



ESTUDO DA FORMAÇÃO E INFLUÊNCIA DO TRICÁLCIO ALUMINATO (TCA) NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DO LICOR RICO

Mônica Silva Serra Leandro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: José Antônio da Silva Souza

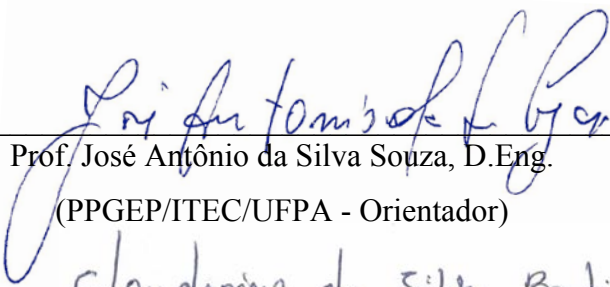
BELÉM
Abril de 2015

**ESTUDO DA FORMAÇÃO E INFLUÊNCIA DO TRICÁLCIO ALUMINATO
(TCA) NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DO LICOR RICO**

Mônica Silva Serra Leandro

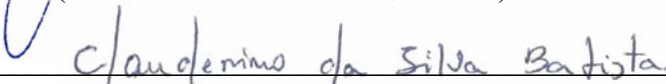
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Examinada por:



Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.

(PPGEP/ITEC/UFPA - Orientador)



Prof. Clauderino da Silva Batista, D.Eng.

(PPGEP/ITEC/UFPA - Membro)



Prof. Roberto de Freitas Neves, D.Eng.

(FEQ/ITEC/UFPA - Membro)



Prof. Jean da Silva Rodrigues, D.Eng.

(IFPA - Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

ABRIL DE 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Leandro, Mônica Silva Serra

Estudo da formação e influência do Tricálcio Aluminato (TCA) no processo de clarificação do licor rico / Mônica Silva Serra Leandro.- 2015.

Orientador: José Antonio da Silva Souza

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, 2015

1. Filtração 2. Processo Bayer 3. Aluminato de cálcio I. Título

CDD 22.ed.660.284245

“O que seria da vida se não fossem os desafios que ela nos propõe”.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora por sempre me darem coragem e por me concederem mais essa vitória.

Aos meus amados pais e irmãs, aos quais dedico minha eterna admiração e gratidão.

Ao meu amado marido Thiago Leandro e sua família por sempre estarem ao meu lado, me apoiando, principalmente nos momentos que mais necessito.

Ao meu Orientador Prof. Dr. José Antônio da Silva Sousa pelos ensinamentos indispensáveis na construção desse trabalho e pela orientação, a qual foi de suma importância para elaboração desse projeto.

À empresa Hydro Alunorte pelo apoio dado para execução desse trabalho.

Ao meu colega de trabalho/course Américo Borges por me ajudar muito na construção desse trabalho.

Aos meus colegas do curso de Mestrado Profissionalizante em Processos Industriais, pelo apoio, companheirismo e descontração durante essa jornada de nossas vidas.

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEP/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M.Eng.)

ESTUDO DA FORMAÇÃO E INFLUÊNCIA DO TRICÁLCIO ALUMINATO (TCA) NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DO LICOR RICO

Mônica Silva Serra Leandro

Abril/2015

Orientador: José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Engenharia de Processos

O tricálcio aluminato hexahidratado (TCA) é um composto utilizado no processo Bayer na etapa de clarificação do licor rico, cuja função é atuar como auxiliar de filtração. É obtido através da reação da cal extinta, que é adicionada ao licor Bayer. Esse licor pode ser o rico, pobre ou refiltrado. O trabalho visa consolidar um conhecimento sobre o TCA preparado na refinaria, estudando o mecanismo de formação, utilizando licores diferentes e comparando os produtos, de forma a indicar qual deles é o melhor a ser usado na etapa de filtração. Estudos complementares como a caracterização e morfologia dos produtos formados, com auxílio de microscopia eletrônica (MEV) e difratometria de raios-X (DRX), foram importantes para revelar através da microestrutura dos compostos de cálcio formados a influência da concentração cáustica na qualidade do TCA formado. No caso da Hydro Alunorte, o licor mais indicado pelo projeto a ser usado é o rico, por apresentar uma concentração de alumina e temperatura maiores quando comparado com o licor pobre.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M.Eng.)

**FORMATION STUDY AND INFLUENCE OF TRICALCIUM ALUMINATE
(TCA) ON THE POLISHING PROCESS OF GREEN LIQUOR**

Mônica Silva Serra Leandro

April/2015

Advisor: José Antônio da Silva Souza

Research Area: Process Engineering

Tricalcium aluminate hexahydrate (TCA) is a compound used in the Bayer process, in the step of green liquor polishing whose function is to act as a filter aid. It is obtained by reaction of the slaked lime, which is added to the Bayer liquor. This liquor could be green, spent or refiltered. The paper aims at consolidating knowledge about the TCA, studying their formation mechanism, using different liquors (as described above) and comparing products to indicate which ones is the best to use in the polishing step. Additional studies such as characterization and morphology of formed products with the aid of electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), were important to reveal by the microstructure of formed calcium compounds, the influence of caustic concentration on the quality of TCA formed. The paper indicates that the green liquor is more appropriate to be used because it presents a higher concentration of alumina and temperature when compared to the spent liquor.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 MOTIVAÇÃO.....	01
1.2 OBJETIVOS.....	02
1.2.1 Objetivo Geral	02
1.2.2 Objetivos Específicos	02
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	03
2 - ESTADO DA ARTE E REVISÃO DA LITERATURA	04
2.1 PROCESSO BAYER	04
2.2 ETAPAS DO PROCESSO BAYER E OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E TRATAMENTO DO LICOR	05
2.2.1 Estocagem da Bauxita	07
2.2.2 Moagem.....	07
2.2.3 Digestão.....	08
2.2.4 Decantação, Lavagem e Filtração da Lama Vermelha.....	09
2.2.5 Clarificação do Licor Rico	10
2.2.6 Resfriamento a Vácuo	11
2.2.7 Precipitação	12
2.2.8 Calcinação	13
2.3 TRICÁLCIO ALUMINATO (TCA)	15
2.3.1 Processo de Preparação do TCA	15
2.3.2 Fatores que Influenciam na Preparação do TCA.....	18
2.3.2.1 Temperatura.....	18
2.3.2.2 Impurezas Inorgânicas.....	20
2.3.3 Preparação do TCA em Solução Caústica.....	20
2.3.3.1 Decomposição do TCA em Solução Caústica.....	21
2.3.4 Preparação do TCA por reações de hidrato aluminato de cálcio.....	22
2.3.4.1 Decomposição do $C_4ACO_2H_{11}/C_4AH_{13}$	22
2.3.4.2 Decomposição de outros aluminatos de cálcio.....	24
2.3.5 Fatores que Influenciam nas Características do TCA	24
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TCA (TESTES EM LABORATÓRIO)...	27
3.1.1 Tratamento Dado as Amostras.....	28

3.1.1.1 Secagem.....	28
3.1.1.2 Desagregação	28
3.2 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISES	28
3.2.1 Análise Química via Úmida	28
3.2.2 Análise de Distribuição Granulométrica	28
3.2.3 Difração de Raios-X	29
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	30
3.2.5 Análise por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X	30
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 ANÁLISE QUÍMICA VIA ÚMIDA DAS AMOSTRAS DE LICORES BAYER	31
4.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE TCA	31
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE TCA	33
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE TCA	34
4.5 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X	36
5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	39
5.1 CONCLUSÕES	39
5.2 SUGESTÕES	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxograma do processo Bayer, na Hydro Alunorte, Barcarena – PA. Fonte: Hydro Alunorte (2011)	5
Figura 2.2	Pátio de estocagem de bauxita. Fonte: Hydro Alunorte (2008) .	7
Figura 2.3	Moinho de bolas e barras. Fonte: Hydro Alunorte (2008)	8
Figura 2.4	Digestores. Fonte: Hydro Alunorte (2008)	8
Figura 2.5	Decantador. Fonte: Hydro Alunorte (2008)	9
Figura 2.6	Fluxograma da Etapa de Clarificação do Licor Rico, na Hydro Alunorte, Barcarena – PA. Fonte: Hydro Alunorte (2010)	10
Figura 2.7	<i>Flash Tank</i> . Fonte: Hydro Alunorte (2008)	11
Figura 2.8	Precipitadores de hidrato de alumínio. Fonte: Hydro Alunorte (2008)	12
Figura 2.9	Calcinadores. Fonte: Hydro Alunorte (2008)	13
Figura 2.10	Diagrama de formação do TCA no processo Bayer Fonte: Whittington e Cardile (1996)	15
Figura 2.11	Processo de Preparação do TCA na Hydro Alunorte. Fonte: Hydro Alunorte (2010)	16
Figura 2.12	Diagramas de extinção da cal em função da cinética de reação. Fonte: Libby (1983)	17
Figura 2.13	Diagrama de fase de $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ mostrando os campos de estabilidade TCA/ CaCO_3 a diferentes temperaturas. Whittington e Cardile (1996)	19
Figura 2.14	Diagrama de fase de $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ mostrando os campos de estabilidade TCA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes temperaturas. Fonte: Whittington e Cardile (1996)	19
Figura 2.15	Micrografias de partículas de TCA produzido em laboratório. Fonte: Whittington <i>et al.</i> (1997)	25
Figura 2.16	Sistema hexagonal. Fonte: Avelar <i>et al.</i> (2008)	25
Figura 2.17	Microscopia eletrônica mostrando aglomerados e partículas hexagonais. Fonte: Avelar <i>et al.</i> (2008)	26

Figura 2.18	Difratogramas de raios-X para as amostras de TCA produzidas no CETEM com licor pobre (TCA – Tricálcio aluminato; Port – Portlandita). Fonte: França e Braga, 2010	26
Figura 3.1	Equipamento utilizado no processo de preparação do TCA em Laboratório. Fonte: Hydro Alunorte, 2013	27
Figura 4.1	Distribuição de tamanho de partículas para amostra de TCA – LP	32
Figura 4.2	Distribuição de tamanho de partículas para amostra de TCA – LR	32
Figura 4.3	Distribuição de tamanho de partículas para amostra de TCA – LRF	33
Figura 4.4	Difratogramas de raios-X das amostras de TCA (LP, LR e LRF)	33
Figura 4.5	Micrografias da amostra de TCA preparada com licor pobre	34
Figura 4.6	Micrografias da amostra de TCA preparada com licor rico	34
Figura 4.7	Micrografias da amostra de TCA preparada com licor refiltrado	35
Figura 4.8	MEV/EDS da amostra de TCA preparada com licor de pobre	36
Figura 4.9	MEV/EDS da amostra de TCA preparada com licor de rico	36
Figura 4.10	MEV/EDS da amostra de TCA preparada com licor refiltrado ...	37
Figura 4.11	Comparação entre o MEV/EDS do TCA produzido a partir do licor rico e pobre	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Análises químicas dos licores Bayer usados na preparação do TCA	31
Tabela 4.2	Mediana e fração < 5 μm das amostras de TCA	31

NOMENCLATURA

TCA = tricálcio aluminato

C = concentração de alumina, g/L

T = temperatura, °C

LP = licor pobre

LR = licor rico

LRF = licor refiltrado

CO_3^{2-} = íon carbonato

SO_4^{2-} = íon sulfato

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ = íon aluminato

Ca^{2+} = íon de cálcio

OH^- = íon hidroxila

A/C = relação entre a concentração de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – MOTIVAÇÃO

Ao longo dos anos foram realizados muitos estudos para a utilização do cálcio no processo Bayer. Esse elemento é conhecido por interagir com a gibsita (HIND *et al.*, 1999) afetando a cinética de cristalização (HARVETY *et al.*, 2005), morfologia (GNYRA e BROWN, 1976) e aglomeração (BROWN, 1988). Industrialmente, a adição de cálcio, geralmente ocorre sob a forma de cal (CaO ou Ca(OH)_2), mas a adição de carbonato de cálcio (CaCO_3) (GNYRA e BROWN, 1976) e a volastonita (CaSiO_3) (FORTE, 2004) também foram relatadas. A calcita, em particular, é adicionada industrialmente como um auxiliar durante a aglomeração. A solubilidade do carbonato cálcio e a sua taxa de equilíbrio foram anteriormente investigados (PLUMMER e BUSENBURG, 1982; RATY *et al.*, 2004), assim como a solubilidade da cal (ROSENBERG *et al.*, 2001).

O tricálcio aluminato hexahidratado (TCA), cuja composição química é $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, é usado nas refinarias de alumina (Processo Bayer) como auxiliar de filtração, na etapa de clarificação (ou filtração) do licor rico, antes do processo de cristalização. Sua função é ajudar a reter as impurezas sólidas presentes nesse licor, por meio do aumento da eficiência de filtração, devido à minimização da resistência da torta de filtração (WHITTINGTON e CARDILE, 1996). Como esse material é tido como um auxiliar, a morfologia das partículas e a distribuição de tamanho destas têm grande importância na eficiência desse composto no processo de filtração.

Uma das principais etapas no processo de obtenção de alumina é a clarificação do licor rico (solução contendo elevada concentração de hidrato de alumínio dissolvido, resultante da lixiviação alcalina da bauxita no processo Bayer), pois é nessa fase que se retém as partículas sólidas indesejadas contidas no licor (lama vermelha), antes da cristalização do hidrato de alumínio.

O processo de filtração desse licor é realizado utilizando-se filtros verticais sob pressão, com o auxílio do tricálcio aluminato – TCA, preparado em uma etapa anterior à filtração, numa reação entre o aluminato de sódio contido no licor pobre (solução contendo baixa concentração de hidrato de alumínio dissolvido) e leite de cal

[Ca(OH)₂]. O produto resultante da reação é uma suspensão, cuja distribuição de tamanho e forma das partículas deve atender às exigências de eficiência de filtração e qualidade do filtrado (FRANÇA e BRAGA, 2010).

Atualmente, na Hydro Alunorte, não se atende às condições de projeto na obtenção do TCA, a qual recomenda que o mesmo deva ser preparado com o licor rico, e na refinaria, este é preparado com licor pobre, cuja concentração de hidrato de alumínio dissolvido e temperatura são menores do que a licor rico. Então, faz-se necessário adquirir um melhor conhecimento sobre esse material obtido em condições diferentes das descritas no projeto. Por outro lado, é importante obter informações sobre o TCA preparado com o licor rico e sua influência no processo de clarificação, comparando qual dos dois licores é o mais recomendado no preparo do tricálcio aluminato, buscando otimizar esse processo.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - OBJETIVO GERAL

Estudar o mecanismo de formação do TCA obtido na refinaria da Hydro Alunorte, de modo a se adquirir o conhecimento específico desse produto que é preparado com licor pobre.

1.2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 - Estudar os parâmetros de influência no preparo do TCA;
- 2 - Comparar o preparo do TCA utilizando licor pobre, rico e refiltrado;
- 3 - Caracterizar os produtos;
- 4 - Contribuir com reduções nos custos de produção.

1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No presente capítulo buscou-se enfatizar as motivações que levaram ao estudo da formação e influência do tricálcio aluminato (TCA) no processo de clarificação do licor rico, bem como os objetivos pretendidos no presente trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura e o estado da arte acerca do processo Bayer para obtenção da alumina, e as etapas envolvidas para tanto, enfatizando aquela que se refere à clarificação do licor rico (solução contendo elevada concentração de hidrato de alumínio dissolvido, resultante da lixiviação alcalina da bauxita no processo Bayer), estágio onde é empregado o TCA como auxiliar de filtração. Também é mostrada uma abordagem do tricálcio aluminato, apresentando seu processo de formação, fatores que influenciam nesse mecanismo e suas características.

