

ESTUDO TERMODINÂMICO DA ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA DA BAUXITA COM CaO

F.A.N.G. Silva^{1,2}, M. Nascimento², J.A. Sampaio², M. E. Medeiros¹, F. M. S. Garrido¹

¹Departamento de Química Inorgânica/ Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro. Av. Athos da Silveira Ramos, 149. Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ. CEP 21.941-909. Tel. 21 2562 7740, e-mail: fer.anogueira@gmail.com

²Centro de Tecnologia Mineral/CETEM. Av. Pedro Calmon, 900. Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ CEP 21.941-908. Tel. 21 3865 7359, fax 21 2290 9196.

RESUMO

Neste trabalho, a bauxita do NE do Pará foi submetida aos estudos de beneficiamento por meio das etapas de britagem, peneiramento, deslamagem e moagem. Após adequar a amostra ao processo Bayer, no contexto distribuição de tamanho de partículas, isto é, aproximadamente 90% das partículas com granulometria inferior a 208 μm e 40% abaixo de 43 μm . A bauxita com 47,5% de Al_2O_3 disponível e 5,9% de SiO_2 reativa foi submetida a ativação mecanoquímica com CaO por 180 minutos. Por meio das técnicas de difração de raios X e análise química foi possível observar, nos primeiros 30 minutos de reação, a formação de um hidrossilicato de cálcio e alumínio (*hydrogarnet*). Após os ensaios de ativação, um estudo termodinâmico foi realizado com objetivo de verificar a estabilidade das possíveis, fases *hydrogarnets*, obtidas durante os ensaios de ativação mecanoquímica, em função da temperatura. Assim, utilizou-se uma metodologia desenvolvida por Nascimento para estudos termodinâmicos de espécies minerais em fase aquosa. Para as espécies cujas grandezas termodinâmicas não eram conhecidas, foram propostas estimativas por meio de equações matemáticas encontradas na literatura bem como algumas adaptações. Utilizou-se para esse estudo uma variação da equação desenvolvida por Mattigod e McGrail, 1999, para as estimativas de entalpias de formação, a fim de possibilitar os cálculos das energias livres em diversas temperaturas. Já a estimativa dos valores de entropia padrão molar (S°) foi realizada por meio de uma regressão simples, levando em consideração somente os coeficientes estequiométricos de cada espécie. Estes estudos indicaram que o *hydrogarnet katoite*, $(\text{CaO})_{2,93}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,985}(\text{SiO}_2)_{0,64}(\text{H}_2\text{O})_{4,72}$, é o mais estável termodinamicamente quando comparado ao *hibschite*, $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{2,16}(\text{H}_2\text{O})_{1,68}$, composto desejável a formação durante a ativação devido ao maior conteúdo de sílica em sua composição química.

PALAVRAS-CHAVE: Bauxita, Mecanoquímica, Termodinâmica.

1. INTRODUÇÃO

A rocha bauxita compõe-se de uma mistura de minerais de alumínio sendo os mais importantes a gibbsita, o diásporo e a boehmita. Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio e suas proporções na rocha variam de acordo com os depósitos. Dentre as impurezas que compõem esta rocha, destacam-se a caulinita, o quartzo, a hematita, a goethita, a alumino-goethita, a ilmenita, o rutilo e o anatásio. No beneficiamento de minério de bauxita, para fins metalúrgicos, há um cuidado especial com a razão mássica $Al_2O_{3\text{disponível}}/SiO_{2\text{reativa}}$ que, na maioria das vezes, deve ser maior ou igual a 10, caso contrário, há necessidade de sinterizar o minério antes de submetê-lo ao processo Bayer, e esta sinterização demanda um consumo elevado de energia, com significativo impacto ambiental e um elevado custo na produção da alumina.

