



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM



QUANTIFICAÇÃO DE BOEHMITA EM PRESENÇA DE GIBBSITA

Autor: **GUILHERME AUGUSTO BATISTA SOARES**

Orientador: **Prof. Dr. GERANDO MAGELA DA COSTA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas.

Área de concentração:
Tratamento de Minérios

Ouro Preto / junho de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

S676q

Soares, Guilherme Augusto Batista.

Quantificação de boehmita em presença de gibbsita [manuscrito] / Guilherme Augusto Batista Soares. – 2010.

xxv, 107f.: il.; graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Magela da Costa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral.

Área de concentração: Tratamento de minérios.

1. Boehmita - Teses. 2. Bauxita - Teses. 3. Raios X - Difração - Teses.
I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

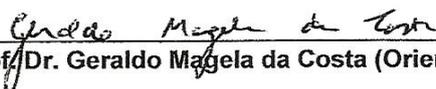
CDU: 666.762.12

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

“QUANTIFICAÇÃO DE BOEHMITA EM PRESENÇA DE GIBBSITA”

AUTOR: GUILHERME AUGUSTO BATISTA SOARES

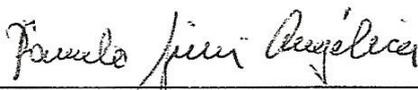
Esta dissertação foi apresentada em sessão pública e aprovada em 14 de junho de 2010, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:



-
- Prof. Dr. Geraldo Magela da Costa (Orientador) – UFOP



-
- Prof. Dr. José Aurélio Medeiros da Luz (Membro) – UFOP



-
- Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (Membro) – UFPA

Agradecimentos

Tanto a dizer, em tão poucas palavras. Espero que eu consiga chegar perto.

Antes de dizer qualquer coisa, melhor dizer que não sou bom com palavras. Muito, muito há de ser dito. Outrora, talvez, as palavras saiam com mais facilidade.

Páginas e páginas escritas. Inúmeras horas de trabalho simplificadas em um amontoado de palavras. Nada mais difícil. Gostaria que pudesse de certa forma dar minha contribuição à ciência. Uma única dissertação com certeza não revolucionará o mundo. Outros tantos trabalhos semelhantes, artigos e inovações serão necessários. Interessante seria ver todos empenhados em provocar mudanças. Nada mais justo que com a pequena contribuição de todos, as grandes obras aconteçam. Hoje só posso sonhar. Amanhã, quem sabe não, festejemos juntos revoluções que tornem o mundo melhor.

Hoje é o término de uma etapa importante em minha vida e essa dissertação é prova disso. Outros tantos desafios estão por vir. Logo as dificuldades serão maiores, bem maiores do que as já vividas. Lutarei com a mesma vontade para vencê-las, isso posso afirmar. Y, na matemática, quase sempre representa uma incógnita; que as incógnitas e as perguntas continuem a nos desafiar, uma vez que são as perguntas e não as respostas que nos impulsionam.

Agradeço primeiramente a Deus, seja como for que O vejas, O imagine ou em que acredite, ainda sim ele é responsável por minha chegada até esse ponto.

“Milagres termodinâmicos... eventos improváveis... eu anseio por observar algo assim e, no entanto em cada par humano, milhões de espermatozoides avançam rumo a um só óvulo. Multiplique as possibilidades por incontáveis gerações. Junte à chance de seus ancestrais estarem vivos; de se encontrarem; de conceberem esse preciso filho, você: o pináculo do improvável... mas o mundo é tão cheio de pessoas, tão repleto destes milagres que nos esquecemos deles...”. - Dr. Manhattan - Watchmen – DC Comics

Agradeço a minha mãe Rosana, a meus irmãos Arthur e Caio, minha família, meu alicerce e porto seguro, e em especial ao meu pai Marcos, exemplo de caráter, dedicação e força, a quem devo muito mais do que poderia explicar com palavras;

“Pai, eu sei que o senhor se sentia mal quando eu crescia e você não podia me dar tudo que eu queria... Mas você me deu o mais importante... Você acreditou em mim...”

(Rodney Lataria – Robôs – Disney)

A meus avôs. Em especial à vó Carmélia, única ainda viva. À vó Ruth, ao vô João e ao vô tio Zizi, exemplos a serem seguidos acima de tudo.

Aos meus tios e tias, primos, primas e demais familiares que sempre me apoiaram. Em especial à família do meu tio Paulinho, tia Laís, Alexandre, Álvaro e Alberto, que sempre me trataram como membro da família. Aos primos Daniela, André, Gabriela, Melissa, Maíra, Rafael que, por compartilharmos de idade semelhante, sempre tivemos muito em comum.

“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas.” (Antoine de Saint-Exúpery)

Aos amigos do laboratório: Marcela, Larissa, Ana Paula, Mulera, pelo apoio. Em especial a Ana Cláudia, por tantos anos de convivência nem sempre tranqüila.

Aos amigos que conheci em viagens, em especial àqueles de Belém que me receberam de braços abertos: Prof. Rômulo, Prof. Scheller, Cris, Katucha, Simone e Bruno.

Aos amigos de turma e do mestrado; em especial a Miriany, Marla, Louise, Chokos, Emily, Michel, Airton, Henrique e Débora.

Aos amigos que fiz nesses anos. Em especial ao Diego, Diogo, Douglas, Maduro, Alexandre; que não sucumbiram ao tempo ou à distância e ainda mantêm contato.

Aos amigos da MN-10 com quem aprendi tanto.

Aos amigos que fiz na minha segunda casa, a República Marakutaia: Andressa, Silvana, Duke, Tchá-tchá, Tião, Furmmiga, Pintin, Fukuda, Zé, Bruno, Trupeça, Cinderella, Diçunga, Tá-Ótimo, 02, Pinico, Break.

Em especial aos irmãos que ganhei em minha jornada: Sasquat, Batatais, Balde, Alemarque, Beavis, Paulo Henrique, Fabinho, Willian, Scott, Japonês, Princesa e a minha maninha Bel*;

"A amizade é como uma gota de mercúrio: é preciso manter a mão aberta para retê-la. Se a fecharmos, ela escapa." (Luis Fernando Franco)

As repúblicas ouropretanas que por n motivos um dia estive. Em especial às Repts.: Nóis é Nóis, Bicho do Mato, Tcheca, Água na Boca, Biroasca, K-Zona, De-canas - tantas vezes freqüentadas.

Aos mestres que encontrei em minha jornada, em especial ao Wilton de Castro, Vitório Vitor, Kátia Novack, Sérgio Aquino, Anderson Dias e Jorge de Lena - incentivadores da busca pelo conhecimento acadêmico ou pessoal.

Em especial ao meu orientador Geraldo Magela, muitas vezes muito mais do que orientador: amigo, “pai” acadêmico e mestre.

Obrigado aos que torceram a favor, pelo incentivo. Obrigado pelos que torceram contra, pelos desafios. Não haveria graça ou mérito vencer sem eles.

Como não tenho capacidade para terminar de forma digna tantos agradecimentos, humildemente utilizo das frases dos grandes, na mera esperança de um dia poder dizer algo tão relevante:

“E nenhuma pessoa grande jamais entenderá que isso tenha tanta importância...”

(Antoine de Saint-Exupeý)

“Não existe vento favorável para aquele que não sabe para onde vai.” (Arthur

Schopenhauer)

“Com grandes poderes vêm grandes responsabilidades” (Ben Parker - Spider-Man)

“É impossível para um homem aprender aquilo que ele acha que já sabe.”

(Epíteto)

E se ao ler este texto todo, se nada lhe fizer sentido e achar que nada foi de alguma valia, leve consigo apenas esta frase, que procuro sempre seguir:

“Toda pessoa que encontro me é superior em alguma coisa. E, nesse particular, aprendo com ela.” (Ralph Waldo Emerson)

Muito do pouco que sei... devo a vocês...

Obrigado!!!

Resumo

O processamento da bauxita para a produção de alumínio é altamente dependente das fases mineralógicas presentes no minério. Bauxitas gibbsíticas exigem um processo de digestão muito mais brando do que aquele exigido para um minério boehmítico. Desta forma, a quantificação de fases mineralógicas presentes nos minérios é de extrema importância tanto na determinação de rotas de beneficiamento quanto de cálculos de rendimento e em auditorias. Não existe um método analítico isolado para a quantificação de boehmita (AlOOH) em presença de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Desta forma, no presente trabalho investigou-se a utilização da técnica de difração de raios X para a quantificação destas duas fases em amostras de bauxita. Foram realizadas inúmeras sínteses de boehmita e gibbsita, e em alguns casos obtiveram-se amostras que aparentemente contêm apenas uma fase mineralógica. Entretanto, a cristalinidade dos minerais formados é relativamente baixa, com tamanhos de partículas nanométricos. Em temperaturas próximas ao ponto de ebulição da água, a boehmita é preferencialmente formada. Por outro lado, com a aplicação de pressão e temperaturas mais elevadas, os vários produtos, bayerita, gibbsita e boehmita, são formados ao mesmo tempo. A lixiviação cáustica a 160°C permitiu a remoção completa de gibbsita em uma amostra de bauxita rica em boehmita. O posterior tratamento com o sistema Ditionito-Citrato-Bicarbonato não foi capaz de remover totalmente os óxidos de ferro. Ao final do processo, a amostra purificada apresentou 85% de boehmita. Misturas sintéticas contendo proporções variadas de boehmita, gibbsita comercial, goethita sintética, hematita comercial, anatásio e rutilo foram preparadas. As intensidades dos principais picos de difração destes minerais foram determinadas para serem correlacionadas com as concentrações destas fases. O refinamento do difratograma pelo método de Rietveld resultou em concentrações calculadas muito discrepantes em relação às concentrações experimentais para a maioria das fases. Correlações altamente significativas foram encontradas entre as intensidades de alguns picos de difração das fases acima mencionadas, e os teores destas fases nas misturas. Considerando-se os coeficientes de correlação obtidos, bem como as intensidades relativas, sugere-se que a quantificação

das fases mineralógicas usualmente presentes em bauxitas deve ser realizada com os seguintes picos de difração:

- Boehmita: (020), (051), (002);
- Gibbsita: (110), (200), (024), (023) e (112);
- Hematita: (110), (012), (024) e (113);
- Goethita: (110) e (021);
- Anatásio: (101);
- Rutilo: (110).

Abstract

The bauxite beneficiation for aluminum production is highly dependent on the mineralogical composition of the ore. Gibbsite bauxites need a softer digestion process than boehmite bauxite. Therefore, quantification of the mineralogical phases is extremely important to the definition of the beneficiation route, efficiency calculations and auditing. Currently there is no analytical method able to determine the amount of boehmite (AlOOH) in the presence of gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Thus, in the present work the quantification of these two phases was investigated using X-ray diffraction. Several attempts were made to synthesize pure forms of gibbsite and boehmite. In some synthesis only one phase was obtained, but despite the high purity of the samples, nanometric particle sizes were produced. Boehmite was preferentially formed at about 95°C , whereas the use of high pressures and temperatures resulted in the formation of a mixture of bayerite, boehmite and gibbsite. The caustic lixiviation at 160°C removed all gibbsite from a bauxite sample. Treatment of the residue with Dithionite-Citrate-Bicarbonate removed almost all iron, generating a concentrate with approximately 85% of boehmite. X-ray diffraction patterns of mixtures containing known proportions of a commercial gibbsite, concentrated boehmite, commercial hematite and synthetic goethite were obtained, and the peak intensities were correlated to the phases concentrations. Rietveld refinement was also performed, but the results were generally in poor agreement with the theoretical concentrations. The main reason for this fact is certainly the strong preferential orientation shown by gibbsite. Highly significant correlations could be established for the phases concentration and the diffraction intensities of a few selected peaks. Thus, it is suggested that the following X-ray diffraction peaks can be used to estimate the mineralogical composition of bauxite:

- Boehmite: (020), (051), (002);
- Gibbsite: (110), (200), (024), (023) e (112);
- Hematite: (110), (012), (024) e (113);
- Goethite: (110) e (021);
- Anatase: (101);
- Rutile: (110).

Sumário

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	viii
Abstract	x
Sumário	xi
Índice de figuras	xiv
Índice de tabelas	xvi
Índice de equações	xix
Anexos.....	xxi
Abreviaturas e siglas	xxv
1. Introdução	1
2. Objetivo.....	2
3. Revisão bibliográfica.....	3
3.1. O alumínio	3
3.2. Bauxita.....	9
3.3. Fases mineralógicas da bauxita.....	13
3.3.1. Fases principais	14
3.3.1.1. Boehmita	14
3.3.1.2. Gibbsita	17
3.3.2. Fases contaminantes.....	20
3.3.2.1. Caolinita	20
3.3.2.2. Hematita	22
3.3.2.3. Goethita	23
3.3.2.4. Rutilo e anatásio	25
3.3.2.5. Quartzo	27

3.4.	Processo Bayer	29
3.5.	Quantificação das fases mineralógicas	34
3.5.1.	Difração de raios X	36
3.5.1.1.	Método de Rietveld.....	36
3.5.1.2.	Quantificação de polimorfos	39
3.6.	Sínteses hidrotermais.....	44
3.7.	Deferrificação	45
4.	Materiais e métodos	46
4.1.	Sínteses hidrotermais.....	46
4.1.1.	Preparação de boehmita sintética por via inorgânica	46
4.1.2.	Preparação da boehmita sintética por via orgânica.....	46
4.1.3.	Preparação da gibbsita sintética por via inorgânica	47
4.2.	Purificação da boehmita natural.....	47
4.2.1.	Digestão cáustica.....	47
4.2.2.	Deferrificação	48
4.3.	Padrão de gibbsita.....	48
4.4.	Caracterização das amostras.....	49
4.4.1.	Difração de raios X	49
4.4.2.	Espectroscopia Mössbauer	50
4.4.3.	Análise térmica.....	50
5.	Resultados e discussão	51
5.1.	Sínteses hidrotermais.....	51
5.1.1.	Preparação da boehmita sintética por via inorgânica.....	51
5.1.2.	Preparação de boehmita sintética por via orgânica	54
5.1.3.	Preparação da gibbsita sintética por via inorgânica	57
5.2.	Purificação da boehmita natural.....	58

5.3. Gibbsita comercial.....	62
5.4. Quantificação	62
5.4.1. Método de Rietveld.....	63
5.4.2. Método de intensidades de picos individuais	67
5.4.2.1. Misturas de boehmita natural e gibbsita comercial	68
5.4.2.2. Polimorfos de TiO ₂	71
6. Conclusão.....	75
7. Referências Bibliográficas	76
8. Anexo	81

Índice de figuras

Figura 1. Produtos obtidos a partir da bauxita (Constantino, 2002).....	8
Figura 2. Mapa do alumínio no Brasil (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).	10
Figura 3. Estrutura e visualização do empacotamento da boehmita (Wefers e Misra, 1987). ...	15
Figura 4. Difratoograma padrão de boehmita (Fe K α).	16
Figura 5. Representação da estrutura cristalina da gibbsita (Wefers e Misra, 1987).	18
Figura 6. Difratoograma padrão de gibbsita (Fe K α).	18
Figura 7. Difratoograma padrão da caolinita (Fe K α).	21
Figura 8 - Difratoograma padrão da hematita (Fe K α).	22
Figura 9. Difratoograma padrão da goethita (Fe K α).	24
Figura 10. Difratoograma padrão de anatásio (Fe K α).	25
Figura 11. Difratoograma padrão de rutilo (Fe K α).	26
Figura 12. Difratoograma padrão de quartzo (Fe K α).	28
Figura 13. Fluxograma do processo Bayer. (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).....	30
Figura 14. Possibilidades de tipos de picos na difração (Jenkins e Snyder, 1996).	36
Figura 15. Difratoograma de raios X da amostra Boh T1. Bo, Boehmita.	53
Figura 16. Difratoograma de raios X da amostra Boh T12. Bo, Boehmita.....	53
Figura 17. Difratoograma de raios X da amostra BTS1. Bo, Boehmita.	55
Figura 18. Difratoograma de raios X da amostra Gib T3. Bo, Boehmita.; By, Bayerita.....	58

Figura 19. Difratoograma de raios X da amostra Bauxita1 (a); após digestão cáustica (b) e após extração com DCB (c). Bo, boehmita; Gb, gibbsita; Go:, goethita; A, anatásio; R, rutilo; H, hematita.....	59
Figura 20. Curva termogravimétrica da amostra Bauxita 1 após a digestão cáustica e tratamento com o sistema DCB (amostra Bauxita1C).	60
Figura 21. Espectros Mössbauer das amostras Bauxita1 (a), Bauxita1B (b) e Bauxita1C (c). ..	61
Figura 22. Difratoograma de raios X da amostra de gibbsita comercial.	62
Figura 23. Difratoograma de raios X das misturas 12, 13, 14 e 15. B: Boehmita; Gb: Gibbsita; H: Hematita; Go: Goethita; A: Anatásio; R: Rutilo.....	64
Figura 24 - Ajuste via método de Rietveld da Mistura 2.	67
Figura 25. Curvas de calibração relativas a alguns planos cristalográficos de boehmita, gibbsita, hematita e goethita.	68

Índice de tabelas

Tabela 1. Reservas e produção mundial de bauxita (DNPM, 2008).	4
Tabela 2. Produção brasileira de alumínio primário em 1000 t (Associação Brasileira do Alumínio, 2010).	5
Tabela 3. Produção de produtos transformados de alumínio em 1000 t (Associação Brasileira do Alumínio, 2010).	5
Tabela 4. Números da indústria do alumínio no Brasil (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).	6
Tabela 5. Principais estatísticas sobre a produção de alumínio no Brasil (DNPM, 2010).	7
Tabela 6. Diferentes formas mineralógicas de alumínio (Wefers e Misra, 1987).	9
Tabela 7. Componentes principais das bauxitas tropicais (Authier-Martin et al 2001).	9
Tabela 8. Produção de bauxita no Brasil em 1000 t (Associação Brasileira do Alumínio, 2010).	11
Tabela 9 . Composição Mineralógica de Bauxitas Tropicais (Adaptado de Authier-Martin et al, 2001).	14
Tabela 10. Valores de 2-Teta ($Fe K\alpha$) dos principais picos da boehmita, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.	16
Tabela 11. Valores de 2-Teta ($Fe K\alpha$) dos principais picos da gibbsita, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.	19
Tabela 12. Valores de 2-Teta ($Fe K\alpha$) dos principais picos da caolinita, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.	21
Tabela 13. Valores de 2-Teta ($Fe K\alpha$) dos principais picos da hematita, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.	23
Tabela 14. Valores 2-Teta ($Fe K\alpha$) dos principais picos da goethita, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.	24

