. Ainda, como a estimação não foi possível para as duas misturas em conjunto, estas provavelmente apresentam diferenças que vão além da composição química, como é certamente o caso das bauxitas estudadas.

Os modelos a serem utilizados devem levar em conta, por exemplo, interações entre Si e Al, que estão presentes em diferentes minerais nas misturas e nas bauxitas e que, com certeza, são diferentes nos dois casos. A influência do Al dissolvido sobre a taxa de dissolução da caulinita é amplamente discutida na literatura (DEVIDAL *et al.*, 1997, BAUER e BERGER, 1998) com o uso, em alguns casos, de modelos de adsorção para tentar explicar esse comportamento (GANOR e LASAGA, 1998). Já a influência do Si dissolvido na reação de dissolução da gibbsita em NaOH foi, até então, avaliada em situações de equilíbrio (KOFI e WILCOX, 1991a e b). Nos modelos para as misturas propostos nesse trabalho, foi considerada a interferência do Si dissolvido do caulim na cinética de dissolução da gibbsita por meio da competição pelos íons OH^- na reação com NaOH.

É importante destacar, contudo, que embora as simulações das dissoluções das bauxitas A e B não tenham sido eficazes com a adoção dos métodos utilizados nesse trabalho, os resultados obtidos com as dissoluções das misturas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10 em NaOH permitiram indicar condições nas quais fossem obtidas reduções significativas na dissolução de SiO_2 sem o comprometimento da extração de Al_2O_3 nessas bauxitas. Ou seja, esses resultados possibilitaram, efetivamente, a determinação

de condições operacionais viáveis na introdução de uma etapa de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas no processo Bayer.

Por fim, o modelo cinético que considera as reações de dissolução de caulim e gibbsita nas misturas como processos irreversíveis e de primeira ordem em relação a OH^- (Modelo 1) foi testado para descrever as concentrações de Al e Si dissolvidos nas bauxitas A e B. Os resultados (em termos de conversão em bases de Al e Si) mostram que, assim como observado para as misturas, o desempenho do Modelo 1 é satisfatório para Al e Si, sobretudo para a bauxita A, consideradas as estimacões com as bauxitas A e B individualmente, como pode ser constatado nos exemplos apresentados nas Figuras 9.21-9.24. No entanto, o valor obtido para a energia de ativação chegou a ser desprezível, considerando-se o valor negativo obtido para o limite inferior do intervalo de confiança, como mostrado para a bauxita A na Tabela 9.5. Esse parâmetro acabou por ser ignorado durante os procedimentos de estimacão, admitindo-se para isso a pouca influência da variaão na temperatura de 80 para 100 °C, verificada experimentalmente. Assim, esta foi admitida como constante nos procedimentos de estimacão, o que não alterou os resultados obtidos com relaão aos ajustes do modelo.

Apesar dos resultados obtidos com a estimacão, a simulacão da dissoluão de bauxitas gibbsíticas em condições de pré-digestão que, enfatiza-se, faz parte dos objetivos dessa tese, além de ser mais direcionada aos propósitos industriais, ainda permanece como um desafio.

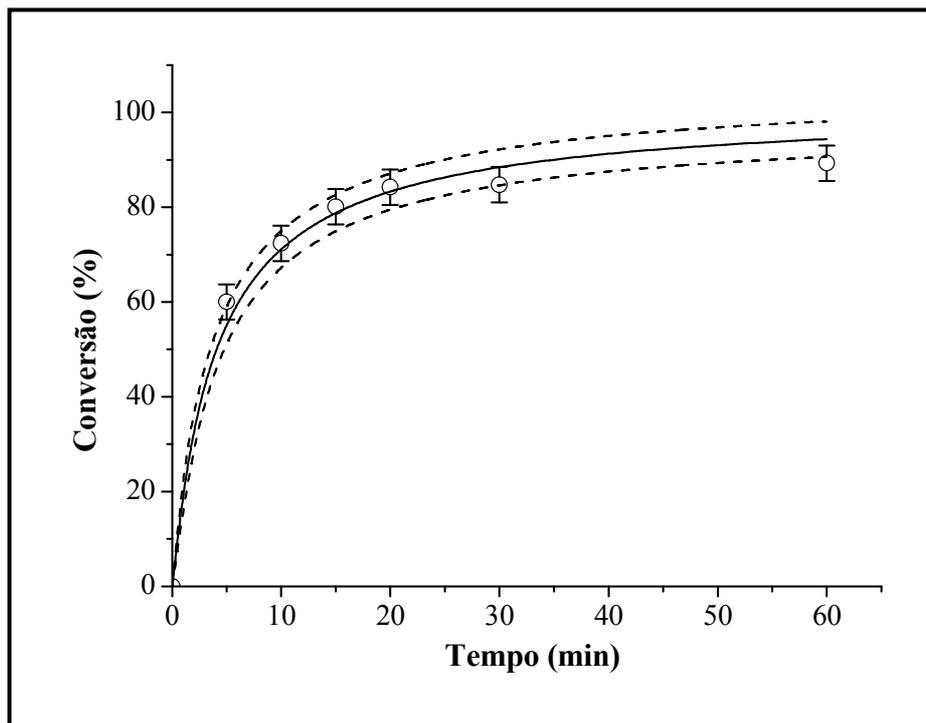


Figura 9.21. Comparação entre pontos experimentais (Al) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da bauxita A em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

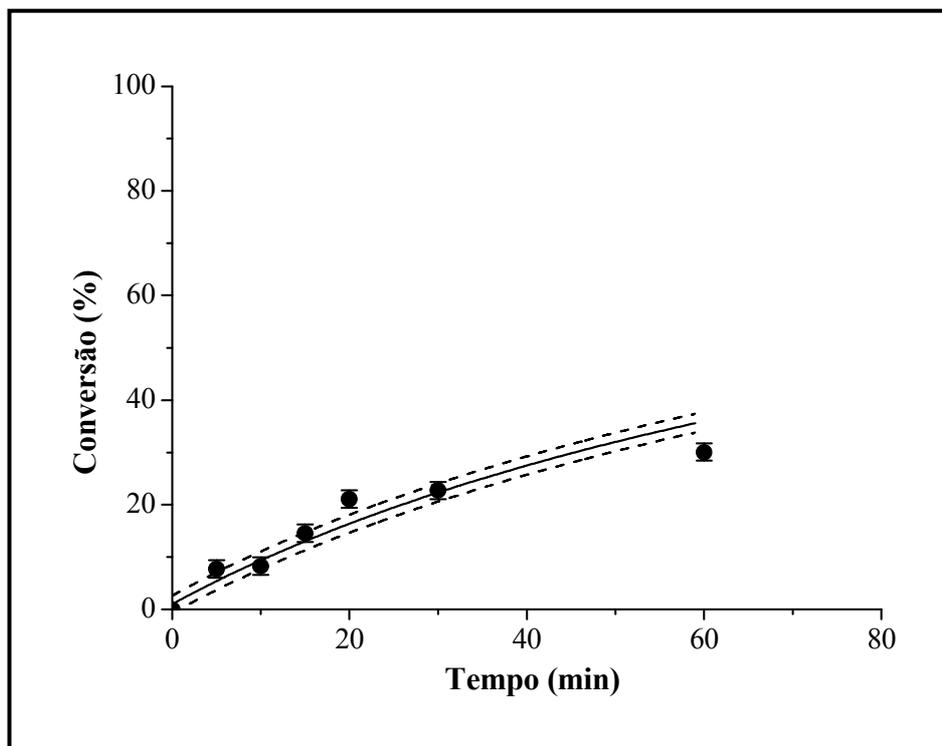


Figura 9.22. Comparação entre pontos experimentais (Si) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da bauxita A em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

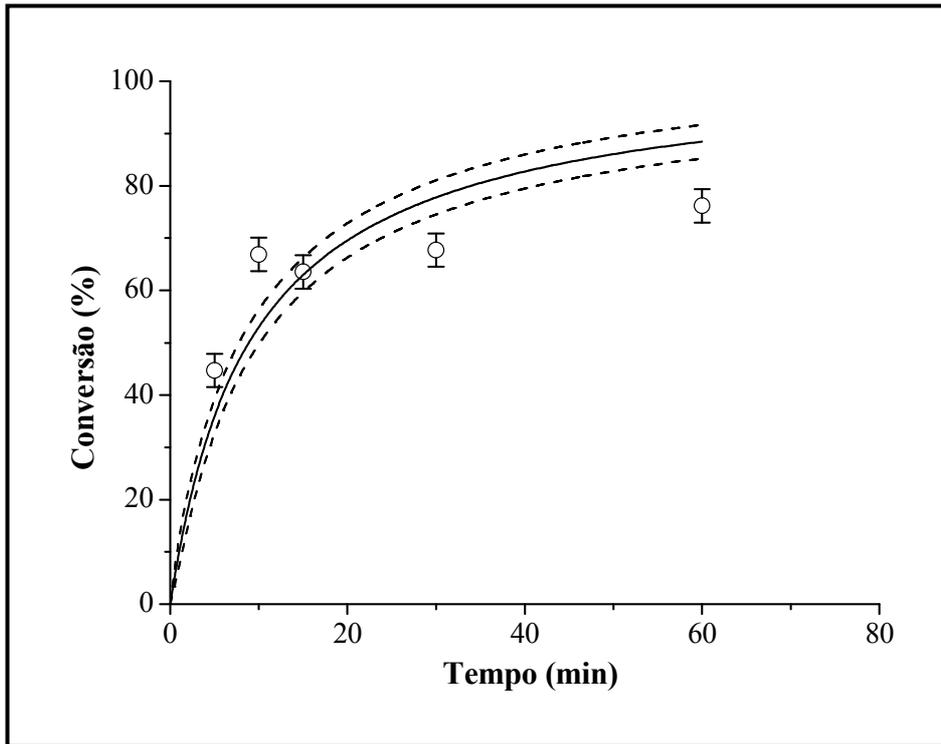


Figura 9.23. Comparação entre pontos experimentais (Al) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da bauxita B em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

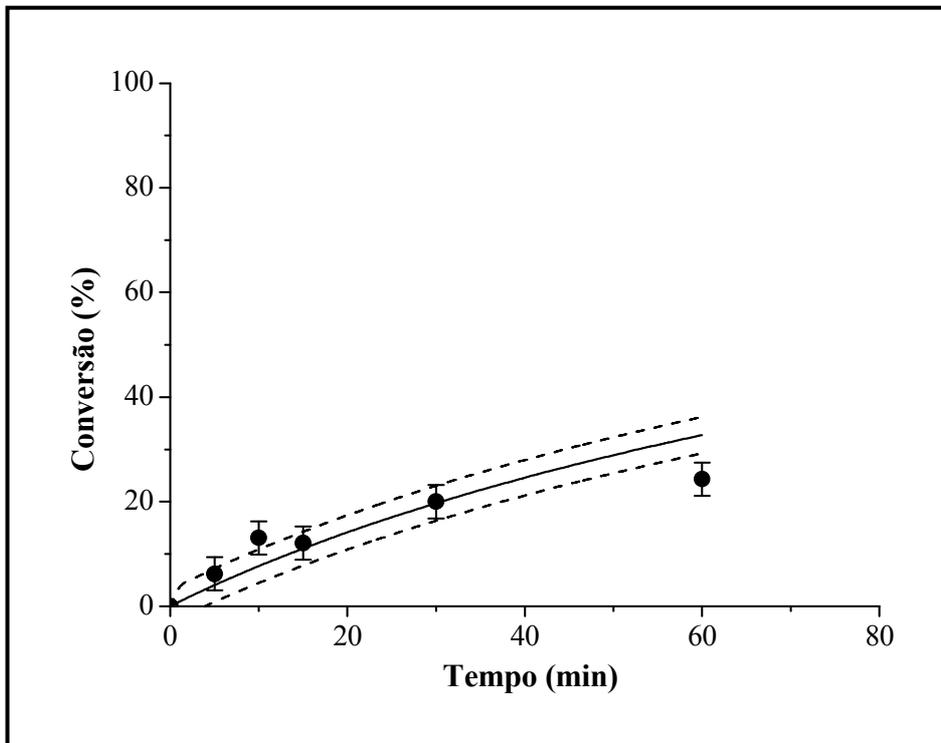


Figura 9.24. Comparação entre pontos experimentais (Si) e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da bauxita B em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

Tabela 9.5. Parâmetros estimados e intervalos de confiança do Modelo 1, testado para a bauxita A (nível de confiança = 0,95).

Modelo 1	Parâmetro	Valor Estimado	Intervalo de Confiança	
Bauxita A ($S_{min} = 907,55$)	$k1T_{ref}$ (min ⁻¹)	$5,13 \times 10^{-2}$	$4,71 \times 10^{-2}$	$5,55 \times 10^{-2}$
	E_1 (kJ/mol)	8,39	-0,87	17,65
	$k2T_{ref}$ (min ⁻¹)	$3,06 \times 10^{-3}$	$2,99 \times 10^{-3}$	$3,14 \times 10^{-3}$
	E_2 (kJ/mol)	54,55	51,74	57,36

Um dos principais objetivos para o desenvolvimento dessa tese consistiu na investigação da viabilidade de introdução de uma etapa de pré-digestão de bauxitas gibbsíticas no processo Bayer. Nesse processo, a digestão da bauxita enfrenta sérias restrições relacionadas, principalmente, à presença de minerais de Si (em especial a caulinita) que aparecem como impureza na bauxita. A presença desses minerais ocasiona, entre outras coisas, aumento no consumo de NaOH e redução na qualidade da alumina. Isso ocorre devido a reação dos minerais de Si com o NaOH durante a digestão da bauxita, resultando na formação de um resíduo insolúvel, denominado DSP.

Na etapa de pré-digestão proposta nesse trabalho, foram utilizadas condições experimentais mais brandas que as adotadas no processo Bayer convencional, e mesmo, inferiores às adotadas em outros trabalhos, no sentido de ser evitada a formação de DSP, ao contrário das propostas de outros autores. De um modo geral, a aplicação da etapa de pré-digestão deveria ter como consequência a redução significativa na taxa de dissolução da caulinita sem prejudicar a extração da alumina, que é a base do processo Bayer. Assim sendo, a dissolução de bauxitas gibbsíticas nas condições de pré-digestão teria como resultado a extração praticamente completa da alumina seguida de um resíduo rico em caulinita não dissolvida, o que reduziria de modo considerável o consumo de NaOH no processo, uma das principais limitações verificadas na etapa de digestão Bayer.

O interesse pelo estudo do processo de dissolução de bauxitas gibbsíticas em NaOH, além de estar relacionado ao objetivo exposto acima, surgiu pelo fato de não haver na literatura aberta, até o presente momento, registros de trabalhos considerando a reação de dissolução propriamente dita. Em relatórios de acesso restrito e patentes, os trabalhos com esse minério têm como fundamentos apenas o processo industrial, não sendo a reação de dissolução da bauxita em NaOH efetivamente estudada. O estudo da dissolução de bauxitas gibbsíticas foi realizado em alguns poucos trabalhos em meio ácido. Assim sendo, a compreensão do processo de dissolução dessas bauxitas em

NaOH resulta em uma importante contribuição tanto do ponto de vista científico quanto industrial.

Diante do que foi discutido, a seqüência de trabalho desenvolvida nessa tese teve como meta a aplicação das condições experimentais estudadas no processamento de bauxitas naturais. No entanto, anteriormente a essa etapa, essas condições foram utilizadas na dissolução de misturas caulim-gibbsita, consideradas com bauxitas sinéticas. Isso permitiu o estudo dos processos de dissolução dessas misturas em NaOH, para o qual também não foi encontrado registro na literatura aberta, e a determinação das condições apropriadas à pré-digestão de bauxitas gibbsíticas. Vale ressaltar que o estudo das reações de dissolução individualmente para gibbsita e caulim foi crucial para o estabelecimento dos modelos cinéticos a serem adotados na descrição das reações de dissolução das misturas.

10. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a gibbsita C-30 mostraram que a dissolução desse mineral pode ser considerada como uma reação reversível e de primeira ordem em relação à concentração de OH^- . No entanto, para conversões longe do equilíbrio (no caso, até 80 %), esta reação pode ser admitida como irreversível e de primeira ordem, o que está de acordo com os resultados reportados na literatura. Em relação ao caulim AZZI BR.B, a dissolução deve ser considerada como reversível e de primeira ordem em relação à concentração de OH^- , nas condições experimentais investigadas, que foram as mesmas da gibbsita.

Considerando-se as misturas caulim-gibbsita 1:1 e 1:10, fatores como a diferença de composição entre ambas não permitiram a aplicação de um modelo cinético para o conjunto das duas misturas. No entanto, permanece como uma questão a ser investigada o fato dos modelos testados simultaneamente para as duas misturas representarem adequadamente os dados experimentais de Al total dissolvido e não serem capazes de fazer o mesmo em relação a Si dissolvido. Uma vez que as concentrações de Si dissolvido nas misturas foram significativamente inferiores às de Al total, o efeito do erro experimental pode explicar a dispersão dos valores calculados para Si. Contudo, os resultados de dissolução das misturas levaram à indicação satisfatória das condições de pré-digestão mais apropriadas ao processamento das bauxitas utilizadas nesse trabalho. Isso se refletiu na obtenção da extração completa de alumina nessas bauxitas em temperaturas bem mais baixas que as do processo Bayer, como 80 °C, e em tempos de reação de até 30 minutos. Ainda, a 80 °C, a dissolução total da Al_2O_3 disponível nas bauxitas foi acompanhada de baixos teores de SiO_2 reativa dissolvida, o que torna válida a implementação da etapa de pré-digestão dessas bauxitas. Ressalta-se, porém, que a definição da etapa de pré-digestão deve vir acompanhada, também, de um estudo de avaliação técnico-econômica.

Apesar dos resultados satisfatórios com a dissolução das bauxitas, a simulação desses dados, com o uso dos modelos e parâmetros propostos para as misturas, não foi eficaz, resultando em valores calculados significativamente inferiores aos experimentais. Isso desconsidera a tentativa de equivalência entre as misturas e as bauxitas levando-se em conta apenas os teores de Al_2O_3 e SiO_2 , como foi observada em alguns trabalhos. Assim sendo, estudos visando à adoção de modelos cinéticos mais complexos aos processos de dissolução de bauxitas gibbsíticas, e das próprias misturas,

são uma sugestão para a continuidade desse trabalho. Os modelos a serem utilizados devem levar em conta, por exemplo, interações entre Si e Al, que estão presentes em diferentes minerais nas misturas e nas bauxitas.

Certamente que os resultados obtidos com a dissolução de gibbsita e caulim em NaOH são uma contribuição ao que tem sido discutido na literatura. No entanto, os estudos dos processos de dissolução de misturas caulim-gibbsita e de bauxitas gibbsíticas, além do escopo industrial, tem um caráter inédito, considerando-se os trabalhos até então existentes, e oferecem um vasto campo de possibilidades científicas a serem exploradas.

11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos nessa tese, trabalhos futuros podem envolver, por exemplo, o estudo de interações mais complexas existentes entre as misturas caulim-gibbsita, com a conseqüente aplicação/sugestão de outros modelos cinéticos. Ressalta-se, novamente, que não há na literatura esse tipo de estudo.

Da mesma forma que nas misturas, estudos que contemplem as interações entre os minerais presentes nas bauxitas gibbsíticas levarão, certamente, a mais contribuições no sentido de se tentar compreender a cinética de dissolução desse minério em soluções de NaOH, não deixando de considerar, também, que se trata de uma reação crucial no processo Bayer.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAGAARD, P., HELGESON, H. C., 1982. "Thermodynamic and Kinetic Constraints on Reaction Rates among Minerals and Aqueous Solutions I. Theoretical Considerations", *American Journal of Science*, v. 282, pp. 237-285.

ADAMSON, A.W., 1976, *Physical Chemistry of Surfaces*. Chapter 9. New York, Wiley.

AMRHEIN, C., SUAREZ, D. L., 1988, "The use of a Surface Complexation Model to Describe the Kinetics of Ligand-Promoted Dissolution of Anorthite", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, pp. 2785-2793.

AMRHEIN, C., SUAREZ, D. L., 1992, "Some Factors Affecting the Dissolution Kinetics of Anorthite at 25 °C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, pp. 1815-1826.

BAKER, A. R., GREENAWAY, A. M., 1998, "Comparison of Bauxite and Bayer Liquor Humic Substances by ¹³C Nuclear magnetic Resonance Spectroscopy. Implications for the Fate of Humic Substances in the Bayer Process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, pp. 4198-4202.

BAKSA, G., VALLO, F., SITKEI, F., ZOLDI, J., SOLYMAR, K., 1986, "Complex Causticisation: An Effective Means for the Reduction of NaOH Losses in an Alumina Plant", *Light Metals*, pp. 75-80.

BARD Y., 1974, *Nonlinear Parameter Estimation*. New York, Academic Press.

BATES, D. M., Watts, D. G., 1988, *Nonlinear Regression Analysis and its Applications*. New York, Wiley.

BAUER, A., BERGER, G., 1998, "Kaolinite and Smectite Dissolution Rate in High Molar KOH Solutions at 35 ° and 80 °C", *Applied Geochemistry*, v. 13, n 7, pp. 905-916.

BAUER, A., VELDE, B., BERGER, G., 1998. "Kaolinite Transformation in High Molar KOH Solutions", *Applied Geochemistry*, v.13, n. 5, 619-629.

BEALE, E. M. L., 1960, "Confidence-Regions in Non-Linear Estimation", *J. Roy. Stat. Soc. B*, v. 22, pp. 41-88.

BELL, G., 1970, *Alumina Losses in the Bayer Process I: Behaviour of Silicate Minerals in Digestion*, Research Report, Aluminum Company of America.

BERECZ, E., SZITA, L., 1971, "Electrochemical Investigation of the Structure and Equilibrium Conditions of Aluminate Solutions". In: *2nd Proc. Int. Symp. ICSOBA*, n. 3, pp. 89-101.

BERNER, R. A., 1978, "Rate Control of Mineral Dissolution under Earth Surface Conditions", *American Journal of Science*, v. 278, pp. 1235-1252.

BERTIN, E. P., 1978, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. New York, Plenum Press.

BICKMORE, B. R., NAGY, K. L., GRAY, A. K., BRINKERHOFF, A. R., 2006, "The effect of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ on the Dissolution Rate of Quartz". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, pp. 290-305.

BISH, D. L., DUFFY, C. J., 1990. In: Stucki, J. W., Bish D. L, Mumpton, F. A. (eds), *Thermal Analysis in Clay Science, CMS Workshop Lectures*, v. 3., The Clay Minerals Society: Aurora.

BLEAM, W. F., WELHOUSE, G. J., JANOWIAK, M., 1993. "The Surface Coulomb Energy and Proton Coulomb Potentials of Pyrophyllite {010}, {110}, {100}, and {130} Edges", *Clays Clay Mineral*, v. 41, pp. 305-316.

BLUM, A., Lasaga, A. C., 1988, "Role of Surface Speciation in the Low Temperature Dissolution of Minerals", *Nature*, v. 331, pp. 431-433.

