

# CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE TRICÁLCIO ALUMINATO (TCA) PARA USO COMO AUXILIAR DE FILTRAÇÃO NO PROCESSO BAYER

S.C.A. França<sup>1</sup>, P.F.A. Braga<sup>1</sup>, L.C. Bertolino<sup>1</sup> e J.D. Moraes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CETEM – Centro de Tecnologia Mineral Av. Pedro Calmon, 900 Cidade Universitária Rio de Janeiro/RJ 21941-908 Tel. 21 3865-7273, fax 21 2290-9196 [sfranca@cetem.gov.br](mailto:sfranca@cetem.gov.br)

<sup>2</sup> ALUNORTE – Alumina do Norte do Brasil S.A.  
Rodovia PA 481, km 12 Distrito de Murucupi Barcarena-PA 68447-000

## RESUMO

A Alunorte – Alumina do Norte do Brasil, atualmente ocupa a posição de maior refinaria de alumina do mundo, com uma produção de 6,6 milhões t/ano. O tricálcio aluminato hexahidratado (TCA), de fórmula geral  $\text{Ca}_3\text{Al}_3(\text{OH})_{12}$ , é utilizado no processo Bayer como auxiliar de filtração, durante a etapa de polimento do licor rico, utilizando filtros verticais. A eficiência de filtração depende, essencialmente, de algumas características do TCA, como distribuição de tamanho e morfologia das partículas, e de fenômenos físico-químicos que ocorrem durante a sua formação. Dessa forma, há a necessidade de compreender e controlar a influência de variáveis de processo de produção do TCA, como a fonte de cálcio ( $\text{CaO}$  ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), tempo de reação, temperatura e relação de concentrações entre  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  e relação molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

No presente trabalho foi realizada a síntese de TCA em laboratório e esses produtos foram comparados com amostras de TCA produzidas na refinaria da Alunorte. A caracterização foi realizada com o auxílio das técnicas de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, difratometria a laser, além de análises químicas por via úmida.

Os resultados mostraram que não há grande influência da relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  na morfologia das partículas formadas; entretanto, a fonte de cálcio pode influenciar na cinética de reação de formação do TCA. Outra conclusão interessante é que a má formação das partículas de TCA pode estar relacionada aos baixos valores da relação molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizados, tanto nos ensaios de laboratório quanto na refinaria (entre 0,5 e 0,9), enquanto a literatura e outras unidades fabris reportam valores na faixa de 1,8 a 3, próximos à relação estequiométrica.

**PALAVRAS-CHAVE:** tricálcio aluminato (TCA), processo Bayer, caracterização tecnológica, tamanho de partícula, morfologia

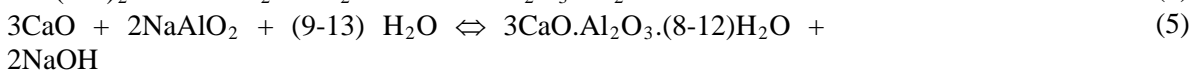
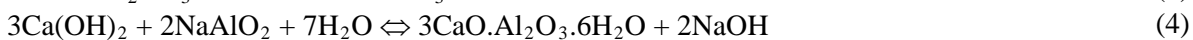
## 1. INTRODUÇÃO

O processo de filtração do licor rico resultante da lixiviação alcalina da bauxita no processo Bayer, é uma das etapas mais importantes da produção de alumina, pois tem a função de reter partículas sólidas indesejadas contidas no licor, antes da cristalização do hidrato de alumínio.

A filtração do licor rico, realizada sob pressão em filtros verticais tipo Kelly, utiliza o auxiliar de filtração tricálcio aluminato (TCA), formado em uma etapa anterior à filtração, numa reação entre o aluminato de sódio contido no licor e o leite de cal  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ , que ocorre em uma bateria de três tanques em série ( $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3$ ). O produto da reação é uma suspensão, cuja distribuição de tamanho e forma das partículas devem atender às exigências de processo, necessárias à eficiência de filtração e qualidade do filtrado.