Tabela 15. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos do rutilo, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.	26
Tabela 16. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos da anatásio, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.	27
Tabela 17. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos do quartzo, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.	28
Tabela 18. Gastos médios de insumos para produção de alumina a partir da bauxita (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).	31
Tabela 19. Condições e produtos formados nas sínteses inorgânicas a partir de Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O.	52
Tabela 20 - Condições de sínteses e o produto formados nas sínteses orgânicas de AlOOH. ...	54
Tabela 21. Condições de sínteses e produtos formados nas sínteses a partir do tri-sec- butóxido de alumínio.	56
Tabela 22. Condições de reação e produtos formados nas sínteses inorgânicas de Al(OH) ₃	57
Tabela 23. Análises químicas (% p/p) da amostra de bauxita (Bauxita1) e após extração de gibbsita (Bauxita1B) e dos óxidos de ferro (Bauxita1C).	59
Tabela 24. Composição (% p/p) das misturas utilizadas na construção das curvas de calibração.	63
Tabela 25. Comparação entre valores experimentais (%) e valores obtidos via método de Rietveld. B: Boehmita; Gb: Gibbsita; H: Hematita; Go: Goethita; Si: Silício.	65
Tabela 26 - indicadores de convergencia obtidos para os ajustes pelo método de Rietveld das amostras.	66
Tabela 27. Valores calculados de A, B e r ² para os picos da boehmita.	69
Tabela 28. Valores calculados de A, B e r ² para os picos da gibbsita.	69
Tabela 29. Valores calculados de A, B e r ² para os picos da hematita.	70
Tabela 30. Valores calculados de A, B e r ² para alguns picos da goethita.	70

Tabela 31. Teores de TiO ₂ nas misturas, razão das intensidades dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio (I_R/I_{An}), teores (%) de anatásio (An) e rutilo (R), e razão entre os teores de anatásio e de TiO ₂ (An/TiO ₂). Dados relativos aos difratogramas coletados com o difratômetro Shimadzu XRD6000 com detector linear.	71
Tabela 32. Teores de TiO ₂ nas misturas, razão das intensidades integradas dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio (I_R/I_{An}), teores (%) de anatásio (An) e rutilo (R), e razão entre os teores de anatásio e de TiO ₂ (An/TiO ₂). Dados relativos aos difratogramas coletados com o difratômetro Shimadzu XRD6000 com detector linear.	72
Tabela 33. Influência do tipo de detector na intensidade e intensidade integrada dos picos principais de difração do anatásio e rutilo.....	73
Tabela 34. Teores de TiO ₂ nas misturas, razão das intensidades dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio (I_R/I_{An}), teores (%) de anatásio (An) e rutilo (R), e razão entre os teores de anatásio e de TiO ₂ (An/TiO ₂). Dados relativos aos difratogramas coletados com o difratômetro PANalytical com detector do tipo X'celerator.	74
Tabela 35 Teores de TiO ₂ nas misturas, razão das intensidades integradas dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio (I_R/I_{An}), teores (%) de anatásio (An) e rutilo (R), e razão entre os teores de anatásio e de TiO ₂ (An/TiO ₂). Dados relativos aos difratogramas coletados com o difratômetro PANalytical com detector do tipo X'celerator.	74

Índice de equações

Equação 1. Intensidade do ponto no método de Rietveld.	37
Equação 2. Concentração da fase p no método de Rietveld.....	37
Equação 3. Correlação entre o grau de substituição isomórfica de alumínio e o tamanho do eixo c.....	38
Equação 4. Correlação entre o tamanho do eixo a e o grau de substituição isomórfica de alumínio.	38
Equação 5. Correlação entre o tamanho do eixo a e o grau de substituição isomórfica de alumínio.	39
Equação 6. Correlação entre o volume da célula unitária e o grau de substituição isomórfica de alumínio.	39
Equação 7. Intensidade integrada difratada por um cristal imperfeito e sem orientação preferencial.....	39
Equação 8. Cálculo da constante que representa os fatores experimentais.....	40
Equação 9. Cálculo da constante que representa a difração de cada pico hkl da estrutura cristalina.....	40
Equação 10. Cálculo do coeficiente de atenuação linear da amostra.	40
Equação 11. Cálculo da concentração mássica.....	40
Equação 12. Intensidade integrada difratada por uma fase alfa em uma amostra.	41
Equação 13. Intensidade integrada difratada por uma fase alfa pura.	41
Equação 14 - Relação entre a intensidade integrada difratada por uma fase alfa em uma amostra e a intensidade integrada difratada por uma fase alfa pura.	41
Equação 15 - Relação entre a intensidade integrada difratada por uma fase beta em uma amostra e a intensidade integrada difratada por uma fase beta pura.....	41

Equação 16. Correlação entre as intensidades integradas, difratadas por uma fase alfa e uma fase beta, nas formas pura e em uma mistura e suas respectivas concentrações na mistura.....	42
Equação 17. Correlação entre as intensidades integradas, difratadas por uma fase alfa e uma fase beta, nas formas pura e em uma mistura e suas respectivas concentrações na mistura, simplificada no caso de polimorfos.....	42
Equação 18. Concentração de óxido titânio em relação à concentração de anatásio e rutilo na amostra.....	42
Equação 19. Concentração de rutilo em relação à concentração de anatásio e óxido de titânio na amostra.....	43
Equação 20. Relação entre as intensidades integradas dos picos principais de óxido titânio e anatásio puras e aquelas difratadas em uma amostra e suas respectivas concentrações.....	43
Equação 21. Relação entre as intensidades integradas difratada dos picos principais de anatásio e rutilo.....	43
Equação 22. Relação entre as intensidades integradas dos picos principais de titânio e anatásio difratadas em uma amostra com as concentrações de óxido titânio e anatásio na amostra.	43
Equação 23. Fórmula para cálculo da concentração de anatásio em uma amostra utilizando-se as intensidades integradas difratadas dos picos principais de rutilo e anatásio e a concentração de óxido titânio na amostra.....	44

Anexos

ANEXO 1.....	81
Figura 26 – Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 1.	81
Figura 27- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 2.	81
Figura 28- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 3.	82
Figura 29- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 4.	82
Figura 30- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 5.	83
Figura 31 - Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 6.	83
Figura 32- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 7.	84
Figura 33- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 8.	84
Figura 34- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 9.	85
Figura 35- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 10.....	85
Figura 36- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 11.....	86

Figura 37- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 12.....	86
Figura 38- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 13.....	87
Figura 39- Difratoformas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 14.....	87
ANEXO 2.....	89
Tabela 36. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (020), (051), (200), (220), (080), (002) e (251) da boehmita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.	89
Figura 41. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (020), (051) e (200) e as concentrações de boehmita.	90
Figura 42. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (220), (080), (251) e (002) e as concentrações de boehmita.....	90
Tabela 37. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (020), (051), (200), (220), (080), (002) e (251) da boehmita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.....	91
Figura 43. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (080), (002) e (251) e as concentrações de boehmita.....	92
Figura 44. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (020), (200), (051) e (220) e as concentrações de boehmita.	92
Tabela 38. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (002), (110), (200), (112), (103), (023), (024), (126), (226) e (425) da gibbsita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.....	93
Figura 45. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (023), (024), (126), (226), (425) e as concentrações de gibbsita.....	94
Figura 46. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (002), (110), (200), (112) e (103) da gibbsita e as concentrações.	94

Tabela 39. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (002), (110), (200), (112), (103), (023), (024), (126), (226) e (425) da gibbsita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.	95
Figura 47. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (002), (110), (200), (11-2), (103) e as concentrações de gibbsita.	96
Figura 48. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (023), (024), (126), (226), e (425) e as concentrações de gibbsita.	96
Tabela 40. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (101), (200) e (215) do anatásio. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.	97
Figura 49. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (101), (200) e (215) do anatásio e as concentrações de TiO ₂	97
Tabela 41 - Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (101), (200) e (215) do anatásio. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.	98
Figura 50. Correlações entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (101), (200) e (215) do anatásio e as concentrações de TiO ₂	99
Figura 51. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (110), (101), e (220) de rutilo e a concentração de TiO ₂ na amostra.	99
Tabela 42. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (110), (101) e (220) do rutilo. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.	100
Tabela 43. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (110), (101) e (220) do rutilo. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.	101
Figura 52. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (110), (100) e (220) do rutilo e as concentrações de TiO ₂	102

Figura 53. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (205), (0210), (134), (226), e (220) e as concentrações de hematita.	102
Figura 54. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (012), (110), (113) e (024) e as concentrações de hematita.....	103
Tabela 44. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (012), (110), (113), (024), (205), (220), (0210), (134) e (221) da hematita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.....	103
Tabela 45. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (012), (110), (113), (024), (205), (220), (0210), (134) e (221) da hematita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.....	104
Figura 55. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (208), (220), (0210), (134) e (226) e as concentrações de hematita.	105
Figura 56. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (0212), 911), (113) e (024) e as concentrações de hematita.	105
Figura 57. Correlação entre as intensidades dos picos de difração dos planos (110), (021) e (221) e as concentrações de goethita.	106
Figura 58. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (110), (021) e (221) e as concentrações de goethita.....	106
Tabela 46. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (110), (021) e (221) da goethita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.....	107
Tabela 47. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (110), (021) e (221) da goethita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.....	107

Abreviaturas e siglas

$K\alpha$ = Emissão eletromagnética referente ao primeiro decaimento de um elétron da camada L para a camada K.

Å = Angstroms, é igual a 10^{-10} m.

DCB = Sistema Ditionito-Citrato-Bicarbonato, utilizado na extração de ferro.

mol% = Porcentagem de mols.

= *Mesh*, número de aberturas em uma malha no intervalo de uma polegada.

LOI = *Loss On Ignition*, perda ao fogo.

PF = Perda ao fogo, consistem em aquecer-se uma amostra durante um período de tempo e temperatura pré determinados.

ICDD = *International Center for Diffraction Data*.

a = Plano (100).

c = Plano (010).

b = Plano (001).

V = Volume.

ICP = *Inductively Coupled Plasma*.

p/p% = Porcentagem em peso.

R_p = No refinamento Rietveld, é a expressão minimizada, pelo método de mínimos quadrados, do erro entre o difratograma calculado e observado, para cada fase.

R_{wp} = No refinamento Rietveld, é a expressão minimizada, pelo método de mínimos quadrados, do erro entre o difratograma calculado e observado, para a fração mássica de cada fase.

R_{exp} = No refinamento Rietveld, é a expressão minimizada, pelo método de mínimos quadrados, do erro entre as variáveis do difratograma e a fração mássica de cada fase.

X^2 = No refinamento Rietveld, é a expressão minimizada, pelos métodos de mínimos quadrados, da relação entre R_{wp} e R_{exp} .

1. Introdução

O alumínio é um dos metais mais versáteis utilizados pelo homem, sendo um grande substituto do aço em vários aspectos. O alumínio é proveniente de uma rocha denominada bauxita, na qual duas fases aluminosas são preponderantemente encontradas, boehmita e gibbsita. A boehmita é o oxihidróxido de alumínio ou óxido de alumínio monohidratado, enquanto a gibbsita é o trihidróxido de alumínio ou óxido de alumínio trihidratado.

A rota de beneficiamento da bauxita é altamente dependente do tipo de fase aluminosa, sendo que no beneficiamento da boehmita condições muito mais severas de temperatura e pressão são exigidas comparativamente às da gibbsita. Logo, a quantificação eficiente das fases anteriormente ao beneficiamento proporciona não somente a máxima eficiência do processo, como também evita o desperdício de reagentes e energia.

Usualmente, a maneira mais comum de quantificação é o emprego de técnicas de análise térmica, espectroscópica e difração para a quantificação destas fases. Nos últimos anos, porém, a difração de raios X ganhou notoriedade no campo da quantificação, sendo utilizada de forma isolada para tal através do método de Rietveld e método de RIR.

O presente trabalho discutirá a aplicabilidade de tais técnicas na quantificação da boehmita e da gibbsita em uma amostra de bauxita e novas proposições de quantificação via difração de raios-X. Para tal sínteses de boehmita e gibbsita foram preparadas a fim de obterem-se as fases na forma pura, bem como a purificação de uma bauxita boehmitica. De posse destas amostras, curvas de calibração foram estabelecidas a fim de correlacionar-se tanto a intensidade quanto a intensidade integrada de cada pico difratado com as concentrações. Também foram feitas correlações entre os picos de difração e as concentrações de anatásio, rutilo, hematita e goethita.

2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal a quantificação de boehmita em presença de gibbsita, uma vez que estes dois minerais são os principais portadores de alumínio encontrados na bauxita.

Tendo em vista o problema da quantificação da boehmita em presença de gibbsita, decidiu-se verificar a possibilidade da utilização de alguns métodos instrumentais de análise para esta quantificação. Em princípio as duas técnicas instrumentais mais apropriadas são a difração de raios X e a espectrofotometria no infravermelho visto que a boehmita apresenta picos distintos e bem resolvidos daqueles pertencentes à gibbsita na difração de raios X e bandas de absorção também distintas nos espectros de infravermelho (Wefers e Misra, 1987).

Este trabalho focará as quantificações por difração de raios X através dos métodos de Rietveld e utilização dos picos individuais como proposição de novas formas de quantificação rápida e segura das duas fases aluminosas principais presentes em amostras de bauxita.

3. Revisão bibliográfica

3.1. O alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre constituindo 7,5% em massa da mesma, ficando atrás somente do oxigênio e do silício, respectivamente com 49,5% e 25,7%. Apesar de compostos de alumínio serem utilizados desde a antiguidade, o alumínio como metal só começou a ser produzido em escala industrial em meados do século XIX. É um metal muito versátil, sendo obtida do bauxito, vulgarmente chamado de bauxita, rocha que contém, além dos óxidos e oxihidróxidos de alumínio, óxidos de ferro, titânio e silício, dentre outros (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).

O alumínio possui várias características que o fazem um substituto do aço e um metal aplicável em grandes escala. Ele é leve, o que reduz custos de transporte, seja na diminuição do peso das embalagens ou do próprio peso do veículo transportador. É bom condutor elétrico e térmico, sendo por várias vezes utilizado na confecção de trocadores de calor. É impermeável e opaco, o que permite seu uso como revestimento externo. Tem alta relação de resistência versus peso. É durável, moldável, soldável, resistente à corrosão e reciclável. É utilizado na confecção de veículos, automotores ou não, construção civil, utensílios domésticos, embalagens, na indústria elétrica, na confecção de máquinas e equipamentos, na fabricação de resinas epóxi e até em aeronaves espaciais (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).

EUA e Canadá se destacam como os maiores produtores mundiais, contrastando com sua escassez de reservas de bauxita, conforme pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Reservas e produção mundial de bauxita (DNPM, 2008).

Discriminação	Reservas(10 ⁹ t)		Produção(10 ⁶ t)		
	2007 ^(p)	%	2006 ^(r)	2007 ^(p)	%
Países					
Brasil (1)	3,60	10,60	22,84	24,75	12,70
Austrália	7,90	23,30	62,30	64,00	33,00
China	2,30	6,80	21,00	32,00	16,50
Guiana	0,90	2,70	1,40	2,00	1,00
Guiné	8,60	25,40	14,40	14,00	7,20
Índia	1,40	4,10	12,70	13,00	6,70
Jamaica	2,50	7,40	14,90	14,00	7,20
Rússia	0,60	1,80	6,60	6,00	3,10
Suriname	0,60	1,80	4,92	5,00	2,60
Venezuela	0,35	1,00	5,50	5,50	2,70
Outros Países	5,10	15,10	12,71	14,10	7,30
Total	33,85	100,00	179,27	194,35	100,00

Notas: (1) Reservas bauxita: medida 1.776 milhões de t + indicada 1.124 milhões de t + inferida 700 milhões de t = 3.600 milhões de t; (p) dados preliminares, exceto Brasil; (r) revisado. (Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008).

A indústria do alumínio é bastante vasta. Isto é observado nas tabelas seguintes, sendo que; a Tabela 2 mostra as principais empresas produtoras de alumínio no Brasil; a Tabela 3 mostra os principais produtos gerados por esta indústria no Brasil; a Tabela 4 mostra alguns números importantes dessa indústria no Brasil.

Tabela 2. Produção brasileira de alumínio primário em 1000 t (Associação Brasileira do Alumínio, 2010).

Empresas	2009		2010		2010/2009	
	Março	Jan-Mar	Março	Jan-Mar	Fevereiro	Jan-Mar
Albras (PA)	38,9	112,9	37,5	108,3	-3,6	-4,1
Alcoa	27,6	81,7	31,3	85,6	13,4	4,8
Poços de Caldas (MG)	5,5	17,0	7,4	19,2	34,5	12,9
São Luís (MA)	22	64,7	23,9	66,4	8,1	2,6
BHP Billiton (MA)	14,7	43,1	14,6	43,0	-0,7	-0,2
CBA (SP)	39,9	115,7	40,2	117,1	0,8	1,2
Novelis	8,6	26,0	8,1	23,5	-5,8	-9,6
Ouro Preto (MG)	4,0	11,9	4,1	11,9	2,5	0,0
Aratu (BA)	4,6	14,1	4,0	11,6	-13,0	-17,7
Valesul (RJ)	3,2	9,5	0,0	0,0	-100,0	-100,0
Total	132,9	388,9	131,7	377,5	-0,9	-2,9

Tabela 3. Produção de produtos transformados de alumínio em 1000 t (Associação Brasileira do Alumínio, 2010).

Tipos de produtos	2006	2007	2008
Chapas e lâminas	377,2	425,8	453,1
Laminação pura	345,8	391,2	415,8
Laminação de artefatos	25,4	28,5	31,0
Laminação impactados	6,0	6,1	6,3
Folhas	80,6	84,0	83,9
Extrudidos	143,0	157,2	166,8
Fios e cabos ⁽¹⁾	138,9	143,9	152,8
Fundidos e Forjados	184,6	191,2	208,9
Pó	24,7	30,1	31,3
Usados e destrutivos	36,9	40,3	40,2
Outros	8,0	15,9	17,1
Total	993,9	1088,4	1154,1

⁽¹⁾ inclui vergalhão exportado.

Tabela 4. Números da indústria do alumínio no Brasil (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).

Composição	2007	2008
Empregos diretos (31/12)	63.640,0	64.358,0
Faturamento (US\$ bilhões)	14,3	16,1
Participação no PIB (%)	1,1	1,0
Participação no PIB industrial (%)	4,4	4,3
Investimentos (US\$ bilhões)	1,9	2,6
Impostos pagos (US\$ bilhões)	2,1	2,7
Produção de alumínio primário (1000 t)	1.655,0	1.661,0
Consumo doméstico de transformados de alumínio (1000 t)	919,0	1.024,0
Consumo Per Capta (kg/hab./ano)	4,9	5,4
Exportação (1000 t) (peso em alumínio)	1.067,0	964,0
Importação (1000 t) (peso em alumínio)	209,0	209,0
Balança comercial da indústria do alumínio (US\$ milhões de FOB)		
Exportações	4.759,0	4.798,0
Importações	934,0	1.025,0
Saldo	3.825,0	3.773,0
Participação da exportação de alumínio na exportação brasileira	3,0	2,4

A Tabela 5 apresenta um resumo das estatísticas brasileiras sobre a produção de alumínio.

Tabela 5. Principais estatísticas sobre a produção de alumínio no Brasil (DNPM, 2010).