- BORNTRAGER, A. *Chem-ing-Tech*, 1974, v. 46, n. 15, pp. 659.
- BRADY, P., WALTHER, J. V., 1989, "Controls on Silicate Dissolution Rates in Neutral and Basic Solutions at 25 °C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, pp. 2823-2830.
- BREUER, R. G., BARSOTTI, L. R., KELLY, A. C., 1963, "Behavior of Silica in Sodium Aluminate Solutions", *Extractive Metallurgy Aluminum*, v. 1, pp. 133-156.
- BRINDLEY, G. W., NAKAHIRA, M, 1958, "A New Concept of the Transformation Sequence of Kaolinite to Mullite", *Nature*, v. 181, n.1, pp. 333.
- BRINDLEY, G. W., NAKAHIRA, M, 1959, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series. Parts I, II, III", *Journal of American Ceramic Society*, v. 42, pp. 311, 314, 319.
- BRINDLEY, G. W., ROBINSON, K., 1947. "X-Ray Study of Some Kaolinitic Fireclays", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, v. 46, pp. 49.
- BRINDLEY, G. W.; ROBINSON, K., 1946, "Randomness in the Structure of Kaolinitic Clay Minerals", *Trans. Faraday Soc.*, v. 42 B, 198.
- BROMLEY, I. R., 1973, "Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions", *AIChE J.*, v. 19, n. 2, pp. 313-320.
- BROWN, E. R., 1991, *Factors Affecting Precipitation Efficiency in the Bayer Process: The Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Alumina Trihydrate Precipitation in the Bayer Process*". Ph.D. Thesis, University of the West Indies, Jamaica.
- BROWN, G., 1961, *X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. London, Mineralogical Society.
- BROWN, J. F, CLARK, D., ELLIOTT, W. W., 1953, "Thermal Decomposition of Gibbsite", *Journal of Chemical Society*, pp. 84-88.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of American Chemical Society*, v. 60, pp. 309-319.

CALVET, E., PART, H. 1963, *Recent Progress in Microcalorimetry*. Oxford, London, Pergamon Press.

CARROLL, S. A., WALTHER, J. V., 1990. "Kaolinite Dissolution at 25 °C, 60 °C, and 80 °C", *Am. J. Sci.*, v. 290, pp. 797-810.

CARROLL-WEBB, S. A., WALTHER, J. V., 1988. "A Surface Complex Reaction Model for the pH-dependence of Corundum and Kaolinite Dissolution Rates", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, pp. 2609-2623.

CASHEN, G. H., 1959, "Electric Charges of Kaolin", *Transactions Faraday Society*, v. 55, pp. 477-486.

CASTET, S., VERDES, G., GOUT, R., SCHOTT, J., 1990, "Thermodynamic Properties of the System Al₂O₃-H₂O to 350 °C, Based on Solubility Measurements of Gibbsite, Bayerite, Boehmite and Diaspore". *3rd International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, v. 2, p. 68, Terra Abstracts, Edinburgh.

CHANG, B. T, 1981, "Solubility of Gibbsite in Alkaline Solutions and Thermodynamic Properties of Al(OH)₄⁻", *Journal of Chemical Society of Japan*, v. 54, pp.1960-1963.

CHAOQUN, Li., PINMIN, Z., QIYUAN, C., XINMIM, C., 1995, "The Digestion of Synthetic Gibbsite", *Transactions of NFsoc*, v. 5, n. 3.

CRAMA, W. J., VISSER, J., 1984, "Modeling and Computer Simulation of Alumina Trihydrate Precipitation". *Proceedings of 123 rd Annual Meeting on Light Metals*", 73, San Francisco, CA.

DAVIS, J. A., HEM, J. D., 1989, "The Surface Chemistry of Aluminium Oxides and Hydroxides". In: *The Environmental Chemistry of Aluminium*, v. 185, CRC Press, Boca Raton.

DAVIS, J. A., JAMES, R. O., LECKIE, J. O., 1978, "Surface Ionisation and Complexation at the Oxide/Water Interface. I. Computation of the Electrical Double Layer Properties in Simple Oxides", *Journal of Colloid Interface Science*, v. 63, pp. 480-499.

DAVIS, J. A., KENT, D. B., 1990. In: Hochella, Jr, M. F., White, A. R. (eds), *Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry, Mineral-Water Interface Geochemistry*, v. 23, pp.177-260, Rev. Mineral.

DAY, M. K. B., HILL, V. J., 1953, "Thermal Transformations of Aluminas", *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, pp. 946-950.

DE BOER, J. H., FORTUIN, J. M. H., STEGGERDA, J. J., 1953, "The Dehydration of Alumina Hydrates", *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch, Amsterdam B*, v. 57, pp. 170-180.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 1992, *An Introduction to Rock Forming Minerals*. 2 ed. New York, Longman.

DEVIDAL, J. L., DANDURAND, J. L., SCHOTT, J., 1992, "Dissolution and Precipitation Kinetics of Kaolinite as a Function of Chemical Affinity (T = 150 °C, pH = 2 and 7.8)". In: Kharaka, Y. K. *et al* (eds.), *Water Rock Interaction*, pp 93-96. Balkema.

DEVIDAL, J. L., SCHOTT, J., DANDURAND, J. L., 1997, "An Experimental Study of Kaolinite Dissolution and Precipitation Kinetics as a Function of Chemical Affinity and Solution Composition at 150 °C, 40 bars, and pH 2, 6.8. and 7.8", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, pp. 5165-5186.

DONALDSON, J. R., SCHNABEL, R. B., 1987, "Computational Experience with Confidence Regions and Confidence Intervals for Nonlinear Least Squares", *Technometrics*, v. 29, pp. 67-82.

DOVE, P., CRERAR, D.A, 1990, "Kinetics of Quartz Dissolution in Electrolyte Solutions Using a Hydrothermal Reactor", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, pp. 955-969.

ELSON, B. J., PEARSON, T. G., WHYT, M., 1957, *The Physical and Chemical Properties of Sodium Aluminate Solutions, Part III Extraction*, British Aluminium Co. Report No. R. L. 57/26.

ESPIE, D. M., MACCHIETTO, S., 1988, "Nonlinear Transformations for Parameter Estimation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27, pp. 2175-2179.

EYRING, H., 1935, "The Activated Complex in Chemical Reactions", *Journal of Chemical Physics*, v. 3, pp. 107-115.

FAVA, N., TORRES, M. G., LENHARO, S. L. R., MARTINS, E. de S., BOAVENTURA, G. R., GASPAR, J. C., 1999. In: *5th Brazilian Conference on Portland Cement (BCPC)*, 8-12 November.

FLINT, E. P., CLARKE, W. F., NEWMAN, E. S., SHARTSIS, L., BISHOP, D. L., WELLS, L. S., 1946, "The Extraction of Alumina from Clays and High Silica Bauxite", *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, v. 36, pp. 63-105.

FREEMAN, N., 1998. "The Benefits of Advanced Control for Alumina Refining". In: *Light Metals. Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting*, pp.65, Warrendale, PA.

FROST, R. L., Vassallo, A. M, 1996, *Clays Clay Mineralogy*, v. 44, 635.

FURRER, G., ZYSSET, M., SCHINDLER, P. W., 1993, "Weathering Kinetics of Montmorillonite: Investigations in Batch and Mixed-Flow Reactors". In: Manning, D.

A. C., Hall, P. L., Hughes, C. R. (eds), *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interaction*, v. 4, pp. 243-262, New York, Chapman and Hall.

GANOR, J., LASAGA, A. C., 1998, "Simple Mechanistic Models for Inhibition of a Dissolution Reaction", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, pp. 1295-1306.

GANOR, J., MOGOLLÓN, J. L., LASAGA, A. C., 1995, "The Effect of pH on Kaolinite Dissolution Rates and on Activation Energy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, pp. 1037-1052.

GAUTIER J. M., OELKERS, E. H., SCHOTT, J., 1994, "Experimental Study of K-Feldspar Dissolution Rates as a Function of Chemical Affinity at 150 °C and pH = 9", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, n. 21(nov), pp. 4549-4560.

GLASTONBURY, J. R., 1967, "Kinetics of Gibbsite Extraction", *Advances in Extractive Metallurgy*, pp. 908-917.

GOEN, E. Ho, ROBERTSON, W. A., ROACH, G. I. D., ANTONOVSKY, A., 1992. "A Morphological Study of Bayer Process Desilication Product and Its Application to Laboratory and Plant Digests", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, pp. 982-986.

GRIM, R. E., 1963, "Propriedades das Argilas: Comportamento Térmico", *Cerâmica*, v.9, n.1, pp.35.

GRIM, R. E., KULBICKI, G., 1957, "Etude aus Rayons X des Reactions des Minéraux Argileuse à Haute Temperature", *Bull. Soc. Franç. Cerám.*, v. 36, p. 21.

GRJOTHEIM, K., WELCH, B. J., 1988, *Aluminium Smelter Technology – Aluminium*. 2 ed., Düsseldorf, Verlag.

GROCOTT, S. C., ROSENBERG, P. R., 1988, "Soda in Alumina. Possible Mechanisms for Soda Incorporation". In: *Proceedings of the Second International Alumina Quality Workshop*, pp. 271, Gladstone, Australia.

GRUBBS, D. K, 1982, *Chemical Beneficiation of High Reactive Silica Bauxite*, Internal Report, Alcoa of Australia Limited.

GRUBBS, D. K, 1987a, “Reduction of Fixed Soda Losses in the Bayer Process by Low Temperature Processing of High Silica Bauxites”, *The Metallurgical Society of AIME, Light Metals*, pp. 19-26.

GRUBBS, D. K, 1987b, *Alumina Production from Gibbsite Alumina-Rich Ore - by Digesting with Aqueous Solution of High Silica Concentration to Reduce Dissolution of Reactive Silica*, Patent Number(s): US4661328-A.

GRUBBS, D. K., 1983, *Processing Low SiO₂ Arkansas Bauxite by R-799 Process*, Internal Report, Alcoa of Australia Limited.

GRUBBS, D. K., 1983, *Processing Low SiO₂ Arkansas Bauxite by R-799 Process*, Internal Report, Alcoa of Australia Limited.

GUTHRIE, J. D., THE, P. J., IMBROGNO, W. D., 1984, “Characterization of Organics in Bayer Liquor”, *Light Metals*, pp.127.

GUY, C., SCHOTT, J., 1989, “Multisite Surface Reaction versus Transport Control during Hydrolysis of a Complex Oxide”, *Chemical Geology*, v. 78, pp. 181-204,

HARATO, T., ISHIDA, T., KATO, H., INAMI, M., 1996, “The Development of a New Bayer Process that Reduces the Desilication Loss of Soda by 50 % Compared to the Conventional Process”. In: *Fourth International Alumina Quality Workshop*, pp. 311-320, Darwin, Australia.

HARATO, T., OGAWA, T., ISHIDA T, 2000, *Production of Aluminum Hydroxide from Alumina-Containing ore e.g. Bauxite, Initially Involves Mixing Alumina Solution with Heated Alkali Before Dividing and Further Mixing Part of Solution with Second Alumina Solution*, Patent Number(s): AU9959326-A; JP2000211919-A; CA2288815-A1; US6299846-B1; AU765745-B.

HELGESON, H. C., MURPHY, W. M., AAGAARD, P., 1984, "Thermodynamic and Kinetic Constraints on Reaction Rates among Minerals and Aqueous Solutions II. Rate Constants, Effective Surface Area, and the Hydrolysis of Feldspar", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, pp. 2405-2432.

HERMANN, E., 1953, "Beitrag zur Kinetik der Abscheidung von Hydrargillit aus Natriumaluminatlösungen", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v. 274, pp. 81-104.

HIMMELBLAU, D. M., 1970, *Process Analysis by Statistical Methods*. New York, John Wiley & Sons.

HIND, A. R., BHARGAVA, S. K., GROCCOTT, S. C., 1997, *Journal of Chromatography A*, v. 765, n. 2, pp. 287.

HOHL, H., STUMM, W., 1976, "Interaction of Pb^{2+} with Hydrous $\alpha-Al_2O_3$ ", *Journal of Colloid Interface Science*, v. 55, pp. 281-288.

HOLDREN, G. R., SPEYER, P. M., 1985, "Reaction Rate-Surface Area Relationships during the Early Stages of Weathering I. Initial Observations", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, 675-681.

HOLLITT, M. J., CRISP, A. J., STAKER, W. S., ROE, G. M., RODDA, D. P., 2001. *Process for Removing Reactive Silica from a Bayer Process Feedstock*. United States Patent Number 6.309.615.

HUDSON, L. K., 1987, "Alumina Production". In: Burkin, A. R. (ed.), *Production of Aluminum and Alumina. Critical Report on Applied Chemistry*, v. 20, John Wiley & Sons, Chichester.

HUERTAS, F. J., CHOU, L., WOLLAST, R., 1998. "Mechanism of Kaolinite Dissolution at Room Temperature and Pressure; Part 1. Surface Speciation"; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, n.3, 417-431.

HUERTAS, F. J, CHOU, L., WOLLAST, R., 1999 “Mechanism of Kaolinite Dissolution at Room Temperature and Pressure; Part II: Kinetic Study”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, n. 19 e 20, pp. 3261-3275.

INSLEY, H., EWELL, R. H., 1935. “Thermal Behavior of the Kaolin Minerals”, *J. Res. Natl. Bureau Stand.*, v. 14, pp. 615.

JOHNS, W. D., 1953, “High Temperature Phase Changes in Kaolinites”, *Miner. Mag.*, v. 30, p. 186.

KENNEDY, J, EBERHART, R. C., 1995, “Particle Swarm Optimization”. In: *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*, pp. 1942-1948, Perth, Australia.

KIM, I. W., EDGAR, T. F., BELL, N. H., 1991, “Parameter Estimation for a Laboratory Water-Gas Shift Reactor using a Nonlinear Error in Variables”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 15, pp. 361-367.

KIRKE, E. A., 1982, *Chem. Eng. Aust. Che*, v. 11, n. 7, pp. 35.

KITTRICK, J. A., 1966, “The Free Energy of Formation of Gibbsite and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ from Solubility Measurements”, *Soil. Sci. Soc. Proc.*, v. 30, pp. 595-598.

KOFI, A-W., WILCOX, W. R., 1991a, “Kinetics of Silicate Reaction with Gibbsite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 143, n. 1, pp. 127-138.

KOFI, A-W., WILCOX, W. R., 1991b, “Sorption and Desorption Isotherms for Silicate on Gibbsite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 143, n. 1, pp. 139-145.

KOMADEL, P., MADEJOVA, J., STUCKI, J. W., 1998. “Variables Affecting the Dissolution of Smectites in Inorganic Acids”. In *35th Annual Meeting of the Clay Minerals Society*, pp. 111.

- KUZNETSOV, S. I., ANTIPIN, L. N., VAZHENIN, S. F., 1957, "Nature of the Variations of Certain Properties of Aluminate Solutions in the Decomposition Process", *Zh. Prikl. Khim.*, v. 30, pp. 357-361; *J. Appl. Chem. USSR*, v. 30, pp. 377-381, 1957.
- LANGA, J. M., 1989, "A Diagnostic Expert System for Bayer Digestion Ratio Control". In: *Light Metals. Proceedings of Sessions, AIME Annual Meeting*, Las Vegas, pp.9.
- LASAGA, A. C., 1981, "Transition State Theory". In: Lasaga A. C., Kirkpatrick R. J (eds), *Kinetics of Geochemical Processes*, Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, v. 8, pp. 135-169, Rev. Mineral.
- LASAGA, A. C., 1984, "Chemical Kinetics of Water-Rock Interactions", *Journal of Geophysical Research*, v. 89, pp. 4009-4025.
- LASAGA, A. C., 1995. In: White, A. F., Brantley, S. L., *Fundamental Approaches in Describing Mineral Dissolution and Precipitation Rates: Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, v. 31, pp. 23-86, Rev. Mineral.
- LEVENSPIEL, O., 1972. *Chemical Reaction Engineering*. 2 ed. New York, Willey.
- LEVER, G., 1978a, "Removal of Oxalate from Bayer Process Liquor", *Light Metals*, pp. 71.
- LEVER, G., 1978b. "Identification of Organics in Bayer Liquor", *Light Metals*, v. 2, pp.71.
- LUNDQUIST, R. V., LEITCH, H., 1964, "Solubility Characteristics of Sodium Aluminate", *Rep. Invest. U. S. Bur. Mines*, v.19, pp. 6504.
- MACKENZIE, R. C., 1957, *The Differential Thermal Investigation of Clays*. London, Mineralogical Society Clay Minerals Group.
- MACKENZIE, R. C., 1970, *Differential Thermal Analysis*. v. 1 e 2. London, Academic Press.

MARTIRES, R. A. C., 2001, *Balanço Mineral Brasileiro*, Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasil.

MAZZON, J., 1983, *Reduced Caustic Loss in Low-Temperature Digests*, Internal Report, Alcoa of Australia Limited.

MCCAUSLAND, L. J, FENNELL, M., 2006, *Removing Kaolin from Bauxite as Part of Bayer Process Useful for Forming Alumina Involves Contacting Bauxite with Sodium Hydroxide to Form a Mixture at Lower Temperature; and Subjecting to Intense Ultrasonic Irradiation to Cause Cavitation*, Patent Number(s): WO2006003470-A1; EP1771382-A1; AU2005258884-A1; CN1984844-A.

MEISSNER, H. P, KUSIK, C. L, 1972, “Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Multicomponent Aqueous Solutions”, *AIChE J.*, v. 18, n. 2, pp. 294-298.

MEISSNER, H. P, PEPPAS, N., 1973, “Activity Coefficients -Aqueous Solutions of Polybasic Acids and Their Salts”, *AIChE J.*, v. 19, n. 4, pp. 806-809.

MEISSNER, H. P; KUSIK, C. L., TESTER, J. L., 1972, “Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solution-Effect of Temperature”, *AIChE J.*, v. 18, n. 3, pp. 661-662.

METZ, V., GANOR, J., 2001, “Stirring Effect on Kaolinite Dissolution Rate”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, n. 20, pp. 3475-3490.

MISRA, C., WHITE, E. T, 1971, “Crystallisation of Bayer Aluminium Trihydroxide”, *Journal of Crystal Growth*, v. 8, pp. 172-178.

MOGOLLÓN, J. L., PÉREZ-DIAZ, A., SALVADOR, M. Lo., 2000, “The Effects of Ion Identity and Ionic Strength on the Dissolution Rate of a Gibbsitic Bauxite”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, pp. 781-795.

MOOLENAAR, R. J., EVANS, J. C., MC KEEVER, L. D., 1970, "The Structure of the Aluminate Ion in Solutions at High pH", *Journal of Physical Chemistry*, v. 74, pp. 3629-3636.

MURPHY, W. M, OELKERS, E. H., LICHTNER, P. C., 1989, "Surface Reaction versus Diffusion Control of Mineral Dissolution and Growth Rates in Geochemical Processes", *Chemical Geology*, v. 78, pp. 357-380.

MURPHY, W. M., HELGESON, H. C., 1987, "Thermodynamics and Kinetic Constraints on Reaction Rates among Minerals and Aqueous Solutions: III. Activated Complexes and the pH-dependence of the Rates of Feldspar, Pyroxene, Wollastonite, and Olivine Hydrolysis", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, pp. 3137-3153.

NAGY, K.L, BLUM, A. E., LASAGA, A. C., 1991, "Dissolution and Precipitation Kinetics of Kaolinite at 80 °C and pH 3: The Dependence on Solution Saturation State", *Amer. J. Sci.*, v. 291, pp. 649-686.

NERNST, W., 1904, *Z. Phys. Chem.*, v. 47, pp. 52.

NEWNHAM, R. E., BRINDLEY, G. W., 1957, "Structure of Dickite", *Acta. Cryst.* v. 10, pp. 88.

NORONHA, F. B., PINTO, J. C., MONTEIRO, J. L., LOBÃO, M. W., SANTOS, T. J., 1993, *ESTIMA: Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Relatório Técnico PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OELKERS, E. H., SCHOTT, J, DEVIDAL, J. L., 1994, "The Effect of Aluminum, pH, and Chemical Affinity on the Rates of Aluminosilicate Dissolution Reactions", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, n. 9 (May), pp. 2011-2024.

OELKERS, E. H., SCHOTT, J., 1994, "An Experimental Study of the Dissolution Rates of Albite as a Function of Aluminum Concentration and Chemical Affinity", *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

OKADA, K., SHIMAI, A., TAKEI, T., HAYASHI, S., YASUMORI, A., MACKENZIE, J. D., 1998, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 21, pp.289.

OSTAP, S., 1986, "Control of Silica in the Bayer Process Used for Alumina Production", *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 25, n. 2, pp.101.

PANIAS, D., ASIMIDIS, P., PASPALIARIS, I., 2001, "Solubility of Boehmite in Concentrated Sodium Hydroxide Solutions: Model Development and Assessment", *Hydrometallurgy*, v. 59, pp. 15-29.

PEARSON, T. G., 1955, "The Chemical Background of the Aluminium Industry", *Lect. Monogr. Rep. R. Inst. Chem.*, v. 3, pp. 103.

PEARSON, T. G., 1955, *The Royal Institute of Chemistry Lectures, Monographs and Reports*, v. 3.

PECK, A. C., ISRAEL, R. D., 1969, "Predigestion of Low Silica Bauxite", *U. S. Patent*, n. 3481705.

PETZOLD, L. R., 1989, *Dassl Code (Differential Algebraic System Solver)*. Livermore, Computing and Mathematics Research Division. Lawrence Livermore National Laboratory.

POHLAND, H. H., TIELENS, A. J., 1983, "A New Bayer Liquor Purification Process", *Light Metals*, pp. 211.

RAMOS, C. R., 1982, *Perfil Analítico do Alumínio*, Departamento Nacional de Produção Mineral - Boletim, Brasil.

REDDY, B. R., MISHRA, S. K., BANERJEE, G. N., 1999, "Kinetics of Leaching of a Gibbsite Bauxite with Hydrochloric Acid", *Hydrometallurgy*, v. 52, pp. 131-138.

REHANI, M., DWYER, A., PARKINSON, G., ROSENBERG, S. P., HEALY, S. J., ARMSTRONG, L., SOIRAT, A., ROWE, S., 1999, "Gibbsite Nucleation at Sodium

Oxalate Surfaces”. In: *Proceedings of the Fifth International Alumina Quality Workshop*, pp. 181, Bunbury, Australia.

RINN, G., FETTING, F., 1981, “Die Auflösung von Hydrargillit in Natronlauge”, *Chemie Ingenieur Technik*, v. 53, n.12, pp. 971.

ROACH, G. I. D., 1985, In: *Proceedings of the Technical Sessions Sponsored by the TMS Light Metals Committee at the 114th Annual Meetings, Metallurgical Society of AIME*, v. 1, pp. 183-196, New York.