A função do TCA - auxiliar de filtração - é reter as impurezas sólidas presentes no licor rico, por meio do aumento da eficiência de filtração, devido à minimização da resistência da torta de filtração (Whittington e Cardile, 1996). A composição química do TCA pode ser expressa na forma de um óxido misto hexahidratado  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; a reação de formação acontece de forma gradativa, com formação de compostos intermediários de morfologia e mineralogia não definidas, representados de forma geral por CAH, com  $\text{C}=\text{CaO}$ ,  $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$  (Young, 1982).

As reações envolvidas na formação do TCA, conforme apresentado em Libby (1983), são:



Young (1982) sugere que o composto  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{C}_3\text{AH}_8$ , como mostrado no gráfico de fases consumidas e produzidas durante a reação de formação do TCA (Figura 1a). O pré-tratamento (lavagem e secagem) do material particulado formado tem importância na determinação das fases mineralógicas presentes, como é mostrado na Figura 1b, adaptada de Whittington *et al.* (1997).

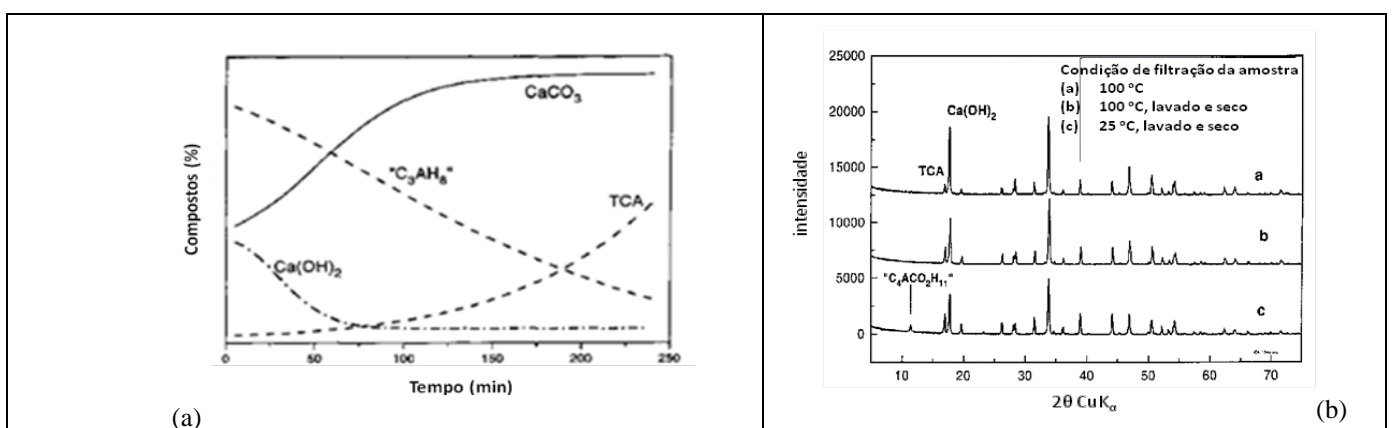


Figura 1. Diagrama de formação do TCA no processo Bayer (a) e difratogramas das fases mineralógicas presentes (b)

Quando a amostra é lavada com água a temperatura ambiente, os difratogramas de raios-X apontam para o aparecimento de uma fase mineralógica intermediária, de pouca cristalinidade ou de constituição particulada muito fina, a qual também foi reportada por Libby (1983).

O objetivo do presente trabalho foi, então, estudar as principais variáveis do processo de formação do TCA, como relação alumina/cáustico, razões volumétricas entre licor e leite de cal, temperatura de reação, e verificar a influência dessas variáveis na distribuição de tamanho de partículas e morfologia do TCA, para ser utilizado como auxiliar de filtração no processo Bayer.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Na refinaria de alumina, em Barcarena-PA, as diversas linhas de produção de TCA em operação diferem entre si, principalmente, pela relação estequiométrica entre leite de cal e aluminato de sódio contido no licor. Dessa forma, a experiência industrial relata diferenças na qualidade dos produtos formados, os quais deverão ser amostrados na refinaria, analisados e as suas características mineralógicas e físicas referentes à morfologia, deverão ser utilizadas como dados de comparação entre os produtos da refinaria e os sintetizados nos laboratórios do CETEM.