Discriminação		2005	2006 (r)	2007 (p)	
Produção	Total Bauxita ⁽¹⁾	(10 ⁶ t)	22,0	22,8	24,8
	Bauxita metalúrgica	(10 ⁶ t)	21,2	22,2	24,5
	Bauxita não metalúrgica	(10 ⁶ t)	842,0	660,0	297,0
	Alumina	(10 ⁶ t)	5,3	6,8	6,9
	Metal primário	(10 ⁶ t)	1,5	1,6	1,7
	Metal reciclado	(10 ³ t)	251,0	253,0	255,0
	Importação	Bauxita	(10 ³ t)	47,0	78,0
		(10 ⁶ US\$)	8,5	8,0	19,4
Alumina		(10 ³ t)	30,0	66,0	51,0
		(10 ⁶ US\$)	11,0	27,0	25,0
Metal primário, sucatas,		(10 ³ t)	185,0	179,0	237,0
		(10 ⁶ US\$)	394,0	460,0	705,0
Exportação	Bauxita	(10 ⁶ t)	7,5	5,3	5,8
		(10 ⁶ US\$)	229,0	194,0	240,0
	Alumina	(10 ⁶ t)	2,3	3,4	3,8
		(10 ⁶ US\$)	563,0	1,1	1,3
	Metal primário, sucatas,	(10 ³ t)	964,0	1,1	1,1
		(10 ⁹ US\$)	1,9	2,7	2,9
Consumo aparente ⁽²⁾	Bauxita	(10 ⁶ t)	13,5	17,6	19,4
	Alumina	(10 ⁶ t)	3,0	3,5	3,1
	Metal primário, sucatas,	(10 ³ t)	972,0	972,0	1,1
Preços médios	Bauxita ⁽³⁾	(US\$/t)	25,4	28,1	33,2
	Alumina ⁽⁴⁾	(US\$/t)	241,8	321,9	334,6
	Metal ⁽⁵⁾	(US\$/t)	1816,5	2435,1	2608,5

Notas: (1) Produção de bauxita - base seca; (2) Produção (primário + secundário) + Importação - Exportação; (3) Preço médio das exportações de bauxita não calcinada (minério de alumínio); (4) Preço médio das exportações de alumina calcinada; (5) Preços: Preço médio das exportações de alumínio não ligado em forma bruta (lingote); (r) Revisado; (p) Dados preliminares. (Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008).

A Figura 1 mostra os principais compostos de alumínio obtidos da bauxita.

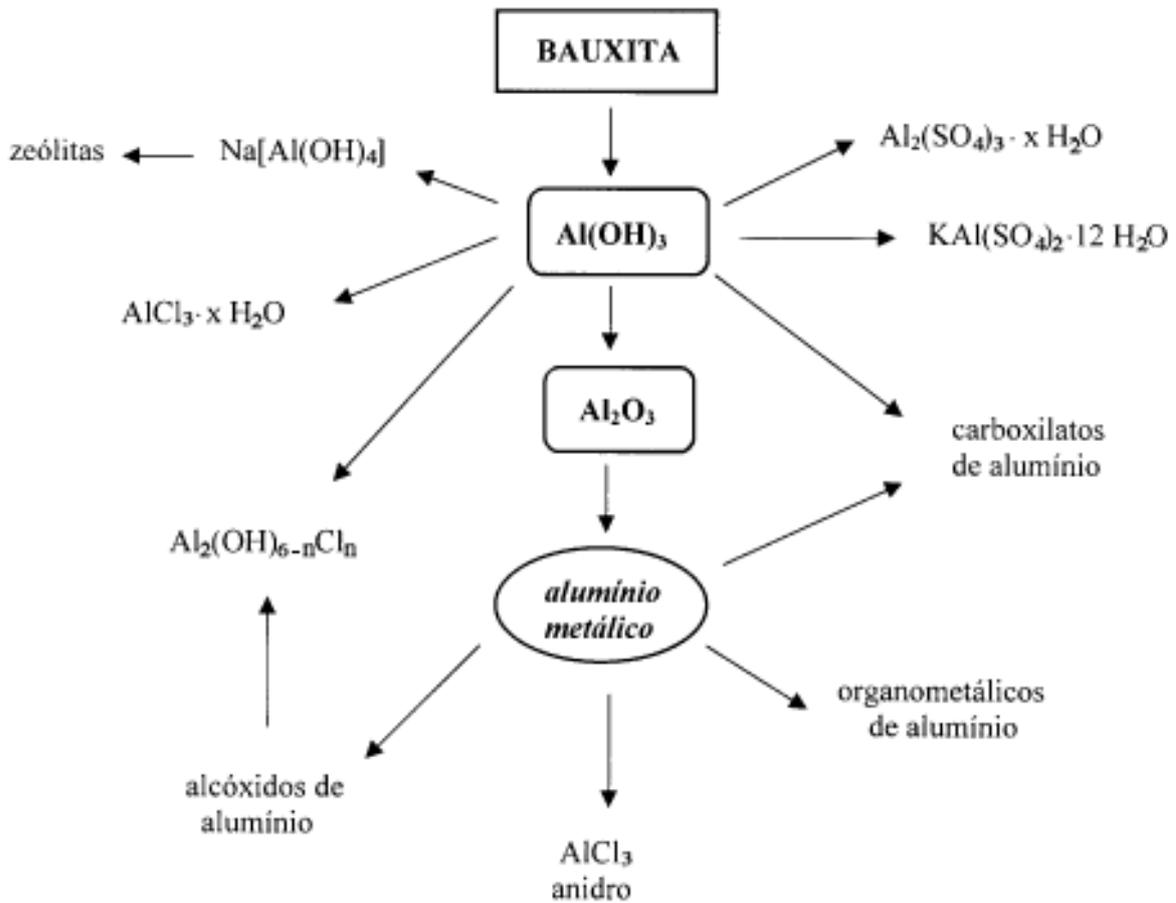


Figura 1. Produtos obtidos a partir da bauxita (Constantino, 2002).

Alumina é o nome frequentemente usado na literatura para descrever os vários polimorfos do Al_2O_3 . As formas alfa e gama têm numerosas aplicações em cerâmicas térmicas, catálise, etc. (Music et al, 1998). Na tabela 6 são apresentadas as principais formas mineralógicas de alumínio encontradas. Em muitos casos, a boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) é o material de partida para a produção de alumina. Este polimorfo também é encontrado em muitos tipos de bauxita, especialmente as oriundas de climas temperados. De modo geral a gibbsita é o mineral preponderante em bauxitas exploradas comercialmente no Brasil para a produção de alumínio, sendo a presença de boehmita incomum.

Tabela 6. Diferentes formas mineralógicas de alumínio (Wefers e Misra, 1987).

Mineral	Fórmula	Al ₂ O ₃ (%)	Al (%)
Gibbsita / Hidrargilita	γ -Al(OH) ₃	65,36	34,59
Bayerita	α -Al(OH) ₃	65,36	34,59
Norstrandita	β -Al(OH) ₃	65,36	34,59
Boehmita	γ -AlOOH	84,98	44,98
Diásporo	α -AlOOH	84,98	44,98
Coríndon	α -Al ₂ O ₃	100,00	52,93

3.2. Bauxita

Em 1809, o francês P. Berthier descobriu um material com cerca de 52% de óxido de alumínio em Les Baux, no sul da França, originando daí o nome bauxita. As concentrações das principais fases mineralógicas normalmente encontradas nas bauxitas estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7. Componentes principais das bauxitas tropicais (Authier-Martin et al 2001).

Componente	Massa %
Al ₂ O ₃ total	30 - 60
gibbsita	30 - 60
boehmita	< 0,2 - 20
Fe ₂ O ₃	1 - 30
SiO ₂	< 0,5 - 10
caolinita	0,3 - 6
quartzo	0,2 - 10
TiO ₂	< 0,5 - 10

As reservas mundiais de bauxita em 2007 somaram 34 bilhões de toneladas, sendo 10,6% desse total pertencentes ao Brasil, dos quais 95% são de bauxita tipo metalúrgico e 5% tipo refratária. Das reservas brasileiras, 95% estão localizadas na região Norte, principalmente no Pará. Das empresas exploradoras do minério, as principais são MRN - Mineração Rio do Norte S.A, CBA - Cia. Brasileira de Alumínio e Alcoa Alumínio S.A. (Departamento Nacional de Produção Mineral -DNPM - 2008). A produção mundial de bauxita em 2007 foi 8,4% superior à de 2006, passando de 178 milhões de

toneladas em 2006 para 194 milhões de toneladas em 2007. O Brasil é o terceiro maior produtor respondendo por 12,7%, ficando atrás da China, com 16,5% e da Austrália, com 33% (Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008).

Os principais depósitos de bauxita no Brasil são: Trombetas, Juruti, Paragominas e Carajás, no Pará; Quadrilátero Ferrífero, Cataguases e Poços de Caldas, no sul de Minas Gerais; Nazaré Paulista, Curucutu e Passa-Quatro, em São Paulo; Lages em Santa Catarina. As principais jazidas brasileiras são mostradas na Figura 2 abaixo, e a produção brasileira de alumínio é mostrada na Tabela 8 (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).



Figura 2. Mapa do alumínio no Brasil (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).

Tabela 8. Produção de bauxita no Brasil em 1000 t (Associação Brasileira do Alumínio, 2010).

Composição	2006	2007	2008
Suprimento	23313,9	25876,9	28115,3
Produção	23236,3	25406,7	28097,5
Alcoa Alumínio S.A. - MG - Poços de Caldas (MG)	118,6	956,0	1157,9
CBA - Cia. Brasileira de Alumínio - Itamarati e Cataguases (MG)	2785,0	3000,0	2783,0
Companhia Vale do Rio Doce - Paragominas (PA)	-	1876,0	4402,9
MRN - Mineração Rio do Norte S.A. - Oriximiná (PA)	17750,3	18058,3	18063,0
Novelis do Brasil Ltda - Ouro Preto (MG)	461,2	503,6	430,6
Outros (1)	1059,2	1066,8	1260,1
Importações	77,6	416,2	17,8
Consumo doméstico	16691,2	17276,7	18823,5
Usos metálicos	15847,5	16566,7	17899,2
Outros usos	843,7	710,0	924,3
Exportações	5309,5	5783,9	6220,7

Notas: (1) - O item "Outros" considera dados das empresas que produzem para usos não metálicos (r) – Revisado. Os dados de produção de bauxita atendem ao critério "base úmida", de forma a torná-los comparáveis aos divulgados por várias fontes. No ano de 2008, o teor médio de umidade da bauxita foi da ordem de 12%.

Geologicamente, as bauxitas jamaicanas são consideradas mais novas. Os depósitos de bauxita consistem, primariamente, de gibbsita e óxidos de ferro, mas com traços de boehmita, caolinita, anatásio e fosfatos. Nordstrandita e outros polimorfos são também encontrados em depósitos jamaicanos e são tipicamente relacionados com bauxitas de alto teor de caolinita (Kirwan et al, 2009).

A gibbsita é o principal componente em bauxitas tropicais, sendo formada em áreas onde há, caracteristicamente, alternância de períodos quentes e chuvosos com períodos de seca. Bauxitas com boehmita como fase aluminosa preponderante parecem provir de climas subtropicais, conhecidas também como bauxitas do mediterrâneo (Kloprogge et al, 2002).

A bauxita, após ser extraída das minas, é enviada às usinas para separação dos óxidos e oxihidróxidos de alumínio dos demais minerais e posterior processamento do

alumínio (Associação Brasileira do Alumínio - 2009). O processo Bayer é diretamente afetado pela presença e propriedade da boehmita presente na bauxita (Zwingmann et al, 2009).

O processo Bayer constitui parte essencial do processo de obtenção do alumínio primário através da bauxita. Este processo consiste na digestão hidrotermal da bauxita em solução de hidróxido de sódio, cristalização do trihidróxido de alumínio a partir de uma solução supersaturada de aluminato de sódio, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ e, finalmente, a conversão térmica do trihidróxido para o óxido de alumínio anidro por calcinação. O rejeito da hidrometalurgia é chamado lama vermelha e é descartado do processo, normalmente em mares próximos às indústrias ou barragens de rejeitos. A alumina é colocada em cubas eletrolíticas juntamente com fluorita, usada como fundente, e eletrodos de grafite, denominados pasta de sodberg. Os eletrodos são eletrizados gerando o alumínio primário (Liu et al, 2009).

A mineralogia da bauxita afeta o processo de beneficiamento em três etapas do processo: na digestão, afeta a solubilidade e insolubilidade dos minerais presentes. Na precipitação, afeta a precipitação e obtenção do trihidrato desejado, e no processo como um todo, gera a obtenção de uma alumina com parâmetros indesejados de uma forma geral, como contaminação por elementos indesejáveis (Authier-Martin et al, 2001).

Na dissolução do trihidróxido e do oxihidróxido de alumínio em soda, o alumínio fica rodeado por grupos OH^- em um sistema tetraédrico, de forma que a fórmula AlO_2^- não pode ser adotada. Sendo assim, a forma mais correta é $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, podendo haver polimerização (Authier-Martin et al, 2001). A presença de minerais de titânio inibe a extração de boehmita, impacta no tamanho das partículas de gibbsita na etapa de precipitação e contamina a alumina produzida. O rutilo tem menos impacto que o anatásio. Há na literatura, vários trabalhos que relatam a inibição da extração de boehmita na presença de anatásio (Dudek et al, 2009).

Várias bauxitas contêm boehmita, que não é dissolvida no processo de digestão Bayer a baixas temperaturas ($T < 150^\circ\text{C}$), causando precipitação adicional de boehmita e diminuindo o rendimento do processo de obtenção da alumina. A gibbsita e a caolinita, por sua vez, são removidas completamente por digestão cáustica, mesmo a baixas temperaturas.

Anatásio, rutilo e quartzo não podem ser removidos via operações unitárias comuns, porém, representam a parte minoritária da composição da bauxita. O quartzo pode ser removido via separação granulométrica. Os processos de beneficiamento não separaram boehmita de gibbsita, mas podem alterar suas propriedades (Zwingmann et al, 2009).

A confirmação da presença de boehmita em bauxita é relativamente fácil e pode ser feita por várias técnicas analíticas, incluindo a difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho (Wefers e Misra, 1987). Os métodos térmicos de análise não são adequados às análises multifásicas, visto que a decomposição térmica da gibbsita resulta em boehmita e/ou polimorfos mono-hidratados. O produto intermediário produzirá perdas de massa em temperaturas próximas àquelas referentes aos compostos mono-hidratados, já presentes na amostra, dificultando a identificação e piorando a resolução de métodos termo-analíticos. Entretanto, a quantificação da boehmita não é uma tarefa simples e não existe na literatura nenhum método individual estabelecido e aceito pela comunidade científica para esta finalidade, quando a boehmita se encontra presente em amostras contendo gibbsita.

3.3. Fases mineralógicas da bauxita

A bauxita não é um mineral e sim uma rocha, constituída por vários minerais. Possui um aspecto terroso semelhante à argila e é formada por óxidos de alumínio hidratado, e variam de cor com sua composição. Podem assemelhar-se mais à gibbsita ou boehmita dependendo de suas concentrações. É comum a substituição isomórfica de alumínio por ferro. A bauxita é formada normalmente do intemperismo de aluminossilicatos, os quais têm o silício lixiviado, ou de rochas calcárias como precipitado coloidal. Podem ser fontes tanto de ferro quanto de alumínio. A Tabela 9 lista os principais minerais normalmente encontrados em bauxitas (Authier-Martin et al, 2001).

Tabela 9. Composição Mineralógica de Bauxitas Tropicais (Adaptado de Authier-Martin et al, 2001).

Mineral	Composição Química
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Boehmita	AlOOH ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Quartzo	SiO_2
Caolinita / Halloisita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hematita	Fe_2O_3
Goethita Aluminosa	$(\text{Fe},\text{Al})\text{OOH}$ ou $(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Anatásio	TiO_2
Rutilo	TiO_2

3.3.1. Fases principais

Os principais constituintes minerais nas jazidas brasileiras são a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$, monoclinico), goethita (FeOOH , ortorrômbico), hematita (Fe_2O_3 , trigonal), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, triclínico) e anatásio (TiO_2 , tetragonal). As jazidas mais antigas são constituídas também por boehmita (AlOOH , ortorrômbico).

3.3.1.1. Boehmita

A boehmita é ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial *Aman* (Ortorrômbico bipiramidal) ($a=3,694 \text{ \AA}$, $b=12,214 \text{ \AA}$, $c=2,868 \text{ \AA}$). Na boehmita, o arranjo de empilhamento das três folhas de oxigênio é cúbica fechada, tal como as folhas duplas octaédricas de alumínio. Na dupla camada pode-se fazer a distinção entre dois tipos de oxigênio. Cada oxigênio no meio da dupla camada é compartilhado por outros quatro octaedros, enquanto que os oxigênios externos são compartilhados por apenas dois octaedros. Os oxigênios que fazem ligações de hidrogênio, estão coordenados na vizinhança da dupla camada, acima e abaixo, com aqueles que não o fazem. O empilhamento das camadas é tal que os grupos hidroxila de uma camada são localizados acima da depressão entre as hidroxilas da camada adjacente, conforme a Figura 3. O espectro de infravermelho da boehmita tem um estiramento característico de OH com máximos em 3297 e 3090 cm^{-1} . As interações entre as hidroxilas geram, no infravermelho, absorções características em dois números de onda, 1160 e 1080 cm^{-1}

(Kloprogge et al, 2002). Tem densidade de 3 a 3,07 g/cm³ e dureza na escala de Mohs de 3 (<http://www.webmineral.com>).

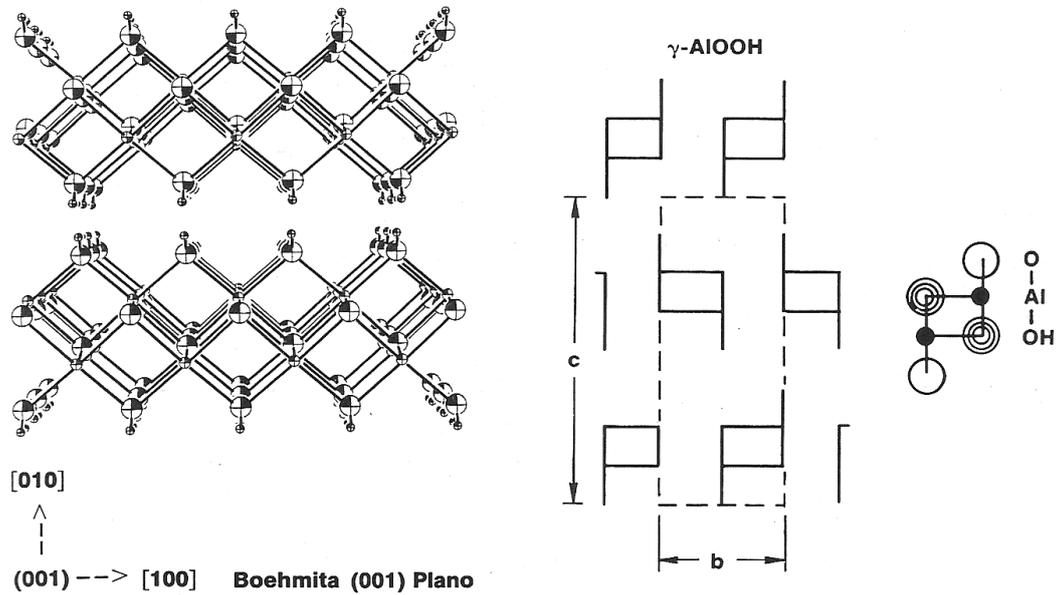


Figura 3. Estrutura e visualização do empacotamento da boehmita (Wefers e Misra, 1987).