O Capítulo 3 trata dos materiais e das metodologias experimentais utilizadas para a obtenção do tricálcio aluminato, utilizando para tanto o licor pobre, rico e refiltrado, considerando-se as mesmas condições utilizadas em escala industrial.

As análises dos resultados e suas discussões são apresentadas no Capítulo 4 no que diz respeito à influência nas características físicas e morfológicas do TCA preparado com licor pobre, rico e refiltrado.

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões para a continuação do trabalho em etapas posteriores.

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - PROCESSO BAYER

O processo Bayer foi desenvolvido e patenteado por Karl Josef Bayer em 1888, tendo por base a elevada solubilidade dos minerais portadores de alumínio em solução com soda cáustica e tem por objetivo a produção de alumina (Al_2O_3), a partir de reações químicas promovidas por adições de soda cáustica, ao mesmo tempo em que se realizam atividades de clarificação, precipitação e calcinação (HILL e SEHNKE, 2006).

A alumina aproveitável ou disponível no minério de bauxita refere-se à parcela de alumina com propriedades tais, que pode ser solubilizada por uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), sendo oriunda essencialmente dos hidróxidos de alumínio (gibbsita e outros); teores de alumina remanescentes são referentes a argilominerais (essencialmente caulinita). A sílica ocorre de duas formas principais: sílica reativa, relacionada aos argilominerais citados, e a sílica livre (quartzo) dentre outros silicatos menores (ULSEN *et al.*, 2007).

A Figura 2.1 mostra o fluxograma do processo Bayer na refinaria Hydro Alunorte. A princípio, ocorre a digestão da bauxita em uma solução cáustica (NaOH) sob temperatura e pressão determinadas, dando origem a uma solução de aluminato de sódio $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ e precipitados insolúveis conhecidos como "lama vermelha", composta principalmente por minerais de ferro e titânio. Esse composto é o resíduo do processo Bayer, que é tratado e armazenado em depósitos de rejeitos sólidos projetados especialmente para esse fim.

Em seguida, a solução é resfriada e a "lama vermelha" é removida por decantação, espessamento e filtragem (etapa de clarificação). O licor de aluminato de sódio, também chamado de licor rico, é purificado tanto quanto possível, por filtragem, antes de ser enviado aos tanques precipitadores de hidrato (hidróxido) de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$; gibbsita) e, na sequência, aos fornos calcinadores, onde é submetido a temperaturas em torno de 1000 °C para originar Al_2O_3 .

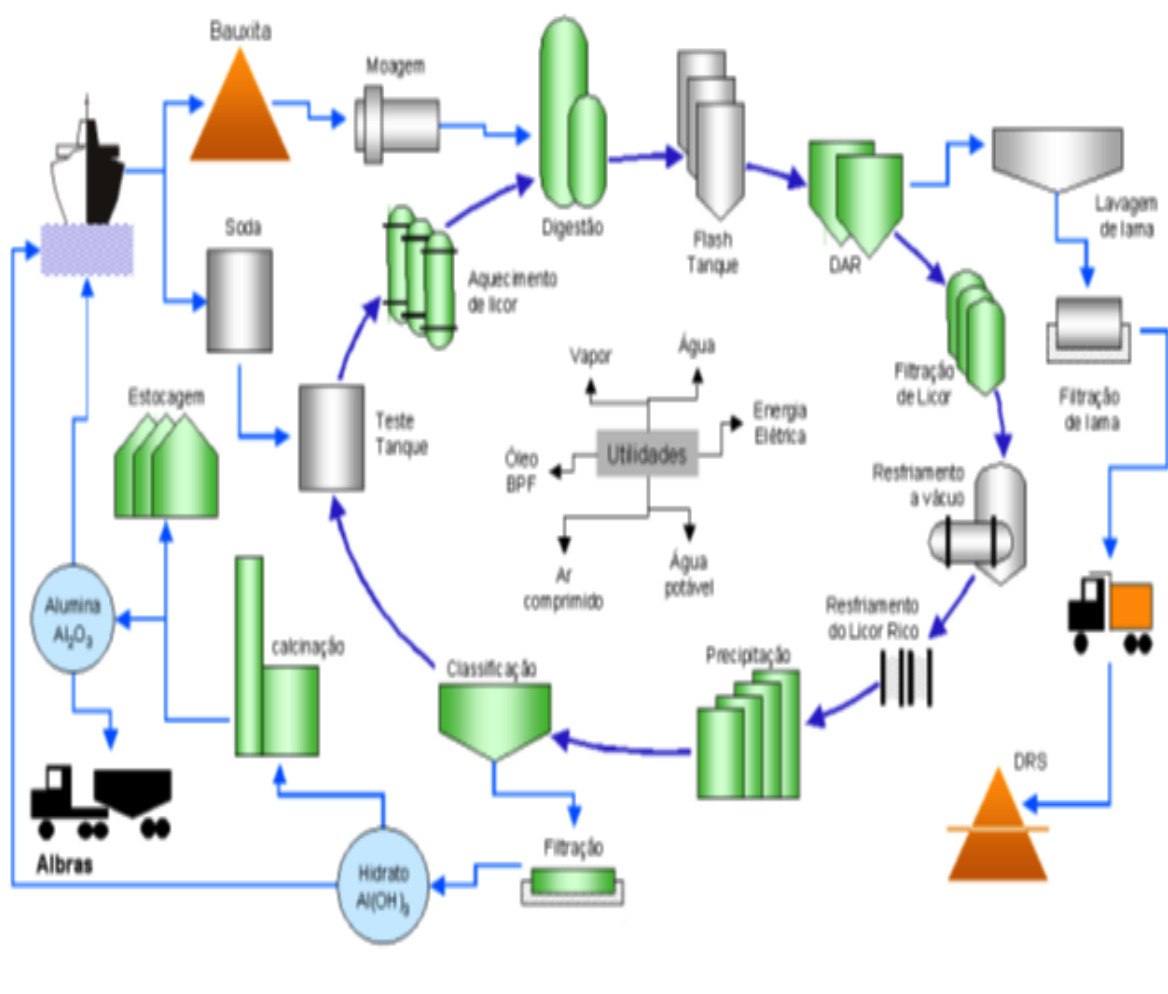


Figura 2.1 - Fluxograma do processo Bayer, na Hydro Alunorte, Barcarena – PA.

Fonte: Hydro Alunorte, 2011.

2.2 – ETAPAS DO PROCESSO BAYER E OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E TRATAMENTO DO LICOR

Dos 250 minerais conhecidos contendo o alumínio são considerados minérios de alumínio: as bauxitas, as argilas caulínicas, nefelina e alunita, sendo que o minério mais utilizado é a bauxita ou bauxito. Para o refino desse minério, os processos utilizados são: o processo Le Chatelier, onde o bauxito e o carbonato de sódio são calcinados para formar o aluminato de sódio, e o processo Bayer desenvolvido pelo químico soviético K. I. Bayer, especialmente aplicáveis aos bauxitos gibbsíticos (SANTOS, 1989).

Segundo BARRAND e GADEAU (1967), os pontos básicos essenciais do processo Bayer são:

- Dissolução da gibsitita da bauxita utilizando determinadas temperatura e pressão, mediante lixívia de soda concentrada;

- Depois da separação dos resíduos insolúveis, a precipitação parcial da alumina em solução, se processa mediante a redução da temperatura e a dissolução da lixívia de aluminato de sódio.

O processo Bayer aplicado a bauxitas gibsíticas, como é o caso do Brasil, consiste no seguinte: a bauxita britada é moída em moinhos de bolas, a úmido; a carga do moinho contém bauxita e solução nova de hidróxido de sódio; frequentemente cal virgem é adicionado para aumentar a alcalinidade (teor de NaOH), decompondo o carbonato de sódio porventura presente. A mistura da bauxita moída (diâmetro entre 0,80 a 0,06 mm) e a solução de hidróxido de sódio são digeridas em torno de 150 °C para dissolver o hidróxido de alumínio formando o aluminato de sódio segundo a equação reversível (2.1) (SANTOS, 1989).



A digestão é feita em autoclaves capazes de suportar temperaturas em torno de 150 °C e pressão de 7 bar.

Etapa Vermelha

Tem como finalidade extrair a alumina (gibsitita) da bauxita em uma solução cáustica e em seguida, separar essa solução das demais impurezas (lama vermelha). O primeiro passo é diminuir o tamanho das partículas da bauxita, através do processo de moagem e com auxílio da soda cáustica, extrair a alumina em solução, na etapa da digestão. Na sequência, através dos processos de decantação e clarificação do licor, a solução límpida é bombeada para a próxima fase, que é a divisão branca. As principais fases desta etapa são as seguintes:

- Estocagem da bauxita;
- Moagem;
- Digestão;
- Decantação, lavagem e filtração da lama vermelha;
- Clarificação do Licor Rico.

2.2.1 - Estocagem da Bauxita

A bauxita é descarregada dos navios no Porto de Vila do Conde e é transferida para a área de estocagem pela correia transportadora, as quais alimentam a empilhadeira de capacidade máxima de 2.000 t/h, no pátio de estocagem com capacidade de 145.000 ton. Um *blend* faz-se necessário para que ocorra uma homogeneização em sua granulometria, devido às diferenças de tamanho de suas partículas. A transferência de bauxita do pátio de estocagem (Figura 2.2) até a próxima etapa será efetuada através da recuperadora da caçamba de capacidade de 500 t/h, que pode operar automaticamente ou manualmente da cabine de controle no equipamento.



Figura 2.2 - Pátio de estocagem de bauxita. Fonte: Hydro Alunorte (2008).

2.2.2 - Moagem

Compreende as operações de redução de dimensão situada abaixo de centímetros (mm e microns) (Figura 2.3). O objetivo é reduzir a granulometria da bauxita em moinhos de barras/bolas para facilitar a dissolução da alumina contida nesta e a separação das impurezas sólidas que ocorrerá nos digestores e decantadores/lavadores.

Nos moinhos são adicionados:

- A cal, para controle do óxido de fósforo e estabilidade do licor.
- O licor pobre, para formação de uma polpa fácil de ser transportada através de bombas e tubulações. Essa polpa é pré-aquecida antes de chegar à digestão.



Figura 2.3 - Moinho de bolas e barras. Fonte: Hydro Alunorte (2008).

2.2.3 - Digestão

Na digestão (Figura 2.4), a alumina contida na bauxita é dissolvida nos digestores através do ataque de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) sob determinadas condições de concentração, temperatura e pressão. O tempo de retenção, tempo que o material gasta para percorrer do primeiro ao último digestor, é suficiente para promover a dessilicificação e reprecipitação da sílica, uma das impurezas da bauxita.

A descarga da digestão passa por tanques de expansão para perder temperatura e pressão, gerando vapor *flash* que é usado no pré-aquecimento do licor pobre que está sendo bombeado para os digestores.



Figura 2.4 - Digestores. Fonte: Hydro Alunorte (2008).

2.2.4 - Decantação, Lavagem e Filtração da Lama Vermelha

Nesta etapa ocorre a separação da solução de licor rico das impurezas sólidas (lama vermelha), através da decantação acelerada por floculantes sintéticos (Figura 2.5), usando decantadores de alto rendimento. Uma vez decantada, a lama é removida e bombeada para uma série de cinco lavadores (com a peculiaridade de que os dois primeiros e os dois últimos serem mais compridos, com diâmetro menor e com a denominação de lavadores profundos ou *deep thickener*) em contra corrente com condensado adicionado no quinto estágio de lavagem.

A separação da lama da solução do licor rico é obtida através dos controles: da temperatura, da adição de floculantes, da concentração de sólidos para o controle da vazão na descarga e monitoramento do nível da lama dentro do decantador.

Logo após a lavagem, a lama é encaminhada para filtração a vácuo, utilizando para esse processo filtros do tipo tambor, onde o objetivo é recuperar a soda cáustica e formar uma torta que será encaminhada e armazenada no depósito de rejeitos sólidos.

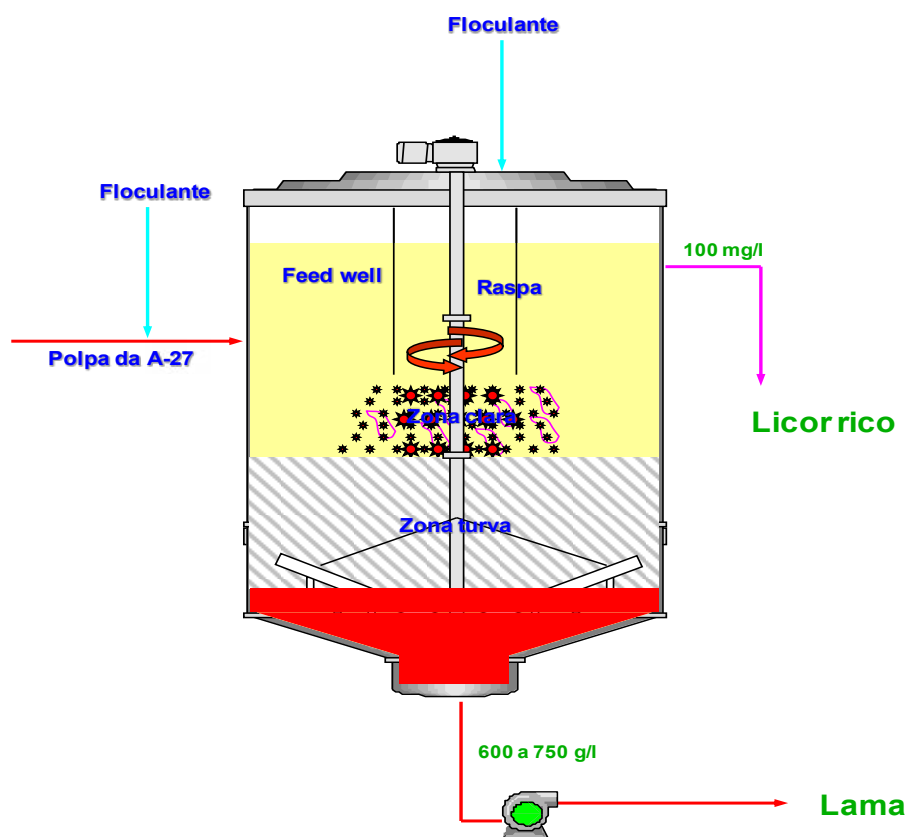


Figura 2.5 - Decantador. Fonte: Hydro Alunorte (2008).

2.2.5 - Clarificação do Licor Rico

A polpa de bauxita digerida é clarificada, na maioria das refinarias de alumina, utilizando-se uma combinação dos processos de sedimentação e filtração. Em torno de 99% dos sólidos de lama vermelha são removidos nos decantadores, enquanto os sólidos remanescentes no overflow são removidos por filtração sob pressão ou, menos comumente, por filtração de areia.

O desempenho dos filtros de pressão, ao que se refere à taxa de filtração, clarificação e tempo do ciclo são influenciados por fatores do tipo:

- qualidade e quantidade do auxiliar de filtração (TCA),
- quantidade de sólidos em suspensão no overflow dos decantadores.

A etapa de clarificação ou filtração do licor rico, conforme ilustrado na Figura 2.6, serve para remover em torno de 95% dos traços de lama vermelha suspensos no licor. Este processo é feito através de uma bateria de filtros verticais do tipo Kelly ou Diastar que funcionam sob pressão, possuindo telas metálicas, revestidas com tecido de polipropileno como meio filtrante. O transbordo dos decantadores que contém sólidos em suspensão, flui ao tanque de transbordo e daí é bombeado aos filtros, que recebem injeção de solução de TCA.