Na Figura 2 tem-se o fluxograma da refinaria estudada, com indicação (em círculo vermelho) da etapa de filtração do licor proveniente dos digestores de bauxita.

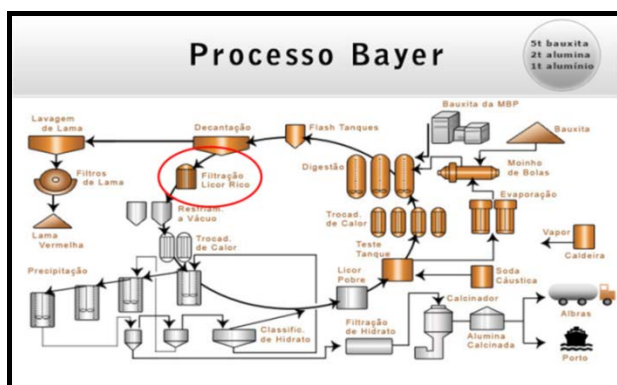


Figura 2. Fluxograma industrial da refinaria de alumina em Barcarena-PA

Para o estudo de caracterização tecnológica dos produtos da refinaria, foram enviadas ao CETEM amostras secas de leite de cal e de TCA produzidos nas linhas industriais (A e B).

Para a etapa de preparação do TCA em bancada, foram enviadas ao CETEM uma amostra de 500 L de licor padrão (pobre) e 20 kg de hidrato de alumínio produzidos na refinaria, além de duas amostras de cal (CaO) utilizadas no processo industrial.

### 2.1. Métodos de Análise

A caracterização tecnológica compreendeu a determinação de: i) distribuição de tamanho de partículas pelos métodos de difração a laser – *Particle sizer* (Malvern®); ii) identificação das fases mineralógicas presentes, por difratometria de raios-X; iii) determinação da morfologia das partículas, por microscopia eletrônica de varredura e lupa binocular.

### 2.2. Estudo de Produção do TCA em Laboratório (CETEM)

Nesse trabalho foi estudada a influência da concentração de alumina na preparação do TCA, para tanto foram avaliados produtos de reação com licor pobre e com licor rico. A produção do TCA em laboratório compreendeu as seguintes etapas: (a) preparação do leite de cal –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 20% (p/p); (b) solubilização e preparação de licor pobre ou rico, cujas características estão na Tabela I; e (c) reação de formação do TCA.

Tabela I – Limites operacionais de concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NaOH}$  na refinaria

Concentrações	Licor pobre	Licor rico	Licor padrão
NaOH (g/L)	270-290	270-290	300,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (g/L)	100-120	170-200	123,3
(A/C) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$	0,380-0,550	0,700-0,730	0,411

Foi preparado um licor rico com as características desejadas: 200 g/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 283 g/L de  $\text{NaOH}$  (relação  $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}=0,70)$ ), entretanto houve grande dificuldade na solubilização do hidrato de alumínio, possivelmente devido aos contaminantes presentes na amostra de licor pobre enviada ou devido a necessidades de temperatura e pressão mais adequadas. A preparação do TCA foi baseada nas relações volumétricas 2:1 e 3:1 (licor/leite de cal) das linhas de produção da refinaria. A temperatura de reação foi de 90-95 °C e o tempo de reação de 6 horas.

O equipamento utilizado foi um reator (Figura 3) fabricado em aço inoxidável, com capacidade para 4,5L e adaptado com camisa de aquecimento, para reações sob efeito de temperatura. Nesse reator são executadas as etapas (b) e (c) mencionadas anteriormente.



recipiente de preparação do leite de cal  
placa de aquecimento  
reator em aço inoxidável  
camisa de aquecimento  
termômetro interno do reator  
agitador mecânico  
válvulas para amostragem

Figura 3. Aparato experimental para preparação do TCA

Os ensaios de preparação do TCA foram baseados em um planejamento experimental com quatro variáveis controle em dois níveis, para duas variáveis resposta, como apresentado na Tabela II.