A Figura 4 mostra um difratograma padrão de boehmita (PDF nº 00-021-1307) e a Tabela 10 indica os valores de 2-Teta dos principais picos, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.

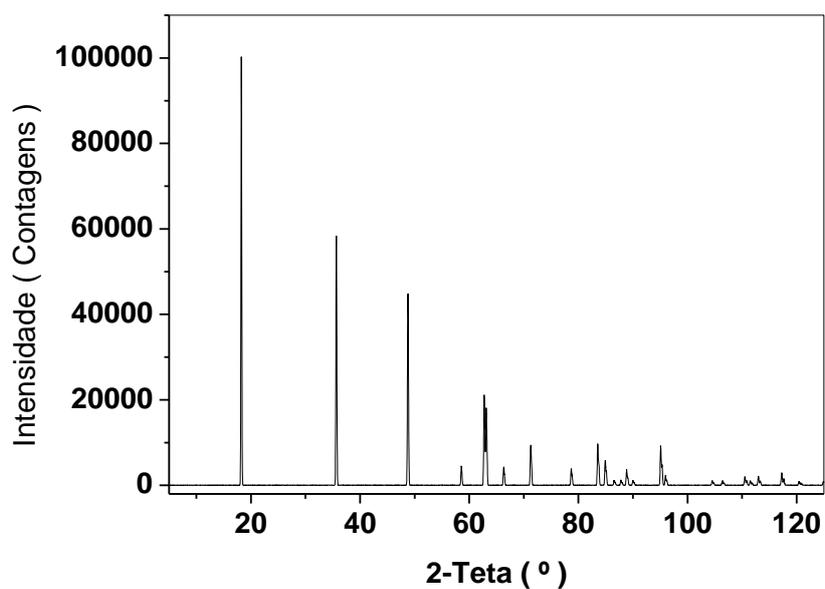


Figura 4. Difratoograma padrão de boehmita (Fe K α).

Tabela 10. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos da boehmita, com suas respectivas distâncias interplanares (d), intensidades relativas (I) e índices de Miller (hkl).

2-Teta	d(Å)	I(f)	(hkl)
18,23	6,11	100	(020)
35,63	3,16	65	(120)
48,74	2,35	55	(031)
62,72	1,86	30	(051)
63,10	1,85	25	(200)
71,25	1,66	14	(151)
83,55	1,45	16	(231)
84,92	1,43	10	(002)
95,09	1,31	16	(251)

3.3.1.2. Gibbsita

A gibbsita é monoclínica ($a=5,063$, $b=8,672$, $c=9,425$, $\beta=90,26^\circ$), com a maioria dos hábitos tabulares pseudo-hexagonais. A estrutura pode ser visualizada como folhas de empacotamento hexagonal fechado, abertas acima e abaixo, entre as várias camadas de empacotamento. Em cada folha hexagonal, cada alumínio é octaédricamente coordenado a seis grupos OH^- , e cada hidroxila é coordenada a dois alumínios, com um sítio octaédrico vazio.

A gibbsita também pode ser visualizada como duplas camadas de OH^- com cátions de alumínio ocupando $2/3$ dos interstícios. O empacotamento ocorre de tal forma que cada grupo hidroxila se alinha ao outro, de maneira que estes estão alinhados acima e abaixo uns dos outros segundo as cargas, mas não no menor empacotamento possível. Este tipo de estrutura explica claramente a clivagem preferencial deste mineral paralelamente ao plano (001). Esse efeito de orientação preferencial é visualizado na difração de raios X no plano (002), uma vez que as folhas estão quase sempre associadas duas a duas como se vê na Figura 5.

Para bandas de absorção de estiramento do grupamento OH^- , há absorções entre $3620\text{-}3380\text{ cm}^{-1}$. Quatro vibrações referentes a ligações dos grupos OH^- são observadas, 917 , 969 , 1020 , e 1060 cm^{-1} (Kloprogge et al 2002). A gibbsita tem densidade $2,3$ a $2,4\text{ g/cm}^3$ e dureza na escala de Mohs de $2,5$ a 3 (<http://www.webmineral.com>).

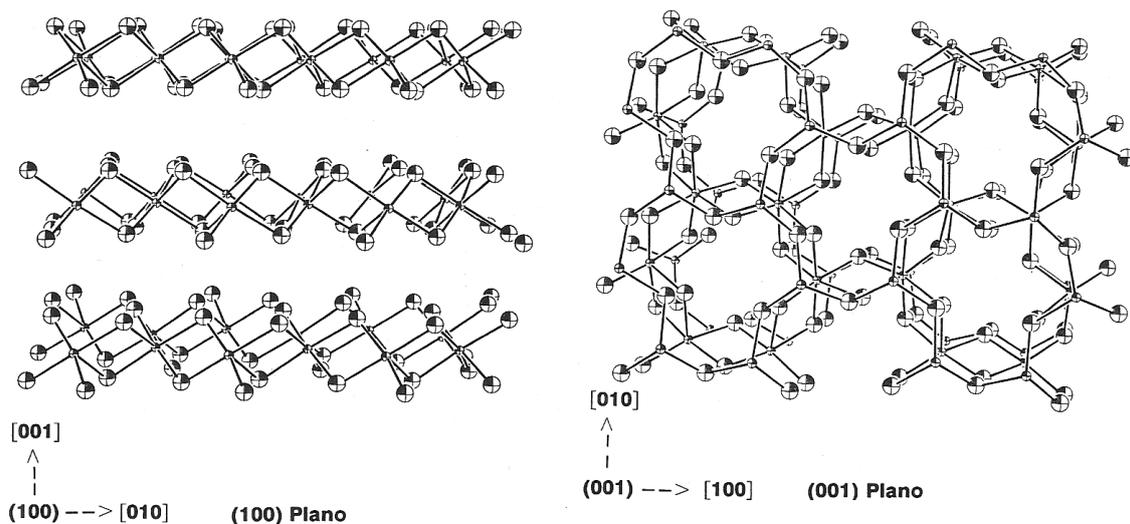


Figura 5. Representação da estrutura cristalina da gibbsita (Wefers e Misra, 1987).

A Figura 6 mostra um difratograma padrão (PDF nº 00-033-0018) de gibbsita e a Tabela 11 indica os valores de 2-Teta dos principais picos, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.

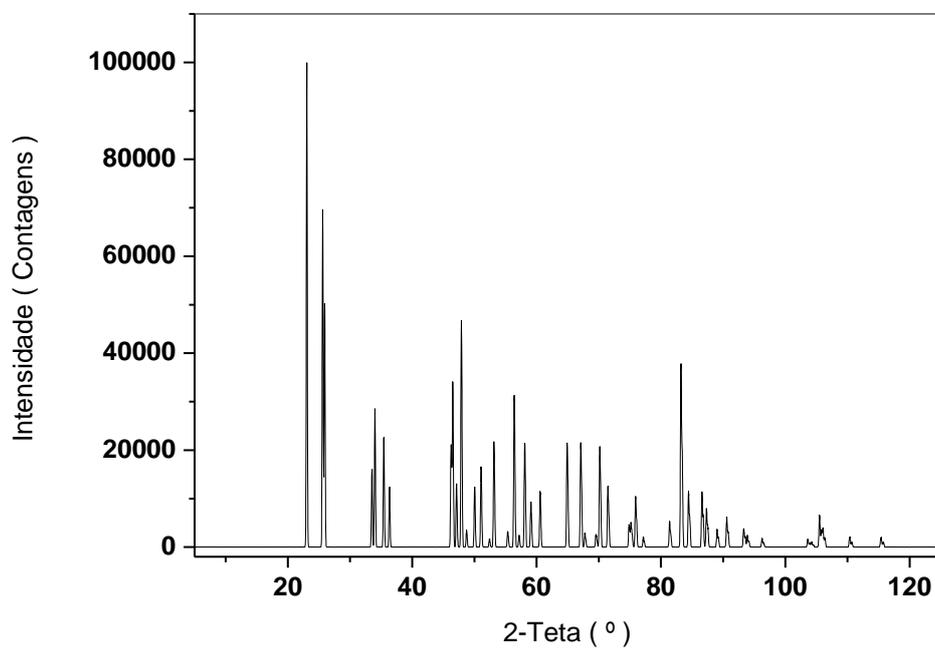


Figura 6. Difratograma padrão de gibbsita (Fe K α).

Tabela 11. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos da gibbsita, com suas respectivas distâncias interplanares (d), intensidades relativas (I) e índices de Miller (hkl).

2-Teta	d(Å)	I(f)	(hkl)
23,03	4,85	100	(002)
25,59	4,37	70	(110)
25,91	4,32	50	(200)
33,50	3,36	17	(20-2)
33,99	3,31	30	(11-2)
35,41	3,18	25	(112)
36,33	3,11	13	(10-3)
46,23	2,47	25	(31-1)
46,50	2,45	40	(021)
47,11	2,42	15	(004)
47,89	2,39	55	(311)
50,02	2,29	15	(31-2)
51,05	2,25	20	(022)
53,13	2,16	27	(312)
56,39	2,05	40	(31-3)
58,07	1,99	28	(023)
60,55	1,92	15	(123)
64,90	1,80	30	(32-2)
67,09	1,75	30	(024)
70,15	1,68	30	(314)
83,22	1,46	30	(324)
83,22	1,46	30	(330)
84,44	1,44	18	(41-5)
86,60	1,41	19	(33-2)
87,33	1,40	13	(31-6)
90,59	1,36	10	(02-6)

3.3.2. Fases contaminantes

Caolinita, hematita, goethita, anatásio, rutilo e quartzo constituem os principais contaminantes da bauxita, quando observados sob a óptica da assembléia mineralógica presente na bauxita.

3.3.2.1. Caolinita

A caolinita é um silicato de alumínio hidratado, representado pela fórmula química $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ (Dana, 1969). A caolinita é triclinica com dimensões $a = 5.140 \text{ \AA}$, $b = 8.9 \text{ \AA}$, $c = 7.370 \text{ \AA}$, $Z = 2$; $\alpha = 91.8^\circ$, $\beta = 104.5^\circ$, $\gamma = 90.016^\circ$ (<http://www.webmineral.com>), apresentando-se normalmente como pequenas placas na forma de hexágono ou losangos. Possui clivagem perfeita no plano (001), tem dureza de 2 a 2,5 na escala de Mohs e densidade de 2,6 a 2,63 g/cm³ (Dana, 1969).

O mineral é branco e opaco, porém devido a impurezas normalmente presentes, é quase sempre encontrado na forma colorida, variando a cor de acordo com a impureza. É um mineral comum sendo normalmente constituinte de argilas e caulim. Quase sempre é produto de intemperismo de feldspato, podendo, inclusive, ser usado na determinação do grau de intemperismo do depósito feldspático, sendo encontrado na forma pura quando a alteração dá-se por completo. (Dana, 1969).

A Figura 7 mostra o difratograma de raios X da caolinita (PDF nº 00-014-0164), enquanto que na Tabela 12 estão listados os valores de 2-Teta dos principais picos, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.

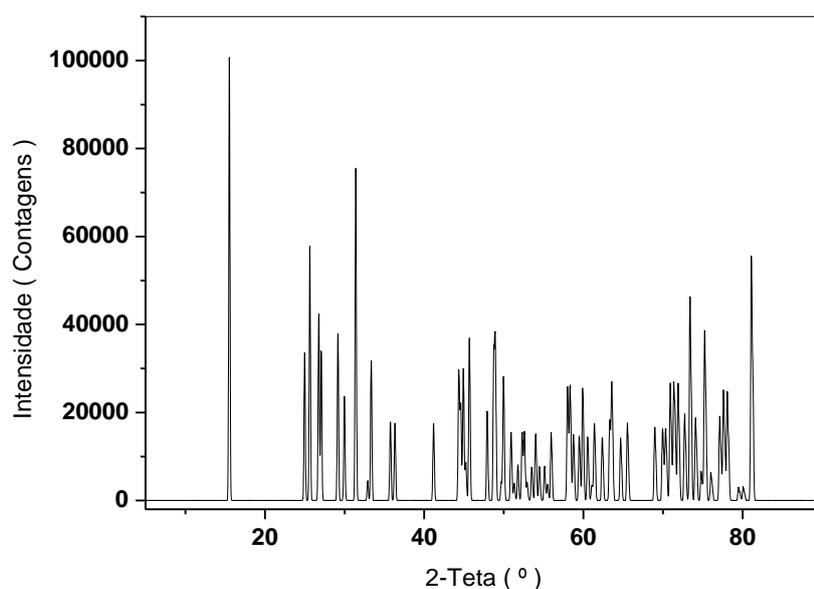


Figura 7. Difratoograma padrão da caolinita (Fe K α).

Tabela 12. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos da caolinita, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.

2-Teta	d(Å)	I(f)	(hkl)
15,52	7,17	100	(001)
25,62	4,37	60	(1-10)
26,74	4,19	45	(-1-11)
29,15	3,85	40	(0-21)
31,39	3,58	80	(002)
45,66	2,50	45	(200)
48,72	2,35	40	(-202)
48,92	2,34	40	(1-31)
70,90	1,67	40	(2-40)
71,34	1,66	40	(240)
71,89	1,65	40	(-312)
73,39	1,62	70	(133)
75,23	1,59	60	(-1-34)
77,59	1,55	40	(1-14)
78,07	1,54	40	(203)
81,10	1,49	90	(-3-31)

3.3.2.2. Hematita

A hematita é um óxido de ferro representado pela fórmula Fe_2O_3 , apresentando comumente substituição do ferro por titânio ou alumínio, porém em baixa quantidade. A hematita é trigonal-hexagonal escalenoédrica com dimensões $a = 5.031 \text{ \AA}$, $c = 13.737 \text{ \AA}$, $Z = 6$ (<http://www.webmineral.com>), normalmente na forma terrosa ou como lâminas na forma especular. Tem cor vermelha opaca nas apresentações terrosas e metálica preta nos cristais. Tem dureza de 5,5 a 6,5 na escala de Mohs e densidade de $5,26 \text{ g/cm}^3$. Aparece em rochas de todas as idades, sendo a mais comum forma de ferro encontrada naturalmente (Dana, 1969).

A Figura 8 mostra o difratograma de raios X da hematita (PDF nº 00-033-0664), enquanto que na Tabela 13 estão listados os valores de 2-Teta dos principais picos, com seus respectivos índices de Miller, intensidades relativas e distâncias interplanares. com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.

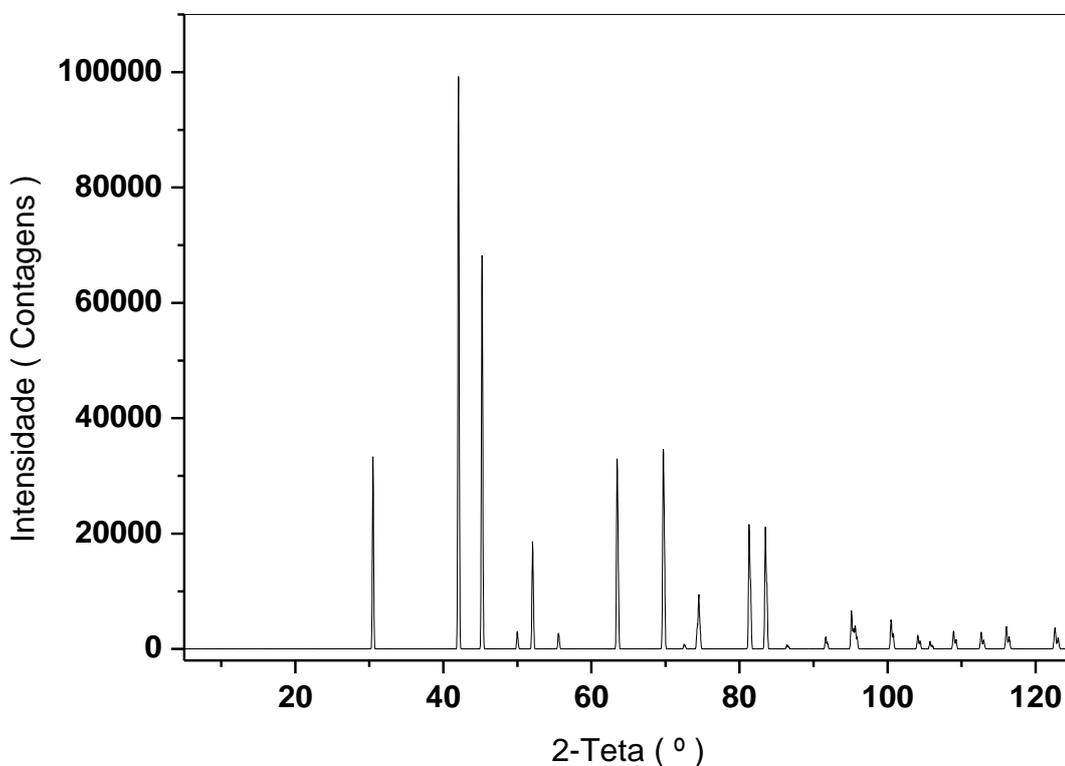


Figura 8 - Difratograma padrão da hematita (Fe K α).

Tabela 13. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos da hematita, com suas respectivas distâncias interplanares (d), intensidades relativas (I) e índices de Miller (hkl).

2-Teta	d(Å)	I(f)	(hkl)
30,47	3,68	30	(012)
42,02	2,70	100	(104)
45,20	2,52	70	(110)
52,03	2,21	20	(113)
63,46	1,84	40	(024)
69,70	1,69	45	(116)
74,50	1,60	10	(018)
81,31	1,49	30	(214)
83,50	1,45	30	(300)
95,14	1,31	10	(1010)

3.3.2.3. Goethita

É um oxihidróxido de ferro, representado pela fórmula química FeOOH, normalmente com água adsorvida ou água capilar. Não é incomum a substituição de átomos de ferro por átomos de alumínio (Dana, 1969). É opaco sedoso, de cor castanho amarelado, tem sistema ortorrômbico-dipiramidal com dimensões $a = 4.596 \text{ \AA}$, $b = 9.957 \text{ \AA}$, $c = 3.021 \text{ \AA}$, $Z = 4$ (<http://www.webmineral.com>). Tem clivagem perfeita no plano (010), densidade de $4,27 \text{ g/cm}^3$ podendo chegar a 3,3 para materiais com muita contaminação e dureza na escala de Mohs de 5 a 5,5. Formado principalmente do intemperismo de rochas que contenham ferro, pode também ser formado por ação biológica pela direta precipitação de ferro existente em águas (Dana, 1969).