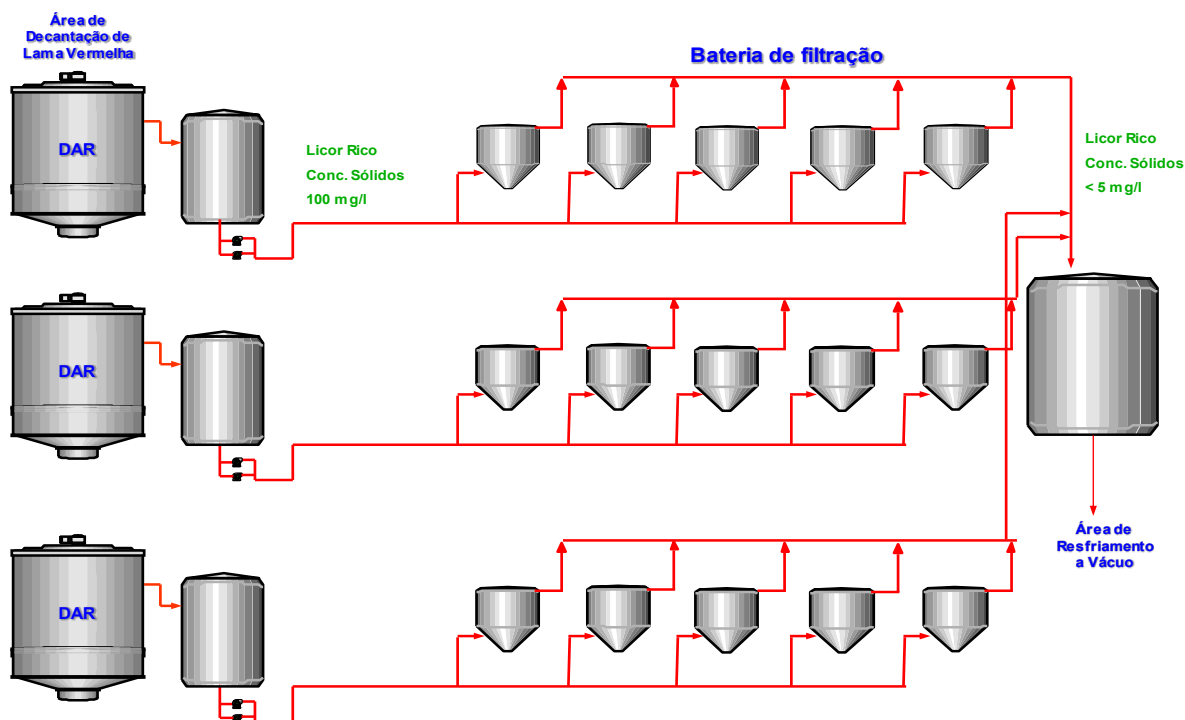


Figura 2.6 - Fluxograma da Etapa de Clarificação do Licor Rico, na Hydro Alunorte, Barcarena – PA. Fonte: Hydro Alunorte (2010).

Etapa Branca

Tem como finalidade transformar a alumina solúvel presente no licor rico em hidróxido de alumínio que posteriormente será calcinado em fornos estacionários fluidizados para retirada de água, obtendo-se assim a alumina. As principais fases desta etapa são as seguintes:

- Resfriamento a vácuo;
- Precipitação;
- Calcinação.

2.2.6 - Resfriamento a Vácuo

O processo de resfriamento a vácuo tem como objetivo resfriar o licor rico proveniente da área de clarificação, através de tanques de expansão chamados *flash tanks* (Figura 2.7). Durante o processo, geralmente, aumenta-se a concentração cáustica e a supersaturação do licor rico.

O resfriamento do licor rico no *flash tank* ocorre por diferença de pressão, através de vácuo, onde este atua com o objetivo de diminuir o ponto de ebulição do licor rico, ocasionando o fenômeno *flash*, onde há a evaporação da água, utilizada para aquecer o licor pobre nos trocadores de calor de casco e tubo que estão acoplados aos tanques de expansão (Figura 2.7).



Figura 2.7 – *Flash Tank*. Fonte: Hydro Alunorte (2008).

2.2.7 - Precipitação

A alumina hidratada, dissolvida da bauxita na etapa de digestão, deixa a solução, para formar o produto do processo Bayer, na etapa da precipitação (Figura 2.8). Dois requisitos básicos devem ser atendidos nesta fase: primeiro o licor rico filtrado deve ter o seu grau de supersaturação acentuado, através de resfriamento; segundo, certa quantidade de alumina hidratada, previamente obtida, deve ser usada como semente.

Também se pode dizer que é um processo que transforma a alumina solúvel presente no licor rico resfriado, para a forma sólida de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$. Parte do licor rico (30%) é bombeada para precipitadores aglomeradores que recebem uma descarga de semente fina, que em condições de temperatura, agitação e tempo de residência constante irão promover o mecanismo de aglomeração das partículas.

Os precipitadores cementadores recebem semente grossa e a outra parte (70%) de licor rico, que foi resfriado em trocador de placas (responsável pela redução da temperatura através da troca de calor com a água industrial). No 1º cementador, a uma dada temperatura, agitação e tempo de residência, é promovido um aumento da resistência das partículas do hidróxido que serão enviadas aos precipitadores de leito denso, que através de agitação, resfriamento forçado, promovem um aumento do rendimento de precipitação.



Figura 2.8 - Precipitadores de hidrato de alumínio. Fonte: Hydro Alunorte (2008).

2.2.8 - Calcinação

O processo de calcinação consiste na desidratação da molécula de hidróxido de alumínio $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, que é removida sob a forma de vapor de água tornando-se após a calcinação, óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3). Este processo ocorre a temperaturas em torno de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, em fornos calcinadores de leito fluidizado (Figura 2.9).

Após a lavagem e filtração, o hidrato passa por secadores Venturi onde, em contato com os gases quentes gerados em forno, sofrerá uma secagem retirando a umidade da superfície de hidrato. A seguir irá para o forno processando-se a calcinação através da queima de óleo combustível, desidratando-se o hidróxido. Após esta etapa, resfria-se a alumina calcinada em resfriador de leito fluidizado até uma temperatura que permita seu transporte aos silos de estocagem, sem causar danos as correias transportadoras.



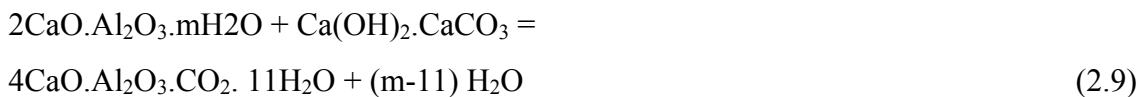
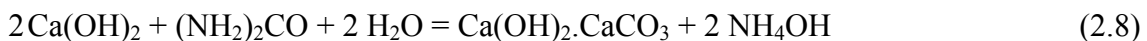
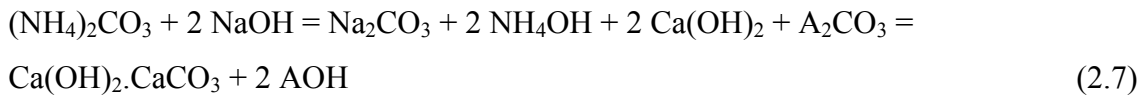
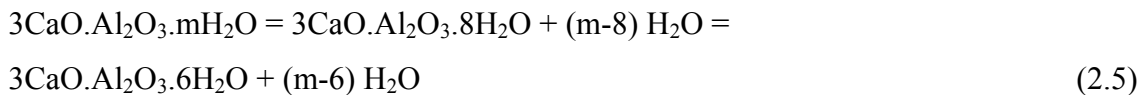
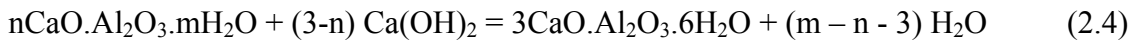
Figura 2.9 – Calcinadores. Fonte: Hydro Alunorte (2008).

2.3 - TRICÁLCIO ALUMINATO (TCA)

O tricálcio aluminato é formado quando a cal hidratada ou extinta é adicionada ao licor Bayer. O TCA é usado como um auxiliar de filtração durante o processo de clarificação do licor rico ou como um agente dessilicante durante a pré-dessilicação no processo de Digestão, onde é capaz de remover sílica do sistema com o mínimo de perda de soda cáustica (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

A composição química do TCA é $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, também expressa na forma de um óxido misto hexahidratado $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{H}_2\text{O}$; a reação de formação acontece de forma gradativa e, conforme relatam alguns autores (WHITTINGTON e CARDILE, 1996; YOUNG, 1982), ocorre a formação de compostos intermediários de morfologia e mineralogia não definidas, representados de forma geral por CAH, com C = CaO, A = Al_2O_3 e H = H_2O .

MOHAPATRA e ACHARYA (2010) propuseram o mecanismo de formação do tricálcio aluminato através das reações descritas a seguir:



YOUNG (1982) sugere que o composto $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.(8-12)\text{H}_2\text{O}$ seja uma fase amorfa, com partículas muito finas ou de baixa cristalinidade. Os compostos intermediários também são mencionados por Whittington e Cardile (1996), como sendo

C_3AH_8 , como mostrado no gráfico de fases consumidas e produzidas durante a reação de formação do TCA (Figura 2.10).

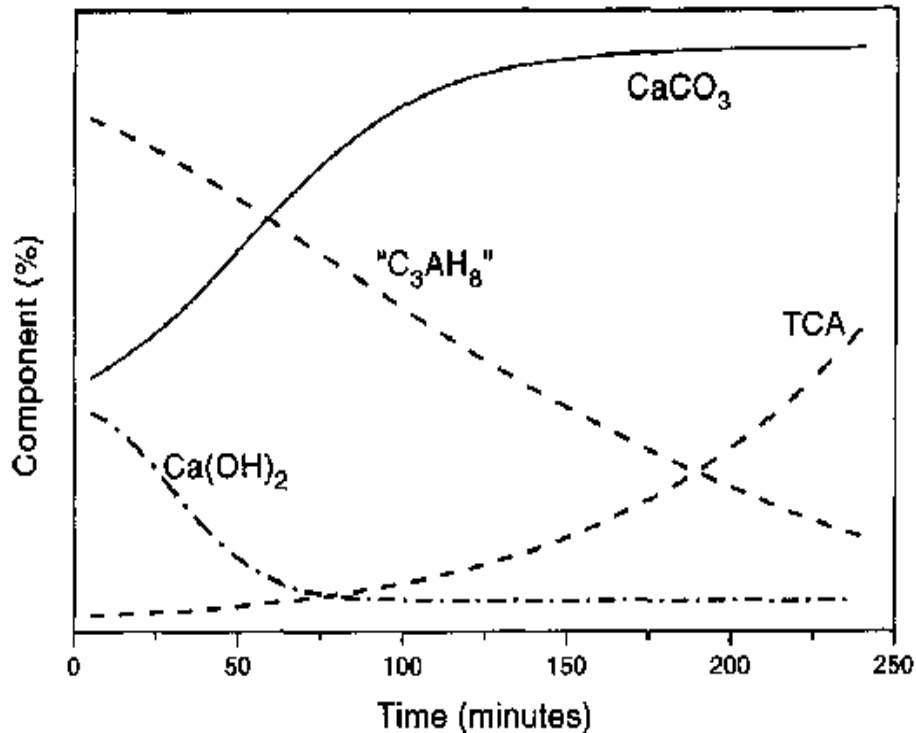


Figura 2.10 - Diagrama de formação do TCA no processo Bayer
Fonte: WHITTINGTON e CARDILE, 1996.

Muitos auxiliares de filtração diferentes são mencionados na literatura, onde aquele mais comumente usado consiste da reação entre a cal extinta com o licor Bayer (MALITO, 1996). Nesse estágio, a cal hidratada pode ser utilizada, ou com licor rico, licor refiltrado ou licor pobre, sendo que no caso da Hydro Alunorte o recomendado em projeto é que use o licor rico, por este ser uma solução contendo alta concentração de hidróxido de alumínio dissolvido e a uma temperatura em torno de $105^\circ C$.

2.3.1 - Processo de Preparação do TCA

A Figura 2.11 mostra o processo de formação do TCA na Hydro Alunorte, no qual a cal é moída, com o objetivo de otimizar a reação seguinte, onde a cal é hidratada em tanques específicos, resultando em uma solução a 20%. Na sequência, a cal extinta segue para os tanques de preparação e formação de TCA, e é adicionado o licor pobre, esse material é aquecido com vapor (o qual segue através de serpentinas instaladas na estrutura do tanque) a uma temperatura em torno de $105^\circ C$, durante um período de 6 h.

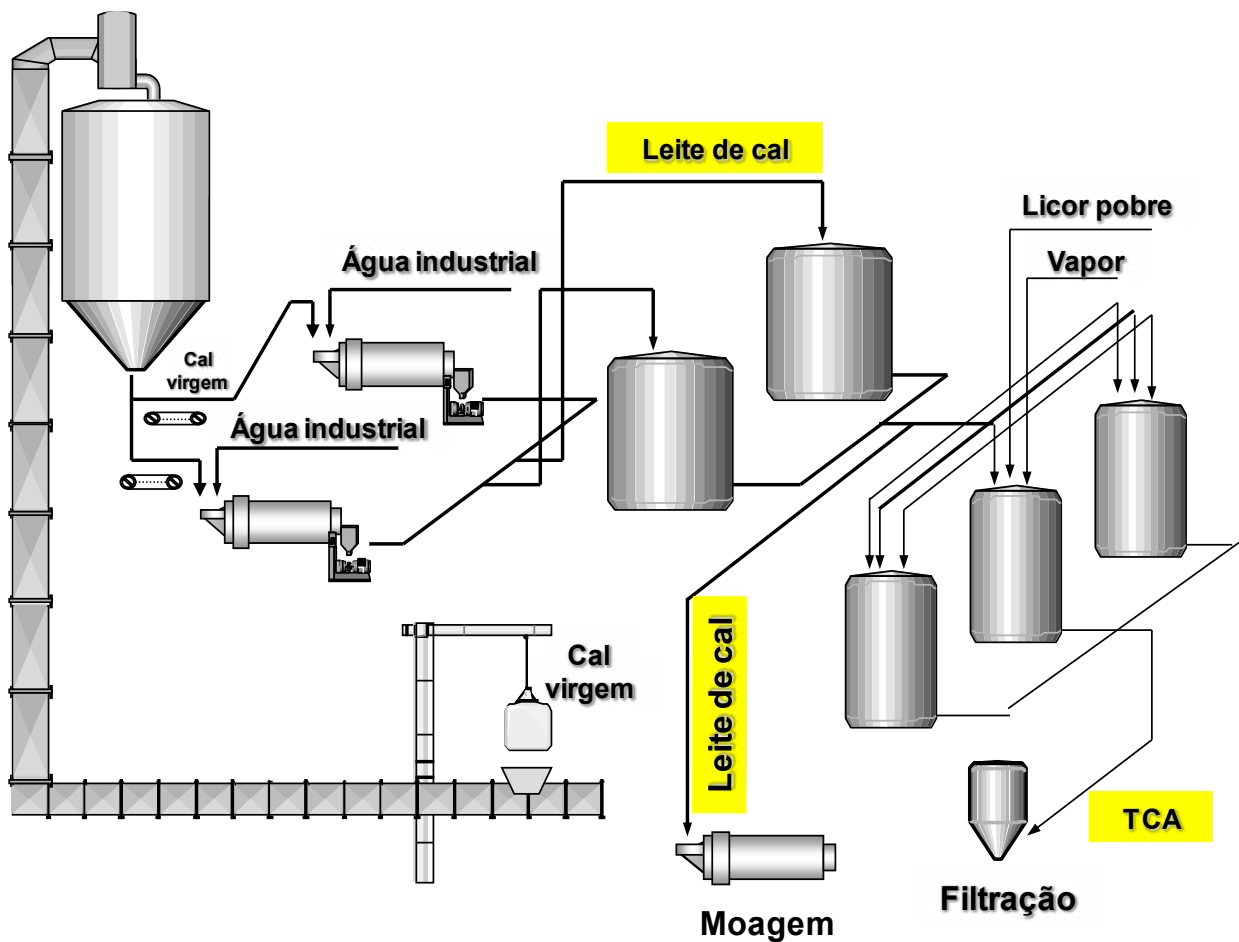


Figura 2.11 - Processo de Preparação do TCA na Hydro Alunorte.
 Fonte: Hydro Alunorte, 2010.