Tabela II – Variáveis investigadas no processo de formação do TCA

variáveis-controle	faixa de investigação		variáveis-resposta
Tempo de reação (h)	2	4	Morfologia e distribuição de tamanho das arptículas do produto
Temperatura de reação (°C)	93	102	
Relação alumina/cáustico (A/C)	0,40	0,73	
Relação volumétrica licor/leite de cal	2:1	3:1	

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização do TCA Produzido na Refinaria

Os resultados de caracterização serão apresentados e comentados para cada linha de produção. Na linha A o TCA é preparado na razão volumétrica de 2 partes de licor pobre para 1 parte de leite de cal. Já na linha B, a relação volumétrica é de 3 partes de licor pobre para 1 parte de leite de cal.

Na Figura 4 é mostrada a sobreposição das curvas de distribuição de tamanho de partículas para o leite de cal e nos três tanques de preparo do TCA. Assim, é possível visualizar mais facilmente o aumento no tamanho de partículas já no primeiro tanque de formação do TCA, com relação ao diâmetro médio das partículas de leite de cal.

Segundo Whittington *et al.* (1997), a morfologia das partículas de TCA está relacionada à razão molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na linha A, a razão molar é cerca de 0,98, calculada a partir da relação entre as vazões de processo na formação do TCA e dos dados contidos na Tabela 1. Com base nesses autores, razões molares  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 1,8 e 3 promovem a formação de partículas com morfologia bem definida, semelhante a dodecaédros rômnicos; para razões molares  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  menores do que 1,8, as partículas de TCA terão, provavelmente, morfologia com pouca definição.

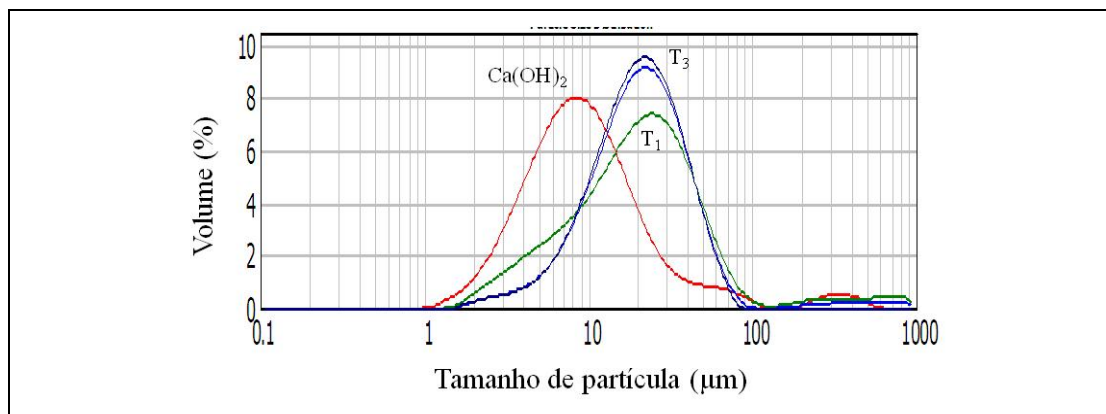


Figura 4. Curvas de distribuição de tamanho de partículas para as amostras de leite de cal e TCA (linha A)

Na Figura 5 são apresentadas micrografias de partículas de TCA em formação em tanques consecutivos (a e b) da linha A. Pode-se verificar que, com o aumento no tempo de residência nos tanques de formação ocorre a melhoria na cristalização do produto, o que pode ser observado pela maior intensidade dos picos de TCA ou produto intermetidário nos difratogramas. Note-se, ainda, que no difratograma do leite de cal foram identificados picos de portlandita, que é uma forma cristalina de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