Estudos de ativação mecanoquímica de bauxitas estão sendo realizados com o objetivo de reduzir o teor de sílica reativa por meio da reação da bauxita com diferentes óxidos. Pícaro e McCormick (1997) e McCormick *et al.* (2002) estudaram a remoção de sílica reativa de bauxitas por meio da adição de CaO. Os autores afirmam que o processo consistiu na formação de dois compostos do tipo *hydrogarnet*, granadas hidratadas, o cálcio-alumínio-hidrossilicato ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$) e cálcio-alumínio-ferro-hidrossilicato ($Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$). De acordo com os autores, esses compostos converteram os componentes de sílica reativa e de ferro contidos na bauxita, em um composto não-reativo e estável, antes da adição de NaOH na etapa de digestão do processo Bayer e, desse modo, reduziu-se o consumo de alumina e NaOH. Entretanto, os resultados obtidos por esses autores são questionados em trabalhos de outros autores (Fortin e Forté, 2007 e Smith, 2009).

Fortin e Forté (2007) avaliaram o comportamento de bauxitas gibbsíticas e boehmíticas no processo Bayer, com e sem a ativação mecanoquímica. De acordo com os resultados, de difração de raios X (DRX), o conteúdo de sílica reativa antes e após a ativação mecanoquímica, em contato com CaO, foi o mesmo, não ocorrendo mudanças nos picos associados à caulinita. Este resultado indica que não ocorreu a formação do composto *hydrogarnet* como citado por Pícaro e McCormick, 1997 e McCormick *et al.*, 2002. No entanto, a ativação mecanoquímica foi importante, pois o tempo de dissolução da caulinita foi menor. Assim, este estudo indicou que ao ativar a bauxita, por meio da mecanoquímica, ocorre o favorecimento da exposição da superfície da caulinita, sua reação e, conseqüentemente, menor tempo de residência para a precipitação do DSP. Este DSP apresentou uma quantidade de sílica reativa maior do que o esperado.

Neste contexto, este trabalho, teve por finalidade beneficiar uma amostra de bauxita do Pará, adequá-la ao processo Bayer, realizar a ativação mecanoquímica da bauxita com CaO e, por meio do estudo termodinâmico, verificar a estabilidade das possíveis fases *hydrogarnets* formadas durante os ensaios de ativação mecanoquímica, em função da temperatura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da Amostra

A amostra de bauxita foi cominuída, com o auxílio do britador de mandíbulas. O produto do britador de mandíbula foi submetido a uma etapa de peneiramento, na qual se utilizou a peneira de abertura de 1,65 mm. A fração da britagem, acima de 1,65 mm, foi rebritada em um britador de rolos, operando em circuito fechado, com uma peneira de abertura de 1,65 mm. A fração da britagem, inferior a 1,65 mm, foi deslamada para a remoção da fração fina ($-37 \mu m$). A fração acima de $37 \mu m$ do processo de deslamagem foi homogeneizada com a fração do britador de rolos, essa amostra recebeu o nome de bauxita de trabalho (BT), e foram retiradas amostras de 20 kg e uma alíquota de 5 kg para a realização da análise granulométrica a úmido. Para realizar os ensaios

de moagem, foi feita nova pilha de homogeneização com a amostra de 20 kg, obtendo alíquotas de 1 kg.

Amostras de 1 kg proveniente do produto final da preparação foram submetidas aos ensaios de moagem, nos quais foi utilizado um moinho de barras de aço inoxidável, contendo 10 barras de 20 mm de diâmetro, com 1 L de água. Nesta etapa, variou-se o tempo de moagem (0 – 40 min). Após cada ensaio de moagem, foram realizados ensaios de análise granulométrica a úmido, cujo principal objetivo era o de ajustar a amostra às condições necessárias ao processo Bayer.

Os ensaios de análise granulométrica foram realizados com amostras de 1 kg, segundo o método a úmido. Para tanto, utilizou-se um peneirador vibratório (684,5 rpm), equipado com um conjunto de peneiras de aberturas desde 3,350 mm até 37 μm , segundo a série Tyler. Todas as frações das análises granulométricas obtidas nos ensaios foram secadas em estufa (100°C) e pesadas.

2.2 Ativação Mecanoquímica

Após adequar a amostra as condições do processo Bayer, a ativação mecanoquímica foi realizada por meio da moagem da polpa Bayer com CaO nas concentrações de 4, 7, 9 e 12% m/m. A moagem foi realizada segundo o método descrito no item 2.1, por 180 min. A cada 30 min alíquotas eram retiradas para verificação do pH da polpa, seguidas das etapas de filtragem, secagem e estudos de caracterização.