A reatividade da cal é medida pelo acréscimo de temperatura durante a reação de extinção. Por se tratar de uma reação exotérmica, o desprendimento de calor excessivo, que dependerá da velocidade com que o CaO reage com a água para formar o Ca(OH)_2 , poderá promover a formação de partículas “sinterizadas” na superfície, o que reduzirá a probabilidade de reação posterior, na formação do TCA (FRANÇA e BRAGA, 2010).

A Figura 2.12, adaptada de Libby (1983), ilustra os passos da reação de extinção da cal em dois diagramas que consideram, separadamente, os casos de cinética rápida e lenta de formação das partículas de Ca(OH)_2 .

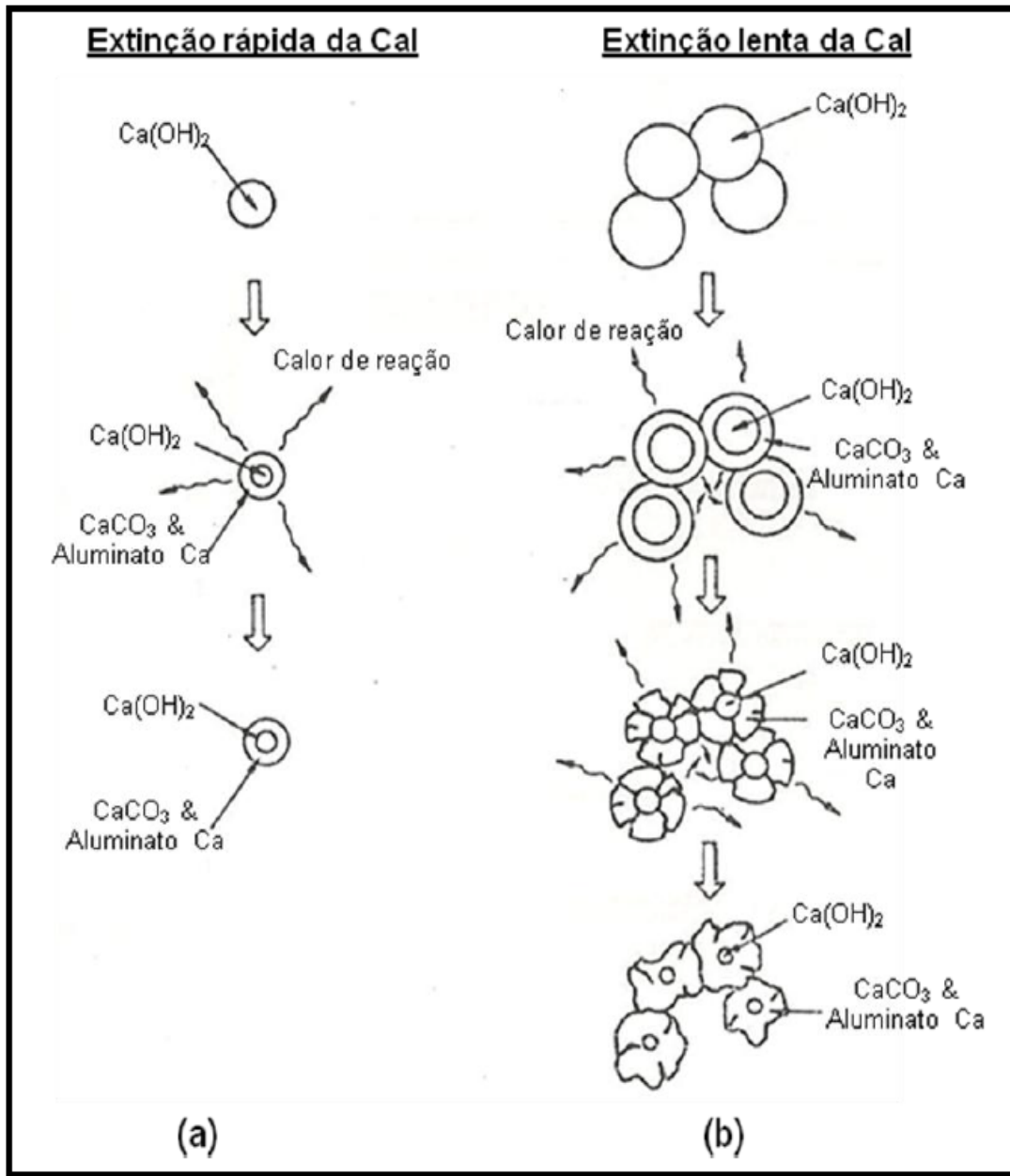


Figura 2.12 - Diagramas de extinção da cal em função da cinética de reação.

Fonte: LIBBY, 1983.

Geralmente, as amostras de cal com granulometria mais fina tendem a reagir mais rapidamente e o calor despreendido nessa reação se dissipa com grande velocidade, promovendo a formação de um invólucro nas partículas de Ca(OH)_2 , conforme ilustrado no diagrama (a) da Figura 2.12. Quando a granulometria das partículas de CaO é mais grossa, tem-se que a reação de extinção acontece mais lentamente e, conseqüentemente, mais lenta é a difusão do calor de reação, proporcionando a formação de um invólucro

menos resistente. Este pode ser facilmente rompido pelo calor de reação, que continua a se difundir de dentro para fora das partículas (diagrama b) (FRANÇA e BRAGA, 2010).

É conhecido que as variáveis que mais afetam a cinética de extinção da cal são a distribuição granulométrica e a presença de impurezas. Esses resíduos podem promover a formação de subprodutos indesejáveis durante a produção do TCA. Esse fato pode ocasionar a redução na eficiência de formação da pré-camada utilizada nos filtros para remoção dos sólidos contidos no aluminato de sódio (FRANÇA e BRAGA, 2010).

2.3.2 - Fatores que Influenciam na Preparação do TCA

O tricálcio aluminato é geralmente preparado nas refinarias por um composto de cálcio (CaO , Ca(OH)_2) que reage com uma solução de aluminato de sódio (licor Bayer). (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

A preparação do TCA puro para o processo de filtração de licor rico é desejável otimizando-se o uso da cal. Contudo, certos fatores influenciam no preparo desse composto sob condições de relevância para a indústria Bayer.

2.3.2.1 - Temperatura

Um exemplo disso é o efeito da temperatura nas isotermas TCA/ CaCO_3 (licores de aluminato de sódio contendo adição de CO_3^{2-}) ou nas isotermas TCA/ Ca(OH)_2 (licores de aluminato de sódio) mostradas nos diagramas de fases das figuras 2.13 e 2.14, respectivamente.

Estes diagramas mostram que a área de estabilidade do TCA aumenta com a diminuição da temperatura de reação, diminuindo-se a concentração de CO_3^{2-} (Figura 2.12) ou, para temperaturas ≤ 175 °C, aumentando-se a concentração de alumina (Figura 2.13). Sendo assim, a preparação do TCA é melhor conduzida em baixas temperaturas, em licor com baixa concentração cáustica e alta concentração de alumina, e baixa concentração de CO_3^{2-} . Porém, a forma como os reagentes são adicionados pode influenciar na pureza do tricálcio aluminato para reações conduzidas sob condições não termodinâmicas (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

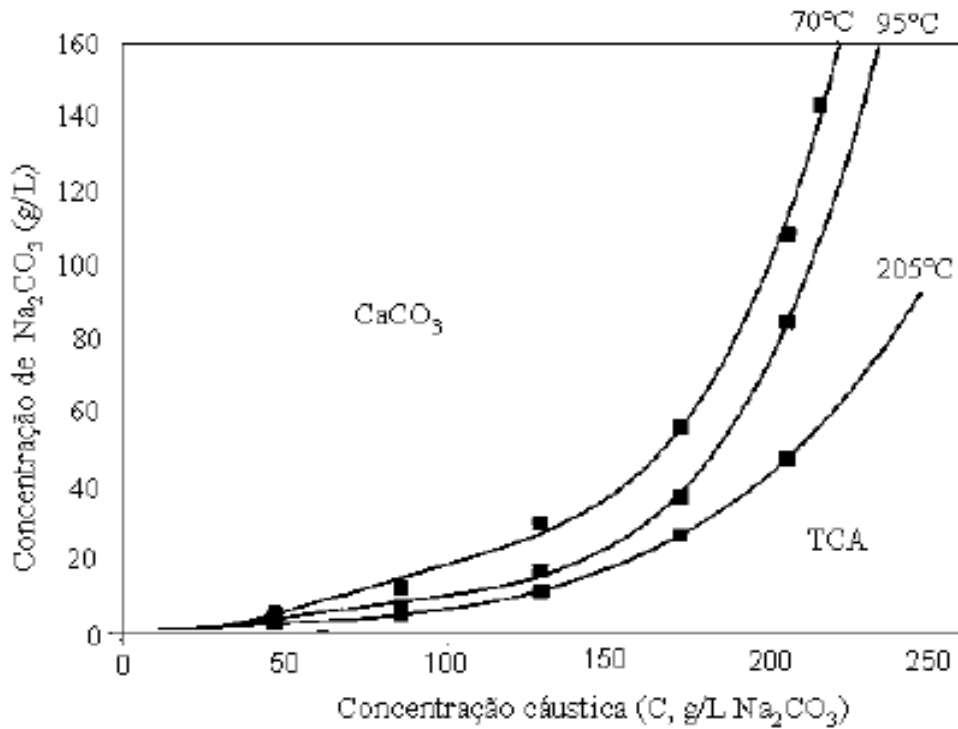


Figura 2.13 - Diagrama de fase de Na₂O-CaO-Al₂O₃-H₂O mostrando os campos de estabilidade TCA/CaCO₃ a diferentes temperaturas.
 Fonte: WHITTINGTON e CARDILE, 1996.

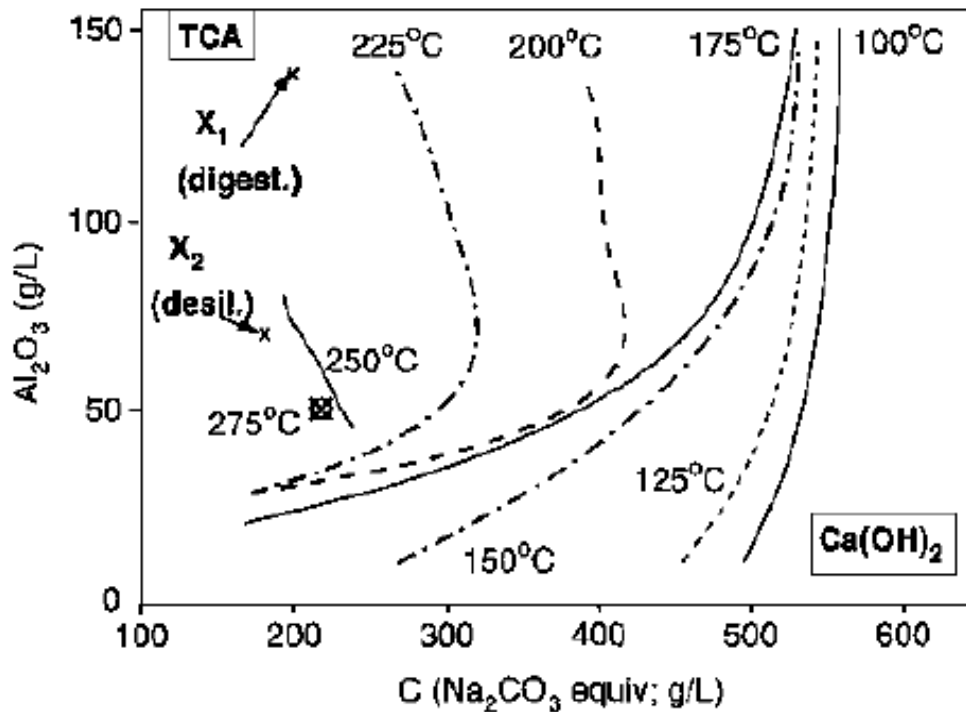


Figura 2.14 - Diagrama de fase de CaO-Na₂O-Al₂O₃-H₂O mostrando os campos de estabilidade TCA/Ca(OH)₂ a diferentes temperaturas.
 Fonte: WHITTINGTON e CARDILE, 1996.

2.3.2.2 - Impurezas Inorgânicas

O licor do processo Bayer contém várias concentrações de impurezas inorgânicas (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl). Se esse licor é usado na síntese do TCA, estas impurezas podem alterar a distribuição do produto, desde que obtidas em soluções de aluminato de sódio puro. DAMIDOT e GLASSER (1992) realizaram cálculos termodinâmicos em soluções com baixas concentrações de Al e NaOH ($A = 0,1 \text{ g/L}$, $C < 13\text{g/L}$), indicando na formação do TCA, a presença de monosulfoaluminato, etringita ou gesso com aumento da concentração de SO_4^{2-} em temperaturas entre 50 e 85 °C (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

Segundo WHITTINGTON e CARDILE (1996), mesmo que o TCA seja formado apenas pelo cálcio durante a reação com o CaO, as impurezas dissolvidas presentes no licor Bayer podem alterar as propriedades do TCA. WHITTINGTON *et al.* (1997) reportam que o CaO e a gibbsita reagem com NaOH/ Na_2CO_3 formando um hidrato aluminato carbonato de cálcio $\text{C}_{4,1}\text{A}(\text{CO}_2)_{0,8}\text{H}_{1,6}$, que posteriormente reage com o TCA. No entanto, o TCA preparado através do $\text{C}_{4,1}\text{A}(\text{CO}_2)_{0,8}\text{H}_{1,6}$ intermediário tem morfologia e distribuição do tamanho de partículas diferentes do TCA formado diretamente com CaO, na ausência de carbonato de sódio (Na_2CO_3).

2.3.3 - Preparação do TCA em Soluções Cáusticas

O TCA pode ser obtido através da reação entre o CaO e o licor rico (MORTON, 1990), ou CaO e o licor pobre (BAKSA *et al.*, 1992), ou uma suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com o licor de transbordo dos decantadores (SUAREZ *et al.*, 1990).

Segundo WHITTINGTON *et al.* (1997), a natureza do licor a qual o CaO é adicionado pode influenciar na pureza do TCA. Por exemplo, CaO e gibbsita ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ relação molar = 1,92) reagem com solução cáustica ($C = 150 \text{ g/L}$, $T = 100 \text{ °C}$) para formar TCA puro em 30 minutos. Por outro lado, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contamina o TCA produzido da reação de CaO com uma solução de $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ($C = 150 \text{ g/L}$, $A = 60 \text{ g/L}$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ relação molar = 1,92; $T = 100 \text{ °C}$), mesmo após 4 horas de reação. Esta diferença sugere a formação de um revestimento de tricálcio aluminato sobre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que retarda outra reação para o TCA. A escolha inicial da fonte de cálcio para a síntese do tricálcio aluminato também pode afetar sua pureza, uma vez que a análise termodinâmica da formação desse composto mostra que o CaO é preferível ao

Ca(OH)₂ como o material de partida (ALEKSEEV e ABRAMOV, 1981). No entanto, esta vantagem termodinâmica somente será realizada se o CaO não reagir com o TCA através do Ca(OH)₂.