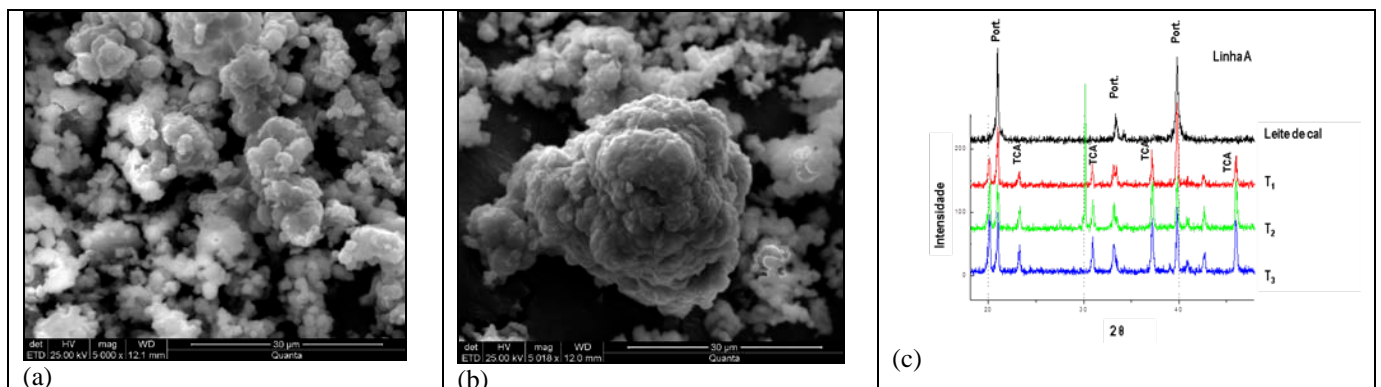


Figura 5. Micrografias e difratogramas de raios-X de amostras de TCA produzidas nos tanques de preparo da linha A (Radiação  $\text{Co K}\alpha$  40 kV/40 mA)

As Figuras 6 são referentes às amostras de produto coletadas nos três tanques consecutivos de preparo de TCA da linha B. Observa-se evolução discreta na forma dos grãos de TCA à medida que se aumenta o tempo de residência (nos tanques), entretanto, a morfologia dos produtos se mostra pouco definida.

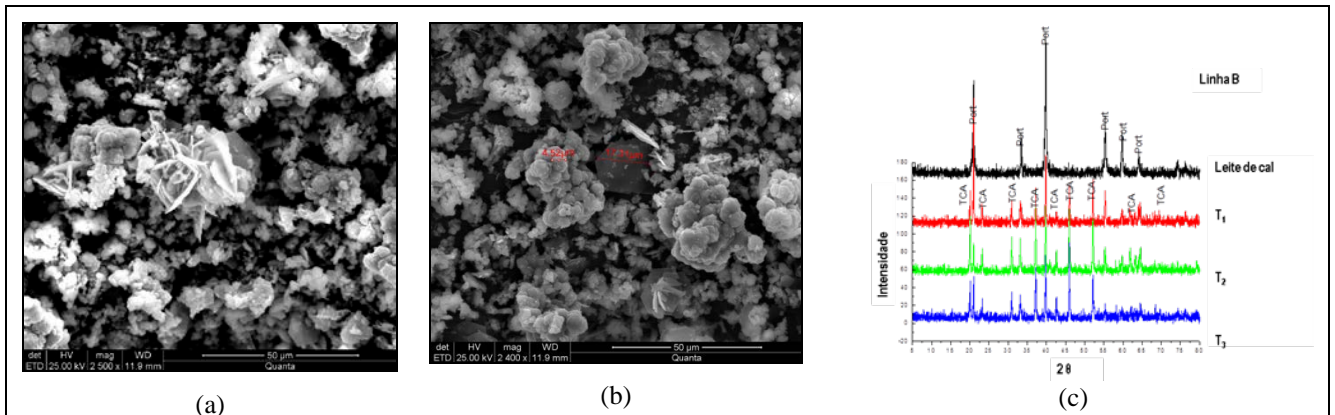


Figura 6. Micrografias (a e b) e difratogramas de raios-X (c) das amostras de TCA no tanque de preparo de TCA da linha B (Radiação Co K $\alpha$  40 kV/40 mA).