A Figura 9 mostra o difratograma de raios X da goethita (PDF n° 00-029-0713), enquanto que na Tabela 14 estão listados os valores de 2-Teta dos principais picos, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.

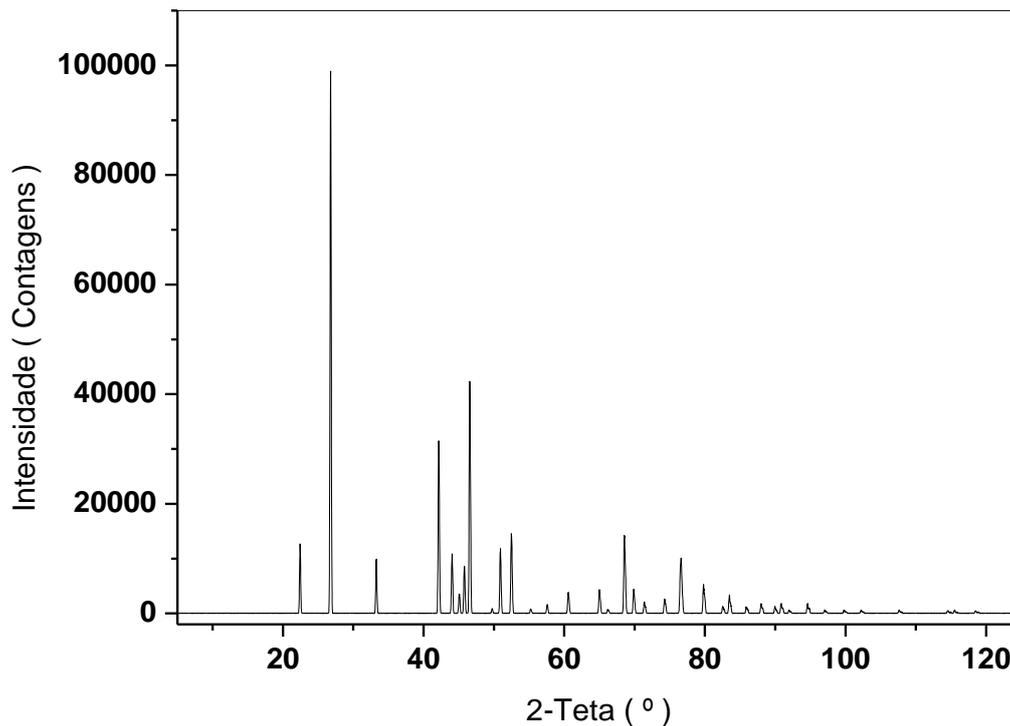


Figura 9. Difratoograma padrão da goethita (Fe K α).

Tabela 14. Valores 2-Teta (Fe K α) dos principais picos da goethita, com suas respectivas distâncias interplanares (d), intensidades relativas (I) e índices de Miller (hkl).

2-Teta	d(Å)	I(f)	(hkl)
22,42	4,98	12	(020)
26,76	4,18	100	(110)
33,25	3,38	10	(120)
42,13	2,69	35	(130)
44,02	2,58	12	(021)
45,78	2,49	10	(040)
46,55	2,45	50	(111)
50,89	2,25	14	(121)
52,47	2,19	18	(140)
68,54	1,72	20	(221)
76,50	1,56	10	(151)

3.3.2.4. Rutilo e anatásio

O rutilo e o anatásio são polimorfos do dióxido de titânio, com fórmula química TiO_2 , ou seja, apesar de serem quimicamente iguais, possuem empacotamentos ou rede cristalina diferentes. Os dois têm sistema tetragonal-ditetragonal dipiramidal, mas o rutilo tem dimensões $a = 4.594 \text{ \AA}$, $c = 2.958 \text{ \AA}$, $Z = 2$ (<http://www.webmineral.com>), densidade de 4,18 a 4,25 g/cm^3 , dureza na escala de Mohs de 6 a 6,5, enquanto o anatásio tem dimensões $a = 3.793 \text{ \AA}$, $c = 9.510 \text{ \AA}$, $Z = 4$, densidade de 3,88 g/cm^3 e dureza na escala de Mohs de 5,5 a 6 (<http://www.webmineral.com>). São normalmente encontrados em granitos, mas podem ocorrer como mineral acessório em rochas contendo quartzo (Dana, 1969).

As Figuras 10 e 11 mostram os difratogramas de raios X do anatásio e do rutilo (respectivamente, PDF nº 00-021-1272 e PDF nº 00-021-1276), enquanto que nas Tabelas 15 e 16 estão listados os valores de 2-Teta dos principais picos de rutilo e anatásio, respectivamente, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.

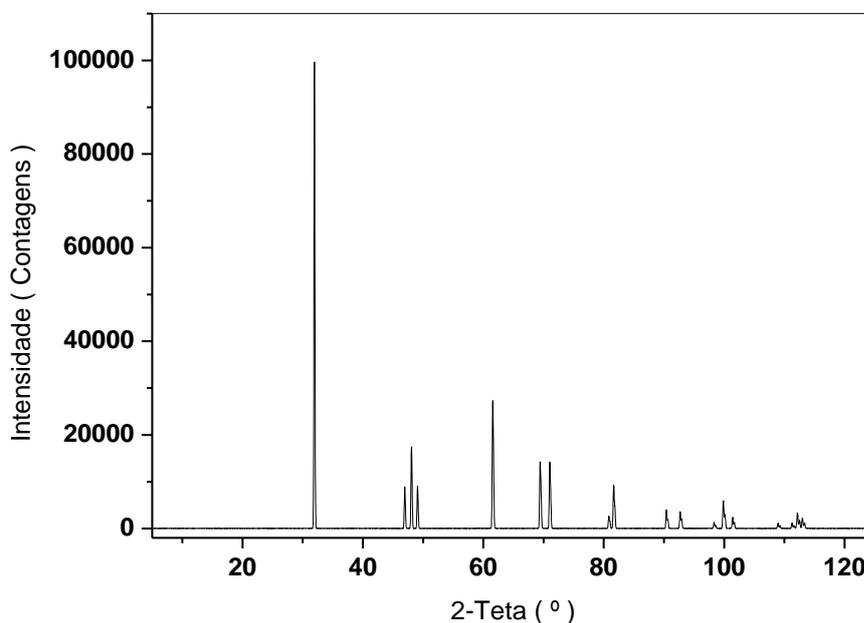


Figura 10. Difratograma padrão de anatásio (Fe $K\alpha$).

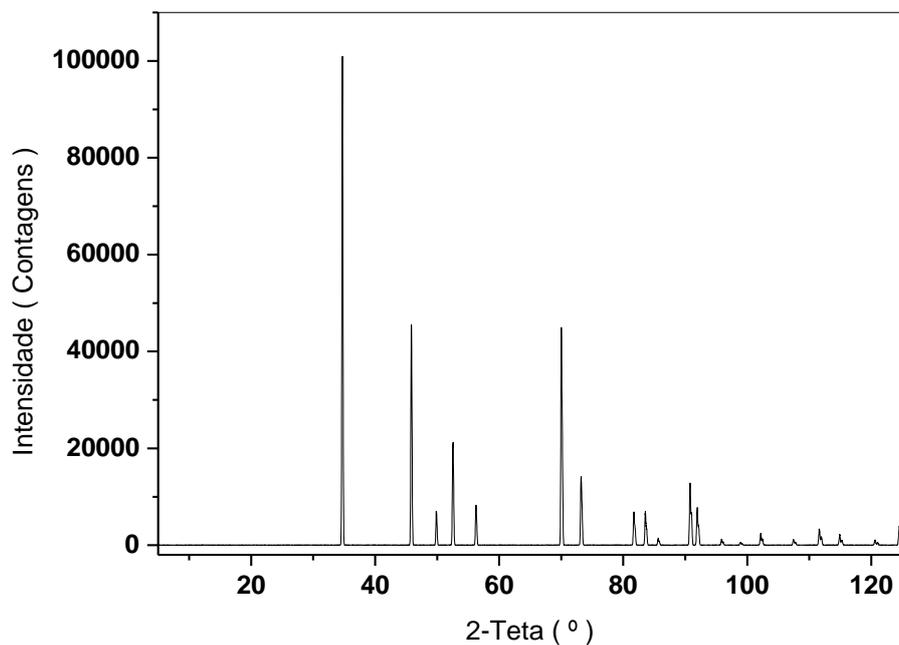


Figura 11. Difratograma padrão de rutilo (Fe K α).

Tabela 15. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos do rutilo, com suas respectivas distâncias interplanares (d), intensidades relativas (I) e índices de Miller (hkl).

2-Teta	d(Å)	I(f)	(hkl)
34,69	3,25	100	(110)
45,81	2,49	50	(101)
52,52	2,19	25	(111)
56,24	2,05	10	(210)
70,01	1,69	60	(211)
73,19	1,62	20	(220)
81,72	1,48	10	(002)
83,57	1,45	10	(310)
90,78	1,36	20	(301)
91,93	1,35	12	(112)

Tabela 16. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos da anatásio, com suas respectivas distâncias interplanares (d), intensidades relativas (I) e índices de Miller (hkl).

2-Teta	d(Å)	I(f)	(hkl)
31,93	3,52	100	(101)
46,93	2,43	10	(103)
48,04	2,38	20	(004)
49,05	2,33	10	(112)
61,55	1,89	35	(200)
69,43	1,70	20	(105)
71,02	1,67	20	(211)
81,64	1,48	14	(204)
99,87	1,26	10	(215)

3.3.2.5. Quartzo

Dos minerais existentes, o quartzo (SiO₂) é um dos que contêm propriedades físicas mais constantes devido a sua baixa taxa de impurezas, mas pode conter traços de lítio, sódio, potássio, alumínio, ferro férrico, manganês bivalente e titânio (Dana, 1969).

Pertence ao sistema trigonal-trapezoidal e tem dimensões $a = 4.913 \text{ \AA}$, $c = 5.405 \text{ \AA}$, $Z = 3$ (<http://www.webmineral.com/>). Densidade de $2,65 \text{ g/cm}^3$ e dureza na escala de Mohs de 7. Tem brilho vítreo e normalmente é incolor ou branco, adquirindo cor na presença de impurezas (Dana, 1969).

A Figura 12 mostra o difratograma de raios X do quartzo (PDF nº 00-046-1045), enquanto que na Tabela 17 estão listados os valores de 2-Teta dos principais picos, com suas respectivas distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller.

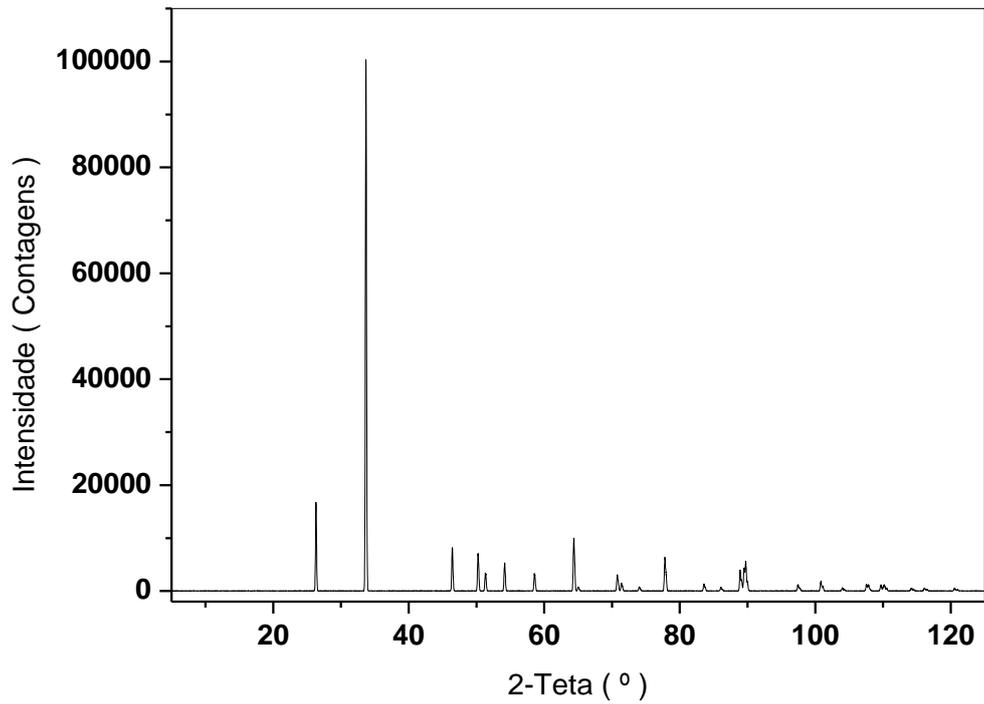


Figura 12. Difratoograma padrão de quartzo (Fe K α).

Tabela 17. Valores de 2-Teta (Fe K α) dos principais picos do quartzo, com suas respectivas distâncias interplanares (d), intensidades relativas (I) e índices de Miller (hkl).

2-Teta	d(Å)	I(f)	(hkl)
26,30	4,26	16	(100)
33,66	3,34	100	(101)
46,41	2,46	9	(110)
50,21	2,28	8	(102)
64,35	1,82	13	(112)
77,80	1,54	9	(211)

3.4. Processo Bayer

Em 1888, Karl Bayer desenvolveu um processo de extração do alumínio, baseado na alta solubilidade da alumina em soluções alcalinas. Este processo consiste na aplicação de altas pressões e temperaturas (entre 100°C e 260°C), a altas concentrações de soda (3,1-5,6 molar de NaOH) em um tanque de digestão. De quatro a sete toneladas de bauxita são necessárias para a produção de duas toneladas de alumina, que por sua vez gera apenas uma tonelada de alumínio metálico (Authier-Martin et al, 2001). No mundo, 90% da alumina se destinam à produção de alumínio, e o restante é utilizado na indústria de refratários, química e abrasiva (Authier-Martin et al, 2001).

No processo Bayer, ocorre a formação do aluminato de sódio, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, que é solúvel em água quente. Minérios contendo boehmita exigem uma pressão, concentração e temperatura muito maiores do que aquelas usadas no processamento dos minérios gibbsíticos (Freij e Parkinson, 2005). O aluminato pode, então, ser separado da solução por um processo de filtração simples, à quente, entre 85°–90° C. O resíduo insolúvel (lama vermelha) é separado por decantação ou filtração e é descartado como rejeito. O licor rico é resfriado e são adicionadas sementes para induzir a precipitação do trihidrato de alumínio, normalmente gibbsita (Freij e Parkinson, 2005). O licor pobre é recirculado para o digestor e reutilizado no processo de extração. O trihidrato é filtrado, lavado, classificado e calcinado para a obtenção de alumina, Al_2O_3 (Authier-Martin et al, 2001). A Figura 13 mostra um fluxograma resumido do processo Bayer.

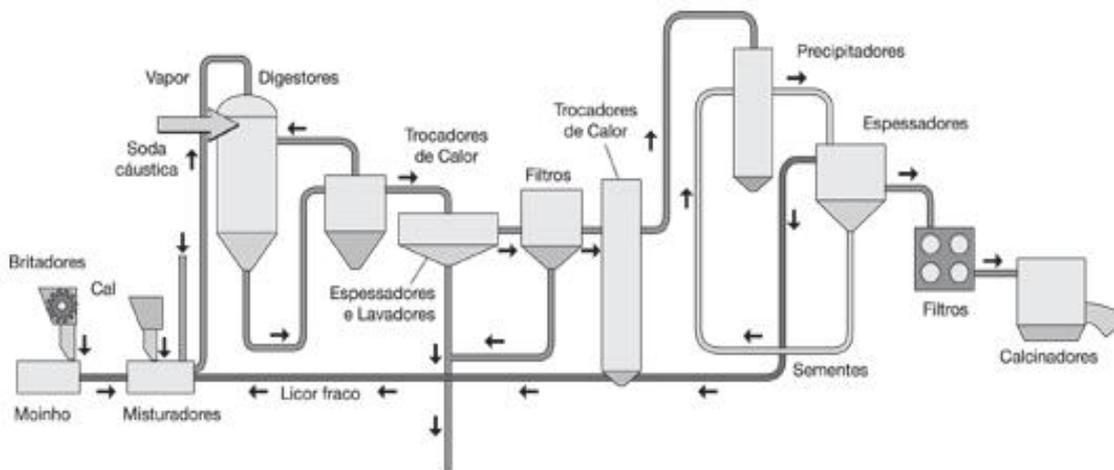


Figura 13. Fluxograma do processo Bayer. (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).

Uma forma de diminuição do custo no processo Bayer é a precipitação de boehmita em vez de gibbsita (Dash et al, 2007 e Dash et al, 2009). A principal vantagem desta mudança se dá na calcinação, uma vez que a massa a ser calcinada é menor por se tratar do mono e não do trihidróxido de alumínio, diminuindo em cerca de 20% a massa a ser calcinada. Esta é uma das etapas que consomem mais energia, correspondendo a cerca de 15-20% em uma planta de alumina (Dash et al, 2009). A entalpia de desidratção da boehmita também é menor, de modo que a energia economizada dessa forma pode chegar a 15% (Dash et al, 2007).

A mineralogia da bauxita afeta diretamente a eficiência do processo de extração devido às muitas reações simultâneas que ocorrem. Morfologia e tipo de mineral aluminoso afetam diretamente a solubilidade em soda, e por consequência a extração do processo, sendo, portanto, determinadores de rotas e custos do processo de extração (Authier-Martin et al, 2001). O processamento da bauxita é extremamente dependente da fase aluminosa majoritária. Apesar de as etapas finais serem as mesmas após a digestão da bauxita, um minério gibbsítico exige temperaturas em torno de 150°C enquanto um minério que contém preferencialmente monohidrato de alumínio (boehmita ou diásporo) exige temperaturas em torno de 250°C (Dudek et al, 2009). Portanto, a exploração comercial em termos de rota de processamento de uma determinada bauxita depende da presença de boehmita e também da quantidade desta fase. Os gastos médios para produção da alumina a partir da bauxita são apresentados na Tabela 18.

Goethita aluminosa é a principal fase ferrosa encontrada nas bauxitas, sendo responsável pela coloração amarelada das mesmas. A substituição isomórfica na goethita pode atingir até 33 mol%, ou seja, até um terço dos átomos de ferro podem ser substituídos por átomos de alumínio, enquanto que na hematita o limite é da ordem de 18%. Entretanto, só se encontram na literatura menções às substituições da ordem de 16% em hematitas jamaicanas (Kirwan et al, 2009).

Tabela 18. Gastos médios de insumos para produção de alumina a partir da bauxita (Associação Brasileira do Alumínio, 2009).