2.3 Estudo Termodinâmico

Neste estudo, utilizou-se uma metodologia desenvolvida por Nascimento, 2004 para espécies minerais em fase aquosa. Para as espécies cujas grandezas termodinâmicas não eram conhecidas, foram propostas estimativas por meio de equações matemáticas advindas da literatura, bem como, algumas adaptações. Utilizou-se para esse estudo, uma variação da equação desenvolvida por Mattigod e McGrail, 1999, para as estimativas de entalpias de formação, a fim de possibilitar os cálculos das energias livres em diversas temperaturas.

A equação proposta para o cálculo das entalpias de formação das espécies (em kJ/mol) é apresentada por meio da Equação 1, em que β_1 é o parâmetro calculado por uma regressão não-linear feita a partir de dados de entalpias de espécies conhecidas. Já a estimativa dos valores de entropia padrão molar (S^0) foi realizada por meio de uma regressão simples, levando em consideração somente os coeficientes estequiométricos de cada espécie (Equação 2).

$$\Delta H_f^0 = n_{Ca} \Delta H_f^0[\text{Ca}(\text{OH})_2] + n_{Al} \Delta H_f^0[\text{Al}(\text{OH})_3] + n_{Si} \Delta H_f^0[\text{H}_4\text{SiO}_4] - (\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}) \times (\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}) - \beta_1 \times n_{Ca} \times 100 \quad (1)$$

As grandezas n_{Ca} , n_{Al} e n_{Si} são os coeficientes estequiométricos dos respectivos íons Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} contidos na fórmula molecular de cada espécie. O_2 é o coeficiente estequiométrico do oxigênio, H_2O é o coeficiente estequiométrico da água incorporada às fases e 100, o raio do íon cálcio (100×10^{-12} m). As Tabelas II e III contêm informações referentes aos valores de, entalpia de formação e entropia padrão molar, ΔH_f^0 e S^0 respectivamente, das espécies conhecidas. Esses valores foram retirados do banco de dados do programa HSC CHEMISTRY 5.0 e das referências Blanc *et al.* 2010, Jian-Gong Shi *et al.*, 2008.

$$S_f^0 = a_1 + a_2 \times n_{Ca} \times S_f^0[\text{CaO}] + a_3 \times n_{Al} \times S_f^0[\text{Al}_2\text{O}_3] + a_4 \times n_{Si} \times S_f^0[\text{SiO}_2] + a_5 \times n_{O} \times S_f^0[\text{O}_2] + a_6 \times n_{\text{H}_2\text{O}} \times S_f^0[\text{H}_2\text{O}] + a_7 \times n_{\text{OH}} \times S_f^0[\text{OH}^-] \quad (2)$$

Tabela I – Valores de Entalpias e Entropias de Formação de espécies.

Espécies	n _{Ca}	n _{Al}	n _{Si}	n _O	n _{OH}	n _{H₂O}	n _H	ΔH°_f	S ^o
								(kJ/mol) 25°C	
Ca ₂ Al ₄ Si ₈ H ₁₄ O ₃₁	2	4	8	31	0	0	14	-14.211,4	922,2
CaAl ₂ SiO ₆	1	2	1	6	0	0	0	-3.296,678	144,499
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1	2	2	8	0	0	0	-4.242,999	193,301
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	2	2	1	7	0	0	0	-3.988,159	198,602
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	3	2	3	12	0	0	0	-6.632,862	257,471
CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ *2H ₂ O	1	2	4	12	2	2	0	-6.645,255	400,764
CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ *4H ₂ O	1	2	4	12	4	4	0	-7.233,651	485,762
CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ *6H ₂ O	1	2	7	18	6	6	0	-10.605,19	721,74
CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ *7H ₂ O	1	2	7	18	7	7	0	-10898,48	765,672
Ca ₂ Al ₄ Si ₁₄ O ₃₆ *14H ₂ O	2	4	14	36	14	14	0	-21.656,24	1604,731
CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	1	2	3	10	2	0	0	-6.211,449	271,475
CaAl ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	1	4	2	10	2	0	0	-6.244,662	265,002
Ca ₂ Al ₂ SiO ₆ (OH) ₂	2	2	1	6	2	0	0	-4.337,26	217,292
Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	2	2	3	10	2	0	0	-6.196,839	292,742
Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ *OH	2	3	3	12	1	0	0	-6.896,479	286,658
CaAl ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ *H ₂ O	1	2	2	7	2	1	0	-4.858,498	237,697
CaO*Al ₂ O ₃ *SiO ₂	1	2	1	6	0	0	0	-3.298,201	141,398
CaO*Al ₂ O ₃ *2SiO ₂	1	2	2	8	0	0	0	-4.227,899	199,28
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (G)	1	2	2	8	0	0	0	-4.171,281	237,3
Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)(Z)	2	3	3	12	0	0	0	-6.879,044	295,976
CaAl ₂ SiO ₆ (P)	1	2	1	6	0	0	0	-3.279,39	146,44