ROACH, G. I. D., WHITE, A. J., 1988, “Dissolution Kinetics of Kaolin in Caustic Liquors”, *Light Metals*, pp. 41-47.

ROBERTSON, R. H. S., BRINDLEY, G. W, MACKENZIE, R. C., 1954. “Mineralogy of Kaolin Clays from Puga. Tanganyika”, *American Mineralogist*, v. 39, pp.118.

RODDA, D. P, SHAW, R. W, 1996, *Extraction of Alumina from Bauxite by Double Digestion - Including Fast Low Temperature Digestion of Gibbsite Fraction, Solid/Liquid Separation, Digestion of Boehmite Fraction and Two-Stage Post-Desilication*, Patent Number(s): EP777628-A; WO9606043-A; WO9606043-A1; AU9532481-A; EP777628-A1; BR9508761-A; KR97705519-A

RUSSELL, A. H, EDWARDS, J. D., TAYLOR, C. S., 1955, “Solubility of Hydrated Aluminas in NaOH Solutions”, *Journal of Metals*, v. 203, pp. 1123-1128.

RUTHERFORD, G. K, LORETTA, Y. Li, 1996, “Effect of Bauxite Properties on the Settling of Red Mud”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 48, pp.169-182.

SAAFFELD, H., WEDDE, M., 1974, *Z. Kristallogr.*, v. 139, n. 1-2, pp. 129.

SANTOS, H. D, CAMPOS, T. W, SANTOS, P.D., 2005, “Thermal Phase Sequences in Gibbsite/Kaolinite Clay: Electron Microscopy Studies”, *Ceramics International*, v. 31, n. 8, pp. 1077-1084.

SANTOS, P. S, 1975, *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras, Fundamentos*. V.1. SP, Edgard Blüchen, USP.

SATO, C., 1963, *Extractive Metallurgy of Aluminium I*. New York, Interscience.

SCHWAAB, M, PINTO, J. C., 2007a, *Análise de Dados Experimentais. I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. Rio de Janeiro, Brasil, E-Papers.

SCHWAAB, M, PINTO, J. C., 2007b, “Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 1: Problems Involving One Kinetic Constant.”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp. 2750-2764.

SCHWAAB, M., LEMOS, L. P., PINTO, J. C., 2007, “Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 2: Problems Involving Multiple Reparameterizations”, *Chemical Engineering Science* (submitted for publication).

SCOTFORD, R. F, GLASTONBURY, J. R., 1971, “Effect of Temperature on the Rates of Dissolution of Gibbsite and Boehmite”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 49, pp. 611-616.

SCOTFORD, R. F, GLASTONBURY, J. R., 1972, “The Effect of Concentration on the Rates of Dissolution of Gibbsite and Boehmite”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 50, pp. 754-758.

SEYSSIECQ, I., 1997. Thesis, University of Aix-Marseille I I I.

SEYSSIECQ, I., VEESLER, S., PÈPE, G., BOISTELLE, R, 1999, *Journal of Crystal Growth*, v. 196, pp. 174-180.

SEYSSIECQ, I., VEESLER, S., ROURE S., BOISTELLE, R, LAMÉRANT, J. M., 1998, *Chemical Engineering Science*, v. 53, pp. 2177.

SHARON, E. A., MCMANUS, J., MACKENZIE, K. J. D, WIMPERIS, S., 2000, "Multiple-Quantum and Cross-Polarized ^{27}Al MAS NRM of Mechanically Treated Mixtures of Kaolinite and Gibbsite", *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, v. 104, pp. 6408-6416.

SIDRAK, Y. L., 2001, "Dynamic Simulation and Control of the Bayer Process. A review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, pp. 1146-1156.

SILVEIRA, M., SOUZA SANTOS, P., "Correlação entre a Morfologia e a Estrutura Cristalina nos Argilominerais da Série Caulinita-Haloisita", *Cerâmica*, v. 5, n.19, p. 25, 1959.

SMEULDERS, D. E., WILSON, M. A., ARMSTRONG, L. 2001, "Insoluble Organic Compounds in the Bayer Process", *Materials and Interfaces; Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, pp. 2243-2251.

SPOSITO, G., 1984, *The Surface Chemistry of the Soils*. Oxford University Press.

STOCKHAM, J. D., 1977, "What is Particle Size: The Relationship among Statistical Diameters". In: Stockham, J. D., Focktman, E. G. (eds), *Particle Size Analysis*, pp. 1-12, Michigan, Ann Arbor.

STUMM, W., 1992, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. Wiley.

STUMM, W., HOHL, H., DALAG, F., 1976, "Interaction of Metal Ions with Hydrous Oxide Surfaces", *Croat. Chem. Acta*, v. 48, pp. 491-504

SWEEGERS, C., MEEKES, H. van ENCKEVORT, W. J. P., BENNEMA, P., HIRALAL, I. D. K., RIJKEBOER, A., 1999, *Journal of Crystal Growth*, v. 197, 244.

TALMAN, S. J., NESBITT, H. W, 1988, "Dissolution of Populations of Ultrafine Grains with Applications to Feldspars", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, pp. 1467-1471.

TEMUJIN, J., MACKENZIE, K. J. D., SCHMÜCKER, M. SCHNEIDER, H., MCMANUS, J., WIMPERIS, S., 2000, "Phase Evolution in Mechanically Treated Mixtures of Kaolinite and Alumina Hydrates (Gibbsite and Boemite)", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, pp. 413-421.

van GRINSVEN, H. J. M., van RIEMSDIJK, W. H., 1992, "Evaluation of Batch and Column Techniques to Measure Weathering Rates in Soils", *Geoderma*, v. 52, pp.41-57.

VARNES, A. W, 1997. In: Settle, F. A. (ed.), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall.

VEESLER, S., ROURE S., BOISTELLE, R., 1994, "General Concepts of Hydrargillite $\text{Al}(\text{OH})_3$ Agglomeration", *Journal of Crystal Growth*, v. 135, pp. 505-512.

VEGLIÒ F., TRIFONI, M., PAGNANELLI, F., TORO, L., 2001, "Shrinking Core Model with Variable Activation Energy: Kinetics of Manganiferous ore Leaching With sulfuric Acid and Lactose", *Hydrometallurgy*, v. 60, pp. 167-179.

VELDE, B., 1992, *Introduction to Clay Minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance*. pp. 198. London, Chapman & Hall.

VOGEL, A.I., 1962, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. 3 ed, chapter 4: Complexometric Titrations. London, Longmans.

WAHL, F. F., GRIM, R. E., GRAF, R. B., 1961, "Phase Transformations in Silica-Alumina Mixtures as Examined by Continuous X-Ray Diffraction", *American Mineralogist*, v. 46, pp. 1064.

WALTHER, J. V., 1996, "Relation between Rates of Aluminosilicate Mineral Dissolution, pH, Temperature, and Surface Charge", *Am. J. Sci.*, v. 296, pp.693-728.

WATTS, D. G., 1994, "Estimating Parameters in Nonlinear Rate Equations", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.72, pp. 701-710.

WEFERS, K., MISRA, C., 1987, *Oxides and Hydroxides of Aluminium (revised)*, Technical Report Technical Paper No. 19, Alcoa Research Laboratories, Pittsburgh, PA.

WEISS, A., RANGE, K. J., 1966, "Über Titan im Gitter von Kaolin". In: *Proceedings of the International Clay Conference*, v. 1, pp. 53, Jerusalem.

WESOLOWSKI, D. J., 1992, "Aluminum Speciation and Equilibria in Aqueous Solution: I. The Solubility of Gibbsite in the System Na-K-Cl-OH-Al(OH)₄ from 0 to 100 °C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, pp. 1065-1091.

WESOLOWSKI, D. J., 2002, "Erratum to David J. Wesolowski (1992), Aluminum Speciation and Equilibria in Aqueous Solution: I. The Solubility of Gibbsite in the System Na-K-Cl-OH-Al(OH)₄ from 0 to 100 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 56, 1065-1091, 1992, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.66, n. 19, pp. 3519.

WESTALL, J., HOHL, H., 1980, "A Comparison of Electrostatic Models for the Oxide/Solution Interface", *Advanced Colloid Interface Science*, v. 12, pp. 265-294.

WHITTINGTON, B. I., 1996, "Quantification and Characterisation of Hydrogarnet and Cancrinite Present in Desilication Product (DSP) by Powder X-Ray Diffraction". In: *Fourth International Alumina Quality Workshop*, pp. 413-422, Darwin, Australia.

WHITTINGTON, B. I., 1996, "The Chemistry of CaO and Ca(OH)₂ Relating to the Bayer Process", *Hydrometallurgy*, v. 43, pp. 13-35.

WHITTINGTON, B. I., FALLOWS, T., 1997, "Formation of Lime-Containing Desilication Product (DSP) in the Bayer Process: Factors Influencing the Laboratory Modelling of DSP Formation", *Hydrometallurgy*, v. 45, pp. 289-303.

WIELAND, E., STUMM, W., 1992. "Dissolution Kinetics of Kaolinite in Acidic Aqueous Solutions at 25 °C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, pp. 3339-3355.

WIELAND, E., WERHLI, B., STUMM, W., 1988. "The Coordination Chemistry of Weathering: III. A Potential Generalization on Dissolution Rates of Minerals", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, pp. 1969-1981.

WORLD METAL STATISTICS, 1999, World Bureau of Metal Statistics, v. 52, n. 8 (Aug).

WYNNE-JONES, W. F. K., EYRING, H., 1935. "The Absolute Rate of Reactions in Condensed Phases", *Journal of Chemical Physics*, v. 3, pp. 492 -502.

XIAO, Y., LASAGA, A. C., 1996, "Ab Initio Quantum Mechanical Studies of the Kinetics and Mechanisms of Quartz Dissolution: OH⁻ catalysis", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, pp. 2283-2295.

XIE, Z., WALTHER, J. V., 1992, "Incongruent Dissolution and Surface Area of Kaolinite", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, pp. 3357-3363.

YATES, D. E., LEVINE, S., HEALY, T. M., 1974. "Site-Binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water Interface", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 176, pp. 1807-1818.

YUN ANJUN, 1988. Master Thesis, Central South University of Technology.

ZAFAR, I. Z., 2007, "Determination of Semi Empirical Kinetic Model for Dissolution of Bauxite Ore with Sulfuric Acid: Parametric Cumulative Effect on the Arrhenius Parameters", *Chemical Engineering Journal* (Accepted Manuscript).

ANEXO I

EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE DA GIBBSITA C-30 EM NaOH

1. DESENVOLVIMENTO DE MODELO FENOMENOLÓGICO PARA A SOLUBILIDADE DA GIBBSITA NO EQUILÍBRIO EM SOLUÇÃO DE NaOH (ADAPTADO DO TRABALHO DE PANIAS *et al.*, 2001)

Um modelo para a determinação da solubilidade da gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) no equilíbrio em solução concentrada de NaOH foi desenvolvido no presente trabalho, tomando-se como base o modelo proposto por PANIAS *et al.* (2001) para a solubilidade da boemita (AlOOH) nas mesmas condições.

Considerando-se o fato de que em soluções concentradas de NaOH com $\text{pH} > 10$, o íon tetrahidroxialuminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) é a única espécie de alumínio em solução (KITTRICK, 1966, CHANG, 1981, CASTET *et al.*, 1990, PANIAS *et al.*, 2001), a reação de dissolução da gibbsita em NaOH pode ser representada da seguinte forma:



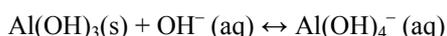
Assim sendo, a constante de equilíbrio da reação de dissolução (Equação 1) é dada pela equação:

$$K = (\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \times m_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}) / (\gamma_{\text{OH}^-} \times m_{\text{OH}^-}) \quad (2)$$

Sendo: y_i = coeficiente de atividade molal da espécie i

m = concentração molal da espécie i

Quando o equilíbrio é atingido, as concentrações molais de OH^- e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ são iguais a $m-m^*$ e m^* , respectivamente, sendo que m^* corresponde ao número de mols de gibbsita dissolvida por quilograma de solvente inicial, que geram quantidades equivalentes de íons tetrahidroxialuminato, conforme mostrado abaixo:



$$t=0 \quad \quad \quad m$$

$$t= t_{\text{eq}} \quad \quad m-m^* \quad \quad m^*$$

Logo, as concentrações molais das espécies presentes em solução no equilíbrio da reação de dissolução (Equação 1) são iguais a:

$$\text{Na}^+ = m \quad (3)$$

$$\text{OH}^- = m-m^* \quad (4)$$

$$\text{Al}(\text{OH})_4^- = m^* \quad (5)$$

Os coeficientes de atividade molal média de NaOH (γ_{12}) e $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ (γ_{14}) na solução aquosa multicomponente podem ser definidos como:

$$(\gamma_{12})^2 = \gamma_{\text{Na}^+} \times \gamma_{\text{OH}^-} \quad (6)$$

$$(\gamma_{14})^2 = \gamma_{\text{Na}^+} \times \gamma_{\text{Al(OH)}_4^-} \quad (7)$$

Combinando-se as equações (2)-(7):

$$K = (\gamma_{14} / \gamma_{12})^2 \times (m^* / (m - m^*)) \quad (8)$$

De acordo com a Equação 8, a concentração molal de gibbsita dissolvida (mols de gibbsita dissolvida por quilograma de solvente inicial) no equilíbrio da reação de dissolução (Equação 1), m^* , é calculada como função dos coeficientes de atividade molal média de NaOH e NaAl(OH)₄, na solução multicomponente de aluminato de sódio, da concentração molal inicial de NaOH e da constante de equilíbrio da reação de dissolução (Equação 1) em uma dada temperatura.

Os coeficientes de atividade molal média de NaOH (γ_{12}) e NaAl(OH)₄ (γ_{14}), em uma temperatura θ , na solução multicomponente de aluminato de sódio, são calculados de acordo com as equações de MEISSNER e KUSIK (1972), MEISSNER *et al.* (1972) e MEISSNER e PEPPAS (1973):

$$(\log \gamma_{12})_{\theta^\circ\text{C}} = 1/2 \times [(X_1 + Y_2) (\log \gamma_{12}^0)_{\theta^\circ\text{C}} + Y_4 (\log \gamma_{14}^0)_{\theta^\circ\text{C}}] \quad (9)$$

$$(\log \gamma_{14})_{\theta^\circ\text{C}} = 1/2 \times [(X_1 + Y_4) (\log \gamma_{14}^0)_{\theta^\circ\text{C}} + Y_2 (\log \gamma_{12}^0)_{\theta^\circ\text{C}}] \quad (10)$$

Sendo:

$(\gamma_{ij}^0)_{\theta^\circ\text{C}}$ = coeficiente de atividade molal do eletrólito ij a $\theta^\circ\text{C}$, na solução do eletrólito com a mesma força iônica da solução multicomponente.

$$X_i = \text{fração catiônica} = J_i / J_c$$

$$Y_i = \text{fração aniônica} = J_j / J_a$$

$$J_i = (1/2) \times m_i \times Z_i^2$$

$$J_j = (1/2) \times m_j \times Z_j^2$$

$$J_c = \text{força catiônica total} = \sum_i J_i$$

$$J_a = \text{força aniônica total} = \sum_j J_j$$

$$J = \text{força iônica da solução multicomponente de aluminato de sódio} = J_c + J_a$$

$$12 = \text{NaOH} \quad (1 = \text{Na}^+; 2 = \text{OH}^-)$$

$$14 = \text{NaAl(OH)}_4 \quad (1 = \text{Na}^+; 4 = \text{Al(OH)}_4^-)$$

Para o sistema com gibbsita:

$$J_1 = J_{\text{Na}^+} = 1/2 \times m_{\text{Na}^+} \times Z_{\text{Na}^+}^2 = 1/2 \times (m) \quad (11)$$

$$J_c = J_1 = 1/2 \times m \quad (12)$$

$$J_2 = 1/2 \times m_{\text{OH}^-} \times Z_{\text{OH}^-}^2 = 1/2 \times (m - m^*) \quad (13)$$

$$J_4 = 1/2 \times m_{\text{Al(OH)}_4^-} \times Z_{\text{Al(OH)}_4^-}^2 = 1/2 \times (m^*) \quad (14)$$

$$J_a = J_2 + J_4 = 1/2 \times (m-m^*) + 1/2 \times (m^*) = 1/2 \times (m) \quad (15)$$

$$X_1 = 1 \quad (16)$$

$$Y_2 = J_2/J_a = (1/2 \times (m-m^*)) / (1/2 \times m) = (m-m^*) / m \quad (17)$$

$$Y_4 = J_4/J_a = (1/2 \times m^*) / (1/2 \times m) = m^* / m \quad (18)$$

$$J = J_c + J_a = 1/2 \times (m) + 1/2 \times (m) = m \quad (19)$$

Assim, as expressões para os logaritmos dos coeficientes de atividade molal são dadas por:

$$(\log \gamma_{ij}^0)_{\theta^\circ\text{C}} = (1,125-0,005 \times \theta) \times (\log \gamma_{ij}^0)_{25^\circ\text{C}} - (0,125-0,005 \times \theta) \times \log \gamma_{\text{ref}}^0 \quad (20)$$

$$\log \gamma_{\text{ref}}^0 = -0,41 J^{0,5} / (1 + J^{0,5}) + 0,039 J^{0,92} \quad (21)$$

$$(\log \gamma_{ij}^0)_{25^\circ\text{C}} = -0,511 \times J^{0,5} / (1 + J^{0,5}) + (0,06 + 0,6 B_{ij}) J / (1 + 1,5 \times J)^2 + B_{ij} J \quad (22)$$

Sendo:

$(\log \gamma_{ij}^0)_{\theta^\circ\text{C}}$ = logaritmo do coeficiente de atividade molal a θ °C na solução do eletrólito, calculado de acordo com a equação empírica de MEISSNER *et al.* (1972).

$\log \gamma_{\text{ref}}^0$ = logaritmo do coeficiente de atividade molal na solução do eletrólito na temperatura de referência

$(\log \gamma_{ij}^0)_{25^\circ\text{C}}$ = logaritmo do coeficiente de atividade molal a 25 °C na solução do eletrólito, calculado de acordo com a equação semi-empírica de BROMLEY (1973).

B_{ij} = constante característica para o eletrólito ij

$$B_{ij}(\text{NaOH} [\text{BROMLEY}, 1973]) = 0,0747 \text{ kg/mol}$$

$$B_{ij}(\text{NaAl(OH)}_4 [\text{BERECZ e SZITA}, 1971, \text{PANIAS } et al., 1999]) = 0,0303 \text{ kg/mol}$$

Substituindo-se os valores de J (19) e B_{ij} na Equação 22:

$$(\log \gamma_{\text{NaOH}}^0)_{25^\circ\text{C}} = -0,511 \times m^{0,5} / (1+m^{0,5}) + (0,06+0,6 \times 0,0747) \times m / (1+1,5 \times m)^2 + 0,0747 \times m \quad (23)$$

$$(\log \gamma_{\text{NaAl(OH)}_4}^0)_{25^\circ\text{C}} = -0,511 \times m^{0,5} / (1+m^{0,5}) + (0,06+0,6 \times 0,0303) \times m / (1+1,5 \times m)^2 + 0,0303 \times m \quad (24)$$

A Equação 20, então, fica:

$$(\log \gamma_{\text{NaOH}}^0)_{\theta^\circ\text{C}} = (1,125-0,005 \times \theta) \times ((-0,511 \times m^{0,5}) / (1+m^{0,5})) + ((0,06+0,6 \times 0,0747) \times m / (1+1,5 \times m)^2) + 0,0747 \times m - (0,125-0,005 \times \theta) \times (-0,41 \times m^{0,5}) / (1+m^{0,5}) + 0,039 \times m^{0,92} \quad (25)$$

$$(\log \gamma_{\text{NaAl(OH)}_4}^0)_{\theta^\circ\text{C}} = (1,125-0,005 \times \theta) \times ((-0,511 \times m^{0,5}) / (1+m^{0,5})) + ((0,06+0,6 \times 0,0303) \times m / (1+1,5 \times m)^2) + 0,0303 \times m - (0,125-0,005 \times \theta) \times (-0,41 \times m^{0,5}) / (1+m^{0,5}) + 0,039 \times m^{0,92} \quad (26)$$

1.1. CÁLCULO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO (K) DA REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DA GIBBSITA EM SOLUÇÃO DE NaOH:

A constante de equilíbrio (K) da reação de dissolução da gibbsita em NaOH (Equação 1), representada pela Equação 2, pode ser definida como:

$$K = \exp(-\Delta G^{\circ}_T / RT) \quad (27)$$

Sendo: ΔG°_T = variação de energia livre da reação de dissolução (Equação 1)

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta G^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT - (T - 298) \Delta S^{\circ}_{298} \quad (28)$$

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}(T) \quad (29)$$

Sendo:

$C_{p,i}(T)$ = capacidade calorífica do reagente ou produto i em uma temperatura T

ν_i = coeficiente estequiométrico do reagente ou produto i

Os dados termoquímicos foram obtidos dos trabalhos de PANIAS *et al.* (2001) e de WESOLOWSKI (1992,2002), sendo expressos como:

$$C^{\circ}_{p,f \text{ gibbsita}} = 92,0219 + 0,1322558 (T) - 11848,1/T \quad (30)$$

Sendo:

$C^{\circ}_{p,f \text{ gibbsita}}$ = capacidade calorífica de formação da gibbsita, expressa em J/K/mol

T = temperatura absoluta

1.2. CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DA GIBBSITA

O sistema de equações (3)-(5), (8)-(10), (20)-(22), e (27)-(28) corresponde à formulação matemática do modelo para a solubilidade da gibbsita no equilíbrio. Esse modelo calcula a solubilidade da gibbsita em soluções concentradas de NaOH como função da temperatura e da concentração inicial de NaOH. O resultado obtido é a **solubilidade da gibbsita**, expressa como a concentração molal dos íons aluminato.

A transformação do valor obtido para a solubilidade da gibbsita de *molalidade* para *gramas de Al_2O_3 por litro* requer o conhecimento da densidade da solução de aluminato de sódio, que é calculada de acordo com a seguinte equação (Personal Communication with Hellenic Alumina Industry):

$$d_{\theta^{\circ}C} = 0,9982 (A + C) \quad (31)$$

Sendo:

$d_{\theta^{\circ}C}$ = densidade da solução de aluminato a $\theta^{\circ}C$ em gramas por mililitro

$$A = 0,5 \times [1 - 9,52832 \times 10^{-4} (\theta - 20) - 2,64664 \times 10^{-6} (\theta - 20)^2] \quad (32)$$

$$C = 5 \times 10^{-4} \times \sqrt{\left(10^6 + 4 \times 10^3 \times \left(0.8347 \times CS + \left(0.74 + CS \times 4.2 \times 10^{-4} \times C_{Al_2O_3}\right)\right)\right)} \quad (33)$$

Sendo:

CS = concentração inicial de hidróxido de sódio em gramas de Na₂CO₃ por litro.