Parâmetros de consumo	
Bauxita (t/t)	1,85 a 3,4
Cal (kg/t)	40 a 140
Soda cáustica (kg/t)	40 a 140
Vapor (t/t)	1,5 a 4,0
Óleo combustível - calcinação (kg/t)	80 a 130
Floculante sintético (g/t)	100 a 1000
Energia elétrica (kWh/t)	150 a 400
Produtividade (Hh/t)	0,5 a 3,0
Água m ³ /t	0,5 a 2,0

As fases ferrosas pouco são afetadas pelo processo Bayer a baixa temperatura (150-160°C) e têm de ser separadas do licor rico em alumínio e descartadas. Há dois tipos básicos de rejeitos ferrosos obtidos do beneficiamento da bauxita: um amarelado, rico em goethita, e um avermelhado, rico em hematita. Aqueles nos quais há uma maior proporção hematita/goethita e menor área superficial apresentam um comportamento reológico superior no que tange o beneficiamento, como velocidade de decantação e viscosidade de polpa. Esse comportamento pode ser afetado pela presença de fases amorfas e/ou muito fina (Kirwan et al, 2009).

É consenso que a goethita é prejudicial na decantação uma vez que possui alta área superficial e baixo peso específico (Li e Rutherford, 1996). Quanto maior a área superficial da lama vermelha, menor a taxa de sedimentação. Como goethitas aluminosas têm altas áreas superficiais, comparativamente à hematita, elas apresentam uma taxa de sedimentação muito menor (Li e Rutherford, 1996). Estes autores

propuseram que quanto maior a relação entre as quantidades de hematita e goethita, maior será a taxa de sedimentação e que existe uma correlação linear entre as concentrações de hematita e goethita e a taxa de sedimentação. Sugeriram ainda que a digestão de bauxitas boehmíticas podem ser ajustada para converter a goethita em hematita proporcionando uma taxa de sedimentação maior uma vez que a hematita possui menor área superficial e maior peso específico que a goethita.

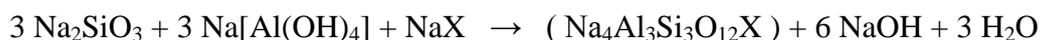
A boehmita não é afetada pelo processo a baixa temperatura. Ela possui em altas temperaturas aproximadamente a metade da solubilidade da gibbsita, de forma que se alguma semente de boehmita for introduzida no licor rico ou estiver presente na lama vermelha, a fase que se precipitará será a boehmita. Quando essa precipitação ocorre na lama é chamada de reversão boehmítica e representa perda de alumina, uma vez que o processo a baixas temperaturas visa somente à extração da gibbsita. Felizmente a precipitação nas condições de extração da gibbsita é lenta. Existem cinco fatores primordiais que afetam a reversão boehmítica: concentração de boehmita na bauxita, área superficial da boehmita, temperatura da digestão, tempo de residência na digestão e concentração de aluminato na solução de soda. Quando a boehmita é extremamente fina e não se apresenta na forma de agregados, pode representar um grande risco ao processo de digestão (Authier-Martin et al, 2001).

Em baixas temperaturas, o mineral caolinita é dissolvido e a sílica presente no licor reprecipita na forma de um alumino silicato de sódio, também conhecido como sodalita Bayer. O fenômeno se processa segundo as reações abaixo (Authier-Martin et al, 2001):

Solubilização:



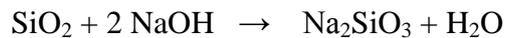
Precipitação:



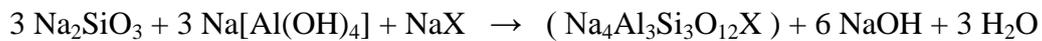
sendo que X pode ser uma mistura de CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , $2 AlO_2^-$, $2 OH^-$, etc.

A sílica passa como material inerte no processo Bayer a baixa temperatura, porém grandes quantidades de quartzo acima da malha 65# podem causar problemas de desgaste nos tanques. O quartzo reage muito menos prontamente à digestão em baixas temperaturas do que a caolinita. Entretanto, em altas temperaturas de digestão, o quartzo é solubilizado e como na reação da caolinita, precipita na forma de sodalita Bayer (Authier-Martin et al, 2001):

Solubilização:



Precipitação:



De fato, em altas temperaturas, deve-se fazer uma escolha entre a extração de alumínio na forma de boehmita e a quantidade de silício solubilizado através da digestão do SiO_2 contido na bauxita, uma vez que a formação da sodalita representa perda de Al e soda no processo de digestão. Se a sílica não for removida do licor que recircula no processo, a precipitação se dará em todos os estágios em que esta estiver em contato com alumínio em solução, mesmo aqueles que precedem a digestão. Além disso, representa uma possível fonte de contaminação na alumina produzida ao fim do processo (Authier-Martin et al, 2001).

Rutilo e anatásio, as principais formas de titânio encontradas nas bauxitas, são inertes nos processos a baixas temperaturas, porém em altas temperaturas e em presença de componentes ferrosos (< 5%), o anatásio é atacado pela soda cáustica. O produto formado reage com a boehmita inibindo a sua solubilização. Este efeito pode ser evitado adicionando-se cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, à bauxita, que forma um composto insolúvel perovskita (CaTiO_3) ou também kassita ($\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$). O rutilo permanece inerte mesmo com a digestão a altas temperaturas (Authier-Martin et al, 2001).

A lama vermelha, cuja produção mundial é de 710 milhões de toneladas por ano, é descartada nos oceanos ou estocada próximo às indústrias de alumina, e desse modo demandam grande quantidade de recursos na disposição final. Devido à alcalinidade, são potenciais poluidores de água, terra e ar próximo às refinarias. Encontrar uma

utilização para a lama vermelha é um dos grandes desafios da indústria do alumínio (Authier-Martin et al, 2001).

Bauxitas jamaicanas têm taxa de sedimentação baixa, por isso há na literatura vários estudos sobre estas bauxitas (Li e Rutherford, 1996). Uma lama vermelha com maior taxa de sedimentação permite um processo de beneficiamento mais rápido, barato e ambientalmente mais aceitável, produz uma alumina de maior pureza e aumenta produção de alumina para um mesmo equipamento, pois diminui os esforços para a sedimentação do material quando comparado com lamas vermelhas de baixa sedimentação (Li e Rutherford, 1996).

3.5. Quantificação das fases mineralógicas

O desempenho hidrometalúrgico da bauxita depende diretamente da mineralogia, seja para o controle ou para o dimensionamento da planta de beneficiamento. Portanto, a quantificação das fases mineralógicas é parte crucial no processo de caracterização tecnológica dos minérios, contribuindo de diversas formas para a determinação da rota a ser seguida no beneficiamento, tanto dos rejeitos como dos concentrados. Além disso, é uma ferramenta de estudo em processos de auditorias, viabilidade econômica, valor agregado e potencial poluidor do rejeito. A quantificação é passível de erros consideráveis dependendo dos métodos utilizados, por ser potencialmente complexa.

A quantificação de algumas fases mineralógicas com base nas análises químicas de alguns elementos tais como Al, Fe e Si é bastante difícil, uma vez que tais elementos se encontram por inúmeras vezes em mais de uma fase tornando impossível o balanceamento químico.

Existem diversos métodos de quantificação disponíveis, dos quais se destacam a análise modal por microscopia óptica de luz transmitida e/ou refletida, análises de imagens, cálculos estequiométricos a partir de análises químicas e análises térmicas, entre outros. Os cálculos estequiométricos exigem que existam diferentes fases mineralógicas e que essas tenham, pelo menos, um elemento diferente ao qual possa se atrelar o cálculo em detrimento dos outros elementos. A análise térmica exige a não sobreposição de eventos de perda de massa para determinações mais precisas.

Análises multi-espectrais vêm ganhando espaço nos últimos anos devido à capacidade de grande processamento de dados; entretanto apresentam um grande consumo de tempo na preparação das amostras. De forma geral, a análise será mais complicada quanto maior forem os números de fases mineralógicas presentes.

A difração de raios X é utilizada há mais de 40 anos na quantificação de fases mineralógicas. O método de Rietveld, que tomou destaque nos últimos anos, é conhecido também como método do espectro multifásico total e utiliza informações cristalográficas dos minerais na determinação de um espectro teórico que é comparado com o experimental. Os parâmetros são ajustados até que a diferença entre os quadrados da diferença entre os dois difratogramas seja o mínimo possível. Para a quantificação de fases mineralógicas utilizando a difração de raios X existem dois métodos principais, RIR e o método de Rietveld (Jenkins e Snyder, 1996).

Na difração por raios X existem três possibilidades de picos, demonstrados na Figura 14; sendo

- a. Área proporcional à altura do pico: picos estreitos não superpostos são de fácil identificação e quantificação.
- b. Pico não proporcional à altura: por levar em consideração a altura do pico no cálculo da concentração, efeitos como orientação preferencial, que causam intensificações, e estresse, que causa alargamento e diminuição da intensidade, prejudicam a quantificação, superestimando e subestimando-a respectivamente. Existe a opção de usar-se a integral da área do pico como parâmetro para a quantificação, mas novamente o alargamento e a intensificação afetarão a quantificação superestimando-a. Há ainda métodos de diminuição deste efeito através do reforço da disposição aleatória dos cristais. Utilizando-se, por exemplo, um porta-amostra tipo *Spinning*, no qual a amostra é girada minimizando-se o efeito de orientação ou um carregamento tipo *Back Loading*, no qual a amostra é carregada na parte posterior do porta amostra minimizando o alinhamento dos cristais no momento de acomodação do pó no porta amostra.
- c. Superposição de picos: picos superpostos comprometem a quantificação, pois é necessária a aproximação através de ferramentas matemáticas das áreas respectivas de cada pico na composição de picos superpostos. O uso da intensidade e da área é possível, mas complicado, devido às restrições inerentes aos ajustes. Especificamente no *software* utilizado no presente trabalho, MDI Jade 9, os picos têm necessariamente

de ser atribuídos a uma determinada fase para fazerem parte do cálculo de quantificação, tornando inviável o uso de tais picos.

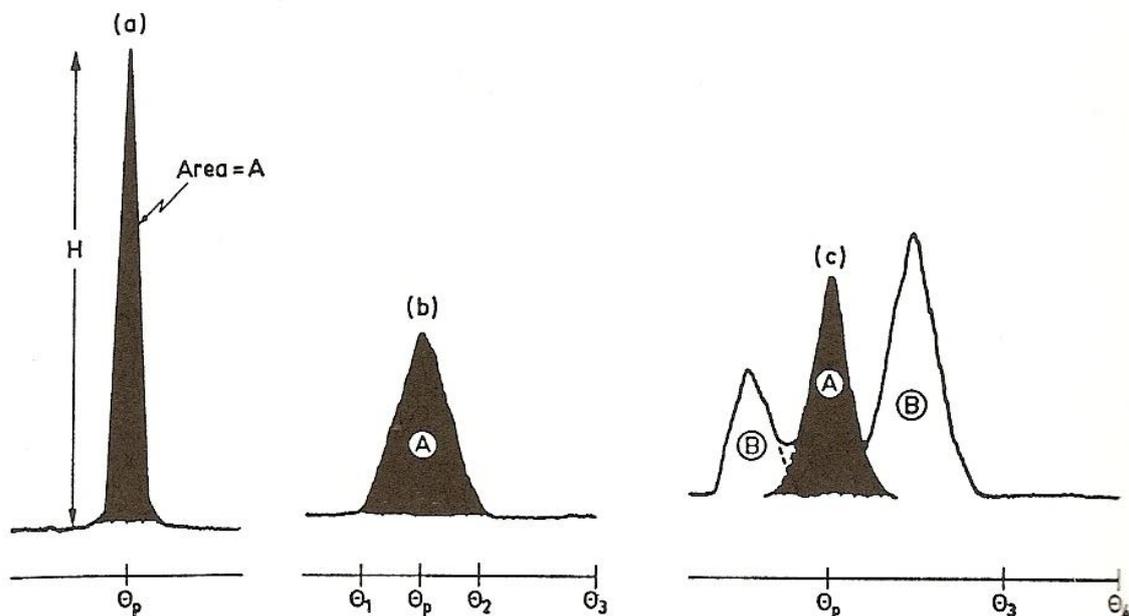


Figura 14. Possibilidades de tipos de picos na difração (Jenkins e Snyder, 1996).

3.5.1. Difração de raios X

3.5.1.1. Método de Rietveld

A determinação das quantidades de cada fase mineralógica através da combinação de dados de fluorescência de raios X e método do RIR implicava no uso de vários tipos de aproximações. O método de Rietveld revolucionou isso por ser mais robusto, fácil e rápido (Kirwan et al, 2009). Originalmente, o método foi criado para o refinamento de estrutura, sendo a quantificação das fases uma consequência. Este método é superior aos outros métodos, pois utiliza os parâmetros ajustados para célula unitária das fases mineralógicas da amostra, e não valores fixos fornecidos pelas substâncias padrão. A utilização deste método possibilita a variação de inúmeros parâmetros estruturais a fim de se conseguir o menor erro quadrado entre a diferença do difratograma observado e aquele simulado. Isso implica um ajuste cujas estruturas referem-se às substâncias presentes na amostra, considerando, por exemplo, estresse e substituição isomórfica, e não as estruturas padrão calculadas (Jenkins e Snyder, 1996).

Este método utiliza todo o difratograma na determinação das fases, e parte do pressuposto que todos os fatores, desde a instrumentação até as fases presentes, interferem em cada ponto de leitura de intensidade do difratograma. Assim, é possível determinar a quantidade de cada fase presente bem como ruídos de fundo.

O refinamento no método de Rietveld é feito ponto a ponto, sendo que a intensidade de cada ponto (Y_{ic}) é dada pelas difrações (k) das fases mineralógicas (p) presentes e pelo ruído de fundo, como mostrado na equação 1:

$$Y_{ic} = \sum_p S_p \sum_k p_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) P_k + y_{ib(c)},$$

Equação 1. Intensidade do ponto no método de Rietveld.

Onde: S é o fator de escala, L_k é o fator de polarização de Lorentz para a k -ésima reflexão de Bragg, F_k é o fator de estrutura, p_k é o fator de multiplicidade, P_k é a orientação preferencial, θ_{ik} é o ângulo de Bragg para a k -ésima reflexão, $G(\Delta\theta_{ik})$ é a função de perfil de reflexão e $y_{ib(c)}$ é o ruído de fundo refinado (Hong et al, 2003).

Os valores de fator de escala são retirados da equação 2:

$$X_p = \frac{S_p \rho_p V_p^2}{\sum_j S_j \rho_j V_j^2},$$

Equação 2. Concentração da fase p no pelo método de Rietveld.

Onde: X_p é a fração em massa do mineral, p é a densidade, V é o volume e j é o número de fases. Obtendo-se então o fator de escala, é possível a determinação da concentração de cada fase mineralógica presente na amostra através da Equação 2. Desta maneira é explícito que os ajustes feitos para a obtenção dos parâmetros da estrutura cristalina, que tem óbvia correlação direta com o volume da célula unitária, alteram diretamente também a determinação quantitativa da fase mineral em questão.

O método de Rietveld é excepcional no que diz respeito à quantificação de fases, inclusive as amorfas, porém, a orientação preferencial é um problema real no que diz respeito à quantificação apesar da variedade de recursos matemáticos, a orientação preferencial é um problema real. A orientação preferencial nada mais é que a disposição

não randômica dos cristais/cristalitos que se orientam de acordo com um plano cristalino. Normalmente, a orientação ocorre naquele plano em que ocorre a clivagem. Essa orientação preferencial é indesejável, uma vez que este efeito pode mascarar fases menores e exige correções matemáticas. Por este motivo, é necessário um número elevado de contagens para se obter uma melhor estatística dos resultados, mas, ainda sim, os dispositivos matemáticos têm ação limitada e frequentemente adicionam erros aos cálculos de quantificação.

A comparação dos resultados obtidos com a quantificação através do método de Rietveld com aqueles obtidos a partir de análises químicas pode mostrar discrepâncias de até 95%.

O método de Rietveld permite a identificação da substituição isomórfica, por exemplo, do ferro por alumínio no caso da goethita e da hematita: e do alumínio por ferro na boehmita (Kirwan et al, 2009). A substituição isomórfica de ferro por alumínio é muito comum e no caso da goethita pode chegar a 33 mol%, o que reduz, por exemplo, o comprimento no eixo *c* de 3,02 Å para 2,96 Å. Como o cátion de alumínio é menor do que aquele de ferro, devido a esse fato a substituição isomórfica causa um encurtamento do cristal (Kirwan et al, 2009), deslocamento os picos de difração com este tipo de substituição (Schulze, 1984).

A equação 3 relaciona esta substituição com o comprimento do cristal em Å no eixo *c* na goethita (Schulze, 1984.).

$$\text{Al (\%)} = 1730 - 572 c$$

Equação 3. Correlação entre o grau de substituição isomórfica de alumínio e o tamanho do eixo *c*.

Na hematita a substituição do ferro pelo alumínio é muito menor que aquela da goethita e influencia os eixos *a* e *c* da célula unitária e bem como seu volume *V*, como mostrado nas equações 4, 5 e 6 abaixo, respectivamente (Stanjek e Schwertmann, 1992).

$$a = 5,0359(29) - 0,00182(15)\text{Al\%} + 0,00175(45)\text{LOI}$$

Equação 4. Correlação entre o tamanho do eixo *a* e o grau de substituição isomórfica de alumínio.

$$c = 13,740(7) - 0,00512(37)Al\% + 0,0130(11)LOI$$

Equação 5. Correlação entre o tamanho do eixo a e o grau de substituição isomórfica de alumínio.

$$V = 301,78(42) - 0,330(22)Al\% + 0,493(65)LOI$$

Equação 6. Correlação entre o volume da célula unitária e o grau de substituição isomórfica de alumínio.

A substituição do alumínio por ferro na caolinita é tão baixa quanto algo próximo de 0,2% sendo, portanto, irrisória do ponto de vista prático. Levando-se em consideração que a quantidade de caolinita existente nas bauxitas é normalmente baixa, pode-se desprezar os efeitos da substituição isomórfica nesta fase.

3.5.1.2. Quantificação de polimorfos

Segundo Jenkins e Snyder (1996), a intensidade integrada difratada por um cristal imperfeito e sem orientação preferencial, de uma fase alfa qualquer de uma amostra prensada medida em um difratômetro com fenda fixa de recepção, desprezando-se a absorção da radiação pelo ar, é mostrada na equação 7:

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{K_e \cdot K_{(hkl)\alpha} \cdot V_\alpha}{(\mu/\rho)_s}$$

Equação 7. Intensidade integrada difratada por um cristal imperfeito e sem orientação preferencial.

Onde: α é uma fase cristalina da amostra; hkl é um plano cristalino específico da fase; K_e é a constante que representa os fatores experimentais e varia com o sistema do difratômetro em que foi medido o difratograma; $K_{(hkl)\alpha}$ é a constante que representa, para a fase α , a difração de cada pico hkl da estrutura cristalina; V_α é a concentração volumétrica da fase α na amostra e; μ/ρ é o coeficiente de atenuação linear da amostra.

K_e é dado pela equação:

$$K_e = \frac{I_0 \cdot \lambda^3}{64\pi r} \cdot \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)$$

Equação 8. Cálculo da constante que representa os fatores experimentais.

Onde: I^0 que é a intensidade do feixe incidente; r é a distância do espécime ao detector; λ é o número de onda do raios X; $(e/M_e C^2)$ é a raiz do raio clássico do elétron.