2.4 Caracterização

O produto final do beneficiamento da bauxita, chamado de Polpa Bayer (PB), e as amostras obtidas após a ativação mecanoquímica foram caracterizados por meio da técnica de difração de raios X e da análise química (titulação potenciométrica e absorção atômica).

Tabela II – Valores de Entalpias e Entropias de Formação de espécies.

Espécie	ΔH°_f (kJ/mol) 25°C	S ^o (kJ/mol) 25°
H ₂ O	-285,830	69,950
Al(OH) ₃	-1276,014	70,958
H ₄ SiO ₄	-1481,098	192,000
Ca(OH) ₂	-985,013	82,956
CaO	-634,92	38,1
Al ₂ O ₃	-1.675,692	50,949
SiO ₂	-910,857	41,463
O ₂	0	205,149
OH ⁻	-230,024	-10,711

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após as etapas de beneficiamento, a bauxita de trabalho (BT), foi encaminhada ao estudo de moagem, cuja finalidade foi ajustar a granulometria da amostra às condições do processo Bayer. Assim, após 30 min de moagem, a distribuição do tamanho de partícula da amostra estava de acordo com as condições requeridas ao processo, isto é, aproximadamente 90% das partículas com granulometria inferior a 208 µm e 40% abaixo de 43 µm. A amostra moída por 30 min foi chamada

de Polpa Bayer (BPB). Esta amostra contém um teor de Al_2O_3 disponível e de SiO_2 reativa de 47,5 e 5,9%, respectivamente.

O estudo de ativação mecanoquímica foi realizado com o objetivo de converter a sílica reativa, contida na bauxita, em um composto não reativo e estável antes da adição de NaOH, na etapa de digestão do processo Bayer, reduzindo, assim, o consumo de hidróxido de sódio e de aluminato de sódio.

Desse modo, o estudo mecanoquímico iniciou-se com a moagem da amostra BPB por 210 min em meio aquoso. Assim, foi possível avaliar se um tempo de moagem acima do determinado para o processo Bayer iria promover mudanças mineralógicas ou alterações significativas na estrutura cristalina das fases contidas nesta bauxita. Observamos que no intervalo de tempo de 210 min, o pH da polpa variou de 6,46 (BPB) a 7,04 (210 min de moagem) e a temperatura, de 29 a 34°C. Ao examinar os difratogramas, Figura 1A, dos produtos dessa moagem em diferentes tempos comprovou-se não haver variações significativas das fases contidas nesta amostra de bauxita.

Após os ensaios de ativação mecanoquímica em meio aquoso foram realizados novos ensaios com adição de CaO, conforme descrito no item 2.2. Neste estudo os parâmetros considerados foram a variação na concentração dos reagentes e no pH da polpa. O objetivo, desses ensaios, foi promover a dissolução da caulinita antes da gibbsita para favorecer a formação de uma fase *hydrogarnet* com um maior teor de sílica.

Os ensaios iniciaram-se com a moagem da amostra BPB com CaO. Durante a ativação, pode-se observar por DRX, Figura 2, a formação de uma nova fase, com picos em 20,06 e 37,09° (2 θ). Essa fase, de acordo com a literatura, é o *hydrogarnet katoite* ($\text{Ca}_{2,93}\text{Al}_{1,97}(\text{Si}_{0,64}\text{O}_{2,56})(\text{OH})_{9,44}$) (CRYSMET 2009, código 49772). Esse composto se formou, logo, nos primeiros 30 min de moagem.

