



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 477

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

Dissertação apresentada por:

CAIO CÉSAR AMORIM DE MELO

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

**BELÉM
2015**

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

Melo, Caio César Amorim de, 1991-

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

Caio César Amorim de Melo. - 2016.

Orientador: Rômulo Simões Angélica.

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

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

CDD 22. ed. 549.67098115



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

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

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

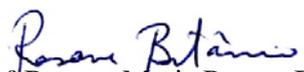
CAIO CÉSAR AMORIM DE MELO

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

Data de Aprovação: 24 / 05/ 2016

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Orientador-UFPA


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


Prof. Dr. Reiner Neumann
Membro-CETEM

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(John F. Kennedy)

RESUMO

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

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

.

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

ABSTRACT

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

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

Keywords: Sodalite. Kaolinite. Bauxite. Bayer Process.