CA_{l2O3} = solubilidade da gibbsita em gramas de Al₂O₃ por litro

A massa da solução de aluminato de sódio por quilograma de solvente inicial no equilíbrio da reação de dissolução (Equação 1) é dada por:

$$W = 1000 + 78 \times m^* + 40 \times m \quad (\text{g/kg H}_2\text{O}) \quad (34)$$

O volume da solução de aluminato de sódio por quilograma de solvente inicial no equilíbrio da reação de dissolução (Equação 1) é dado por:

$$V = (100 + 7,8 \times m^* + 4 \times m) / 100 d_{\theta^{\circ}\text{C}} \quad (\text{L/kgH}_2\text{O}) \quad (35)$$

A massa de alumina equivalente dissolvida por quilograma de solvente inicial no equilíbrio da reação de dissolução (Equação 1) é calculada como sendo:

$$W_{Al_2O_3} = 51 \times m^* \quad (\text{g/kgH}_2\text{O}) \quad (36)$$

A massa de hidróxido de sódio (expresso como Na₂CO₃) por quilograma de solvente inicial no equilíbrio da reação de dissolução (Equação 1) é dada por:

$$W_{Na_2CO_3} = 53 \times (m - m^*) \quad (\text{g/kgH}_2\text{O}) \quad (37)$$

A concentração de hidróxido de sódio (expresso como Na₂CO₃) na solução de aluminato de sódio, CS, é calculada por:

$$CS = (5300 \times d_{\theta^{\circ}\text{C}} \times (m - m^*)) / (100 + 7,8 \times m^* + 4 \times m) \quad (\text{g/L}) \quad (38)$$

A **solubilidade da gibbsita** (expressa em gramas de Al₂O₃ por litro) é, então, dada por:

$$C_{Al_2O_3} = (5100 \times d_{\theta^{\circ}\text{C}} \times m^*) / (100 + 7,8 \times m^* + 4 \times m) \quad (\text{g/L}) \quad (39)$$

A solução do sistema de equações (3)-(5), (8)-(10), (20)-(22), (27)-(28), (31)-(33) e (38)-(39) fornece, portanto, a **densidade da solução de aluminato de sódio** e a **solubilidade da gibbsita em gramas de Al₂O₃ por litro**, como função da temperatura e da concentração inicial da solução de hidróxido de sódio. O conjunto completo de equações pertinentes ao modelo proposto é mostrado na Tabela 1:

Tabela 1. Modelo Fenomenológico para a Solubilidade da Gibbsita em Solução de NaOH.

$[Na^+] = m$
$[OH^-] = m - m^*$
$[Al(OH)_4^-] = m^*$
$K = (\gamma_{14}/\gamma_{12})^2 \times (m^*/(m - m^*))$
$K = \exp(-\Delta G_T^\circ / RT)$
$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \Delta C_p / T dT - (T - 298) \Delta S_{298}^\circ$
$(\log \gamma_{12})_{\theta^\circ C} = 1/2 [((2m - m^*)/m) \times (\log \gamma_{12}^0)_{\theta^\circ C} + (m^*/m) \times (\log \gamma_{14}^0)_{\theta^\circ C}]$
$(\log \gamma_{14})_{\theta^\circ C} = 1/2 [((m^* + m)/m) \times (\log \gamma_{14}^0)_{\theta^\circ C} + (m - m^*)/m \times (\log \gamma_{12}^0)_{\theta^\circ C}]$
$\log \gamma_{ref}^0 = -0,41m^{0,5}/(1 + m^{0,5}) + 0,039 m^{0,92}$
$(\log \gamma_{NaOH}^0)_{25^\circ C} = -0,511m^{0,5}/(1 + m^{0,5}) + (0,06 + 0,6 \times 0,0747)m/(1 + 1,5m)^2 + 0,0747m$
$(\log \gamma_{NaAl(OH)_4}^0)_{25^\circ C} = -0,511m^{0,5}/(1 + m^{0,5}) + (0,06 + 0,6 \times 0,0303)m/(1 + 1,5m)^2 + 0,0303m$
$(\log \gamma_{NaOH}^0)_{\theta^\circ C} = (1,125 - 0,005\theta) \times (-0,511m^{0,5}/(1 + m^{0,5}) + (0,06 + 0,6 \times 0,0747)m/(1 + 1,5m)^2 + 0,0747m - (0,125 - 0,005\theta) \times -0,41m^{0,5}/(1 + m^{0,5}) + 0,039m^{0,92})$
$(\log \gamma_{NaAl(OH)_4}^0)_{\theta^\circ C} = (1,125 - 0,005\theta) \times (-0,511m^{0,5}/(1 + m^{0,5}) + (0,06 + 0,6 \times 0,0303)m/(1 + 1,5m)^2 + 0,0303m - (0,125 - 0,005\theta) \times -0,41m^{0,5}/(1 + m^{0,5}) + 0,039m^{0,92})$
$d_{\theta^\circ C} = 0,9982 (A + C)$
$A = 0,5[1 - 9,52832 \times 10^{-4}(\theta - 20) - 2,64664 \times 10^{-6}(\theta - 20)^2]$
$C = 5 \times 10^{-4} \times (10^6 + 4 \times 10^3[0,8347 \times CS + (0,74 + CS \times 4,2 \times 10^{-4} \times (C_{Al_2O_3})])]$
$C_{Al_2O_3} = (5100 d_{\theta^\circ C} \times m^*)/(100 + 7,8m^* + 4m)$
$CS = (5300 d_{\theta^\circ C} (m - m^*))/(100 + 7,8m^* + 4m)$

m = concentração molal da solução de hidróxido de sódio pura

m^* = mols de gibbsita dissolvida por quilograma de solvente inicial no equilíbrio da reação de dissolução em NaOH

K = constante de equilíbrio da reação de dissolução da gibbsita em NaOH

ΔG_T° = variação de energia livre da reação de dissolução da gibbsita em NaOH

$(\gamma_{ij}^0)_{\theta^\circ C}$ = coeficiente de atividade molal do eletrólito ij a $\theta^\circ C$ na solução simples

γ_{ref}^0 = coeficiente de atividade molal do eletrólito ij na temperatura de referência

$(\gamma_{ij}^0)_{25^\circ C}$ = coeficiente de atividade molal a $25^\circ C$ na solução do eletrólito

$(\gamma_{ij})_{\theta^\circ C}$ = coeficiente de atividade molal média a $\theta^\circ C$ na solução de aluminato de sódio multicomponente
12 = NaOH

14 = NaAl(OH)₄

$d_{\theta^\circ C}$ = densidade da solução de aluminato de sódio

CS = concentração inicial de hidróxido de sódio em gramas de Na₂CO₃ por litro

$C_{Al_2O_3}$ = solubilidade da gibbsita em gramas de Al₂O₃ por litro

2. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais de solubilidade da gibbsita C-30 (45-150 μm) em NaOH foram obtidos em experimentos nos quais 22 g de gibbsita eram adicionados a 200 mL de solução de NaOH. A proporção entre a massa de gibbsita e o volume de solução de NaOH foi estabelecida tendo como referência a proporção utilizada por PANIAS *et al.* (2001) para a boemita. De modo geral, as condições experimentais empregadas nos testes de solubilidade foram:

- Razão inicial Al₂O₃/NaOH (m/m): 0,67 a 1,41;
- Concentração inicial de NaOH (% m/m): 5 a 9;
- Temperatura ($^\circ C$): 60 a 100;
- Tempo de reação (min.): 5 a 300.

A determinação da solubilidade da gibbsita nas condições estudadas foi feita pela aproximação do equilíbrio a partir de soluções insaturadas (aproximação por dissolução). Nesse caso, um equilíbrio heterogêneo entre o sólido não dissolvido e a solução saturada de aluminato de sódio é atingido a partir do uso de um excesso de gibbsita pura. Segundo resultados de VERDES *et al.* (1992), PANIAS *et al.* (2001) e WESOLOWSKI (1992, 2002), nessa situação, o equilíbrio é mais rapidamente atingido do que no caso da aproximação do mesmo a partir de soluções supersaturadas (aproximação por precipitação).

2.1. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE

Os resultados obtidos para a solubilidade da gibbsita C-30 em NaOH, em termos de teores de alumínio dissolvido, são mostrados na Tabela 2 e nas Figuras 1-6. As curvas apresentadas nas Figuras 1-3 descrevem o comportamento do sistema em diferentes temperaturas, enquanto que naquelas presentes nas Figuras 4-6, o comportamento do sistema é avaliado sob diferentes concentrações iniciais de NaOH. Os desvios-padrão indicados nos gráficos foram obtidos por réplicas dos experimentos no ponto central e correspondem a 3 %. Assumiu-se que o erro é constante em toda a região experimental e igual a duas vezes o desvio-padrão (SCHWAAB e PINTO, 2007a).

Conforme pode ser constatado, a solubilidade da gibbsita em NaOH é afetada pela temperatura e pela concentração inicial da solução de NaOH, sendo favorecida pelo aumento da temperatura e da concentração de soda (Figuras 1-6). Nas temperaturas de 60 e 80 °C, o equilíbrio de dissolução parece ter sido atingido em toda a faixa de concentração de NaOH estudada (5 a 9 % m/m) (Figuras 4 e 5). Nessa situação, maiores teores de alumínio dissolvido foram obtidos em solução de NaOH 9 % m/m correspondendo a, aproximadamente, 30 e 60 % do alumínio total, respectivamente a 60 e 80 °C (Figura 3). Já a 100 °C, a dissolução completa do material é obtida após 5h de reação, em NaOH 9 % m/m (Figura 6).

Tabela 2. Dados de solubilidade da gibbsita C-30 ($45 \mu\text{m} < dp < 150 \mu\text{m}$) em NaOH.

Concentração inicial de NaOH (% m/m)	T (°C)	Tempo de reação (min)	Al dissolvido (%)
5,0	60	31,0	10,56
		64,0	11,79
		125,0	14,61
		186,0	17,20
		301,0	18,90
7,0	60	32,0	11,88
		73,0	15,81
		133,0	19,43
		206,0	23,81
		302,0	24,89
9,0	60	5,0	5,46
		11,0	7,98
		16,0	10,00
		21,0	12,16
		61,0	22,29
		180,0	32,06
		301,0	32,58
5,0	80	5,0	7,69
		10,0	13,64
		15,0	17,76
		20,0	20,55
		61,0	28,95
		181,0	30,89
		301,0	31,58
7,0	80	5,0	14,42
		10,0	20,56
		15,0	25,28
		20,0	26,51
		65,0	38,29
		193,0	42,73
		304,0	44,99
9,0	80	5,0	22,08
		11,0	27,60
		16,0	32,36
		21,0	35,70
		60,0	50,75
		183,0	60,27
		300,0	60,67

Tabela 2 (cont.). Dados de solubilidade da gibbsita C-30 ($45 \mu\text{m} < dp < 150 \mu\text{m}$) em NaOH.

Concentração inicial de NaOH (% m/m)	T (°C)	Tempo de reação (min)	Al dissolvido (%)
5,0	100	11,0	33,58
		16,0	38,54
		21,0	40,36
		66,0	43,87
		182,0	46,50
		304,0	49,30
7,0	100	15,0	42,06
		20,0	45,01
		64,0	61,30
		186,0	67,67
		304,0	73,56
9,0	100	19,0	65,14
		31,0	78,01
		41,0	81,29
		51,0	86,18
		62,0	91,03
		181,0	98,37
		301,0	99,47

dp = diâmetro da partícula

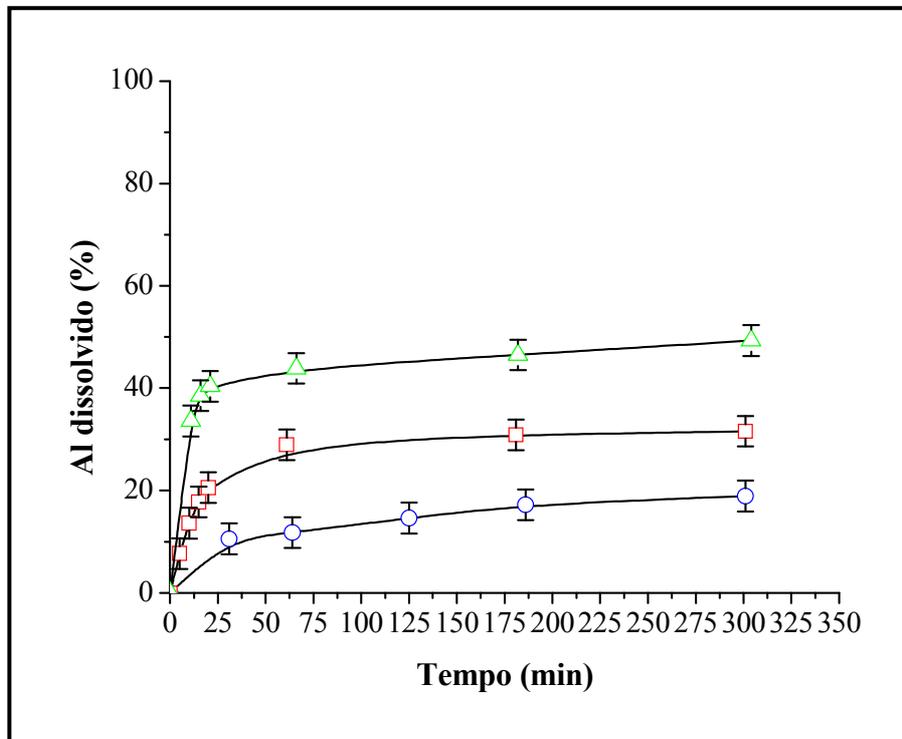


Figura 1. Efeito da temperatura sobre a solubilidade da gibbsita C-30 ($45\text{-}150 \mu\text{m}$) em solução de NaOH 5 % m/m. ○ T = 60 °C; □ T = 80 °C; △ T = 100 °C.

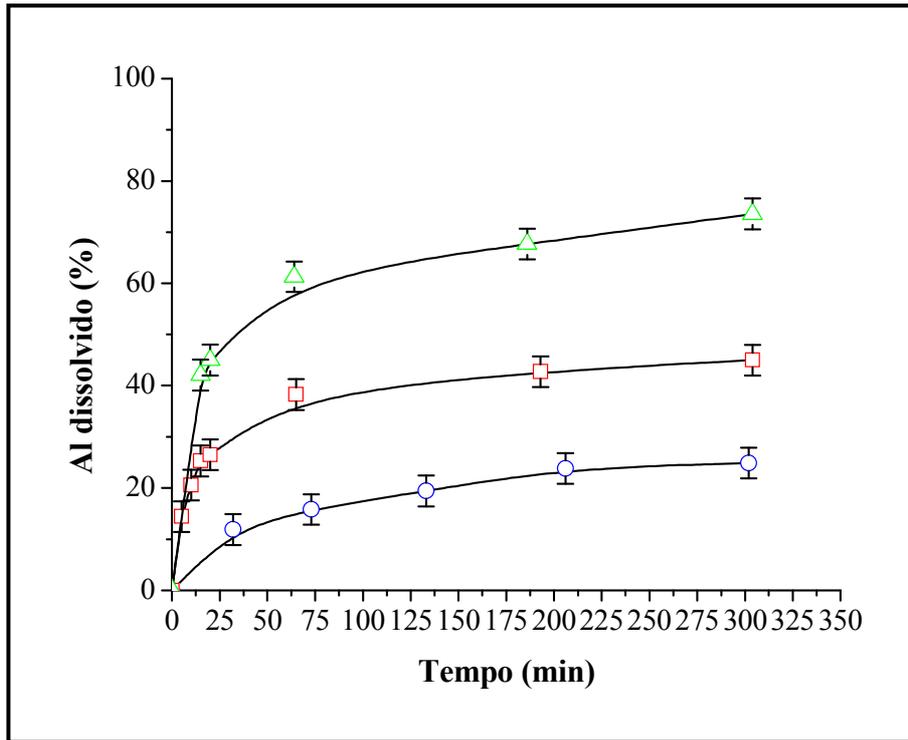


Figura 2. Efeito da temperatura sobre a solubilidade da gibbsita C-30 (45-150 μm) em solução de NaOH 7 % m/m. \circ T = 60 °C; \square T = 80 °C; \triangle T =100 °C.

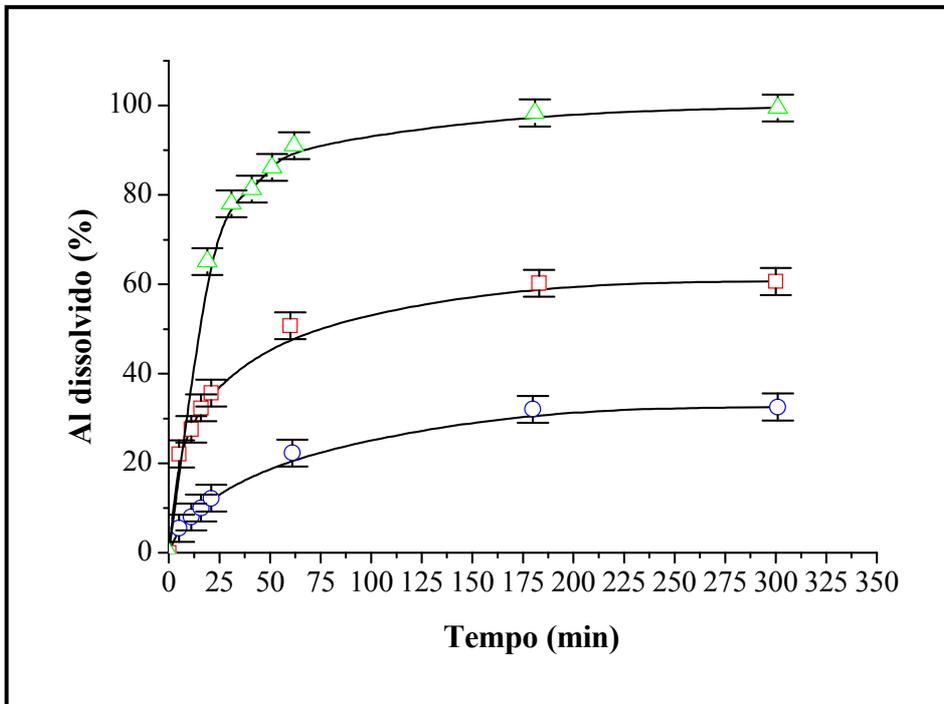
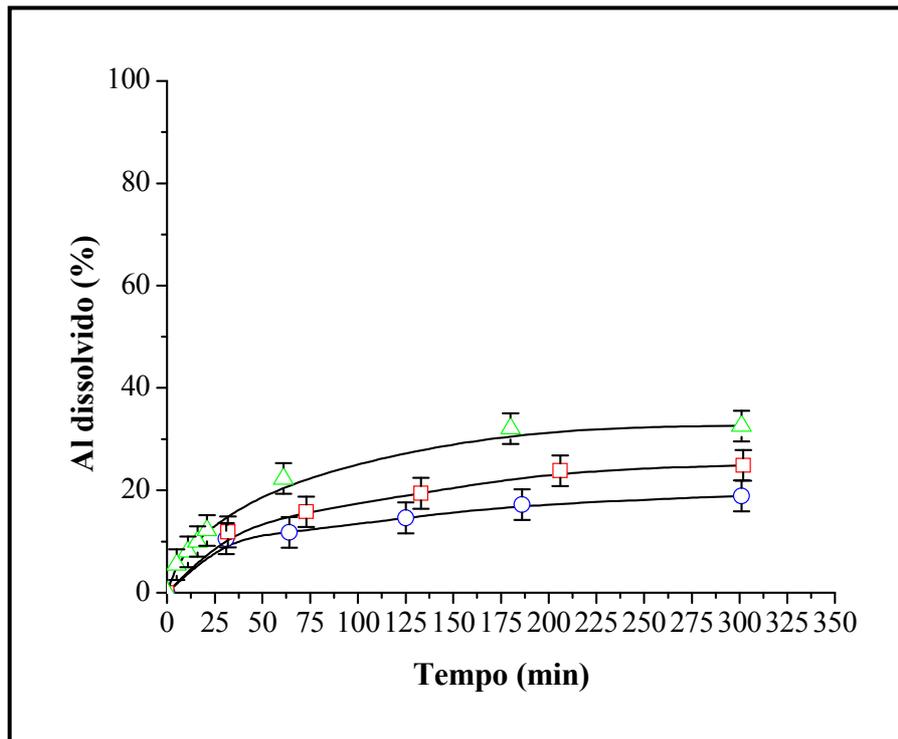


Figura 3. Efeito da temperatura sobre a solubilidade da gibbsita C-30 (45-150 μm) em solução de NaOH 9 % m/m. \circ T = 60 °C; \square T = 80 °C; \triangle T =100 °C.



Figura

Efeito da concentração de NaOH sobre a solubilidade da gibbsita C-30 (45-150 μm) em $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$. \circ NaOH = 5 % m/m; \square NaOH = 7 % m/m; \triangle NaOH = 9 % m/m.

4.

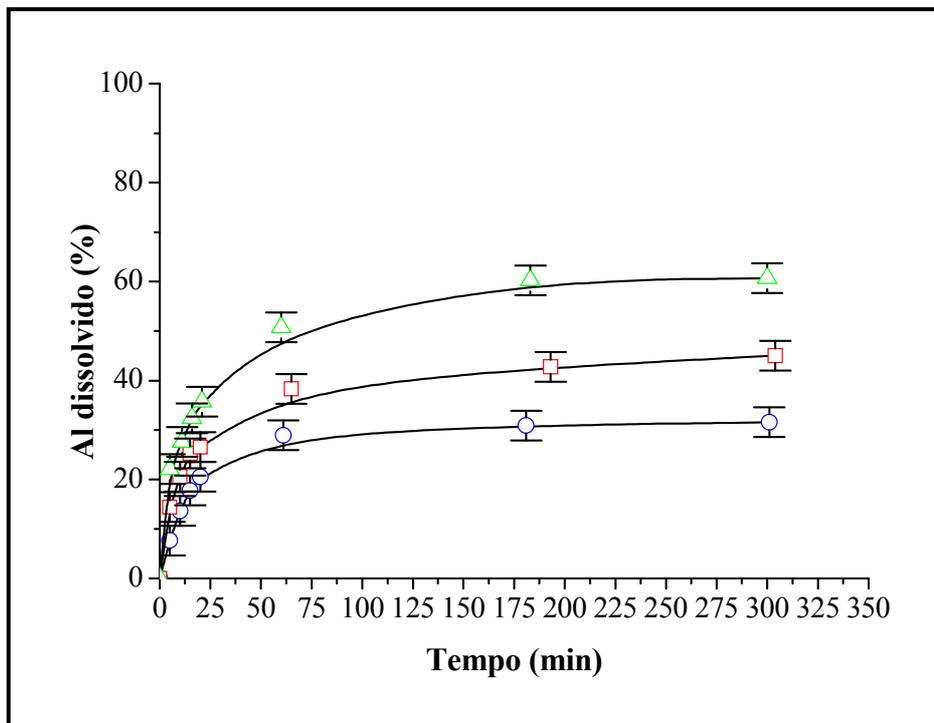


Figura 5. Efeito da concentração de NaOH sobre a solubilidade da gibbsita C-30 (45-150 μm) em $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$. \circ NaOH = 5 % m/m; \square NaOH = 7 % m/m; \triangle NaOH = 9 % m/m.