XU (1991) estudou a hidratação do CaO em soluções de aluminato de sódio (A = 2,1 g/L; C = 3,6 g/L) e reporta que a taxa de remoção de íons aluminato, resultantes da formação de aluminato de cálcio, só é ligeiramente afetada pela velocidade de agitação entre a variação de 100 - 300 rpm e não pela concentração cáustica dentro da faixa de concentração C = 3,6 - 47 g/L. No entanto, a presença de CO₃²⁻ reduz a velocidade a qual os íons aluminato são removidos do sistema, devido à formação competitiva do carbonato de cálcio (CaCO₃).

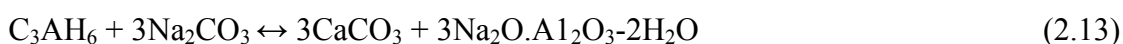
2.3.3.1 - Decomposição do TCA em Soluções Cáusticas

Análises dos diagramas de fases das Figuras. 2.13 e 2.14 mostram que o TCA é termodinamicamente estável em uma ampla faixa de temperaturas e composições de licor. Em condições de pré-dessilicação (100 °C, C = 180 g/L, A/C = 0,4 - ponto "X₂" na Figura 2.14) ou em digestão a baixa temperatura (150 °C, C = 200 g/L, A/C = 0.7 – ponto X₁) esse composto é termodinamicamente favorecido. No entanto, sob condições próximas às de digestão a alta temperatura (250 °C, ponto "X₁" na Figura 2.14), a extrapolação da isoterma a 250°C sugere que o Ca(OH)₂ é termodinamicamente favorecido. ALEKSEEV (1982) determinou a constante de equilíbrio e energia livre de decomposição do TCA (Eq. 2.11), em diferentes temperaturas (25 - 95 °C) e concentrações cáusticas, e relatou que a completa decomposição do TCA é termodinamicamente prevista para temperaturas superiores a 225 °C.



Estudos sobre as propriedades superficiais do TCA durante a dissolução cáustica indicam uma maior carga negativa superficial por estar presente em altas concentrações de íons hidróxido. Estes resultados sugerem uma alta concentração de Al(OH)₄⁻ presente na camada de superfície do TCA (SPIERINGS, 1977) e indica que a dissolução do TCA aumenta com o aumento da concentração cáustica.

Quando as reações de preparação do TCA são conduzidas em soluções contendo CO_3^{2-} , o TCA também permanece em equilíbrio com CaCO_3 (Fig. 2.13; Eq. 2.12). A 20 °C e em 1,1 g/L de solução de TCA, carbonato de sódio reage rapidamente de acordo com as Eqs. 2.13 e 2.14 (BLENKINSOP *et al.*, 1985). Ausência de hidróxidos de alumínio cristalino indica que o alumínio está presente na solução ou como um gel amorfo. Um caminho de reação semelhante às Eqs. 2.13 e 2.14 pode funcionar em soluções de aluminato de sódio (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).



2.3.4 - Preparação do TCA por reações de hidrato aluminato de cálcio

2.3.4.1 - Decomposição do $\text{C}_4\text{ACO}_2\text{H}_{11}/\text{C}_4\text{AH}_{13}$

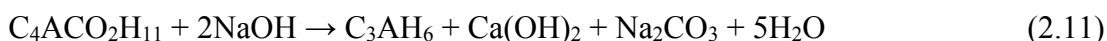
TCA é o hidrato aluminato de cálcio termodinamicamente estável no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ na faixa de temperatura entre 20 e 215°C ou no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ para temperaturas entre 100 e 225°C (Figura 2.14). Hidrato de aluminato de cálcio pode ser usado para preparar o TCA dentro destes intervalos de temperatura. Os dados apresentados na literatura não são muito precisos para muitas destas reações e sempre não dão razões para a ocorrência de reações. As transformações seguintes são apresentadas para demonstrar a matriz de possibilidades para o TCA (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

Hidratos de aluminato de cálcio $\text{C}_4\text{ACO}_2\text{H}_{11}/\text{C}_4\text{AH}_{13}$ consistem em camadas de $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6^+$ que podem incorporar vários ânions (CO_3^{2-} , OH). Estes compostos se formam prontamente quando $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ são adicionados aos licores de aluminato de sódio em temperaturas baixas, mas se decompõem em TCA quando a temperatura da reação ultrapassa 50°C (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

XU (1991), durante seu estudo de hidratação de CaO em uma solução de aluminato de sódio ($A = 2,1 \text{ g/L Al}_2\text{O}_3$; $C = 3,6 \text{ g / L}$), informou que inicialmente o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado reage mal ao cristal $\text{C}_3\text{AH}_{8-12}$ e TCA a 25 °C ou cristalino de TCA a 50°C. No entanto, desde que a dúvida quanto à existência do $\text{C}_3\text{AH}_{8-12}$ foi expressa, e

as grandes distâncias d de hidrato de aluminato de cálcio são semelhantes aos de $C_4ACO_2H_{11}$, sugeriu-se formas de $C_4ACO_2H_{11}C_4$ a 25 °C. Exame dos sólidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier poderia confirmar a identidade deste composto, desde que o espectro de $C_4ACO_2H_{11}$ tenha característica CO_3^{2-} (FISCHER e KUZEL, 1982). A taxa de transformação do $C_4ACO_2H_{11}$ a TCA foi encontrada com o aumento da temperatura (XU, 1991).

$C_{4,1}A(CO_2)_{0,8}H_{11,6}$ foi preparado pela reação do CaO e gibbsita com uma solução de NaOH (C = 150 g/L) contendo Na_2CO_3 (35 g/L) a 100°C (WHITTINGTON *et al.*, 1997) e o produto posteriormente caracterizado por transformada de Fourier, XRD, espectroscopia de infravermelho e análise térmica diferencial. Este composto reage prontamente em soluções de aluminato de sódio ao TCA, embora a distribuição de tamanho de partícula do TCA e morfologia diferem dos TCA formado na ausência do adicionado Na_2CO_3 (WHITTINGTON *et al.*, 1997). $C_4ACO_2H_{11}$ também foi identificado durante a caustização de soluções de aluminato de sódio (SOBOL *et al.*, 1984), a reação subsequente ao processo de TCA de acordo com a Eq. 2.11. PEROTTA e WILLIAMS (1995) relatam estruturas semelhantes a C_4AH_{13} , formado pela reação entre CaO ou $Ca(OH)_2$ e licor Bayer, possivelmente incorporando ânions de oxalato ou carbonato, reage a TCA a temperaturas superiores a 60°C (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).



Por outro lado, YOUNG (1982), informa que a caustização de licores de aluminato de sódio prossegue pela reação inicial do $Ca(OH)_2$ em hidrato aluminato de cálcio C_3AH_{8-12} e $CaCO_3$. Esse hidrato aluminato de cálcio, posteriormente reage com o TCA (Figura 2.14). No entanto, desde a improvável existência de C_3AH_{8-12} , o produto formando nestas condições é provavelmente o hidrato aluminato carbonato de cálcio mencionado anteriormente, $C_4ACO_2H_{11}$.

2.3.4.1 - Decomposição de outros aluminatos de cálcio

O hidrato aluminato de cálcio C_2AH_8 é estruturalmente análogo à série $C_4ACO_2H_{11}/C_4AH_{13}$, mas com $Al(OH)_4^-$ substituindo o OH^- presente no C_4AH_{13} intercalares. A hidratação do aluminato de cálcio $CaO \cdot Al_2O_3$ a 30 °C resulta na formação de C_2AH_8 e amorfo $Al(OH)_3$, posteriormente reagindo a TCA. Em temperaturas acima de 55 °C, a formação de TCA ocorre simultaneamente com C_2AH_8 e $Al(OH)_3$. Os C_2AH_6 e C_4AH_{19} podem, também, reagir formando TCA, a uma taxa de conversão, aumentando com o acréscimo da temperatura (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

2.3.5 - Fatores que Influenciam nas Características do TCA

O TCA é usado nas refinarias de alumina como um auxiliar de filtração, na etapa de polimento de licor rico, e fatores como matéria prima usada na obtenção do auxiliar, morfologia e distribuição do tamanho das partículas do tricálcio aluminato têm grande importância na eficiência do processo de clarificação (FRANÇA *et al.*, 2010). Então, quanto mais bem formado for esse composto, haverá menos interferências na clarificação do licor.

Entre as variáveis que influenciam as características do tricálcio aluminato, é importante mencionar a temperatura, a adição de reagentes (fonte de cálcio, concentrações), a presença de impurezas, a velocidade de agitação e o tempo de reação, cujo quais são decisivos para a qualidade do TCA formado no processo Bayer (YOUNG, 1982; WHITTINGTON e CARDILE, 1996; WHITTINGTON *et al.*, 1997).

Estudos da literatura, como WHITTINGTON (1996) defendem que a adição de CaO ou $Ca(OH)_2$ pode afetar o processo Bayer, devido às diferenças entre a cinética de desprendimento do Ca^{2+} da estrutura do óxido e do hidróxido (WHITTINGTON *et al.*, 1997).

A distribuição do tamanho de partícula do TCA formado pelas reações químicas entre a alumina e $Ca(OH)_2$, por exemplo, pode ser alterada pela presença de matéria orgânica durante a reação, devido à perturbação que provoca em tal processo, esse tipo de contaminante, pode ser adicionado objetivando-se controlar a cinética da reação, melhorando o processo para a preparação de um TCA com uma melhor distribuição de tamanho de partícula (WHITTINGTON e CARDILE, 1996).

Segundo WHITTINGTON *et al.* (1997), a morfologia do TCA formado por adição de CaO e de gibbsita a uma solução cáustica é significativamente afetada pela relação CaO/Al₂O₃. Em particular, se essa relação estiver numa razão molar entre 1,8 e 3, o tricálcio aluminato formado apresentará uma morfologia semelhante à de um dodecaedro rômboico (Figura 2.15), sendo que esta morfologia reflete a formação das partículas de TCA propriamente dita, o que assegura o bom desempenho no processo de filtração. Entretanto, se a razão molar for inferior a 1,8 formar-se-á um TCA com uma morfologia bem menos definida.

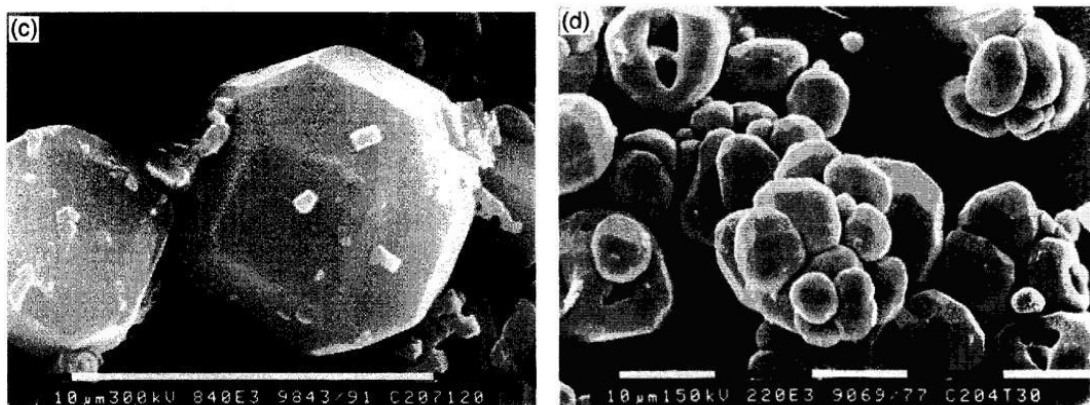


Figura 2.15 - Micrografias de partículas de TCA produzido em laboratório.

Fonte: WHITTINGTON *et al.*, 1997.

A reação entre CaO e gibbsita numa solução de NaOH com adição de Na₂CO₃, NaCl, Na₂SO₄ ou alumínio precipitado da solução alcalina do processo Bayer forma placas hexagonais de um hidrato aluminato carbonato de cálcio, como ilustrado nas Figuras 2.16 e 2.17 (HABASHI, 1999).

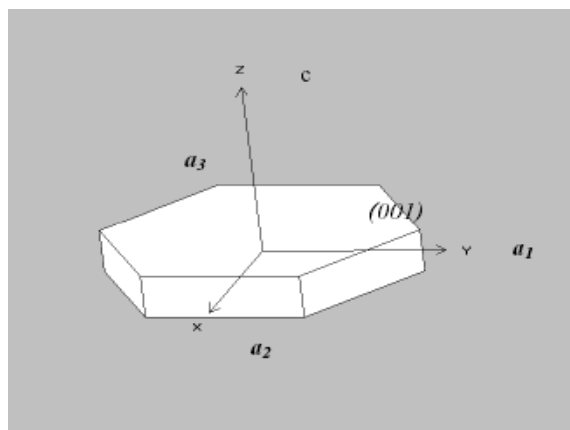


Figura 2.16 - Sistema hexagonal

Fonte: AVELAR *et al.*, 2008.

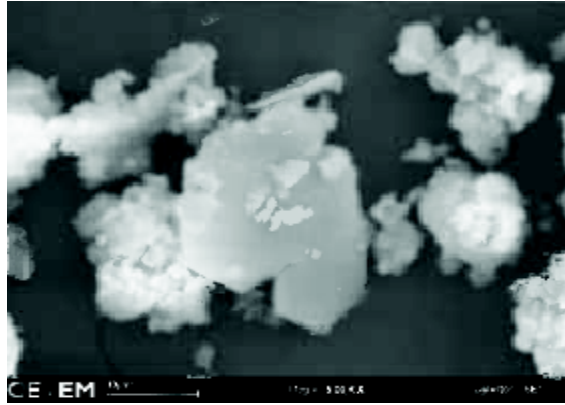


Figura 2.17 - Microscopia eletrônica mostrando aglomerados e partículas hexagonais.

Fonte: AVELAR *et al.*, 2008.

Segundo relatado por experiências industriais, a presença de partículas finas de portlandita (Ca(OH)_2), representada na Figura 2.18, durante a síntese do TCA, não é desejável, devido ao efeito de obstrução que pode dificultar a porosidade média do auxiliar de filtração, que tem um efeito acentuado na eficiência do processo de clarificação do licor rico. No entanto, é importante avaliar a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ o mais próximo possível da estequiometria, possivelmente com solução de aluminato em excesso, com o intuito de evitar o excesso de Ca(OH)_2 durante a reação. Faz-se necessário também, determinar a distribuição do tamanho de partículas da cal extinta, pois essa variável terá influência direta na formação do TCA, devido a sua capacidade de reação (FRANÇA *et al.*, 2010).

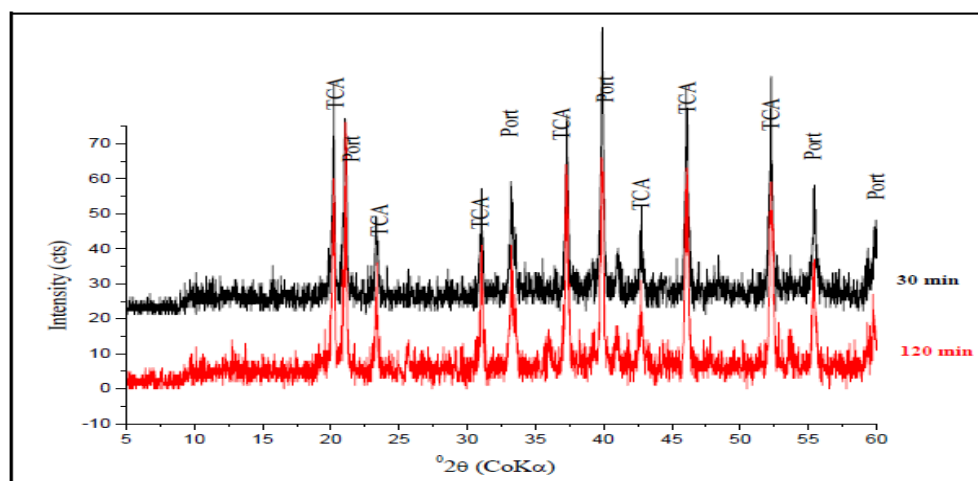


Figura 2.18 - Difratogramas de raios-X para as amostras de TCA produzidas no CETEM com licor pobre (TCA – Tricálcio aluminato; Port – Portlandita).