De acordo com os difratogramas, Figura 1B, ocorreu o aparecimento do pico do *katoite* nos 30 min de moagem. No entanto, este resultado, não fornece a quantidade de caulinita e/ou de gibbsita que foram incorporadas à fase formada. Assim, tornou-se necessária a realização da análise química para Al_2O_3 disponível e para SiO_2 reativa. Estes dados, Tabela III, indicam que tanto o teor de Al_2O_3 disponível quanto o de SiO_2 reativa diminuíram com a moagem. Além disso, pode-se afirmar que para a formação do composto *katoite* (moagem com 4% m/m de CaO) são consumidos aproximadamente 17% de alumina e 29% de sílica. Portanto, na formação do *katoite* houve um consumo de sílica maior do que o de alumina. No entanto, o consumo de alumina foi maior do que o esperado, não formando uma fase *hidrogarnet* que apresentasse um baixo consumo de alumina.

Tabela III – Teores de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa das amostras obtidas durante a ativação mecanoquímica da bauxita BPB com 4% m/m de CaO.

Amostras	pH	Al_2O_3 disponível (%)	SiO_2 reativa (%)
BPB	6,85	47,5	5,9
30 min	12,60	40,7	4,2
180 min	12,52	40,1	4,5

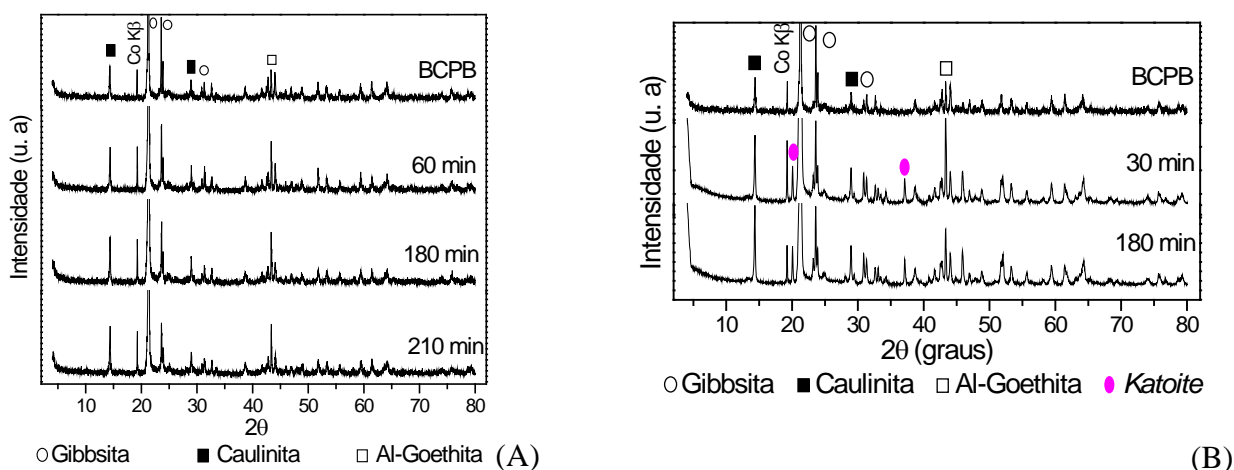


Figura 1 – Difratoogramas de raios X da ativação mecanoquímica da amostra BPB, em (A) DRX da moagem da amostra BT em diferentes tempos e em (B) DRX das amostras obtidas após a moagem da bauxita BCPB com 4% m/m de CaO nos tempos de 30 e 180 min. Radiação Co K α .

De acordo com os resultados de DRX do ensaio de ativação mecanoquímica da bauxita com o CaO nas concentrações 4, 7, 9 e 12% m/m, os picos referentes ao composto *katoite* (20,06, 30,87, 37,09, 45,86, 52,01° (2 θ)) tornam-se mais intensos com o aumento da concentração de CaO. É importante ressaltar que para essas concentrações de CaO o mesmo comportamento foi observado, isto é, um consumo de alumina disponível. No entanto, este consumo foi se tornando maior à proporção que a concentração do reagente aumentava. Já o teor de sílica reativa não pode mais ser mensurado, uma vez que, os resultados apresentaram disparidades, que foi atribuído a possibilidade da dissolução do *katoite* pelo HNO₃, durante a análise química da sílica reativa (Silva *et al.*, 2009). Na Tabela IV pode-se observar a redução nos teores de alumina disponível com o aumento da concentração de CaO.