Nas micrografias podem ser observadas partículas de formato hexagonal planar (6a), que podem ser a portlandita. Para todas as amostras avaliadas, a mineralogia dos produtos coletados nos tanques de preparação do TCA é semelhante à apresentada na Figura 6c. Assim, ficou evidente que os produtos da reação de formação do TCA a partir da reação do licor pobre com leite de cal apresentaram características de granulometria muito fina e pouca definição morfológica.

Para os produtos da reação de formação do TCA com o licor rico preparado em laboratório, os resultados de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura são apresentados nas Figuras 7 e 8, para amostras de TCA produzidas nas relações molares 2:1 e 3:1, respectivamente. A comparação entre as fases mineralógicas formadas em cada reação é apresentada na Figura 8c.

Comparando as fases mineralógicas (DRX) das duas amostras obtidas em laboratório (Figura 8c), pode-se verificar uma pequena diferença na cristalinidade da portlandita formada; este fato certamente se deve à melhor eficiência estequiométrica da reação cuja relação é 2:1, devido à maior quantidade de leite cal (França e Braga, 2010).

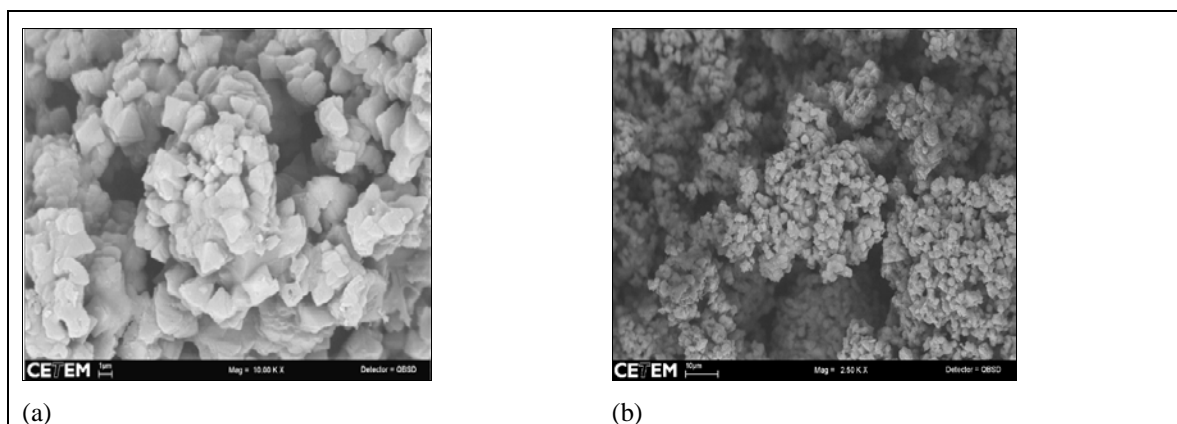


Figura 8 – Morfologia das partículas TCA 2:1 produzido em laboratório

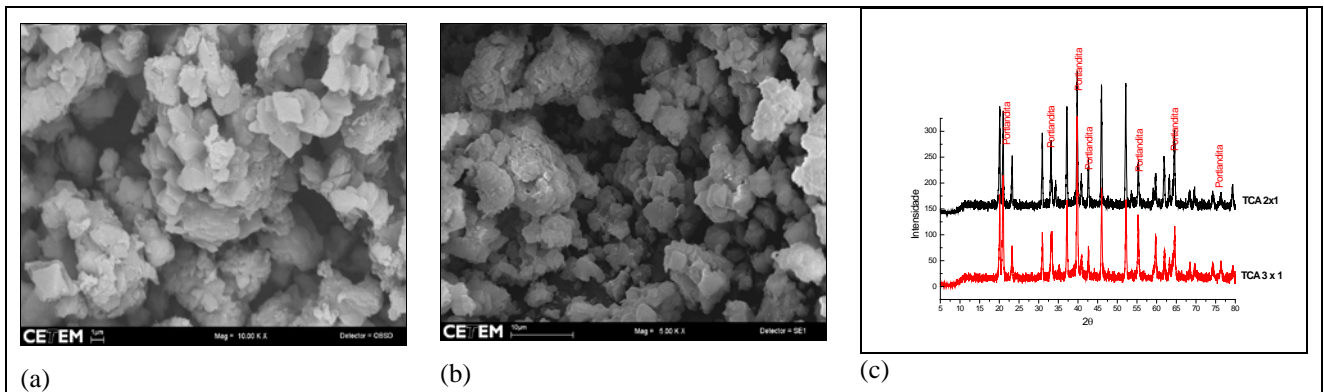


Figura 8. Caracterização do TCA 3:1 produzido em laboratório – morfologia das partículas e fases mineralógicas (Radiação Co K $\alpha$  40 kV/40 mA).

Os resultados de caracterização desses produtos foram confrontados com resultados da literatura, bem como com resultados de caracterização de amostras de TCA produzidas na refinaria (Avelar *et al.*, 2008). Notou-se que a morfologia das partículas produzidas em laboratório é pouco definida, quando comparada à apresentada em artigos da literatura como Whittington *et al.* (1997), que indicam a formação de partículas de TCA como dodecaedros rômnicos. Essa morfologia, segundo os autores, reflete a boa formação das partículas de TCA, o que assegura o bom desempenho no processo de filtração.

## 5. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sabe-se que a reação de formação do TCA não é simples, tendo-se o conhecimento de que diversos subprodutos são formados nesse processo. As variáveis operacionais do processo de formação, como a temperatura, a fonte de cálcio, concentração de aluminato de sódio (licor rico ou pobre) e presença de impurezas no licor têm papel importante na cinética da reação e na qualidade do TCA formado. Entretanto, não se tem clara a influência de cada variável citada.