Fonte: FRANÇA e BRAGA, 2010.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes tiveram por objetivo simular em laboratório a preparação do TCA, utilizando as mesmas condições de processo, usando para tanto leite de cal e os licores pobre, rico e de refiltração, de modo a compararmos os produtos obtidos, caracterizando-os pelas análises de distribuição granulométrica, DRX, MEV e EDX.

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TCA (TESTES EM LABORATÓRIO)

O preparo das amostras foi realizado em laboratório, semelhante às condições de processo, sendo que a suspensão de cal (leite de cal) e os licores (pobre, rico e refiltrado) foram oriundos do processo Bayer da Hydro Alunorte.

Considerando o volume útil de 125 mL dos frascos usados nos ensaios e as condições de ajustes volumétricos do processo, foram estabelecidos os seguintes volumes para as condições testadas: licor (50 mL), flush (16 mL) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 20% (12mL), utilizando a temperatura de 105 °C, durante 6h, sob efeito de suave agitação.

Para a simulação do processo de preparação foi utilizada uma estufa com dispositivo giratório para simular a agitação (velocidade única), com controle de temperatura digital, conforme mostra a Figura 3.1.



Figura 3.1. Equipamento Utilizado no Processo de Preparação do TCA em Laboratório.
Fonte: Hydro Alunorte, 2013.

3.1.1 - Tratamento Dado às Amostras

3.1.1.1 - Filtração e Secagem

As amostras foram filtradas adotando-se a metodologia convencional de filtração a vácuo, utilizando como meio filtrante papel de filtro quantitativo faixa branca e permeabilidade ao ar de 26 L/s.m². Posteriormente, elas foram secas em estufa a temperatura de 100 °C, num período de 1 hora, até atingirem massas constantes, e depois guardadas em recipientes plásticos para posteriores análises.

3.1.1.2 - Desagregação

O material seco foi desagregado em grau de ágata manualmente para obtenção de pó, e posteriormente submetido às análises e caracterização.

3.2 - TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISES

3.2.1 - Análise Química Via Úmida

As análises químicas foram realizadas de modo a conhecermos a relação da concentração de Al₂O₃/NaOH (A/C) das amostras de licores utilizados na preparação do tricálcio aluminato.

Elas foram executadas em um titulador automático (METHRON), utilizando reagentes de referência.

3.2.2 - Análise de Distribuição Granulométrica

As análises de distribuição granulométrica foram realizadas de modo a conhecermos os tamanhos das partículas presentes nas amostras de TCA e dessa forma, avaliarmos o percentual de partículas com fração menor que 5µm e o tamanho médio.

Elas foram feitas em equipamento de espalhamento de luz (Mastersizer 2000 da Malvern). O compartimento de amostra foi preenchido com água destilada e a suspensão foi adicionada gradualmente até atingir a obscuração necessária para realização da medida. As partículas foram mantidas dispersas por meio de agitação a 1450 rpm por 30 minutos. As considerações utilizadas nos cálculos dos tamanhos médios de partículas foram sensibilidade normal e partícula esférica.

Para o cálculo das curvas de distribuição granulométrica foi utilizada a teoria de Mie, utilizando o índice de refração igual a 1,627. Os dados operacionais utilizados foram: agitação de 2600 rpm e 3 min de ultrassom, para desagregar as partículas.

3.2.3 - Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X é um dos métodos mais utilizados na determinação de fases cristalinas nos mais diversos tipos de materiais, sejam eles de origem natural ou sintéticos. Neste trabalho, essa técnica foi realizada através do método do pó e foi empregada na identificação mineralógica da matéria-prima, assim como na identificação de fases formadas nos produtos obtidos das sínteses hidrotermais.

Os materiais que utilizam o método-pó são preparados utilizando-se um suporte de amostras, o qual é constituído por dois círculos acoplados entre si, mas independentes, de aço inoxidável de cerca de 3 cm de diâmetro, com uma espessura de 0,5 cm. Um desses círculos é acoplado à base, aquele que possui uma abertura circular, para então ocorrer o preenchimento da amostra. Um bastão e uma lâmina auxiliam para uma melhor compactação da amostra no círculo. A etapa seguinte consiste em encaixar a outra parte do porta amostra na base, este sofre uma rotação de 180° e então os dois círculos são retirados da base e colocadas no suporte de amostras.

As análises foram realizadas em um Difratorômetro de Raios-X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de cobre ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200W- 60kV) e filtro $K\beta$ de níquel. O detector utilizado é o X'Celerator, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de 2,122°.

As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 5° a 75° em 2 θ ; voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo: 0,017° em 2 θ e 10,34s o tempo/passo; fenda divergente de 1/4° e anti-espalhamento de 1/2°; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

O software usado para o processamento de dados da análise foi o *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o software usado na identificação de fases cristalinas foi o *X'Pert High Score* versão 2.1b, ambos da PANalytical.

3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para análises micro estruturais, tanto morfológicas, como superficiais de materiais sólidos.

Nessa técnica, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

As imagens morfológicas dos materiais em estudo foram obtidas de um microscópio eletrônico de varredura, da marca HITACHI, modelo TM 3000, com alcance de 30000 x e detector EDS.

3.2.5 - Análise por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS ou EDX)

Essa técnica analítica é utilizada para a aferição dos elementos químicos presentes ou caracterização química de uma amostra, sendo possível não somente identificar esses elementos, mas também determinar sua concentração com grande precisão. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas.

Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

A análise por EDX é largamente utilizada em pesquisas nas áreas de materiais, geociências, química, física, biologia e medicina, mas também na indústria, para o controle da qualidade de processos e produtos (petroquímicos, farmacêuticos, metalúrgicos, de mineração, entre outros).

Os espectros dos materiais em estudo foram obtidas de um microscópio eletrônico de varredura, da marca HITACHI, modelo TM 3000, com alcance de 30000 x e detector EDS.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - ANÁLISE QUÍMICA VIA ÚMIDA DAS AMOSTRAS DE LICORES BAYER

A Tabela 4.1 apresenta a caracterização química dos licores utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Foram realizados ensaios para determinação da alumina total, cáustico total e da relação alumina/cáustico. Nota-se que os valores das relações alumina/cáustico variam entre 0,412, caracterizando um licor pobre (LP); de 0,734, caracterizando um licor rico (LR); e de 0,731, caracterizando um licor refiltrado (LRF), sendo que este é o licor rico que passa por mais uma etapa de filtração.

Licores	Al ₂ O ₃ (g/L)	Na ₂ CO ₃ (g/L)	Ratio A/C
LP	123,5	300,1	0,412
LR	203,0	276,5	0,734
LRF	200,5	274,2	0,731

Tabela 4.1. Análises químicas dos licores Bayer usados na preparação do TCA.

4.2 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE TCA

De acordo com os resultados das análises de distribuição granulométrica mostrados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, efetuadas para as amostras de TCA preparados com licor pobre, rico e refiltrado respectivamente, observa-se que o diâmetro médio das partículas de TCA situa-se na faixa entre 13 e 14 μm , dentro da mediana esperada para o processo industrial, que fica na faixa entre 12 e 15 μm , segundo informações industriais. Nota-se também, que a fração menor que 5 μm (finos) fica em torno de 4%, conforme mostrado na Tabela 4.2. Se o percentual de finos do TCA for superior a 5%, irá dificultar o processo de clarificação, pois os resíduos provenientes do licor rico apresentam uma quantidade significativa de partículas com esse diâmetro.

TCA	SOLIDS TCA (g/L)	>5 μm (%)	Mediana (μm)
LP	129,0	4,27	13,37
LR	129,3	4,07	13,42
LRF	116,6	4,43	14,07

Tabela 4.2. Mediana e fração < 5 μm das amostras de TCA.

A especificação do valor da mediana tem relação direta com os valores das variáveis operacionais de projeto dos filtros Kelly, os quais o TCA atuará como auxiliar de filtração. Partículas com distribuição granulométrica menor do que a especificada promoverão a formação de tortas com menor permeabilidade e, conseqüentemente, com maior perda de carga (pressões de operação mais elevadas) no processo. Se a distribuição de tamanho de partículas do TCA formado estiver numa faixa maior (partículas mais grossas) do que a prevista no projeto (12 - 15 μm), a eficiência da filtração/polimento do licor rico será prejudicada, devido à formação de uma pré-capa de filtração com maior permeabilidade, ocasionando uma menor retenção das partículas sólidas (material indesejado) suspensas no licor rico. Com isso, a torta formada pelo auxiliar de filtração terá menor capacidade de retenção das partículas suspensas de material indesejado no licor rico, as quais não deverão estar presentes nas etapas posteriores de cristalização/decantação do hidrato de alumínio (FRANÇA e BRAGA, 2010).

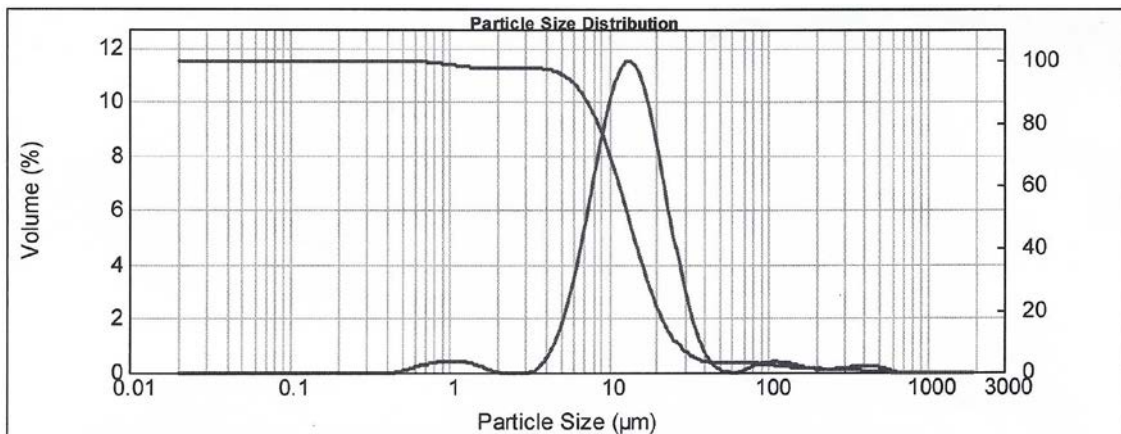


Figura 4.1 - Distribuição de tamanho de partículas para amostra de TCA – LP.

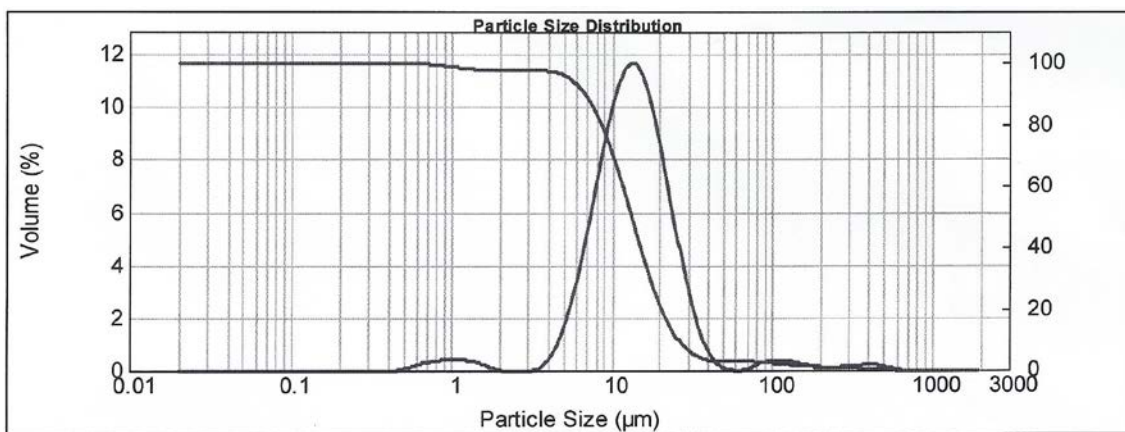


Figura 4.2 - Distribuição de tamanho de partículas para amostra de TCA – LR.

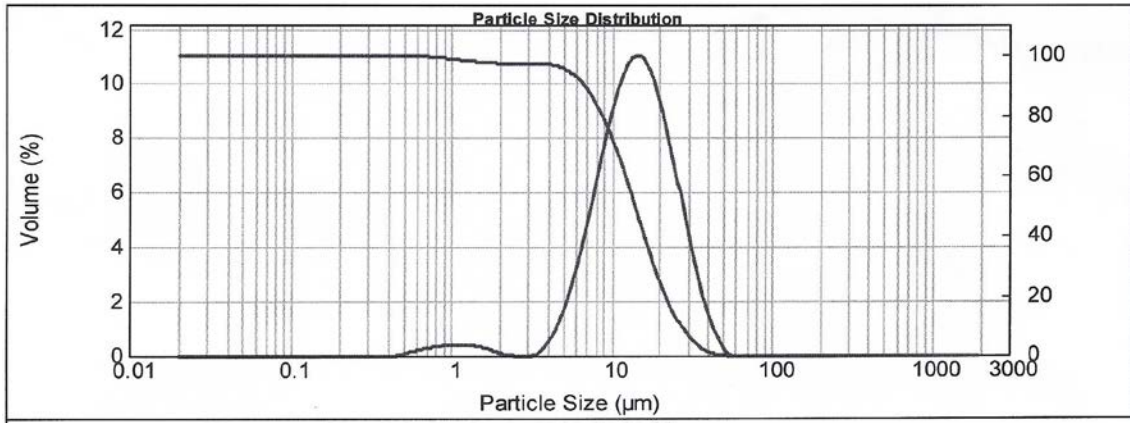


Figura 4.3 - Distribuição de tamanho de partículas para amostra de TCA – LRF.