$K_{(hkl)\alpha}$ é dado pela equação 9:

$$K_{(hkl)\alpha} = \frac{M_{(hkl)}}{V_\alpha^2} \cdot |F_{(hkl)\alpha}|^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta) \cdot \cos^2(2\theta_m)}{\sin^2\theta \cdot \cos\theta} \right)_{hkl}$$

Equação 9. Cálculo da constante que representa a difração de cada pico hkl da estrutura cristalina.

Onde: $M_{(hkl)}$ é a multiplicidade para a reflexão hkl da fase alfa; V_α é o volume da célula unitária para a fase α ; $F_{(hkl)\alpha}$ é o fator de estrutura para a reflexão hkl e inclui o espalhamento anômalo e efeitos de temperatura; 2θ é o ângulo de difração para o monocromador, e os fatores em parêntese são a correção da polarização de Lorentz para um difratômetro $(LP)_{hkl}$ incluindo a correção de raio difratado pelo monocromador.

O coeficiente de atenuação linear da amostra é dado por:

$$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_s = \sum_j \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_j \cdot X_j$$

Equação 10. Cálculo do coeficiente de atenuação linear da amostra.

Onde: μ é o coeficiente de atenuação linear, ρ é a densidade, X é a concentração mássica e, j são as fases.

A concentração mássica é dada por:

$$v_\alpha = \frac{X_\alpha}{\rho_\alpha}$$

Equação 11. Cálculo da concentração mássica.

Onde: v_α é a concentração volumétrica da fase alfa na amostra; X_α e a concentração mássica de alfa na amostra, ρ_α é a densidade da fase alfa.

Esta equação pode ser substituída na equação 7, gerando a Equação 12:

$$I_{(hkl)\alpha} = K_e \cdot K_{(hkl)\alpha} \cdot \frac{X_\alpha}{\rho_\alpha \cdot (\mu/\rho)_s},$$

Equação 12. Intensidade integrada difratada por uma fase alfa em uma amostra.

Para uma fase pura, onde a concentração se equivale a 1, a equação 12 pode ser escrita como:

$$I_{(hkl)\alpha}^0 = K_e \cdot K_{(hkl)\alpha} \cdot \frac{1}{\rho_\alpha \cdot (\mu/\rho)_\alpha},$$

Equação 13. Intensidade integrada difratada por uma fase alfa pura.

Onde $I_{(hkl)\alpha}^0$ representa a intensidade integrada do pico hkl da fase alfa difratado em uma amostra pura.

A relação de intensidade de um pico hkl de uma fase cristalina α , em uma amostra multifásica comparativamente com a fase α pura, é dada pela Equação 14:

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\alpha}^0} = \frac{K_e \cdot K_{(hkl)\alpha} \cdot \frac{X_\alpha}{\rho_\alpha \cdot (\mu/\rho)_s}}{K_e \cdot K_{(hkl)\alpha} \cdot \frac{1}{\rho_\alpha \cdot (\mu/\rho)_\alpha}} \longrightarrow \frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\alpha}^0} = X_\alpha \cdot \frac{(\mu/\rho)_\alpha}{(\mu/\rho)_s},$$

Equação 14 - Relação entre a intensidade integrada difratada por uma fase alfa em uma amostra e a intensidade integrada difratada por uma fase alfa pura.

É implícito, portanto, que para uma fase β também contida na amostra, a equação pode ser escrita como:

$$\frac{I_{(hkl)\beta}}{I_{(hkl)\beta}^0} = X_\beta \cdot \frac{(\mu/\rho)_\beta}{(\mu/\rho)_s},$$

Equação 15 - Relação entre a intensidade integrada difratada por uma fase beta em uma amostra e a intensidade integrada difratada por uma fase beta pura.

Dividindo-se a relação de intensidades na amostra e na fase pura da fase α pela da fase β , temos a equação:

$$\frac{\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\alpha}^0} = \frac{X_\alpha \cdot \frac{(\mu/\rho)_\alpha}{(\mu/\rho)_s}}{X_\beta \cdot \frac{(\mu/\rho)_\beta}{(\mu/\rho)_s}}}{\frac{I_{(hkl)\beta}}{I_{(hkl)\beta}^0}} \longrightarrow \frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} \cdot \frac{I_{(hkl)\beta}^0}{I_{(hkl)\alpha}^0} = \frac{X_\alpha}{X_\beta} \cdot \frac{(\mu/\rho)_\alpha}{(\mu/\rho)_\beta}$$

Equação 16. Correlação entre as intensidades integradas, difratadas por uma fase alfa e uma fase beta, nas formas pura e em uma mistura e suas respectivas concentrações na mistura.

No caso específico de fases polimórficas, a densidade de α e β , são aproximadamente as mesmas (Jenkins e Snyder, 1996) de modo que a equação pode ser escrita como:

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} \cdot \frac{I_{(hkl)\beta}^0}{I_{(hkl)\alpha}^0} = \frac{X_\alpha}{X_\beta}$$

Equação 17. Correlação entre as intensidades integradas, difratadas por uma fase alfa e uma fase beta, nas formas pura e em uma mistura e suas respectivas concentrações na mistura, simplificada no caso de polimorfos.

Em muitos casos, em análises de bauxita, é comum o emprego de análises químicas. No caso de polimorfos, a concentração de um determinado elemento pode ser escrita como a soma da concentração de fases polimórficas desse elemento. Caso muito comum é o do titânio, que se apresenta normalmente na forma de anatásio e rutilo. Desse modo, a concentração de titânio em uma amostra de bauxita, pode ser escrita como:

$$X_t = X_a + X_r$$

Equação 18. Concentração de óxido titânio em relação à concentração de anatásio e rutilo na amostra.

Onde: X é a concentração mássica, t é o titânio, a é o anatásio e r é o rutilo.

Logo, a concentração mássica de rutilo pode ser expressa como:

$$X_r = X_t - X_a ,$$

Equação 19. Concentração de rutilo em relação à concentração de anatásio e óxido de titânio na amostra.

Considerando-se a fase α como sendo o rutilo e a fase β como sendo o anatásio, podemos reescrever a Equação 17 como:

$$\frac{I_{(110)r}}{I_{(101)a}} \cdot \frac{I_{(101)a}^0}{I_{(110)r}^0} = \frac{X_r}{X_a} ,$$

Equação 20. Relação entre as intensidades integradas dos picos principais de óxido titânio e anatásio puras e aquelas difratadas em uma amostra e suas respectivas concentrações.

Onde (110) é o índice de Miller para o pico principal do rutilo e (101) é o índice de Miller para o pico principal do anatásio.

Segundo Jenkins e Snyder (1996), a relação entre as intensidades dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio difratados na suas formas puras é 1,33, e é representada pela equação 21:

$$\frac{I_{(101)a}^0}{I_{(110)r}^0} = 1,33 ,$$

Equação 21. Relação entre as intensidades integradas difratada dos picos principais de anatásio e rutilo.

Então, substituindo-se a equação 21 e a equação 19 na equação 20 temos:

$$\frac{I_{(110)r}}{I_{(101)a}} \cdot 1,33 = \frac{X_t - X_a}{X_a} ,$$

Equação 22. Relação entre as intensidades integradas dos picos principais de titânio e anatásio difratadas em uma amostra com as concentrações de óxido titânio e anatásio na amostra.

Esta equação pode ser rearranjada para o cálculo da concentração mássica de anatásio através da concentração total de titânio na amostra e das intensidades dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio, segundo a Equação 23:

$$X_a = \frac{X_t}{1 + 1,33 \cdot \left(\frac{I_{(110)r}}{I_{(101)a}} \right)}$$

Equação 23. Fórmula para cálculo da concentração de anatásio em uma amostra utilizando-se as intensidades integradas difratadas dos picos principais de rutilo e anatásio e a concentração de óxido titânio na amostra.

Essa fórmula foi utilizada no cálculo das concentrações de anatásio e rutilo nas amostras utilizadas no presente trabalho.

3.6. Sínteses hidrotermais

Há na literatura, um grande número de metodologias de sínteses de hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio. Segundo Music et al (1998), os hidróxidos de alumínio podem ser sintetizados a partir do alumínio em solução, bastando para tal a adição de um hidróxido sob condições de alta pressão e temperatura. Alphonse e Courty (2000) propuseram que um composto orgânico contendo o alumínio em sua estrutura pode gerar o oxihidróxido e de maneira superior àquelas obtidas com a utilização de compostos inorgânicos. Este resultado decorre do fato de que uma vez separada, a parte orgânica não mais interferiria na formação do composto de alumínio presente em solução, pois não atua como contra íon, diferentemente dos cátions e íons inorgânicos que o fazem através de forças elétricas (Prodromou e Pavlatou-Ve, 1995).

Existem vários métodos descritos na literatura para a síntese de boehmita e de gibbsita, mas as propriedades físicas e químicas são muito dependentes de fatores experimentais tais como: a natureza do sal de alumínio usado, pH, temperatura, tempo de envelhecimento, etc. (Alphonse e Courty, 2000; Brusasco et al, 1984; Gong et al, 2003; Hsu, 1998; Hsu e Bates, 1964; Music et al, 1998; Music et al, 1995; Prodromou e Pavlatou-Ve, 1995; Ren et al, 2004; Wefers e Misra, 1987; Candela e Perimutter, 1992; MacKenzie et al, 1999; Liu et al, 2008; Gan et al, 2009; Shen et al, 2006). Como exemplo de síntese, pode-se citar a preparação de boehmita fibrosa a partir de alumínio metálico e solução de $AlCl_3$ (Brusasco et al, 1984). A maioria das sínteses é hidrotermal requerendo temperaturas entre 130°C e 160°C.

Na tentativa de obtenção de boehmita e gibbsita puras, algumas dessas técnicas foram utilizadas neste trabalho e serão descritas na seção experimental.

3.7. Deferrificação

Segundo Mehra e Jackson (1960), uma amostra contendo óxidos e/ou hidróxidos de ferro pode ser deferrificada através do sistema Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB), no qual o mecanismo proposto é a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} pelo ditionito e posterior complexação com o citrato em um meio ligeiramente alcalino tamponado pelo bicarbonato. A fase sólida é então lavada e, a princípio, obtém-se uma fase virtualmente livre de óxidos de ferro.

A redução do ferro é extremamente dependente da fase mineralógica e de propriedades cristalinas como tamanho de cristal, morfologia, desordem e substituição isomórfica. É sabido que solos com maior concentração de hematita têm um aspecto avermelhado e uma dissolução mais eficaz em extrações do tipo DCB do que aqueles amarelados, nos quais o ferro se apresenta principalmente na forma de goethita (Torrent et al, 1987). Aparentemente, a dissolução preferencial de hematita em sistemas naturais se deve ao fato de a hematita possuir um pequeno tamanho de cristalito e uma substituição isomórfica muito menor comparada à goethita. Mas Torrent et al (1987) ressaltaram que provavelmente o segundo fator é mais significativo na explicação da dissolução preferencial. A substituição causa um aumento da estabilidade da goethita, diminuindo a sua dissolução em sistemas do tipo DCB (Torrent et al, 1987; Zwingmann et al, 2009). Ainda segundo Torrent (1987), o tamanho de partícula inferior da hematita e por consequência sua maior área superficial não podem ser usados na explicação desse fato, uma vez que vários outros autores sugerem que não a hematita, e sim a goethita possui menor tamanho de partícula em sistemas naturais.

Este método é utilizado para a remoção de óxidos de ferro tanto cristalinos como amorfos. Logo, uma amostra de bauxita contendo óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio pode ser trabalhada a fim de obter-se uma amostra contendo apenas os óxidos de alumínio em questão.

4. Materiais e métodos

4.1. Sínteses hidrotermais

Devido à necessidade do uso das fases puras para o estabelecimento de curvas de calibração, decidiu-se obter as fases aluminosas via sínteses hidrotermais propostas em literatura. Os procedimentos descritos a seguir demonstram, de uma forma geral, como as sínteses se processaram - maiores detalhes sobre cada síntese serão informados durante a discussão juntamente com os resultados obtidos.

4.1.1. Preparação de boehmita sintética por via inorgânica

Foram adicionados em um béquer alguns gramas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com volume variável de água em função da quantidade do sal de alumínio. Essa solução teve seu pH ajustado para um valor predeterminado, definido de acordo com cada experimento. A solução foi mantida sob aquecimento em estufa ou autoclave por tempo e temperaturas também pré-estabelecidas (entre 25 e 80°C) de acordo com cada experimento. O sólido formado foi lavado com água destilada e centrifugado. A remoção de íons adsorvidos foi feita por diálise e o sólido obtido foi seco em estufa a 80°C. As amostras obtidas foram analisadas no *Software* MDI Jade a fim de determinar as fases formadas e o tamanho de partícula dessas fases.

4.1.2. Preparação da boehmita sintética por via orgânica

Foram adicionados em um béquer alguns mililitros de $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (tri-sec-butóxido de alumínio) dissolvidos em água previamente aquecida, mantendo-se a proporção molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al} = 100$. As misturas foram feitas em temperaturas pré-estabelecidas de acordo com cada experimento. Após agitação constante durante 15 minutos, o sólido obtido foi lavado, centrifugado e seco em estufa a 80°C. As amostras obtidas foram analisadas no *Software* MDI Jade para se determinar as fases formadas e o tamanho de partícula dessas fases.

4.1.3. Preparação da gibbsita sintética por via inorgânica

Foram adicionados em um béquer alguns gramas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com volume variável de água em função da quantidade do sal de alumínio. Essa solução teve seu pH ajustado para um valor pré-determinado, definido de acordo com cada experimento. A solução foi mantida sob aquecimento em estufa por tempo e temperaturas também pré-estabelecidas de acordo com cada experimento. O sólido formado foi lavado com água destilada e centrifugado. A remoção de íons adsorvidos foi feita por diálise e o sólido obtido foi seco em estufa a 80°C . As amostras obtidas foram analisadas no *Software* MDI Jade a fim de determinar as fases formadas e o tamanho de partícula dessas fases.

4.2. Purificação da boehmita natural

Ainda na tentativa de obter-se um padrão puro de boehmita, uma bauxita boehmitica foi purificada a fim de concentrar-se à boehmita. A amostra de bauxita boehmitica da África foi analisada via ICP, TGA, Mössbauer e difração de raios X para se identificar teores e fases mineralógicas presentes. A amostra continha, inicialmente, cerca de 43% de boehmita, 45% de gibbsita, 1% de hematita, 2% de goethita, 4% de TiO_2 e 5% de outros. Esta amostra recebeu o nome de Bauxita 1.

4.2.1. Digestão cáustica

Bauxita 1 foi tratada com NaOH para a remoção da gibbsita. A digestão alcalina se processou com uma rampa de aquecimento de $1,33^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo que a temperatura máxima atingida foi 169°C . Após a estabilização a 160°C , a reação foi mantida por uma hora. A pressão máxima atingida foi 655 kPa a 169°C e a pressão na temperatura de extração foi de 77 kPa. A quantidade adicionada de soda foi de 226,42g, gerando uma concentração de 5,661 mol/l. Após a reação, a autoclave foi aberta e o resíduo sólido foi filtrado a vácuo a aproximadamente 80°C , lavando-se com água destilada aquecida à mesma temperatura. O filtrado foi seco em estufa a 60°C . Essa amostra recebeu o nome de Bauxita 1B.

Bauxita 1 foi tratada com NaOH para a remoção da gibbsita. A digestão alcalina se processou com uma rampa de aquecimento de 1,33°C/min, sendo que a temperatura máxima atingida foi 169°C. Após a estabilização a 160°C, a reação foi mantida por uma hora. A pressão máxima atingida foi 655 kPa a 169°C e a pressão na temperatura de extração foi de 77 kPa. Ao invés da adição de soda, utilizou-se um licor rico em aluminato de sódio que continha 5,661 mol/l de NaOH, 2,83 mol/l de Na₂CO₃ e 2,354 mol/l de Al(OH)₃. Após a reação, a autoclave foi aberta e o resíduo sólido foi filtrado a vácuo a aproximadamente 80°C, lavando-se com água destilada aquecida à mesma temperatura. O filtrado foi seco em estufa a 60°C. Essa amostra recebeu o nome de Bauxita 2B.

4.2.2. Deferrificação

Cerca de 0,5 g do resíduo da Bauxita 1B foram tratadas com 25 ml de solução de Citrato-Bicarbonato (1M-0,3M respectivamente) a 80°C. O sistema foi mantido em banho-maria a 80 °C durante 30 minutos. Adicionaram-se, então, três porções de um grama de ditionito em intervalos de 15 min e deixou-se sob aquecimento por uma hora. Este procedimento foi repetido por três vezes. O resíduo foi centrifugado, lavado com água destilada e seco em estufa a 80°C. Esta amostra recebeu o nome de Bauxita 1C.

O mesmo processo foi repetido com amostra Bauxita 2B gerando a amostra Bauxita 2C.

4.3. Padrão de gibbsita

Tendo em vista que as tentativas de sínteses de gibbsita não resultaram em compostos puros e de alta cristalinidade, optou-se por utilizar uma gibbsita comercial marca ECIBRA[®] para a preparação dos padrões.

4.4. Caracterização das amostras

4.4.1. Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X modelo XRD6000 da Shimadzu, equipado com tubo de ferro ($K\alpha_1 = 1,7902 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. As condições instrumentais utilizadas na identificação foram: varredura de 7° a 70° em 2θ ; $2^\circ/\text{minuto}$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As condições instrumentais utilizadas na construção das curvas de calibração e obtenção de áreas e intensidades relativas foram: varredura de 5° a 125° em 2θ ; $0,5^\circ/\text{minuto}$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Estas medidas foram feitas no laboratório de difração de raios X do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto.

Os difratogramas de algumas amostras também foram obtidos em um difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (Teta/Teta), tubo de raios X cerâmico e anodo de cobre ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), com foco fino longo (2200W- 60kV), filtro $K\beta$ de níquel e sistema de carregamento da amostra tipo *Back Loading*. O detector utilizado foi o X'Celerator, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um "active length" de $2,122^\circ$. As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 10° a 90° em 2θ ; voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Estas medidas foram feitas no Laboratório de raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Tentativas de quantificação das fases mineralógicas foram feitas através dos picos, individualmente, e pelo método de Rietveld. A quantificação via pico individual foi feita utilizando-se o software JADE, versão 9 (MDI) para a determinação das intensidades e intensidades integradas dos picos de cada fase. Cada pico foi individualmente ajustado com uma função do tipo Pseudo-Voigt, após remoção do background e do $K\alpha_2$.

A análise dos difratogramas utilizando-se o método de Rietveld se deu no programa *FullProf*, gentilmente fornecido pelo Prof. Thomas Scheller da UFPA.

4.4.2. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros foram coletados à temperatura ambiente com um espectrômetro operando no modo de aceleração constante, e a acumulação dos dados foi feita com um analisador multicanal com 512 canais, e intervalo de velocidade -11 a +11 mm/s.. Os absorvedores foram preparados utilizando-se a maior quantidade de massa possível nos porta-amostras, por se tratar de amostras pobres em ferro. Os ajustes foram realizados computacionalmente com sextetos e/ou dubleto simétricos. Os desvios isoméricos são dados em referência ao ferro metálico (α -Fe). A partir dos sextetos e dubletos obtidos, foram determinadas as áreas relativas de cada componente mineral contendo ferro em sua estrutura. Esta análise foi realizada no laboratório de espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto.