Para os produtos da linha B foi observada nas micrografias, uma evolução discreta na forma dos grãos de TCA, à medida que se aumenta o tempo de residência (nos tanques), mas, com morfologia pouco definida. No primeiro tanque de TCA são notadas partículas com morfologia hexagonal, que provavelmente são de portlandita. Esse resultado é corroborado pelas análises de distribuição de tamanho de partículas, que não mostram grandes variações no diâmetro médio das partículas ao longo dos três tanques de preparação do TCA. Em relação a mineralogia, foi observada nos tanques de preparo de TCA, a presença de portlandita, entretanto nota-se o aparecimento e crescimento de picos característicos de TCA -  $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ , conforme o aumento no tempo de reação.

Para a preparação do TCA com o licor rico, foi observada uma evolução na forma das partículas, que se apresentaram com cristalografia bi-piramidal ou isométrica hexaocáedrica. Com relação às fases mineralógicas presentes, a redução na intensidade dos picos da portlandita se deveu ao aumento na proporção de aluminato na reação cuja relação foi 3:1. No TCA produzido a partir de relações molares  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  2 e 3, notou-se que as partículas de TCA ainda apresentaram pouca definição na sua forma, contudo já foi possível verificar o crescimento das partículas formadas.

Sugere-se, dessa forma, que seja levado a termo um estudo detalhado da cinética de reação e produção de TCA a partir do licor rico, para conhecimento e controle de outras variáveis de processo envolvidas, que tenham influência na distribuição de tamanho e morfologia das partículas.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM/MCT, pela infra-estrutura laboratorial e equipe técnica e à Alunorte - Alumina do Norte do Brasil S.A. pela cessão de apresentação dos resultados nesse trabalho.

## 7. BIBLIOGRAFIA

Avelar, A., Ferreira, E., Angélica, R.S. e Ribeiro, T. (2008). Caracterização de TCA e resíduos gerados na filtragem. Relatório técnico, CDM/VALE, 18p.

França, S.C.A., Braga, P.F.A., Lima, J.A., Moraes, J. e Borges, A. (2010) – Some aspects of tricalcium aluminate hexahydrate formation on the Bayer process. *Light Metals*.

França, S.C.A. e Braga, P.F.A. Estudo da formação do tricálcio aluminato (TCA) utilizado na filtração do licor durante o processo Bayer. RRT 0043-01-10, CETEM/MCT, 2010.

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

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

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, pags. 1-29.

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