4.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE TCA

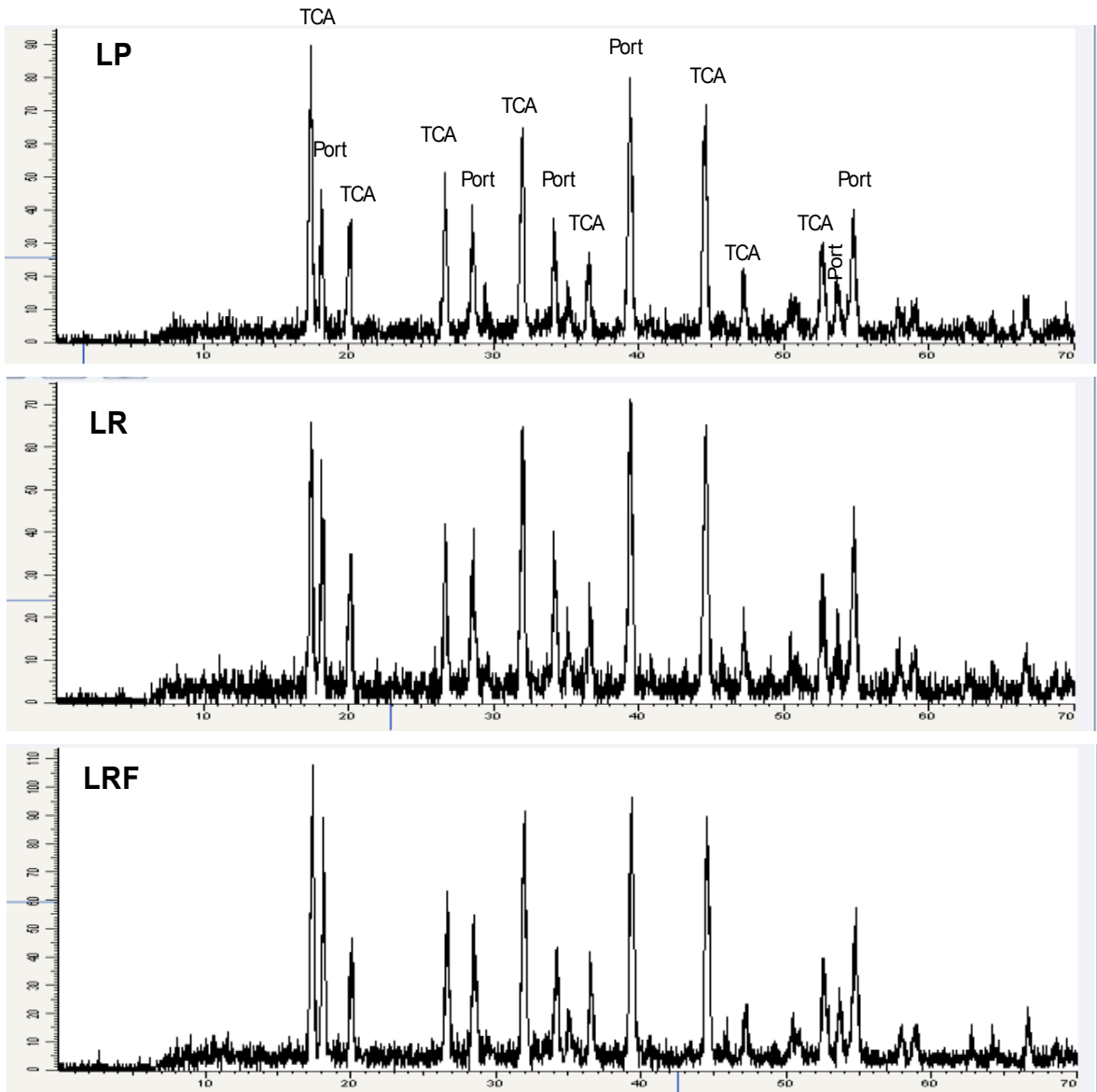


Figura 4.4 - Difratogramas de raios-X das amostras de TCA (LP, LR e LRF).

A análise de difração de Raios-X das amostras de TCA sintetizadas com licor pobre, rico e refiltrado, respectivamente, mostra a presença dos diferentes compostos de cálcio presentes nos licores, principalmente em uma forma estável do tricálcio aluminato, como retratado na Figura 4.4. Entretanto, é evidente a formação de outras fases, como a portlandita.

4.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE TCA

As micrografias apresentadas na Figura 4.5, 4.6 e 4.7 são referentes às amostras de TCA preparados com licor pobre, rico e refiltrado, respectivamente.

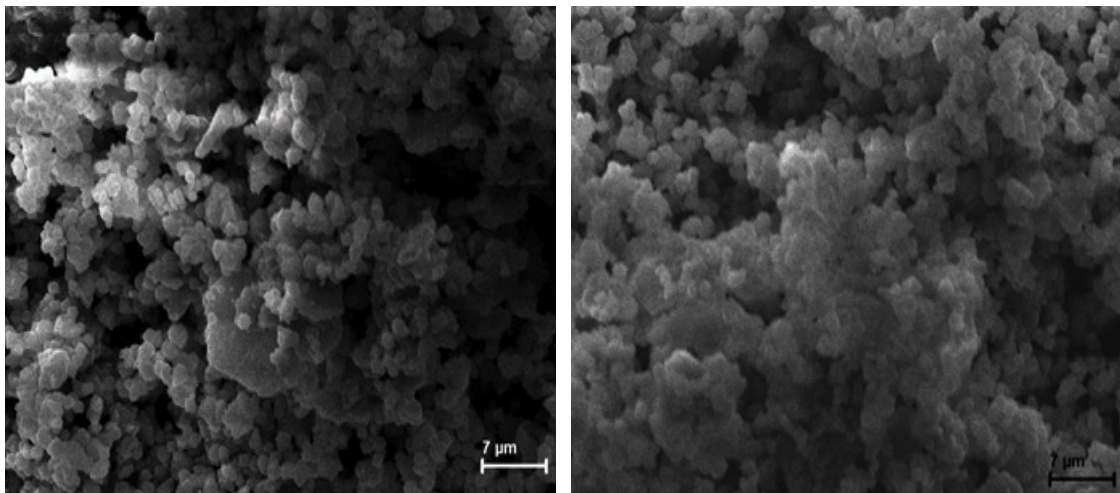


Figura 4.5 - Micrografias da amostra de TCA preparada com licor pobre.

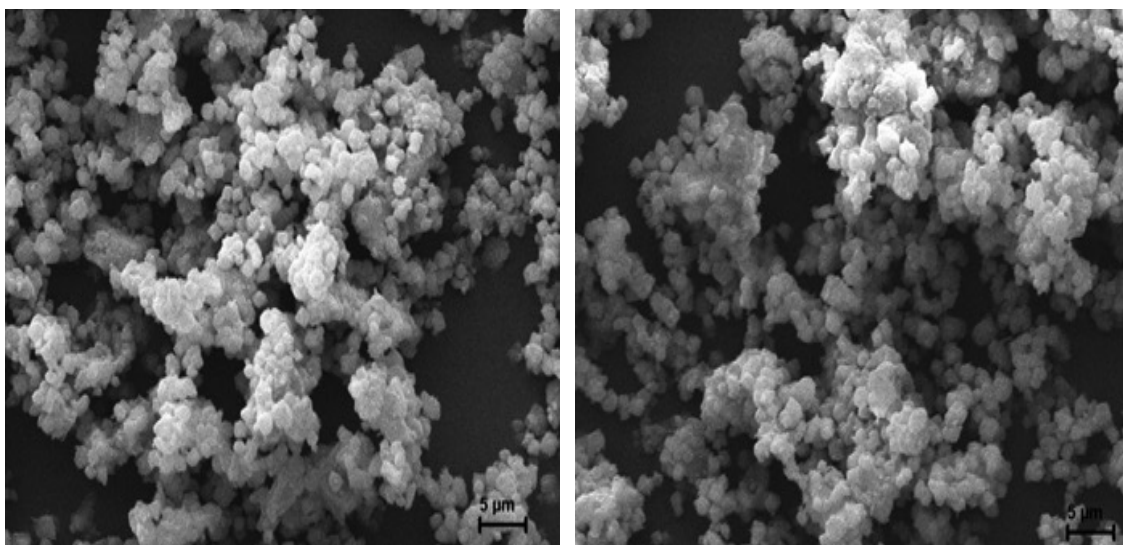


Figura 4.6 - Micrografias da amostra de TCA preparada com licor rico.

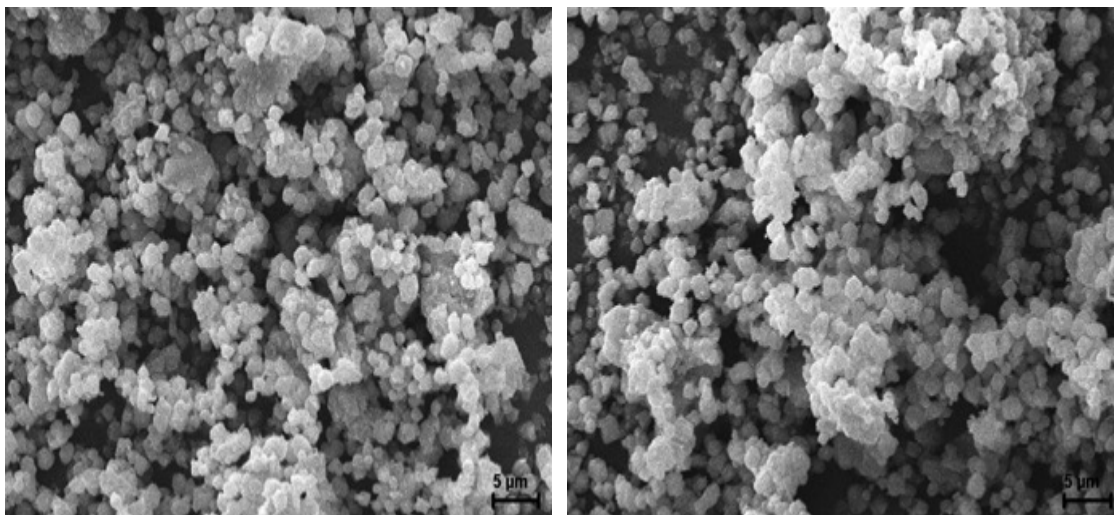


Figura 4.7 - Micrografias da amostra de TCA preparada com licor refiltrado.

Observa-se a formação discreta dos grãos de TCA para o produto sintetizado com licor pobre (Figura 4.5), com morfologia pouco definida. Também se pode notar a presença de partículas esféricas, que provavelmente é aluminato que não reagiu, e de partículas de morfologia hexagonal euédrica, caracterizando a portlandita. Resultado semelhante também foi reportado por AVELAR *et al.* (2008).

Já os produtos sintetizados com licor rico e refiltrado (Figura 4.6 e 4.7), apresentam uma morfologia bem mais definida, sugerindo uma cristalografia bipiramidal ou isométrica octaédrica. Resultado semelhante também foi reportado por FRANÇA e BRAGA (2010). Também se pode observar a presença de partículas de morfologia hexagonal euédrica, caracterizando a portlandita.

A morfologia das partículas de TCA está relacionada à razão molar $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Essa razão molar é referente ao n° moles de CaO/n° moles de Al_2O_3 . No TCA obtido com licor pobre, essa razão molar é cerca de 0,99; para o TCA obtido com licor rico é cerca de 1,68; e para o TCA obtido com licor de refiltração é cerca de 1,65. Essas razões molares foram calculadas a partir da relação entre as vazões de processo na formação do TCA e dos dados contidos na Tabela 1. Segundo WHITTINGTON *et al.* (1997), razões molares de $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1,8 e 3 promovem a formação de partículas com morfologia bem definida, semelhante a dodecaedros rômnicos; para razões molares menores do que 1,8, as partículas de TCA terão, provavelmente, morfologia com pouca definição.

4.5 - ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram as micrografias e seus espectros correspondentes das análises semiquantitativas (MEV/EDS), referentes às amostras de TCA preparadas com licor pobre, rico e refiltrado, respectivamente.

Nas análises realizadas por EDS verificou-se que a composição básica do material analisado é representada por Ca, Al, O, Si. Esses elementos caracterizam a formação de tricálcio aluminato, além de outros elementos como Ca(OH)_2 (portlandita) e possivelmente traços de aluminato que não reagiram.

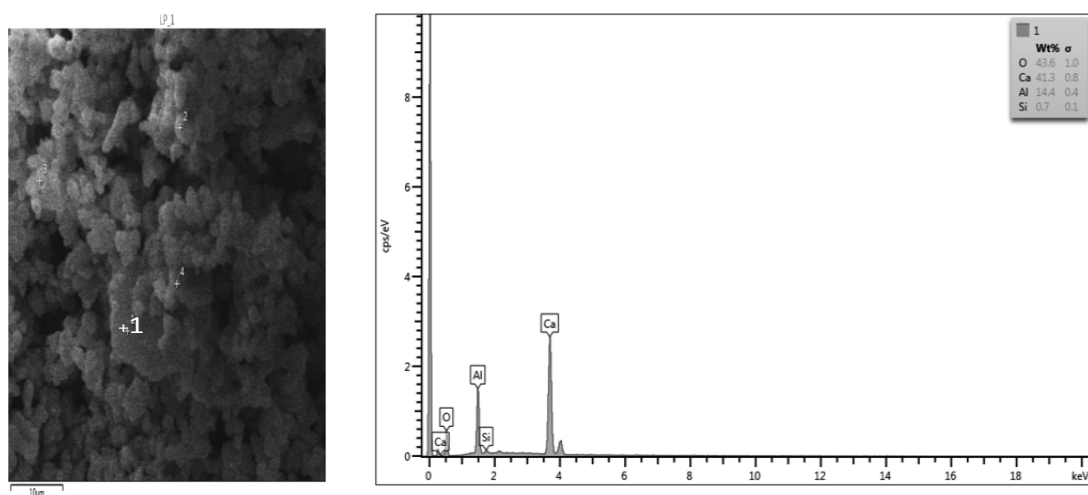


Figura 4.8 - MEV/EDS da amostra de TCA preparada com licor pobre.

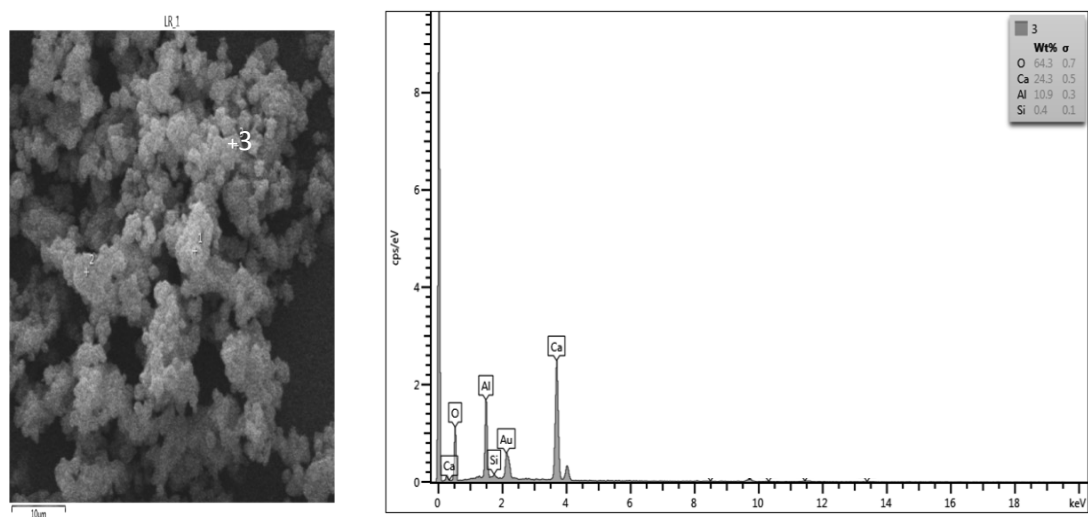


Figura 4.9 - MEV/EDS da amostra de TCA preparada com licor rico.

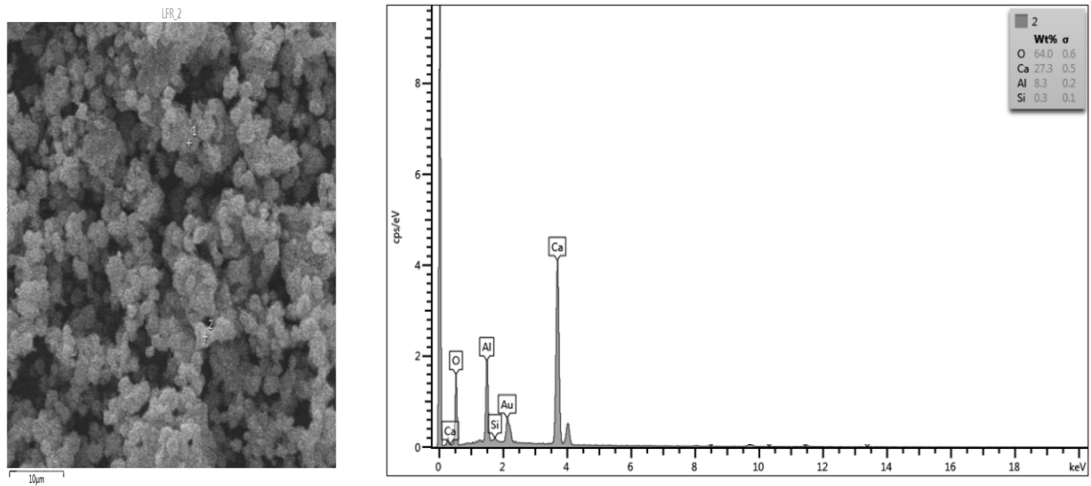


Figura 4.10 - MEV/EDS da amostra de TCA preparada com licor refinado.