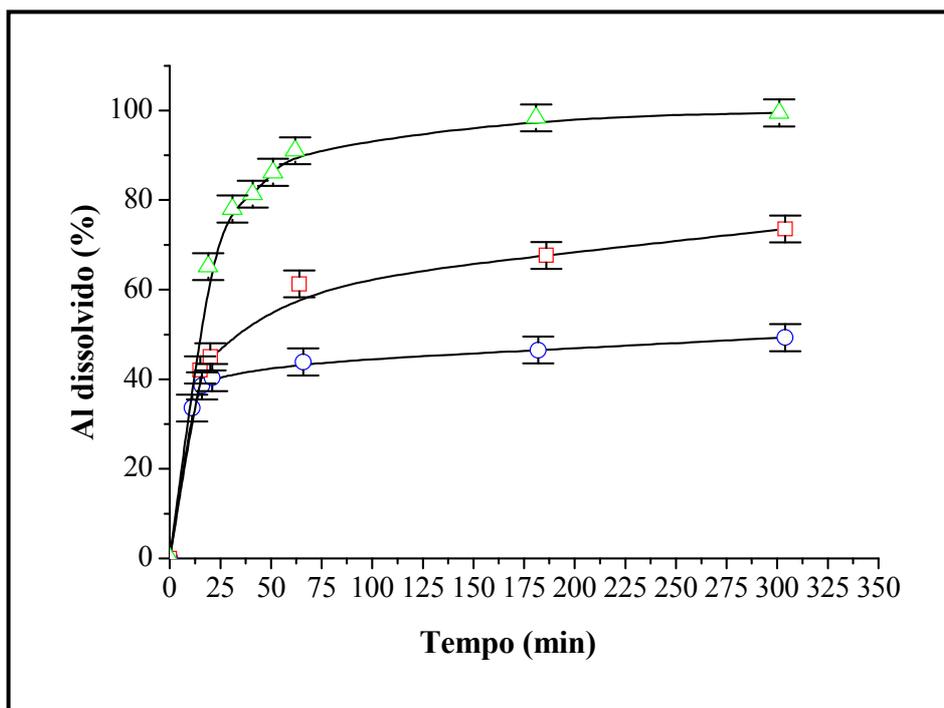


Figura 6. Efeito da concentração de NaOH sobre a solubilidade da gibbsita C-30 (45-150 μm) em $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$. ○ NaOH = 5 % m/m; □ NaOH = 7 % m/m; △ NaOH = 9 % m/m.

Os teores de alumínio dissolvido nos equilíbrios supostamente atingidos a 60 e 80 $^\circ\text{C}$ foram considerados como os valores experimentais para a solubilidade da gibbsita C-30 (em g/L de Al_2O_3) nas soluções de NaOH utilizadas. Os valores preditos para a solubilidade da gibbsita no equilíbrio, em diferentes temperaturas e concentrações iniciais de NaOH, foram determinados pelo modelo desenvolvido nesse trabalho e descrito no item 1. O sistema de equações do modelo foi resolvido numericamente por um programa em linguagem Fortran.

A validade do modelo proposto foi testada por meio da comparação dos valores preditos com os resultados experimentais obtidos para a gibbsita C-30, além dos reportados por RUSSELL *et al.* (1955) e WESOLOWSKI (1992), conforme mostrado na Tabela 3 e na Figura 7. Como pode ser constatado, o modelo prevê corretamente o efeito do aumento da solubilidade da gibbsita com o aumento da temperatura e da concentração inicial de NaOH, além de, de um modo geral, estar em concordância satisfatória com os resultados experimentais obtidos nos trabalhos descritos.

Tabela 3. Comparação entre valores experimentais e calculados (modelo) para a solubilidade da gibbsita no equilíbrio, em diferentes temperaturas e concentrações iniciais de NaOH.

Origem	T (°C)	Concentração inicial de NaOH (% m/m)	Al ₂ O ₃ (valores experimentais) (g/L)	Al ₂ O ₃ (valores preditos) (g/L)
Gibbsita C-30	60	5,0	12,88	13,38
	60	7,0	17,70	20,24
	60	9,0	23,35	30,86
RUSSELL <i>et al.</i> (1955)	60	3,4	10,94	11,84
	60	6,3	24,70	23,14
	60	7,0	28,50	26,09
WESOLOWSKI (1992)	25	1,4	1,82	1,93
	25	2,8	3,79	3,99
	25	8,3	13,74	14,09
	50	1,4	3,53	3,70
	50	2,8	7,35	7,58
	50	8,3	26,47	25,45
	70	1,4	5,63	5,86
70	2,8	11,34	11,86	
Gibbsita C-30	80	5,0	21,77	20,26
	80	7,0	31,65	29,86
	80	9,0	43,63	44,47
RUSSELL <i>et al.</i> (1955)	80	3,4	18,97	18,14
	80	6,4	38,11	34,38
	80	6,9	48,07	37,27
	100	3,5	26,46	25,38
	100	6,6	52,80	47,97
	100	7,4	59,98	53,77

Dados experimentais da razão molal hidróxido/aluminato, no equilíbrio, para a gibbsita C-30, expressos em termos de $\log Q$ ($Q = [\text{OH}^-]/[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$), foram comparados aos valores computados a partir dos resultados obtidos com o modelo matemático proposto ($\log Q_{\text{modelo}}$) e aos calculados utilizando-se a equação proposta por WESOLOWSKI (1992) ($\log Q_4$), conforme mostrado na Tabela 4. Pode ser observado que os valores experimentais de $\log Q$ são, em sua maioria, mais altos que os preditos, tanto a partir do modelo, quanto pela equação, com um desvio entre os valores observados e calculados ($\log Q_{\text{obs.}} - \log Q_{\text{calc.}}$) de 0,05 unidades logarítmicas, em média. Verifica-se, ainda, que há uma boa concordância entre os valores computados a partir do modelo e os obtidos por WESOLOWSKI (1992).

Tabela 4. Comparação entre valores experimentais (logQ) e calculados (logQ_{modelo} e logQ₄) para a gibbsita C-30.

T (°C)	Concentração inicial de NaOH (%m/m)	LogQ (gibbsita C-30) (experimental)	logQ _{modelo} (gibbsita C-30) (modelo)	logQ ₄ (WESOLOWSKI, 1992) (equação)
60	5,0	0,647	0,632	0,647
60	7,0	0,673	0,609	0,624
60	9,0	0,719	0,574	0,586
80	5,0	0,324	0,385	0,388
80	7,0	0,323	0,365	0,365
80	9,0	0,360	0,335	0,326

Segundo WESOLOWSKI (1992):

$\log Q = \log ([\text{OH}^-]/[\text{Al}(\text{OH})_4^-])$ (Os colchetes indicam concentrações molais no equilíbrio)

$\log Q_4 = p_1 + p_2/(T) + p_3 \ln(T) + p_4(T) - (2/2,3026)(I)(p_5) - (I^2/2,3026)(p_6) - (2/2,3026)(p_7)([\text{Al}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-]) - (1/2,3026)(p_8)([\text{Al}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-])$

p_1 - p_8 = parâmetros; I = força iônica; T = temperatura absoluta

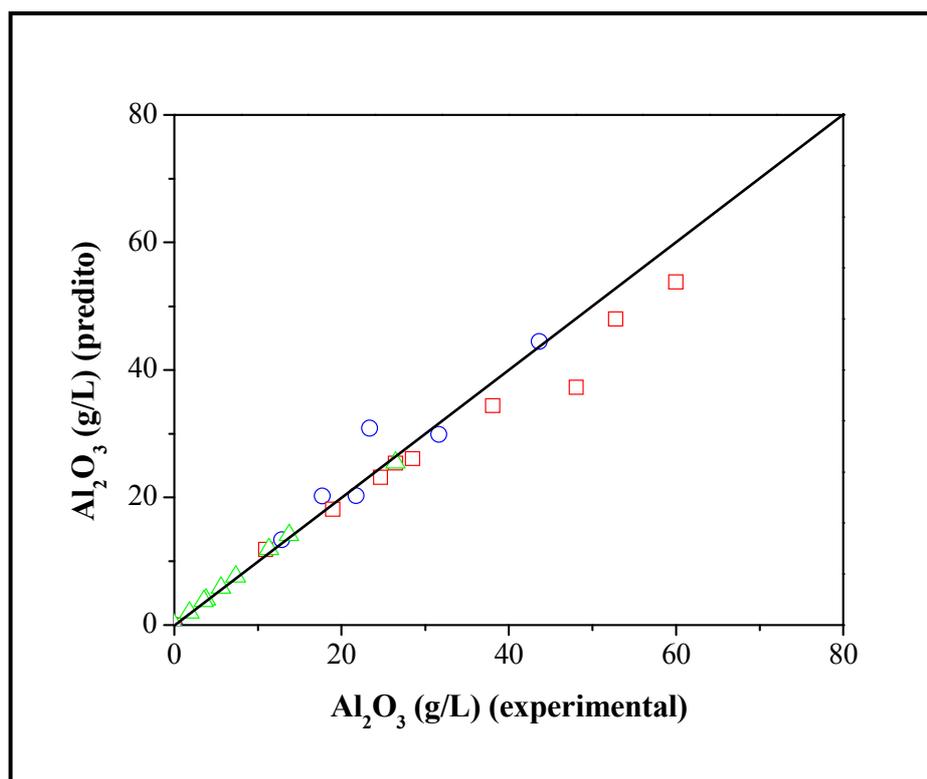


Figura 7. Correlação entre valores experimentais e preditos para a solubilidade da gibbsita no equilíbrio, em diferentes temperaturas e concentrações iniciais de NaOH. (□) RUSSELL *et al.* (1955), (Δ) WESOLOWSKI (1992) e (○) esse trabalho.

Na Figura 8, são mostrados valores experimentais de $\log Q$, segundo diversos autores, e em temperaturas a partir de 50 °C. Consta-se que os valores obtidos para a gibbsita C-30 a 60 e 80 °C se situam na mesma faixa de resultados reportados por RUSSELL *et al.* (1955) nas mesmas temperaturas.

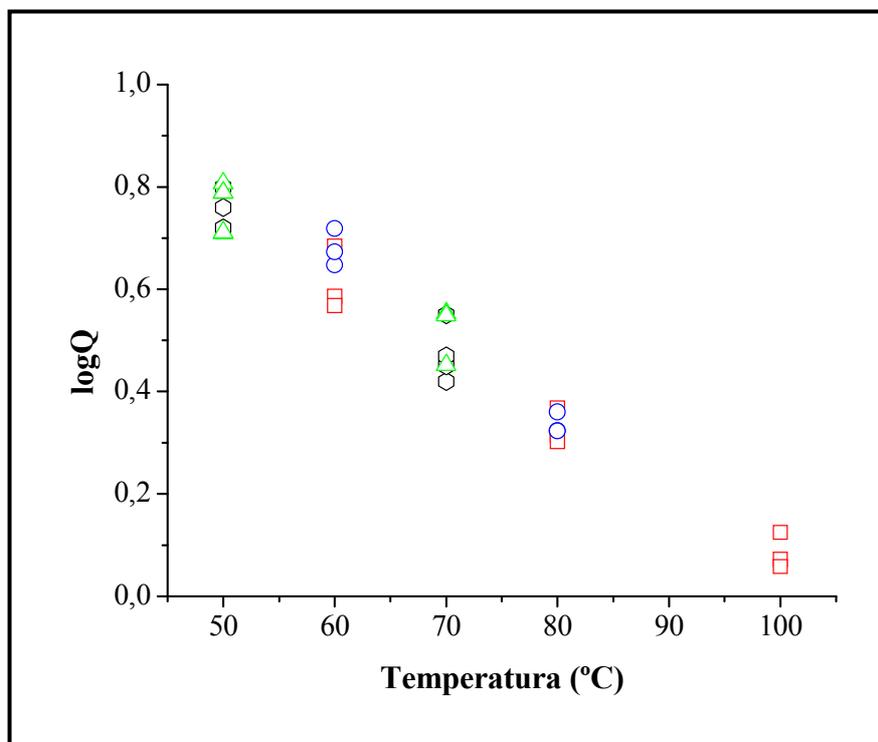


Figura 8. Valores de $\log Q$ obtidos em experimentos de dissolução de gibbsita em soluções de NaOH, como função da temperatura, segundo (□) RUSSELL *et al.* (1955), (◻) VERDES *et al.* (1992), (○) WESOLOWSKI (1992), e (△) esse trabalho.
 $Q = \frac{\Delta z}{z}$ razão molar $[OH^-]/[Al(OH)_4^-]$ ○ equilíbrio.

ANEXO II

FIGURAS MOSTRANDO OS DEMAIS RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA
MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DE GIBBSITA C-30 EM NaOH

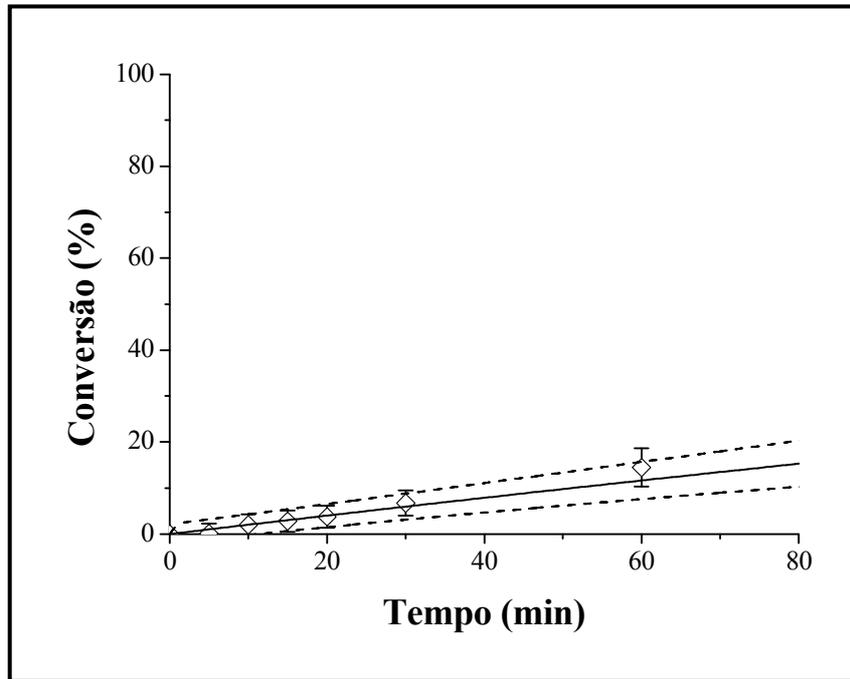


Figura 1. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

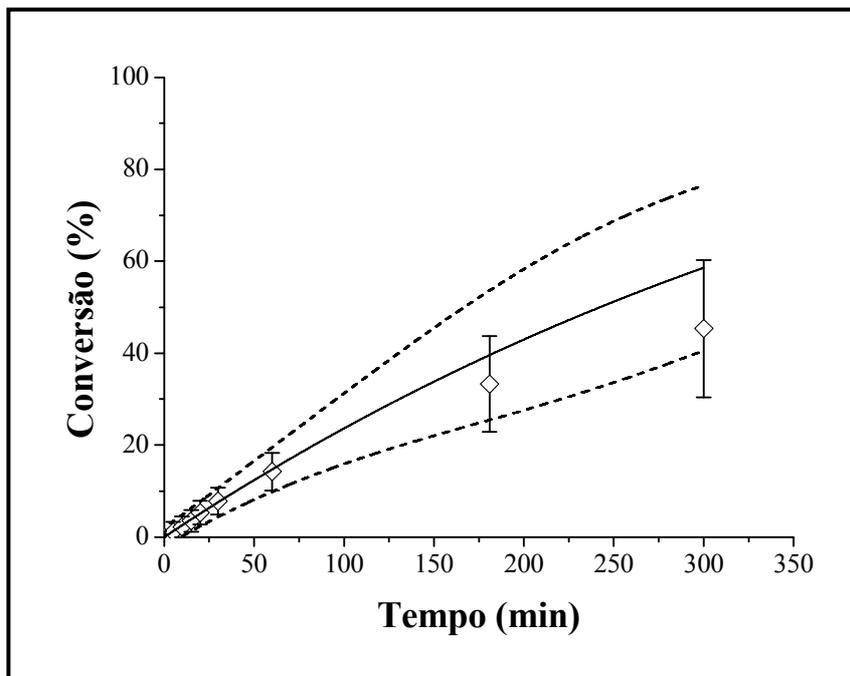


Figura 2. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 9\text{ \% m/m}$.

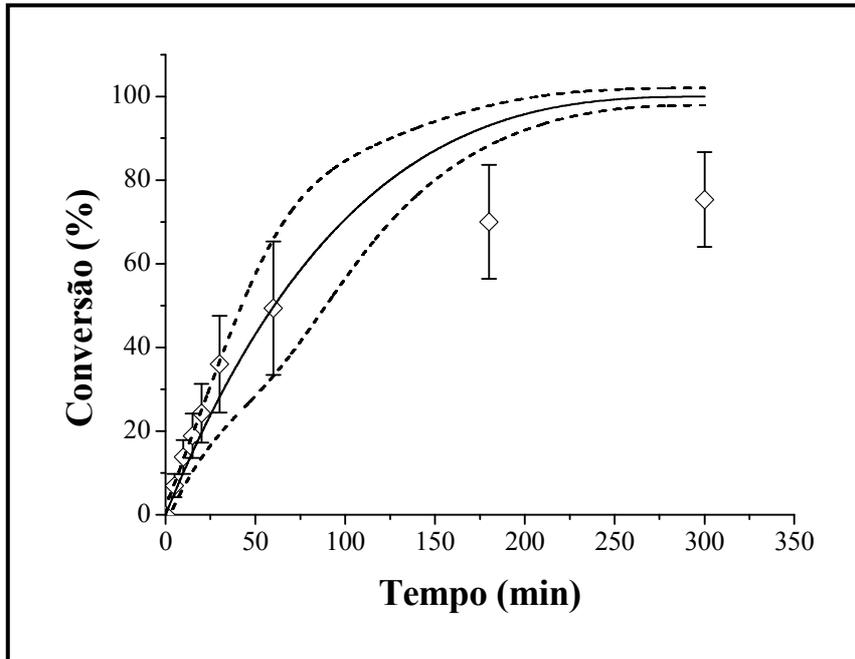


Figura 3. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.

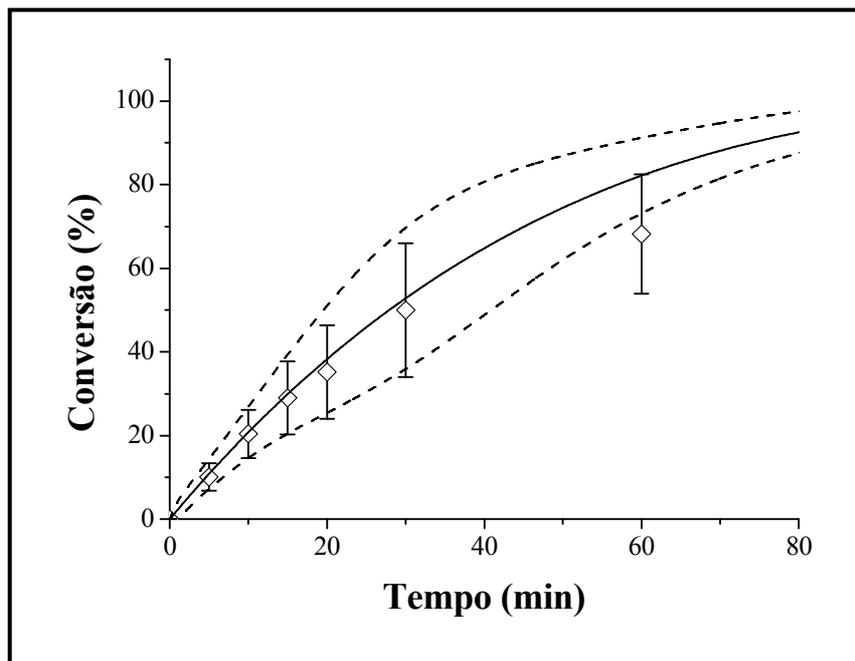


Figura 4. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 9\text{ \% m/m}$.

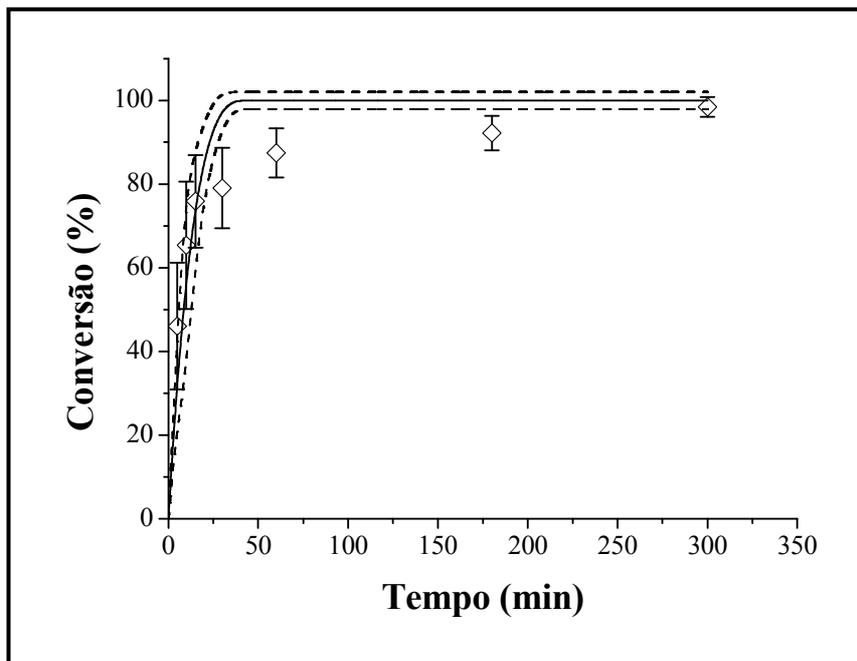


Figura 5. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão da gibbsita em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.