Devido à dificuldade de formação de uma fase *hydrogarnet* com um menor conteúdo de alumínio, um estudo termodinâmico foi desenvolvido com o intuito de avaliar a estabilidade dessas fases em função da temperatura. Por conseguinte, de acordo com o procedimento descrito no item 2.3, foi proposto, para este trabalho, uma metodologia desenvolvida por Nascimento, 2004 para estudos termodinâmicos de espécies minerais em fase aquosa, a fim de possibilitar os cálculos das energias livres em diversas temperaturas.

Tabela IV – Teores de Al₂O₃ disponível das amostras obtidas durante a ativação mecanoquímica da bauxita BPB com CaO nas concentrações 7, 9 e 12% m/m.

Amostras	CaO (%m/m)	pH	Al ₂ O ₃ disponível (%)
30 min	7	12,60	35,6
180 min		12,58	35,2
30 min	9	12,29	32,4
180 min		12,47	32,4
30 min	12	12,32	32,9
180 min		12,65	28,7

A equação proposta para o cálculo das entalpias de formação das espécies (em kJ/mol), Equação 1, permitiu-nos estimar β_1 igual a 0,9996, com um coeficiente de correlação de 0,9962. Na Tabela V têm-se os valores estimados pelo modelo e os resíduos em relação aos valores disponíveis na literatura. Pode-se observar que o resíduo máximo foi de 3,9003% para a espécie *katoite* de Blanc *et al.* 2010.

Tabela V - Resultados da estimativa para o modelo de entalpia de formação

Espécies	Fórmula Química	ΔH_f^*	ΔH_f^{**}	R (%)
		(kJ/mol) 25°C		
<i>Katoite</i>	$(\text{CaO})_{2,93}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,985}(\text{SiO}_2)_{0,64}(\text{H}_2\text{O})_{4,72}$	-5.944,57		
<i>Hibishite</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{2,16}(\text{H}_2\text{O})_{1,68}$	-6.539,42		
<i>Plazolite</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{1,53}(\text{H}_2\text{O})_{2,94}$	-6.326,62		
<i>Katoite 2</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$	-6.147,60		
<i>Hibishite 2</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{1,53}(\text{H}_2\text{O})_{2,94}$	-6.326,62		
<i>Plazolite 2</i>	$(\text{CaO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-5.685,35		
<i>Hibishite 3</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-6.485,38		
Matschei <i>et al.</i> , 2007	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{4,4}$	-6.080,04	-5.855	3,7013
Blanc <i>et al.</i> , 2010	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$	-6.147,60	-5.907,82	3,9003

* Modelo; ** Literatura; R=Resíduos

A estimativa dos valores de entropia padrão molar (S°) foi calculada por meio de uma regressão linear simples, levando em consideração somente os coeficientes estequiométricos de cada espécie (Equação 2). Os melhores resultados foram alcançados quando o coeficiente de correlação para o modelo foi de 0,9993. Os valores de S° da literatura e os estimados pelo modelo e seus resíduos, podem ser observados na Tabela VI.

Tabela VI - Resultados da estimativa de S° pelo modelo de regressão linear.

Espécies	Fórmula Química	S°	S°	R (%)
		(kJ/mol) 25°C		
<i>Katoite</i>	$(\text{CaO})_{2,93}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,985}(\text{SiO}_2)_{0,64}(\text{H}_2\text{O})_{4,72}$	382,33		
<i>Hibishite</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{2,16}(\text{H}_2\text{O})_{1,68}$	312,85		
<i>Plazolite</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{1,53}(\text{H}_2\text{O})_{2,94}$	343,01		
<i>Katoite 2</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$	368,38		
<i>Hibishite 2</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{1,53}(\text{H}_2\text{O})_{2,94}$	343,01		
<i>Plazolite 2</i>	$(\text{CaO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	309,51		
<i>Hibishite 3</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	320,51		
Matschei <i>et al.</i> , 2007	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{4,4}$	377,95	369	2,3686
Blanc <i>et al.</i> , 2010	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$	368,38	364	1,1884