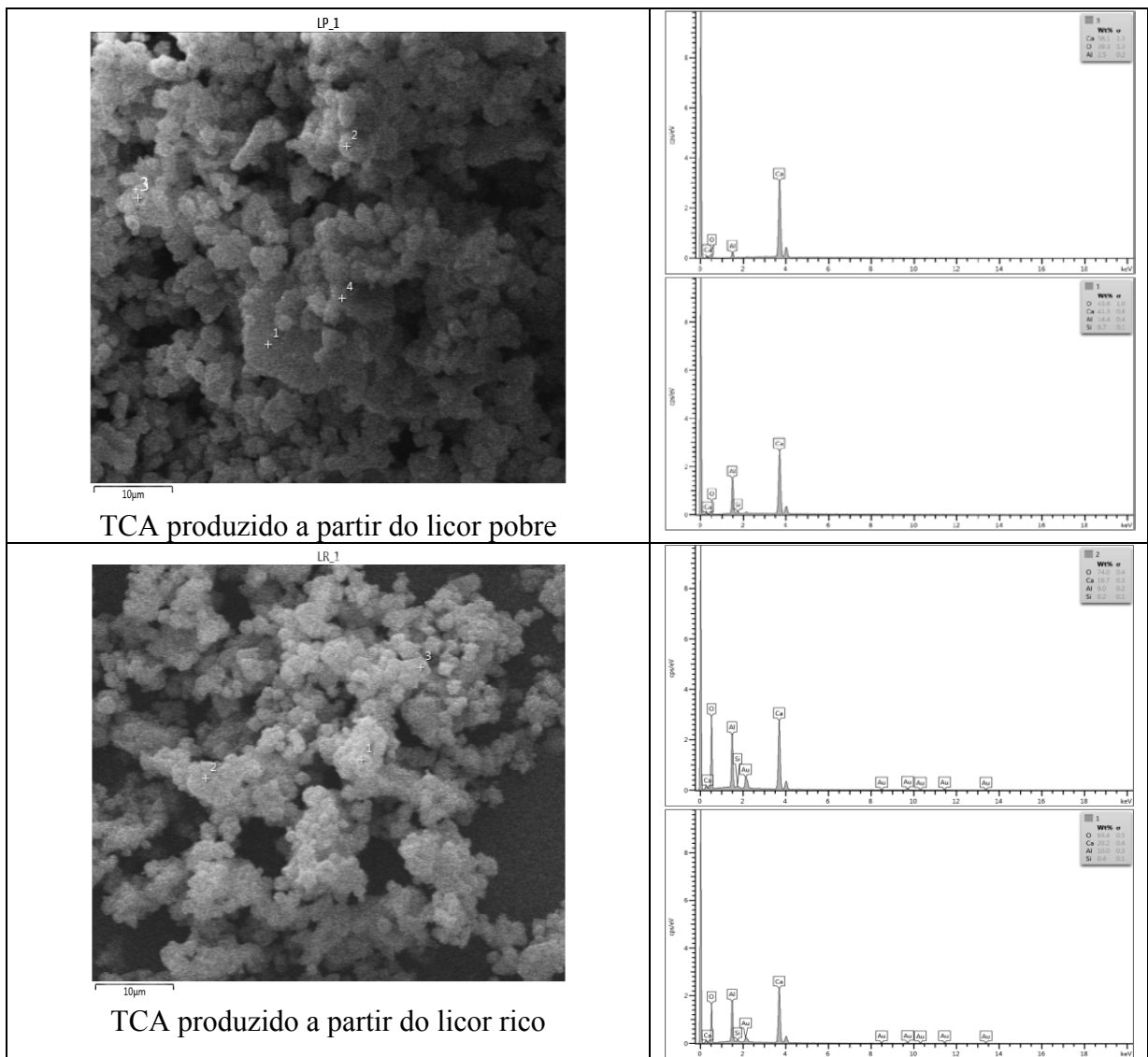


Figura 4.11 - Comparação entre o MEV/EDS do TCA produzido a partir do licor rico e do licor pobre.

Se compararmos as microscopias eletrônicas observadas para as amostras produzidas a partir do licor pobre e do licor rico (Figura 4.11), é possível observar as estruturas precursoras da nucleação e crescimento de fases indicadas como portlandita, que se caracteriza pela estrutura hexaédrica e possui planos cristalográficos muito semelhantes ao do tricálcio aluminato, porém a relação Al/Ca é bem diferente da relação observada para o TCA.

A morfologia das estruturas do tricálcio aluminato formado deixa clara a interferência de impurezas presentes no licor pobre, estas estruturas são morfologicamente distintas, deixando evidente que para o TCA produzido a partir deste licor a presença de estruturas como a portlandita, mencionada na literatura é observada (AVELAR *et al.*, 2008).

Para estes casos é comum ainda a presença de compostos de cálcio associados a prováveis carbonatos, como a análise de EDX do ponto (3) da Figura 4.11, que mostra intensa presença de cálcio com associação entre carbonatos e óxidos, sempre presente no licor pobre.

A literatura mostra a influência da granulometria da cal (CaO), que quanto mais fina, apresenta uma tendência a reagir mais rapidamente e com grande dissipação de calor, formando produtos que derivam da mesma estrutura hexagonal, porém com crescimento cristalográfico diferente do TCA.

A granulometria e a presença de impurezas levam a formação de estruturas diferentes das esperadas para o TCA, embora a base de nucleação seja a mesma, estas estruturas se desenvolvem e crescem com retículos cristalinos muito diferentes da estrutura do tricálcio aluminato. Um exemplo desta característica é a formação de portlandita, muito presente quando utilizado o licor pobre, que possui quantidades significativas de impurezas na forma de carbonatos e silicatos, as quais levam a formação de estruturas similares ao TCA, contudo com características físico-químicas totalmente diferentes das necessárias para o processo Bayer.

A presença de portlandita (Ca(OH)₂), necessariamente leva a uma granulometria mais fina. Durante a síntese do TCA, este material não é desejável, devido ao efeito de obstrução que pode dificultar a porosidade média do auxiliar de filtração, esta fase vai interferir diretamente na eficiência do processo de clarificação do licor rico FRANÇA e BRAGA, 2010.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1 - CONCLUSÕES

É conhecido que a reação de formação do TCA não é simples, havendo a formação de diversos subprodutos nesse processo. As variáveis operacionais do processo de síntese, como a temperatura, a fonte de cálcio, concentração de aluminato de sódio (licor pobre, rico ou refiltrado) e a presença de impurezas no licor têm papel importante na cinética da reação e na qualidade do TCA formado. Contudo, não é clara a influência de cada variável citada.

O estudo mostrou que a utilização do licor pobre, para a formação do tricálcio aluminato, está ligada a formação de vários compostos paralelos, os quais interferem diretamente nas propriedades do TCA.

Além disso, notou-se ao longo do trabalho que a utilização do licor rico para o preparo do TCA é mais adequada, assim como recomenda o projeto, por este apresentar uma maior concentração de aluminato dissolvido, o que favorece a formação do tricálcio aluminato, desfavorecendo a reação do cálcio com os outros possíveis elementos existentes no licor Bayer (impurezas).

Observou-se também, que a diferença da estrutura do TCA formado a partir do licor pobre, rico e de refiltração, pode estar relacionada à precipitação do hidróxido de alumínio a partir do aluminato de sódio, que sofre influência direta da temperatura.

É evidente a influência de impurezas como Na_2CO_3 (carbonatos), nas reações com o CaO (óxido de cálcio), formando estruturas com granulometria e morfologia diferentes do esperado para o tricálcio aluminato.

A temperatura do licor no momento da formação do TCA pode interferir diretamente no aparecimento de estruturas indesejadas, pois há uma forte precipitação de compostos que deveriam estar dissolvidos, principalmente no licor pobre.

A temperatura é um fator importante a ser considerado na reação para obtenção do TCA, devendo ser mantida de forma constante, de modo a se evitar a precipitação de compostos indesejados e preservando a maior pureza do tricálcio aluminato formado.

O licor rico tem uma temperatura maior (em torno de 105 °C) do que o licor pobre (em torno de 80 °C). Sua utilização, levando-se em consideração esse fator, na

formação do tricálcio aluminato é a mais recomendada, pois não seria necessário o seu aquecimento, já que ele se encontra na temperatura ideal para o preparo do TCA. Esse fator, em termos econômicos tem que ser levado em consideração, pois a formação do TCA com licor pobre exige a utilização de vapor, em torno de 19 t/dia, onde 1 tonelada de vapor tem o valor de U\$ 29, o que gera um custo maior.

5.2 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Sugere-se, para continuidade do projeto, que seja levado a termo um estudo detalhado da cinética de reação e produção de TCA a partir do licor pobre e rico, reproduzido em laboratório, utilizando as condições de processo, para conhecimento e controle de outras variáveis de processo envolvidas, como a temperatura e concentração de aluminato, as quais influenciam nas características do tricálcio aluminato, como a distribuição de tamanho e morfologia das partículas, visando à obtenção de um produto adequado ao uso como auxiliar de filtração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEKSEEV, A.I. (1982). Thermodynamic and experimental analysis of the calcium oxide-sodium oxide-water system 25-95°C. Zh. Prikl. Khim., 55:2502-2506 (in Russian).

ALEKSEEV, A.I. and ABRAMOV, V.Y. (1981). Synthesis of calcium hydrogarnets of $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot(6-2x)\text{H}_2\text{O}$ compositions. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 54:1460-1464 (in Russian).

AVELAR, A., FERREIRA, E., ANGÉLICA, R. S. (Vale), Ribeiro, T. (UFPA), 2008. Caracterização de TCA e Resíduos da Filtragem, 113185.05.

BAKSA, G., SZALAY, G. and VALLO, F. (1992). Development of alumina and silica based products in Hungary. Light Metals. p. 17-24.

BARRAND, P. and GADEAU, R. (1967). Encyclopedia of the Aluminium. Bilbao: Urmo.

BLENKINSOP, R. D., CURRELL, B. R., MIDGLEY, H. G. and PARSONAGE, J. R. (1985). The carbonation of high alumina cement, Part 1. Cem. Concr. Res., 15: 276-284.

BROWN, N. (1988). Effect of calcium ions on agglomeration of Bayer aluminium trihydroxide. Journal of Crystal Growth, 92:26-32.

DAMIDOT, D. and GLASSER, F.P. (1992). Thermodynamic investigation of the $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 50°C and 85 °C. Cem. Concr. Res., 22:1179-1191.

FISCHER, R. and KUZEL, H. J. (1982). Reinvestigation of the system $\text{C}_4\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-C}_4\text{A}\cdot\text{CO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Cem. Concr. Res., 12: 517-526.

FORTE, G. (2004). Wollastonite as a substitute for lime in phosphorous control during digestion and as a precoat or filter aid for pregnant liquor filtration in the Bayer process. *Light Metals*. p. 5–7.

FRANÇA, S. C. A., BRAGA, P.F.A. (2010). Estudo sobre a Formação do Tricálcio Aluminato (TCA) Utilizado na Filtração de Licor durante o Processo Bayer. Relatório Técnico, CETEM, 4p.

FRANÇA, S. C. A., BRAGA, PAULO F. A., ALDI, J., MORAES, J., BORGES, A. J. P. (2010). Some Aspects Of Tricalcium Aluminate Hexahydrate Formation On The Bayer Process. *Light Metals*. p. 63-66.

GNYRA, B. & BROWN, N. (1976). The coarsening of alumina trihydrate by means of crystallization modifiers. *Powder Technology*, 11:101–105.

HABASHI, F. *Textbook of Hydrometallurgy*. 2nd Edition, Laval University, Quebec City, Canada, 1999.

HAVERTY, D., RATY, M., STANTON, K.T., HODNETT, B.K., LOAN, M. (2005). Influence of Calcium on Gibbsite Crystallization: Calcium Incorporation within a Gibbsite Crystal Lattice? - Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop.

HILL, V. G., SEHNKE, E.D. (2006). Bauxite. In *Industrial Minerals and Rocks – Commodities, Markets and Uses*. 7th ed. Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p. 227-261.

HIND, A. R., BHARGAVA, S.K. and GROCCOTT, S. C. (1999). The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146:359–374.

LIBBY, S. C. (1983). The effects of lime/limestone characteristics on causticisation. *Light Metals*, p. 275-293.

MALITO J. T. (1996). "Improving the Operation of Red Mud Filters", *Light Metals*. p. 81-86.

MOHAPATRA, M. and ACHARYA, S. (2010). Tricalcium Aluminate Hexahydrate (TCA) Synthesis and Characterization. *Light Metals*, p. 119-124.

MORTON, R. A. (1990). The control of CaO and TiO₂ in metallurgical grade alumina. In: *Second International Alumina Quality Workshop, Perth*, pp. 380-392.

PEROTTA, A.J. and WILLIAMS, F. (1995). Hydrocalumite formation in Bayer liquor and its promotional effect on oxalate precipitation. *Light Met.*: 77-87.

PLUMMER, L., BUSENBURG, E. (1982). The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂ – H₂O solutions between 0 and 90°C and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃ –CO₂ –H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:1011–1040.

RATY, M., STANTON, K. T., HODNETT, B. K. and LOAN, M. (2004). Calcite in the mud washing circuit of the Bayer process: Experimental solubility and adsorption. *Light Metals*, p. 105–108.

ROSENBERG, S. P., WILSON, D. J. and HEATH, C. A. (2001). Some aspects of calcium chemistry in the Bayer process. *Light Metals*, p. 19–25.

SANTOS, P. S.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.

SOBOL, M.I., SIZYAKOV, V.M., MAL'TS, N.S. and VOLKOV, V.V.,(1984), Causticisation in the Na₂O-Al₂O₃-CaO-SiO₂-CO₂-H₂O system. *Zh. Prikl. Khim.*, 57:2013-2016 (English edition).

SPIERINGS, G.A.C.M. (1977). Colloid chemical characteristics of suspensions of C 3AH 6. In: *React. Aluminates Setting Cem., Summ. Contrib. Semin.*, pp. 38-41.

SUAREZ, C. E., SULPIZI, E., PELEATO, F., SARAULLO, A. (1990). Application of the philosophy of expert systems to red mud thickeners overflow quality monitoring. *Light Metals*: 79-84.

ULSEN, C. *et al.* (2007). Redução do teor de sílica livre em minério de bauxita através da otimização da britagem. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 22, Ouro Preto, MG. UFOD/UFMG/CDTN, 2007. V. 2. p. 557-565.

WHITTINGTON, B. I., CARDILE, C. M. (1996). The chemistry of tricalcium aluminate hexahydrate relating to the Bayer industry. *Int. J. Mineral Processing*, Vol. 48, p. 21-38.

WHITTINGTON, B. I. (1996). The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process. *Int. J. Mineral Processing*, Vol. 46, p. 13-35.

WHITTINGTON, B. I., FALLOWS, T. M. e WILLING, M. J. (1997). Tricalcium aluminate hexahydrate (TCA) filter aid in the Bayer industry: factors affecting TCA preparation and morphology. *Int. J. Mineral Processing*, Vol. 49, p. 1-29.

XU, B. (1991). Lime chemistry in the Bayer process. Ph.D. thesis, Murdoch University, Perth.

YOUNG, R.C. (1982). Chemistry of Bayer liquor causticisation. *Light Metals*, p. 97-117.