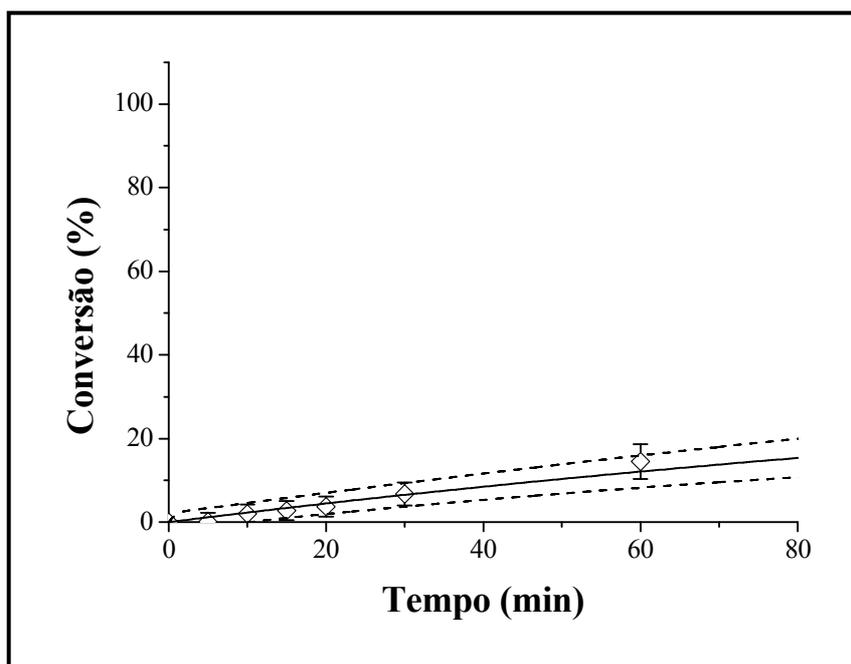


Figura 6. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

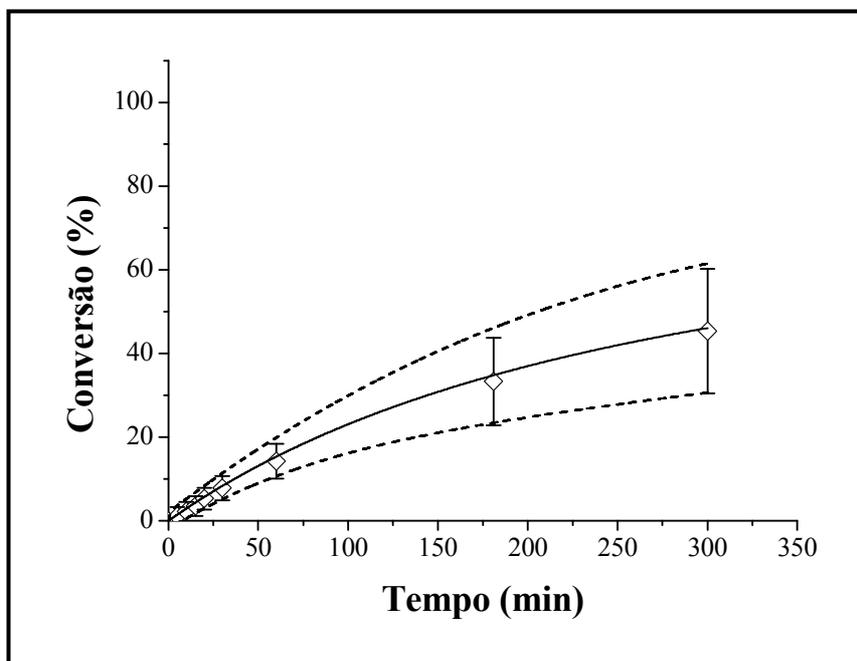


Figura 7. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita em T = 60 °C e NaOH = 9 % m/m.

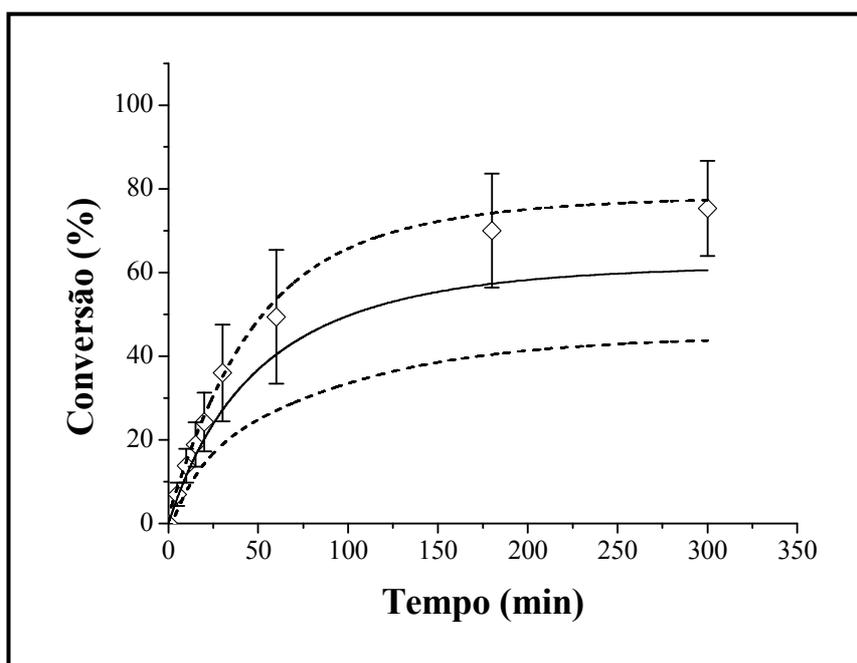


Figura 8. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita em T = 80 °C e NaOH = 5 % m/m.

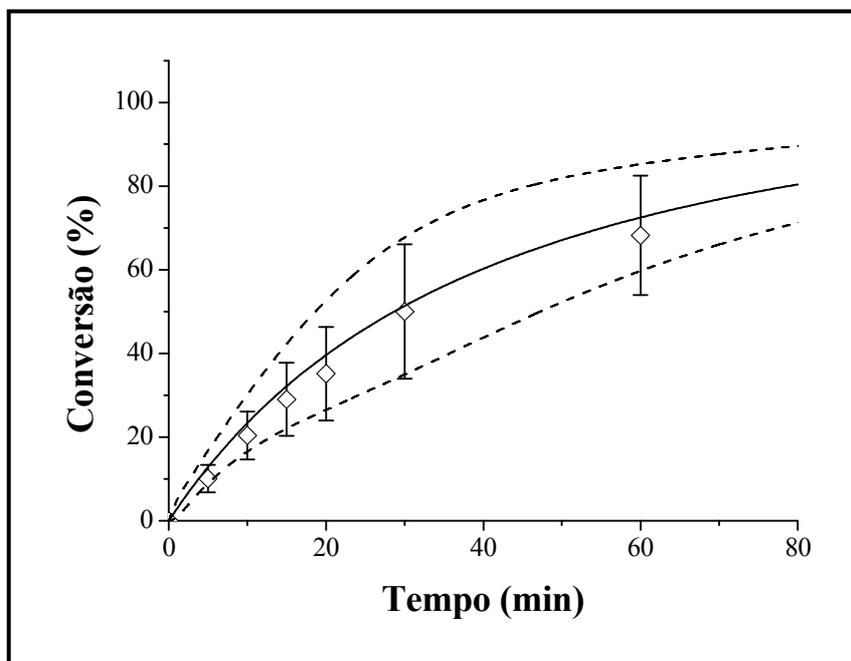


Figura 9. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita em T = 80 °C e NaOH = 9 % m/m.

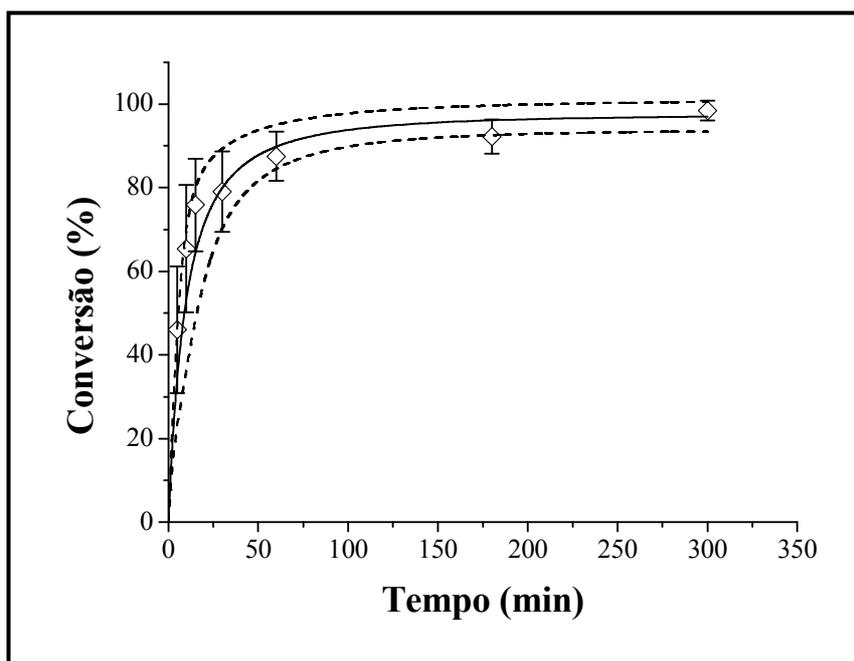


Figura 10. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão da gibbsita em T = 100 °C e NaOH = 5 % m/m.

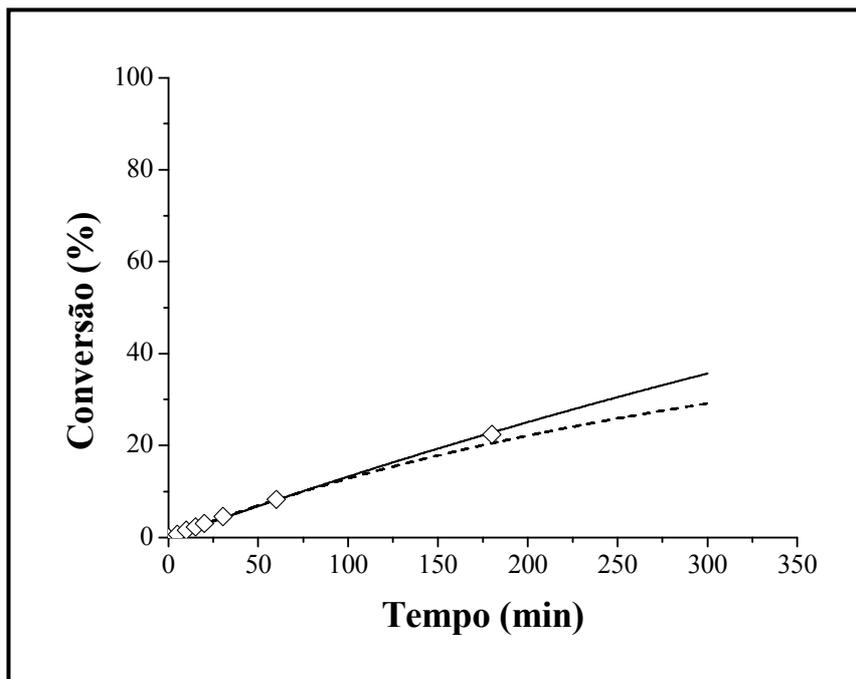


Figura 11. Comparação entre o Modelo 1 (ordem 1, irreversível; linha cheia) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível; linha pontilhada) para a conversão da gibbsita em condições afastadas do equilíbrio a 60°C e NaOH 5 % m/m.

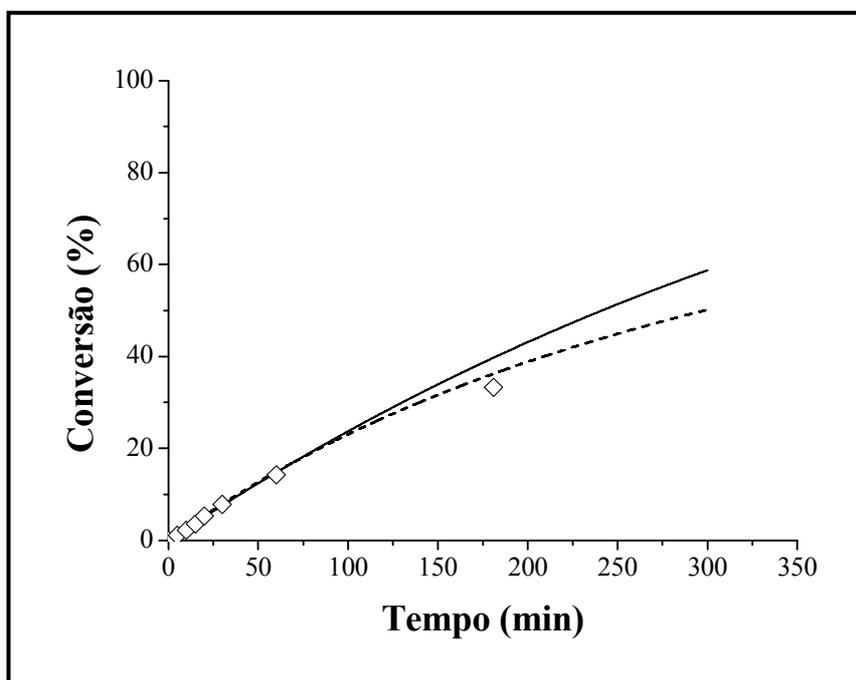


Figura 12. Comparação entre o Modelo 1 (ordem 1, irreversível; linha cheia) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível; linha pontilhada) para a conversão da gibbsita em condições afastadas do equilíbrio a 60°C e NaOH 9 % m/m.

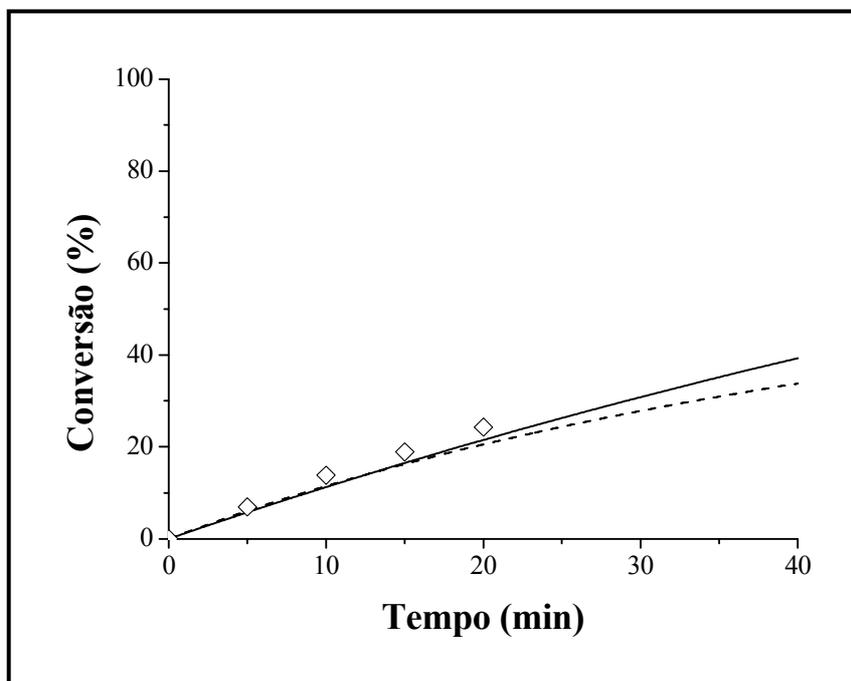


Figura 13. Comparação entre o Modelo 1 (ordem 1, irreversível; linha cheia) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível; linha pontilhada) para a conversão da gibbsita em condições afastadas do equilíbrio a 80°C e NaOH 5 % m/m.

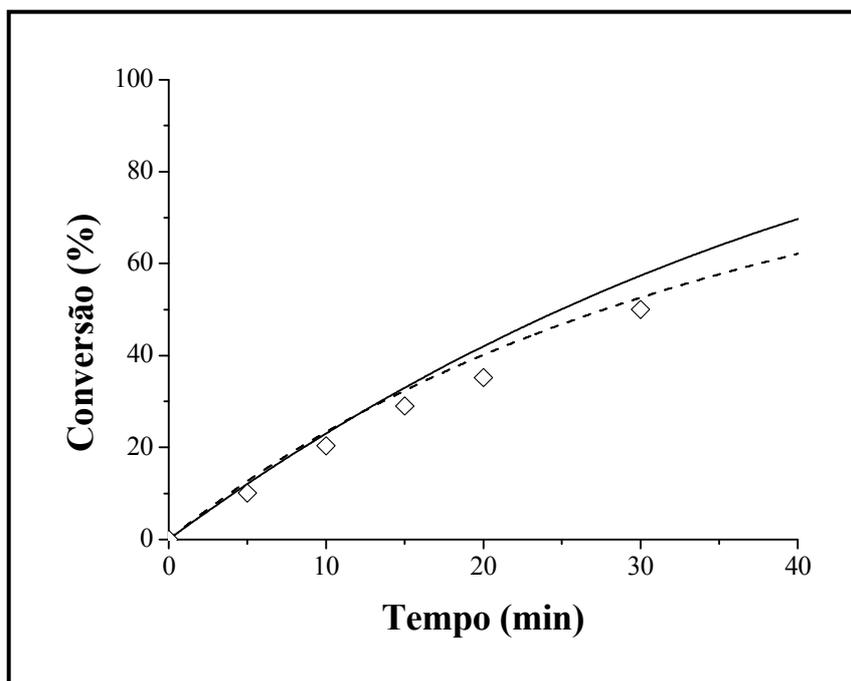


Figura 14. Comparação entre o Modelo 1 (ordem 1, irreversível; linha cheia) e o Modelo 2 (ordem 1, reversível; linha pontilhada) para a conversão da gibbsita em condições afastadas do equilíbrio a 80°C e NaOH 9 % m/m.

ANEXO III

FIGURAS COM OS DEMAIS RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DE CAULIM AZZI BR.B EM NaOH

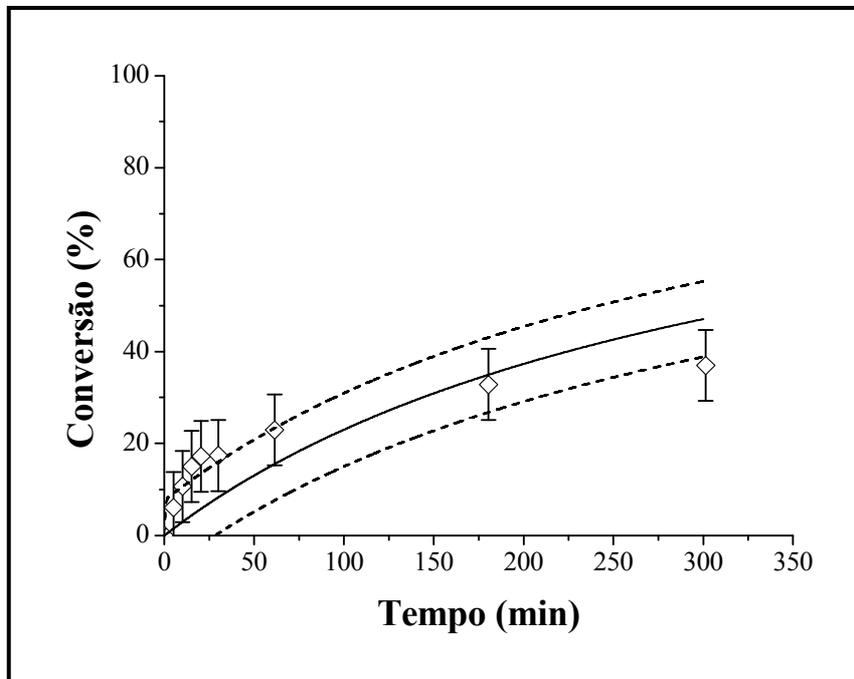


Figura 1. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

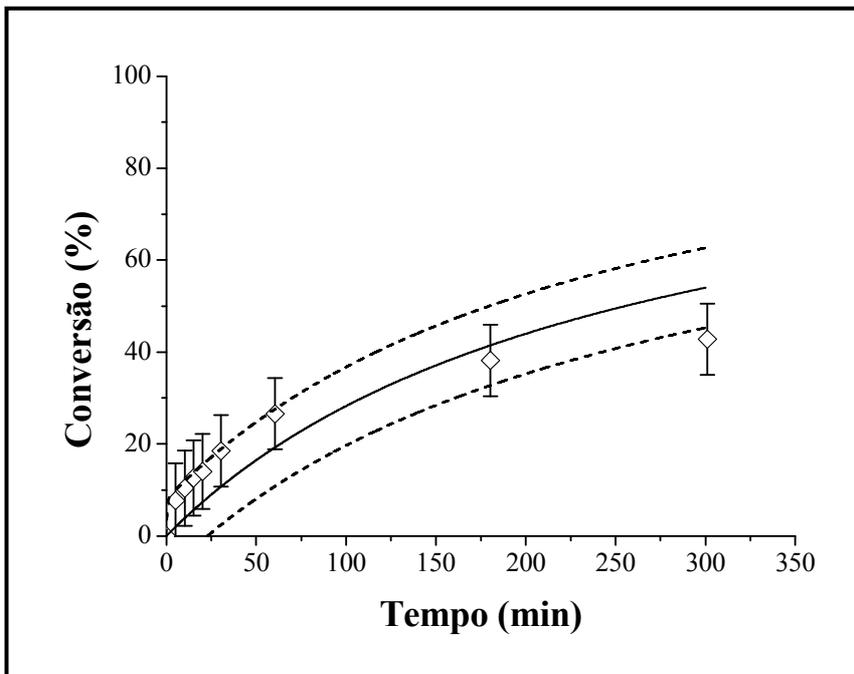


Figura 2. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 9\text{ \% m/m}$.

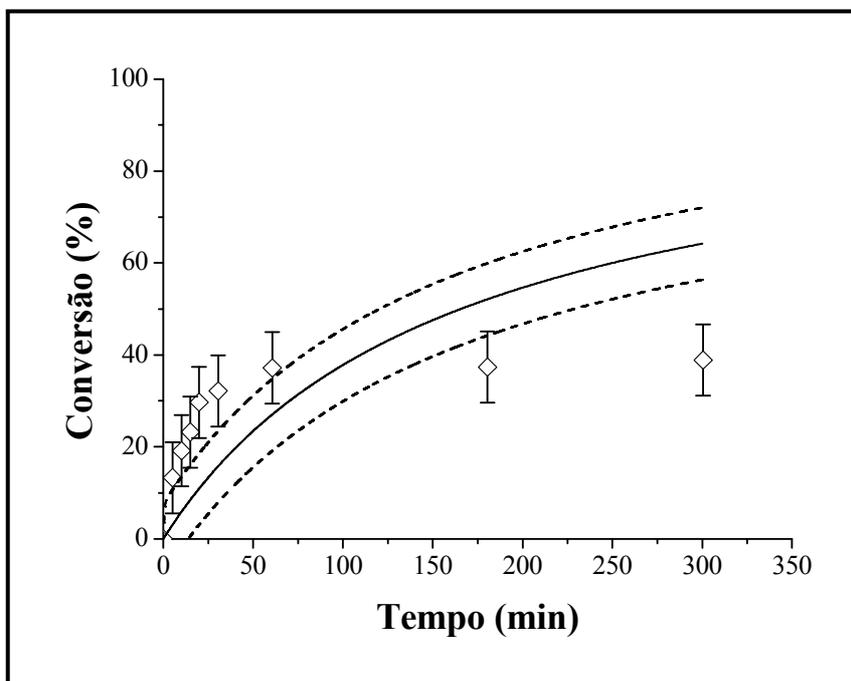


Figura 3. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.