* Modelo; ** Literatura; R=Resíduos

Para verificar a validade dos modelos levantados, foram comparados os valores de energias padrão de Gibbs de reação (ΔG_r°) de algumas espécies, cujos valores de ΔG_r° já eram conhecidos. Portanto, com o uso dos valores de ΔH_f° estimado pelo modelo desenvolvido e o valor S° calculado pela regressão linear, foram calculados os valores de ΔG_r° de cada espécie e, posteriormente, foi então, comparada com os valores da literatura (Tabela VII).

Tabela VII - Resultados da estimativa de ΔG_r° pelo modelo de regressão linear.

Espécies	Fórmula Química	ΔG_r°	ΔG_r°	R (%)
		(kJ/mol) 25°C		
<i>Katoite 2</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$	-6.076,40		
<i>Hibishite 3</i>	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-5.109,77		
<i>Plazolite 2</i>	$(\text{CaO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-4.793,81		
Blanc <i>et al.</i> , 2010	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$	-6.076,40	-5.433,82	10,6

* Modelo; ** Literatura; R=Resíduos

Os valores de ΔG_r° foram estimados com auxílio do programa HSC 5.0 CHEMISTRY, com o uso dos valores de ΔH_f° e S° da espécie requerida inseridos no banco de dados do programa. Desse modo, pode-se concluir que, termodinamicamente é possível formar os três compostos, no entanto o composto mais estável é o *katoite* seguido do *hibschite* e do *plazolite*.

4. CONCLUSÕES

As etapas de beneficiamento tiveram como principal objetivo à adequação da amostra de bauxita ao processo Bayer. De acordo com os resultados, as etapas de britagem, peneiramento, deslamagem e 30 minutos de moagem ajustaram a amostra para o processo Bayer no contexto teor de Al_2O_3 disponível e SiO_2 reativa, que para esta amostra foi 47,2 e 5,3%, respectivamente. Os ensaios de ativação mecanoquímica em meio aquoso, com adição de CaO, resultaram na formação do *hydrogarnet katoite*. O estudo termodinâmico confirmou que o *hydrogarnet katoite* é a fase termodinamicamente mais estável, nas condições reacionais utilizadas.

5. REFERÊNCIAS

- Blanc, PH., Bourbon, X., Lassin, A., Gaucher, E.C. Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C-S-H. Cement and Concrete Research, v.40, n° 09, p.1360-1374, 2010.
- Fortin, S., Forté, G. Mechano-Activated Bauxite Behaviour. Light Metals, v.1, p. 87-92, 2007.
- HSC CHEMISTRY 5.0, Outokumpu HSC Chemistry® for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, Version 5.1, Antti Roine, 02103-ORC-T.
- Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO- Al_2O_3 - SiO_2 - $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - H_2O . Cement and Concrete Research, 37, p. 1379-1410, 2007.
- Mattigod, S.V., McGrail, B.P. Estimating the standard free energy of formations of zeolite using polymer model. Microporous and Mesoporous Materials, v. 27, p. 41-47, 1999.
- McCormick, P.G., Pícaro, T. e Smith, P.A.I. Mechanochemical treatment of high silica bauxite with lime. Minerals Engineering, vol. 15, p.211-214, 2000.
- Nascimento, M. Desenvolvimento de um Método para a Extração de Potássio a partir de Feldspato Potássico. 2004. p. 113. Tese (Doutorado em Ciências Metalúrgicas e de Materias) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- Picaro, T., McCormick, P.G., 1997, Patente WO 97/29993.
- Shi, Jian-Gong, Lu, Guan-Zhong, Cao, Gang. A new method of estimating standard enthalpies of formation of zeolites. Journal of Porous Materials, 15, 513-517, 2008.
- Silva, F.A.N.G., Medeiros, M.E., Sampaio, J.A., Santos, R.D., Carneiro, M.C., Costa, L.S., Garrido, F.M.S. Technological Characterization of Bauxite from Pará-Brazil. Light Metals, v. 1, p.139-144, 2009.
- SMITH, P. The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes. Hydrometallurgy, 98, p. 162-176, 2009.