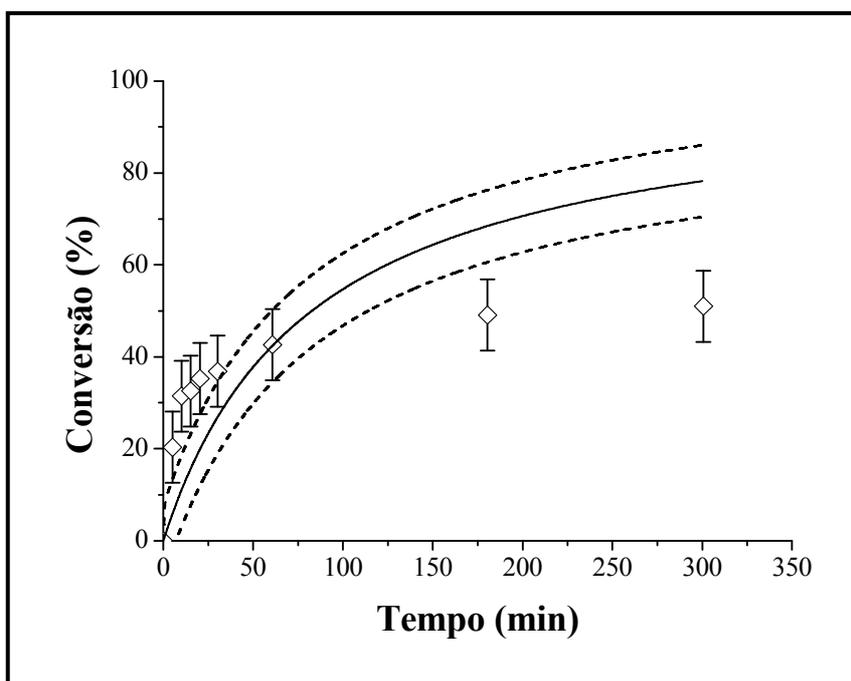


Figura 4. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 9\text{ \% m/m}$.

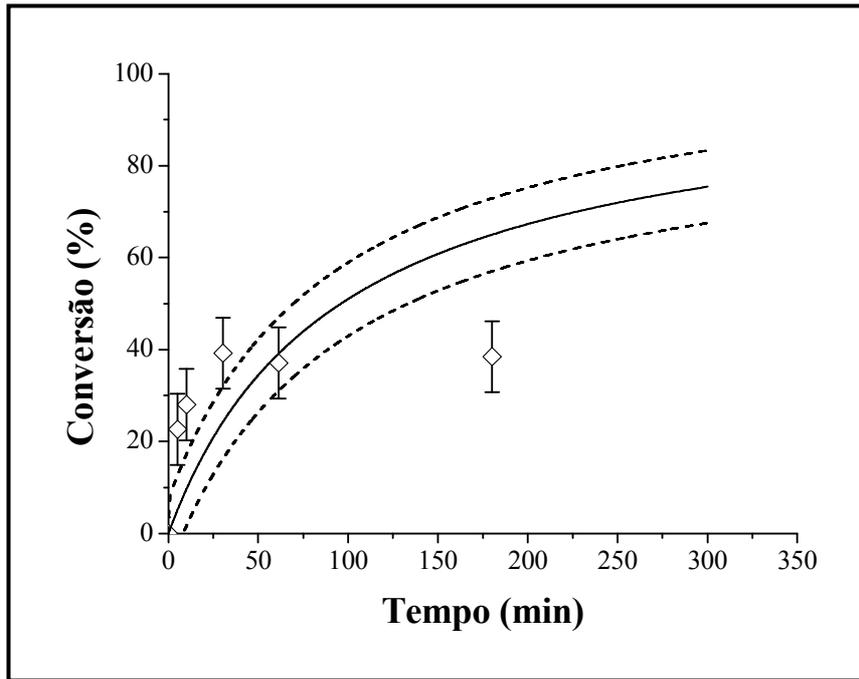


Figura 5. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.

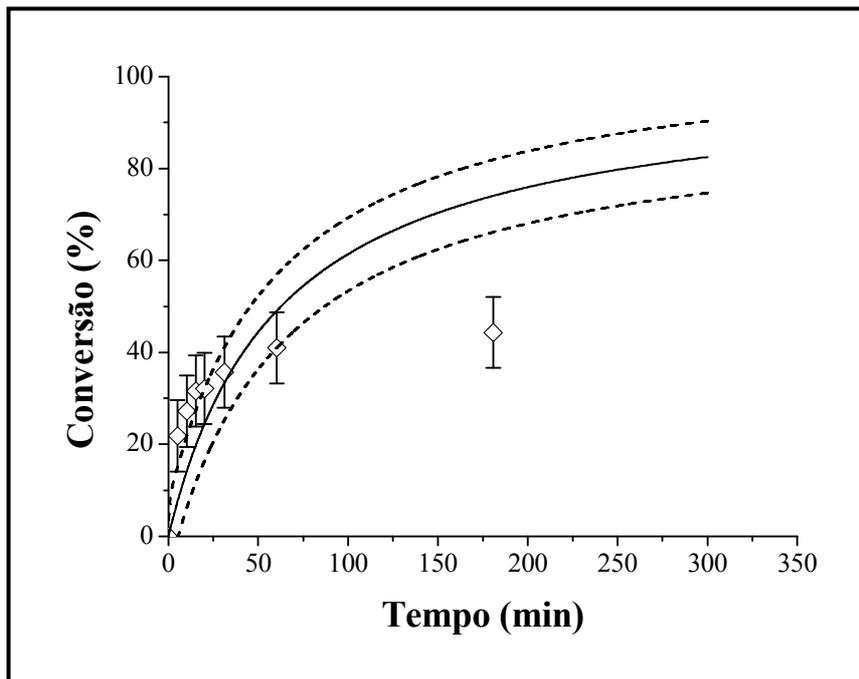


Figura 6. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 1 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

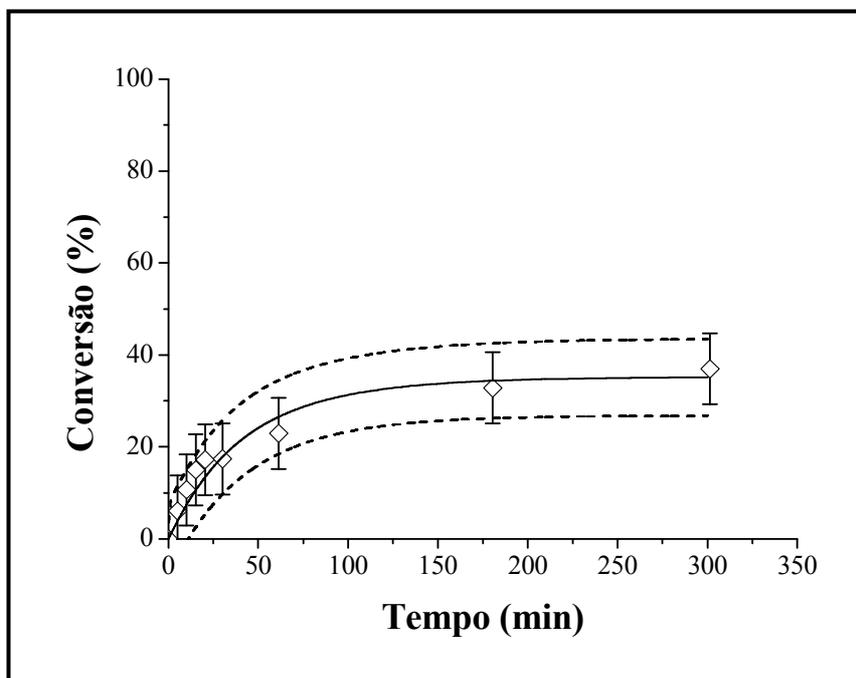


Figura 7. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em T = 60 °C e NaOH = 7 % m/m.

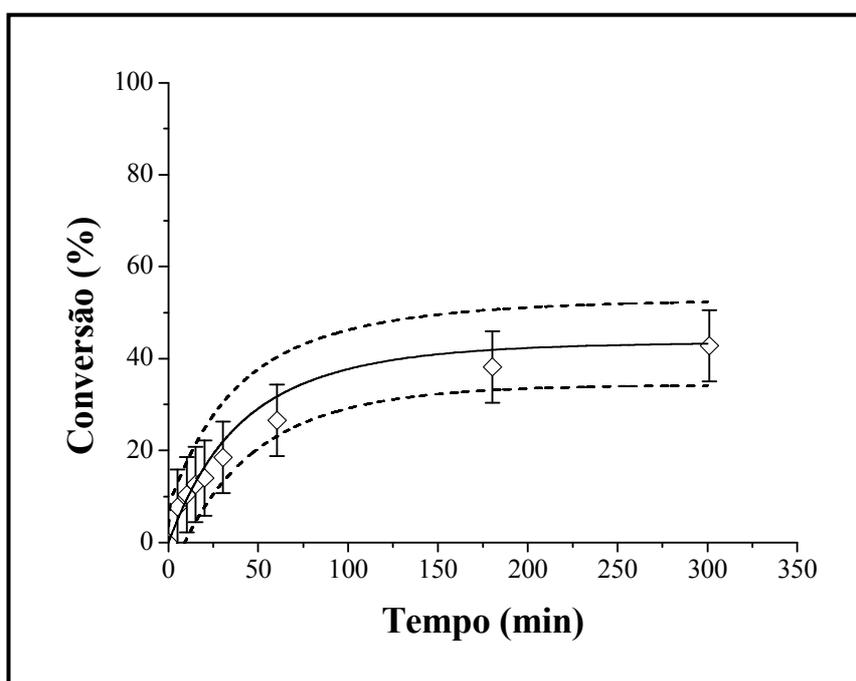


Figura 8. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em T = 60 °C e NaOH = 9 % m/m.

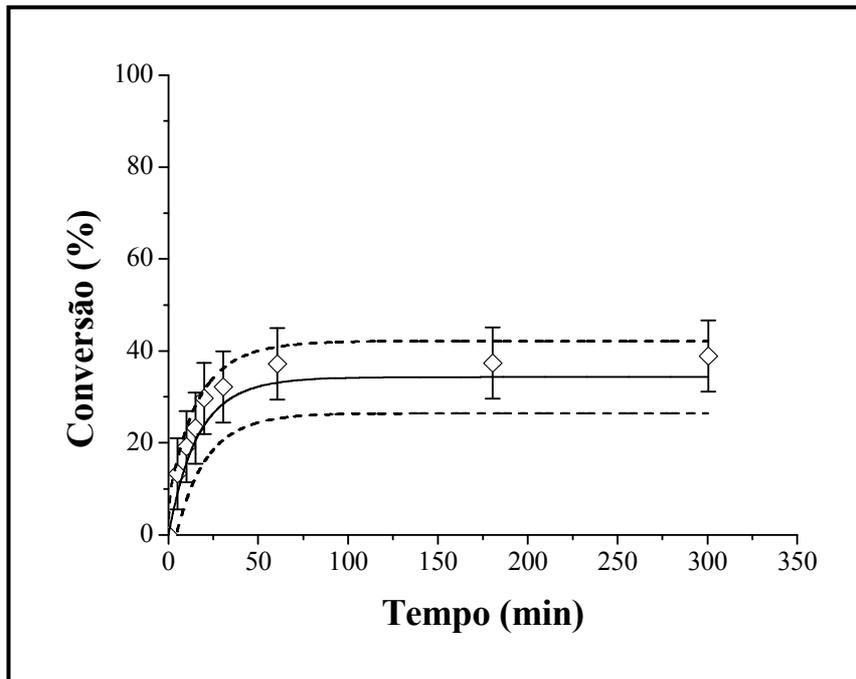


Figura 9. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.

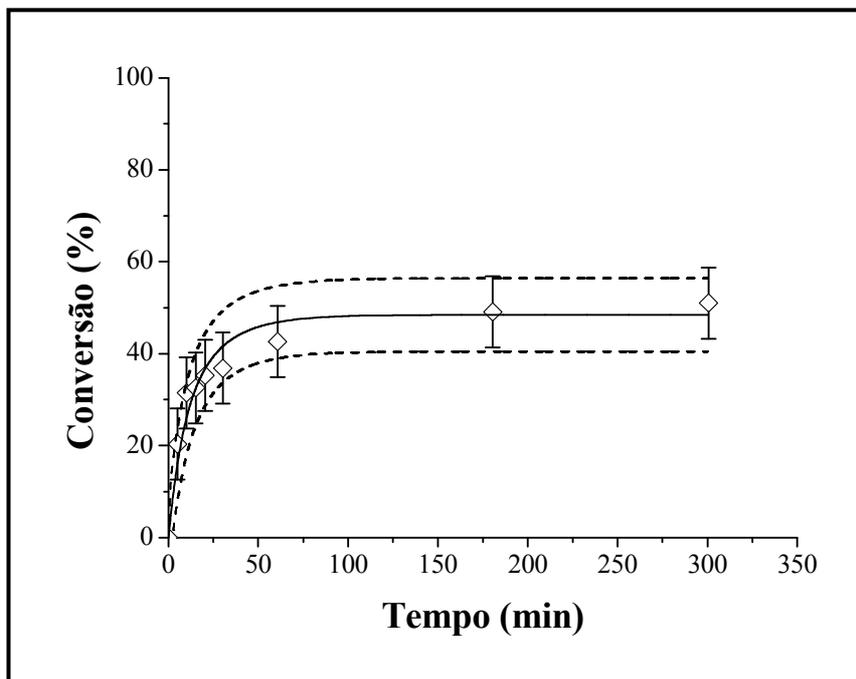


Figura 10. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 9\text{ \% m/m}$.

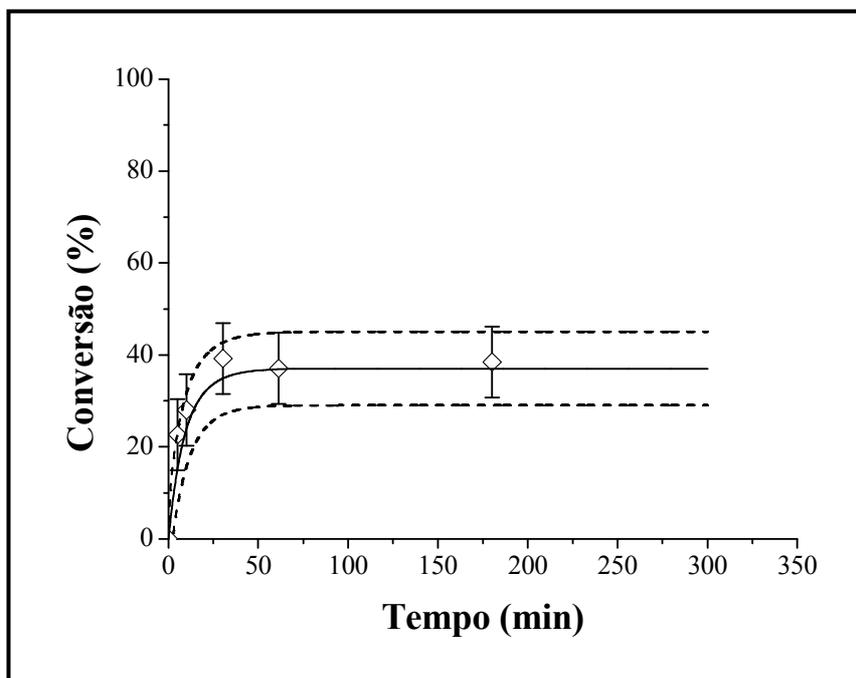


Figura 11. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 5\text{ \% m/m}$.

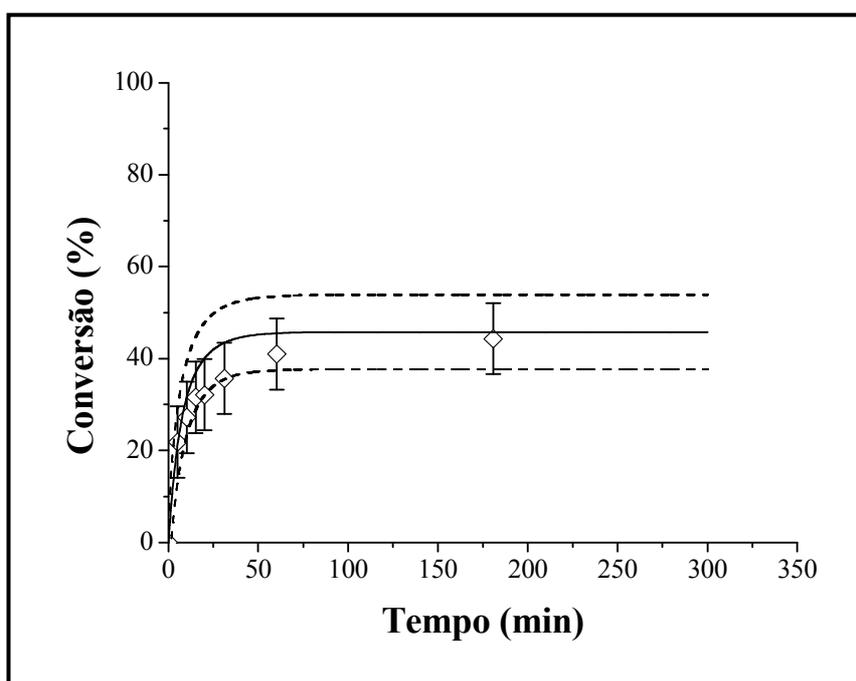


Figura 12. Comparação entre pontos experimentais e valores preditos pelo Modelo 2 para a conversão do caulim AZZI BR.B em $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaOH} = 7\text{ \% m/m}$.

ANEXO IV

FIGURAS COM OS DEMAIS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A PARTIR DA DISSOLUÇÃO DAS BAUXITAS A e B EM NaOH

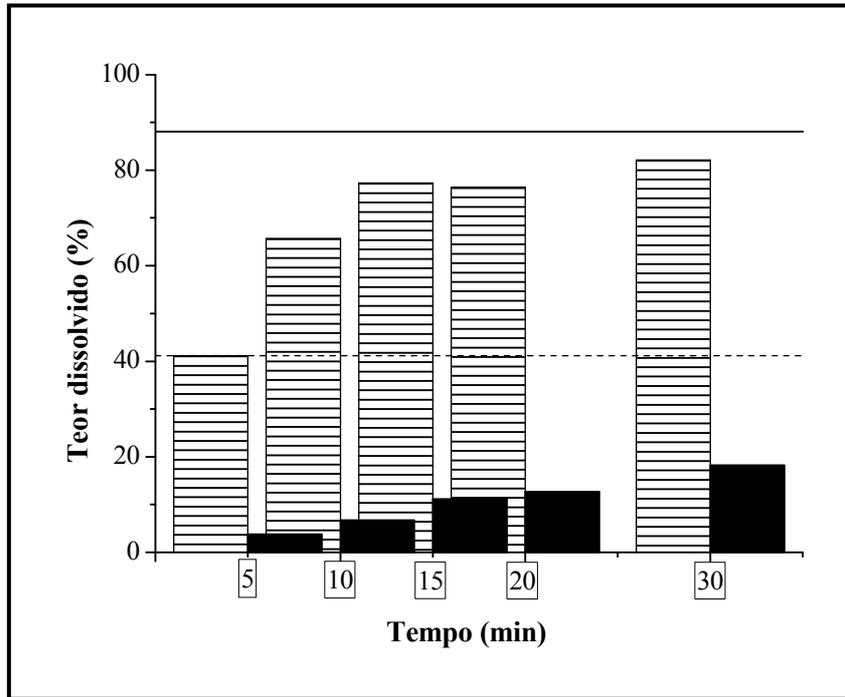


Figura 1. Dissolução da bauxita A (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

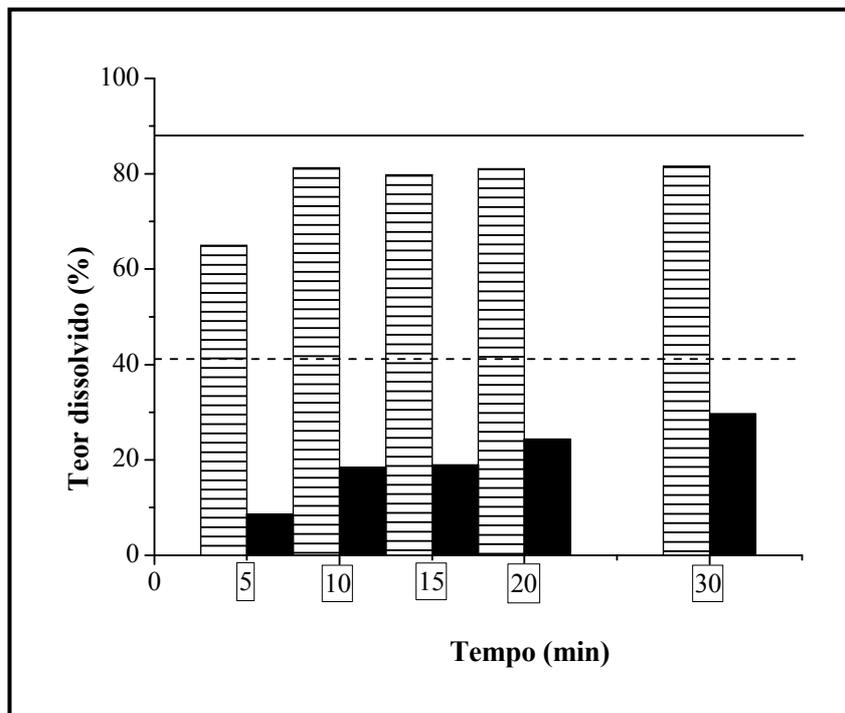


Figura 2. Dissolução da bauxita A (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 9 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

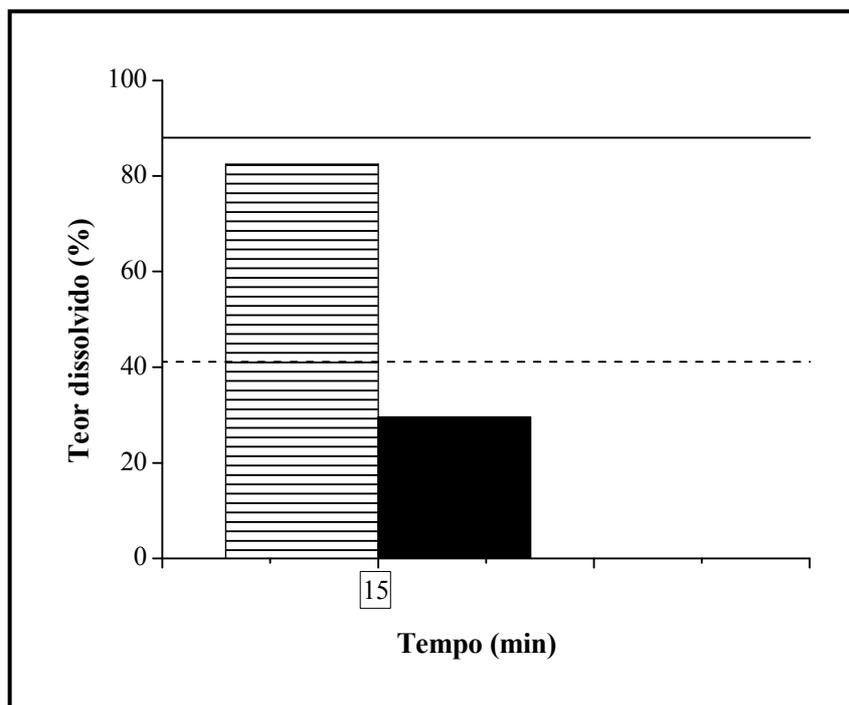


Figura 3. Dissolução da bauxita **A** (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

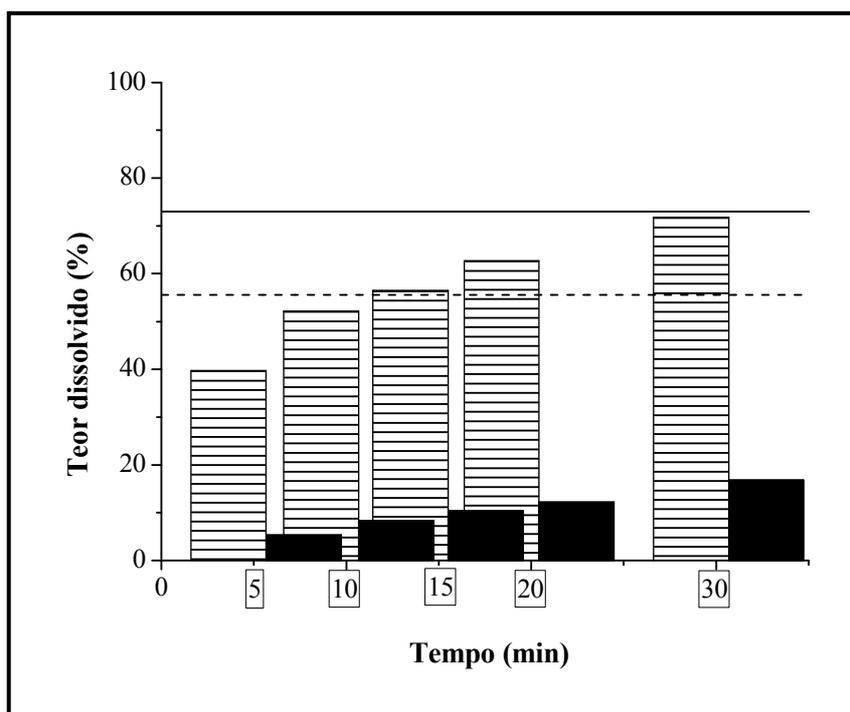


Figura 4. Dissolução da bauxita **B** (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

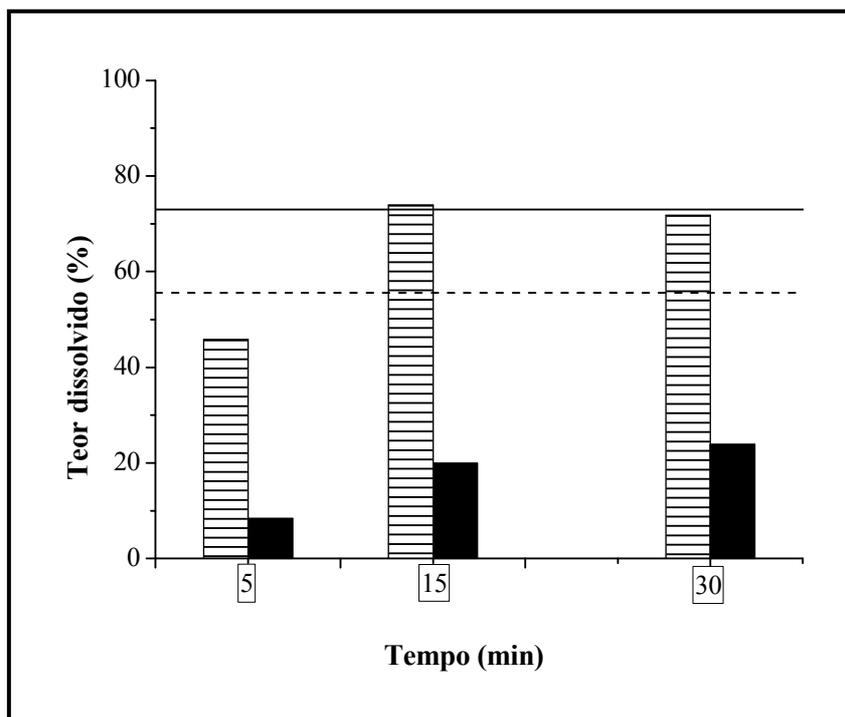


Figura 5. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 9 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

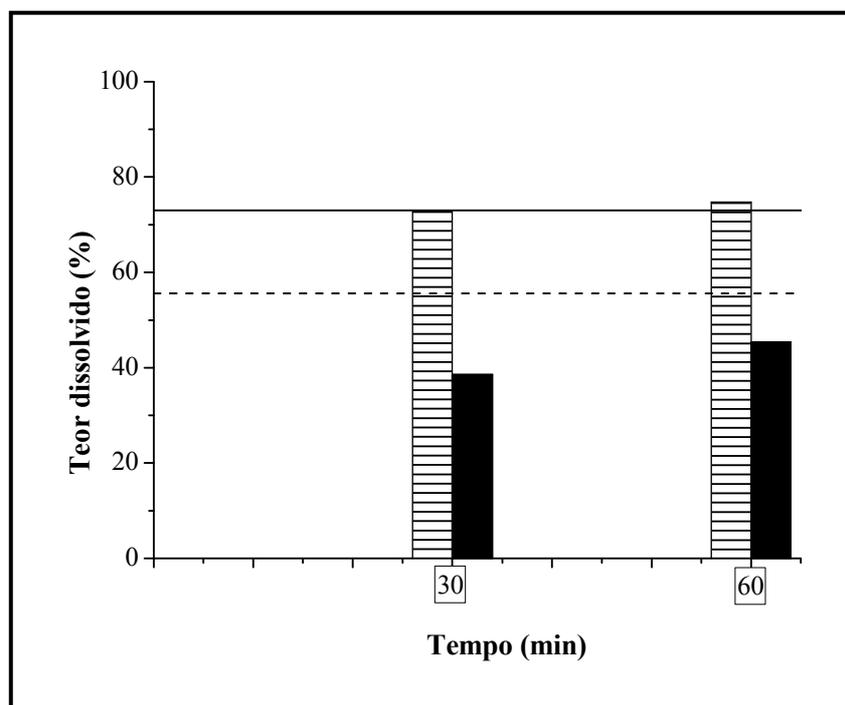


Figura 6. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

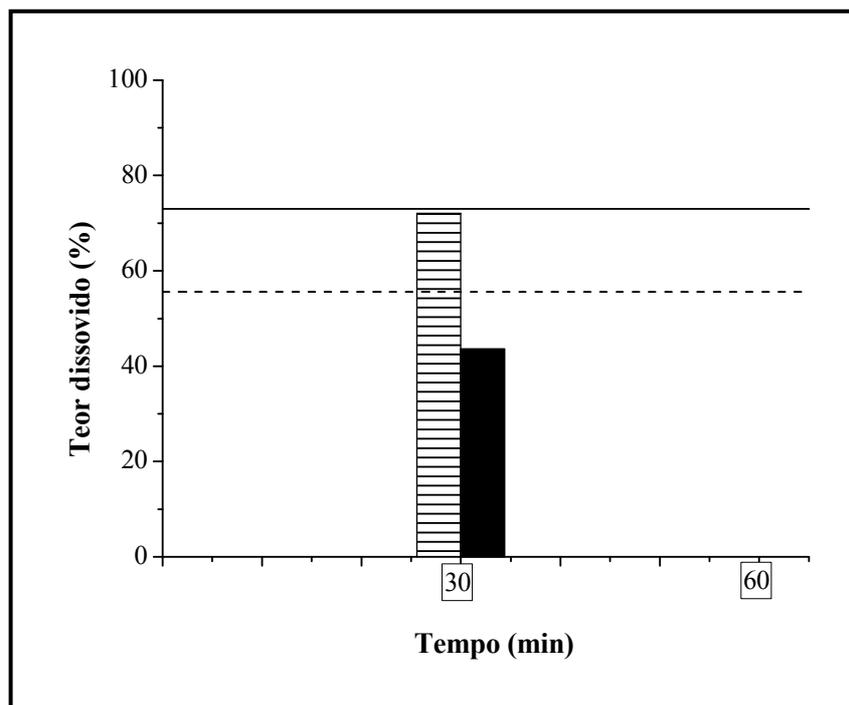


Figura 7. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 7 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ total); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ total);
 — Al₂O₃ disponível/Al₂O₃ total; ---- SiO₂ reativa/SiO₂ total.

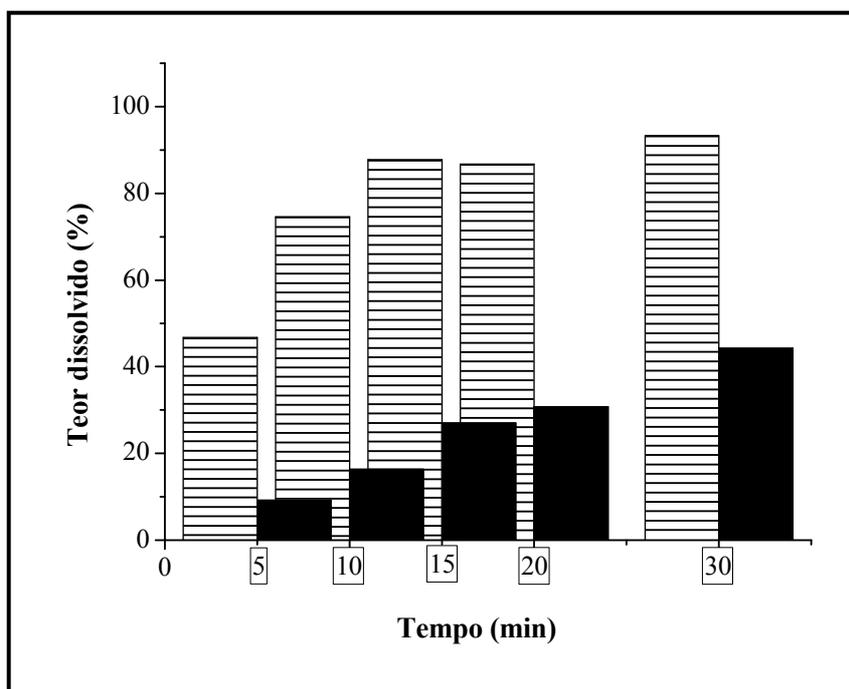


Figura 8. Dissolução da bauxita A (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

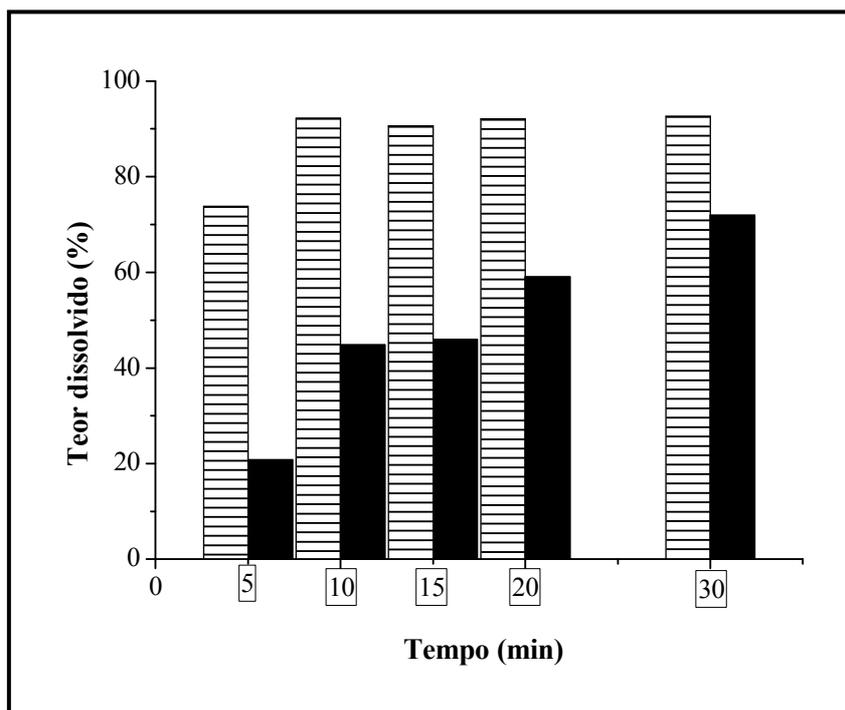


Figura 9. Dissolução da bauxita A (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 9 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

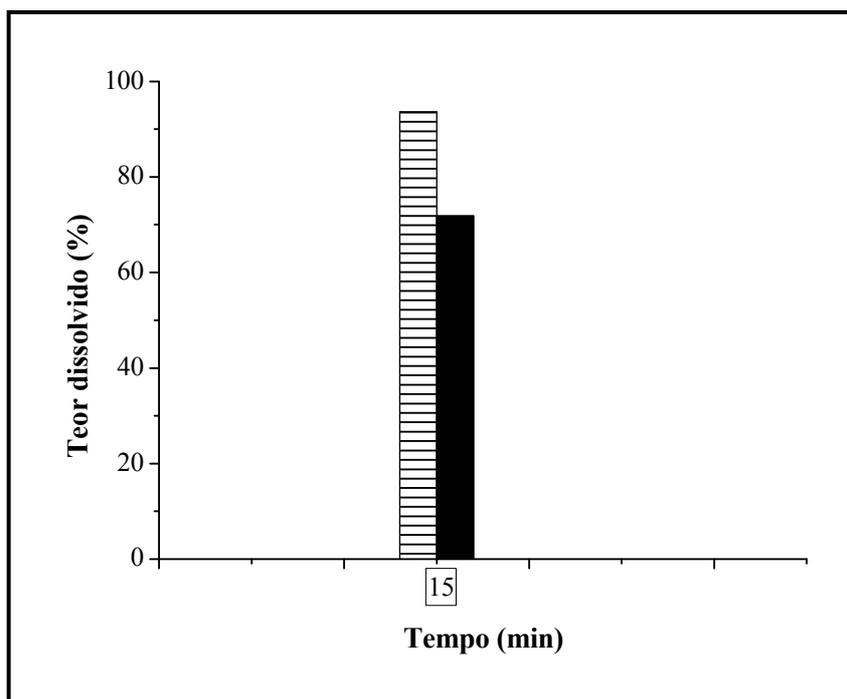


Figura 10. Dissolução da bauxita A (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

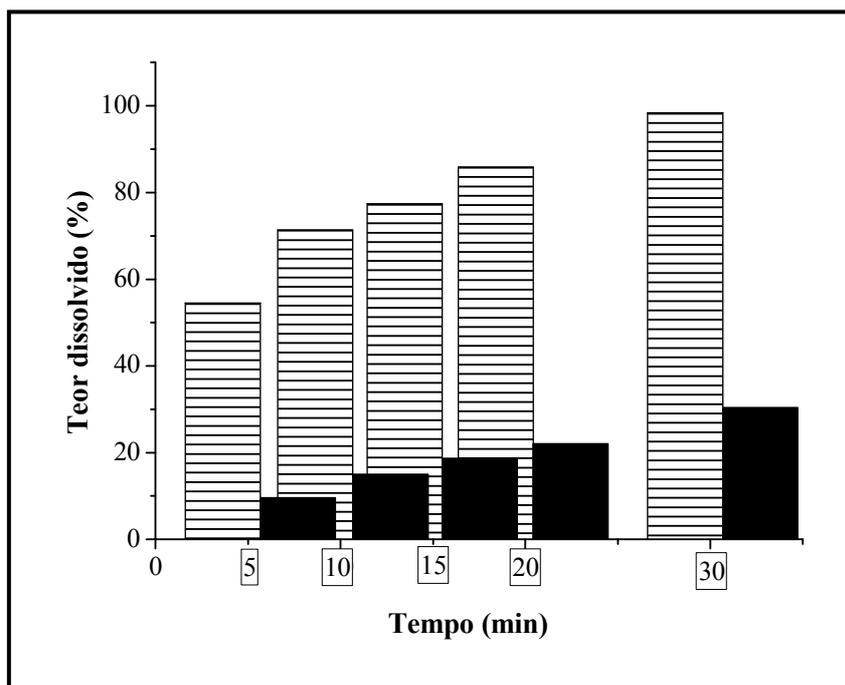


Figura 11. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

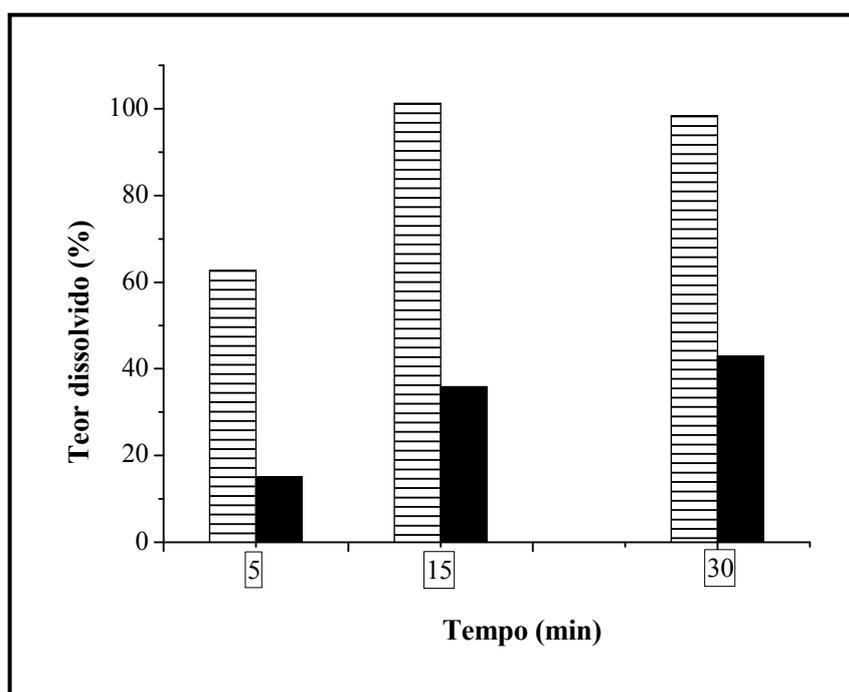


Figura 12. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 80 °C e em NaOH 9 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

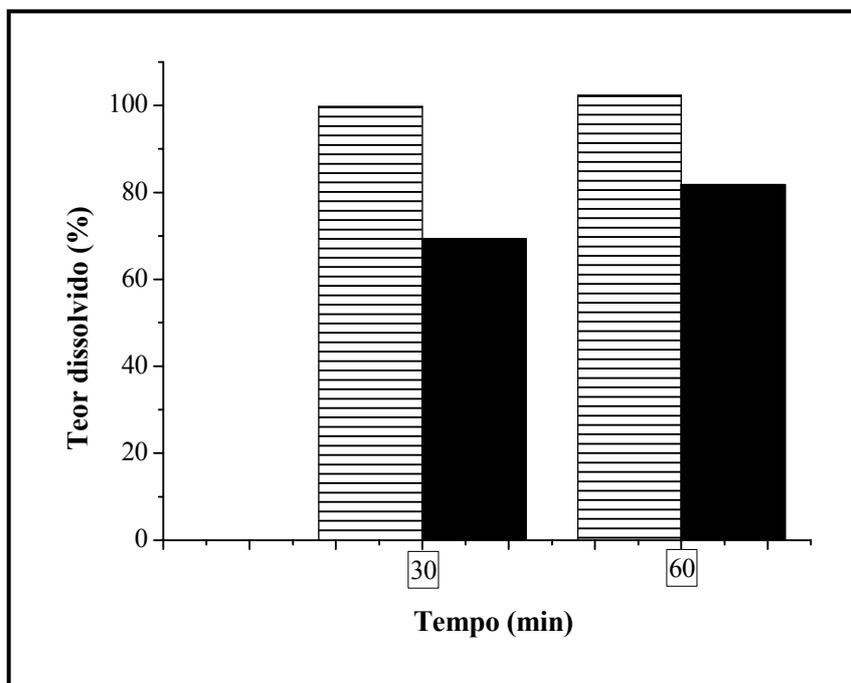


Figura 13. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 5 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).

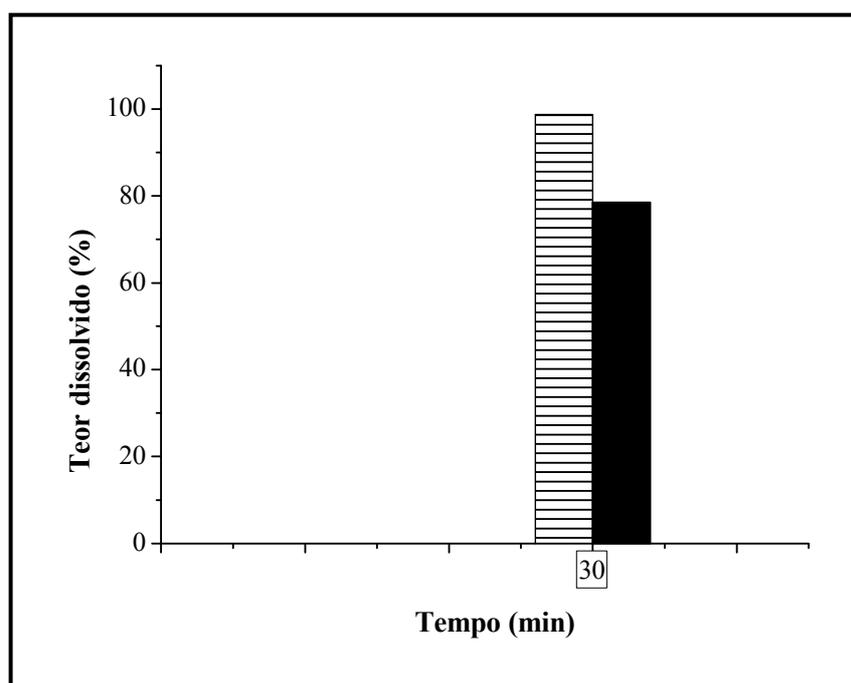


Figura 14. Dissolução da bauxita B (45-150 μm) a 100 °C e em NaOH 7 % m/m.
 □ Al₂O₃ (em relação a Al₂O₃ disponível); ■ SiO₂ (em relação a SiO₂ reativa).