4.4.3. Análise térmica

Análises termogravimétricas e análises termodiferenciais foram feitas simultaneamente em um aparelho Du Pont SDT2960. A faixa de aquecimento foi de 20°C a 1000°C, com rampa de aquecimento de 20°C/min em ar.

4.4.4. Análise química

As análises químicas foram feitas via ICP em amostras abertas por fusão com Na_2CO_3 e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e dissolução ácida com ácido clorídrico 25%. O instrumento utilizado foi um Varian Vista PRO.

5. Resultados e discussão

5.1. Sínteses hidrotermais

5.1.1. Preparação da boehmita sintética por via inorgânica

Contrastando com o relatado na literatura (Alphonse e Courty, 2000; Brusasco et al, 1984; Constantino et al, 2002; Music et al, 1995; Music et al, 1998; Prodromou e Pavlatou-Ve, 1995), não foi possível a síntese de boehmita sintética bem cristalizada por via inorgânica. Amostras de baixa cristalinidade, no entanto, foram sintetizadas sem maiores problemas. Além disso, outro ponto negativo foi a presença de grandes quantidades de nitrato (NaNO_3) e halita (NaCl) nos compostos, mesmo após a lavagem e centrifugação. Essas fases são formadas pelos cátions e ânions do respectivo sal de alumínio usado na síntese, e das bases e ácidos usados no controle do pH da mistura. Partiu-se, então, para a diálise das amostras, o que de fato se mostrou válido e aplicável tendo em vista a remoção de toda a nitrato e halita da amostra.

A Tabela 19 mostra as diferentes amostras sintetizadas, suas condições de sínteses e os produtos formados.

Tabela 19. Condições e produtos formados nas sínteses inorgânicas a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Amostra	Massa	Ta (°C)	pH	Tb (°C)	t (h)	Reação em	V (ml)	Fases
Boh T1	3,7513	25	11-12	160	1	autoclave	100	Bo
Boh T 2	3,7543	25	11,50	120	1	autoclave	100	Am
Boh T 3	3,7542	25	11,70	160	1	autoclave	100	Bo, Gb e By
Boh T 4	9,3751	25	5,08	90	24	estufa	300	Am
Boh T 5	9,3767	50	5,17	90	24	estufa	300	Bo
Boh T 6	28,135	60-55	5,20	90	24	estufa	750	Bo e Do
Boh T 7	3,7582	50	5,25 ^{2*}	120	1	autoclave	100	Am
Boh T 8	3,7538	50	5,40	120	1	autoclave	100	Am
Boh T 9	0,7818*	55	10,00	120	1	autoclave	100	Bo, Gb e By
Boh T 10	0,7777*	70	5,00 ^{2*}	120	1	autoclave	100	Bo
Boh T 11	0,7870*	80	4,81	120	1	autoclave	100	Am
Boh T 12	3,7669	30	9,96	120	1	autoclave	100	Bo

Ta refere-se à temperatura em que foi preparada a mistura, e Tb a temperatura em que foi realizada a síntese. Bo, Boehmita; By, Bayerita; Am, Amorfo; Gb, Gibbsita e Do, Doyleita.

* uso de $\text{Al}(\text{OH})_3$, ao invés de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

^{2*} pH elevado a 14 e depois ajustado no pH indicado na Tabela.

Nestas sínteses, dependendo das condições experimentais, formou-se uma assembléia mineralógica muito vasta de diversos polimorfos de alumínio. Na maioria dos casos, esses polimorfos provêm da fase amorfa obtida, invariavelmente gerada com o aumento do pH quando há numa solução íons Al^{3+} . Destas sínteses, destacam-se as amostras AlOOH T1 e T12, cujos difratogramas estão mostrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente, as quais apresentam apenas a formação de boehmita. Em especial, a amostra AlOOH T1 parece apresentar uma boehmita com um tamanho de partícula razoável, apesar de ainda muito baixo se comparado com a cristalinidade de amostras naturais: 200 Å na amostra sintética contra tamanhos maiores de 1000 Å nas amostras naturais. Entretanto, estas amostras não são adequadas ao presente trabalho, porque, nas bauxitas o tamanho de partícula da boehmita é sempre superior a 1000 Å. Estas amostras não foram utilizadas, mesmo sendo puras.

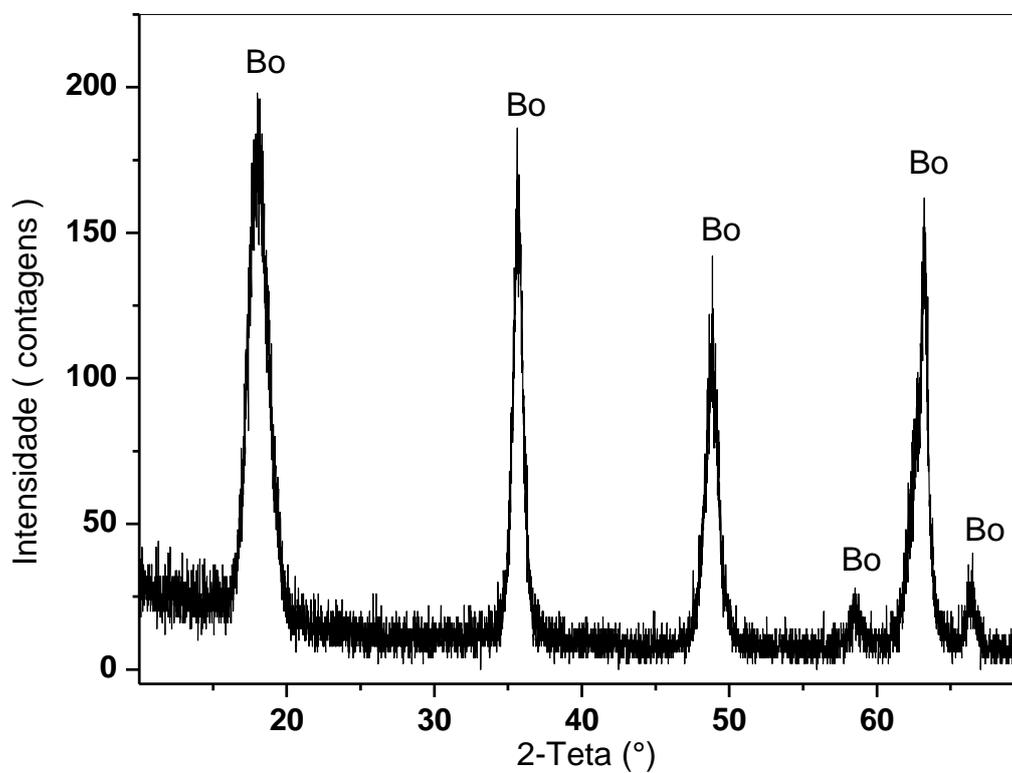


Figura 15. Difratoograma de raios X da amostra Boh T1. Bo, Boehmita.

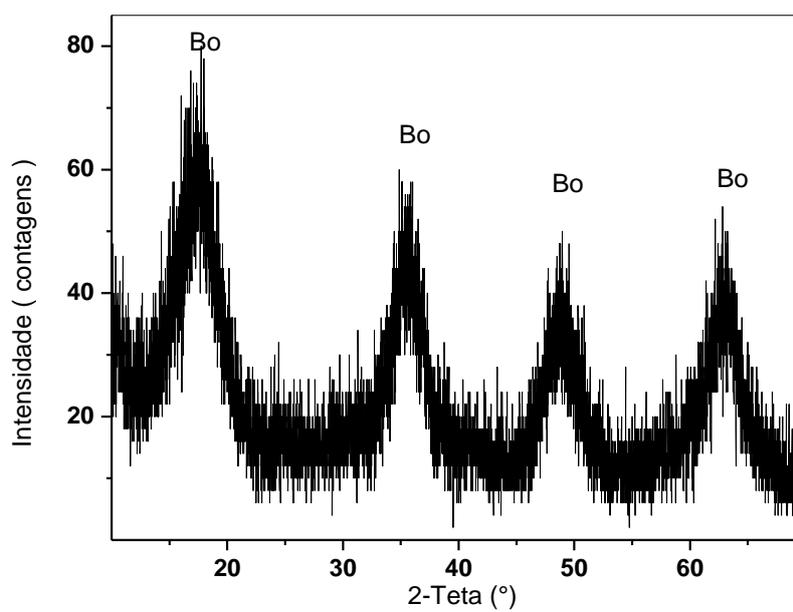


Figura 16. Difratoograma de raios X da amostra Boh T12. Bo, Boehmita.

5.1.2. Preparação de boehmita sintética por via orgânica

O produto secundário da reação, o butanol, é parcialmente evaporado durante a síntese a 85°C e é totalmente removido da amostra quando esta é seca em estufa. A ausência de íons, comparativamente à síntese inorgânica, torna esta rota preferível uma vez que íons em solução podem interferir nos produtos formados durante a reação (Prodromou e Pavlatou-Ve, 1995). Em todas as sínteses, observaram-se boehmitas similares às aquelas obtidas com o uso de reagentes inorgânicos no que diz respeito à pureza e cristalinidade, porém, na maioria das vezes, apenas a boehmita foi encontrada como produto da síntese. As reações se processaram em banho maria por 15 horas.

Abaixo, na Tabela 20, são observados os dados relativos a algumas amostras obtidas, suas condições de sínteses e o produto formado.

Tabela 20 - Condições de sínteses e o produto formados nas sínteses orgânicas de AlOOH.

Amostra	Al(OC ₄ H ₉) ₃ (g)	T _r (°C)	T _f (°C)	V _f (ml)	Fases
BTS 1	4,19	85	85	35,5	Bo
BTS 2	14,4	85	85	115	Bo
BTS 2	14,4	20	85	115	Bo e Gb

T_r, Temperatura de reação; V_f, Volume final; T_f, Temperatura em Reação. Bo, Boehmita e Gb, Gibbsita.

A preparação de boehmita por via orgânica BTS1, gerou uma fase única que apresentou baixa cristalinidade, como mostrado na Figura 17.

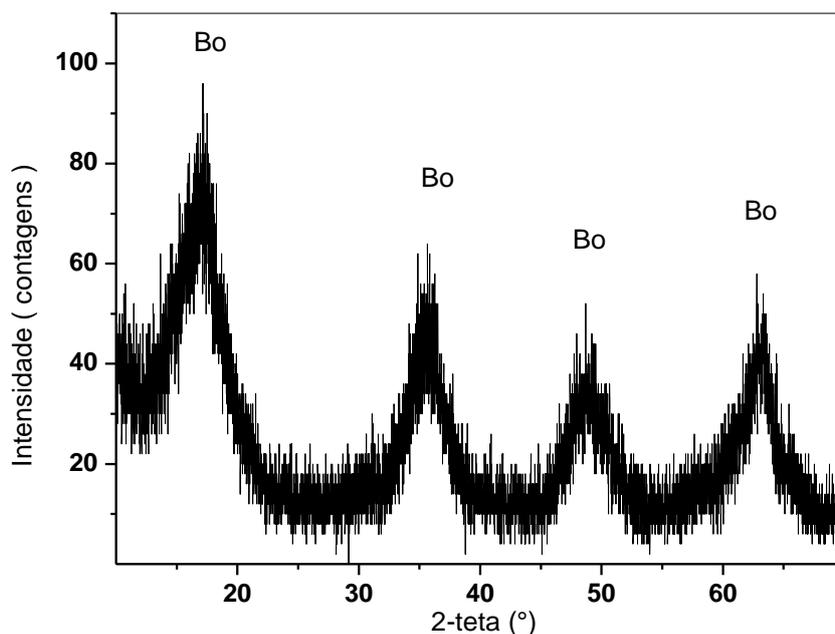


Figura 17. Difratograma de raios X da amostra BTS1. Bo, Boehmita.

Devido ao fato de esta rota de síntese apresentar sempre boehmita como produtos, quase sempre como única fase formada, ela foi investigada de modo sistemático para se avaliar os efeitos da temperatura, pH, tempo de reação e proporção dos reagentes, nas características dos materiais formados. A Tabela 21 mostra os códigos que cada amostra recebeu, bem como as condições nas quais foram sintetizadas. Os valores de 20 ml e 10 ml correspondem, respectivamente, a uma proporção molar $\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 100$ e 50, concentrações ótimas para a síntese segundo Alphonse e Courty (2000). As sínteses foram feitas em replicatas.

Tabela 21. Condições de sínteses e produtos formados nas sínteses a partir do tri-sec- butóxido de alumínio.

Amostra	T (°C)	pH	t (h)	V _T (ml)	Fase encontrada
EXP1	80	9	15	20	Bo e By
EXP2	80	9	15	10	Bo, By e Gb
EXP3	80	9	6	20	Bo
EXP4	80	9	6	10	Bo e Gb
EXP5	80	11	15	20	Bo, By e Gb
EXP6	80	11	15	10	Bo, By e Gb
EXP7	80	11	6	20	Bo, By e Gb
EXP8	80	11	6	10	Bo, By e Gb
EXP9	20	9	15	20	Bo, By e Gb
EXP10	20	9	15	10	Bo, By e Gb
EXP11	20	9	6	20	Bo, By e Gb
EXP12	20	9	6	10	Bo, By e Gb
EXP13	20	11	15	20	Gb e By
EXP14	20	11	15	10	By
EXP15	20	11	6	20	Bo e By
EXP16	20	11	6	10	Bo e By

Bo, Boehmita; By, Bayerita; Gb, Gibbsita. T Temperatura em que se processou a reação, t tempo em que processou-se a reação, V_t volume de solução utilizado no experimento.

Os resultados da Tabela 21 mostram que duas das sínteses geraram apenas uma fase, sendo elas EXP3, a qual produziu uma boehmita de baixa cristalinidade, e EXP14, que produziu uma bayerita também de baixa cristalinidade. De uma forma geral, pode-se dizer que baixas temperaturas e altos valores de pH produzem preferencialmente bayerita, enquanto que altas temperaturas e baixos valores de pH produzem preferencialmente boehmita. A presença de NaCl nas amostras de pH elevado é devido à necessidade da adição de NaOH e HCl para o controle do pH, e pode ter alguma influência nas fases obtidas durante cada síntese. Algumas condições de síntese geraram também misturas de fases dos diversos polimorfos de alumínio dos quais se destaca a boehmita, bayerita e gibbsita. Todas as fases foram identificadas por difração de raios X e, portanto, devido às limitações da técnica é possível que fases não cristalinas ou de

baixa concentração não tenham sido identificadas. As fases amorfas são comuns nas sínteses hidrotermais, uma vez que fazem parte do processo de formação da fase cristalina, e já foram relatadas por alguns autores (Music et al 1998; Alphonse e Courty 2000).

5.1.3. Preparação da gibbsita sintética por via inorgânica

Assim como para as tentativas de síntese de boehmita, as tentativas de síntese de gibbsita por via inorgânica resultaram somente em materiais de baixa cristalinidade. A Tabela 22 mostra as diferentes amostras sintetizadas, suas condições de síntese e os produtos formados. Todas as reações foram realizadas em estufa a 60°C. Como nenhuma amostra merece destaque, apenas o difratograma da amostra Gib T3 é mostrado na Figura 18.

Tabela 22. Condições de reação e produtos formados nas sínteses inorgânicas de Al(OH)₃.

Amostra	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (g)	pH	T _f (°C)	t (h)	V _f (ml)	Fases
Gib T1	37,5138	10,00	60	16	400	Bo,Gb e By
Gib T2	37,5295	10,10	80	1	400	Bo
Gib T3	187,56	10,10	80	1	2000	Bo e By
Gib T4	37,5815	10,32	80	1	400	Bo
Gib T5	37,6794	10,25 ^{3*}	80	1	400	Bo

^{3*} usou-se KOH ao invés de NaOH. Bo, Boehmita; By, Bayerita; Gb, Gibbsita. T_f Temperatura em que a reação se processou, V_f Volume final.

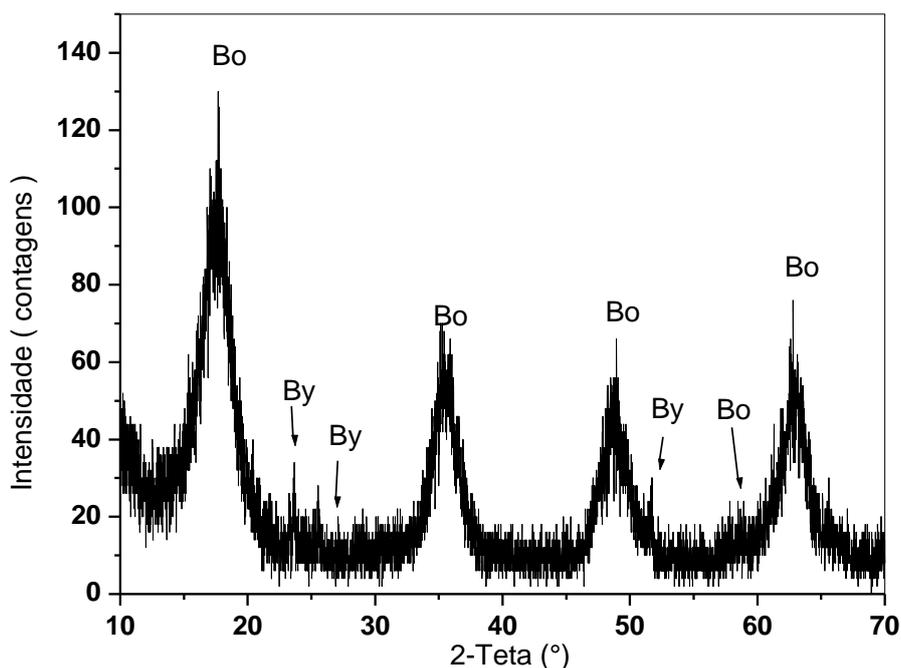


Figura 18. Difratograma de raios X da amostra Gib T3. Bo, Boehmita.; By, Bayerita.

5.2. Purificação da boehmita natural

Conforme mencionado anteriormente, utilizou-se uma amostra de bauxita natural para a preparação do padrão de boehmita. Esta amostra recebeu o nome Bauxital. A ausência de quartzo e a presença de apenas uma fase contendo alumínio e duas contendo titânio, após a digestão cáustica e o tratamento com DCB, possibilitou a quantificação destas fases mineralógicas. De posse destes resultados, foi possível utilizar esta amostra na construção das curvas de calibração. O teor de titânio relativamente alto é devido à presença de rutilo e anatásio em altas concentrações na bauxita B1. A Figura 19 mostra os difratogramas das amostras de bauxita original, após o tratamento cáustico e depois do tratamento com DCB. Os resultados das análises químicas estão listados na Tabela 23. Esta Tabela representa somente os dados necessários aos cálculos de concentração das fases mineralógicas mais encontradas na bauxita que são objeto de estudo do trabalho.

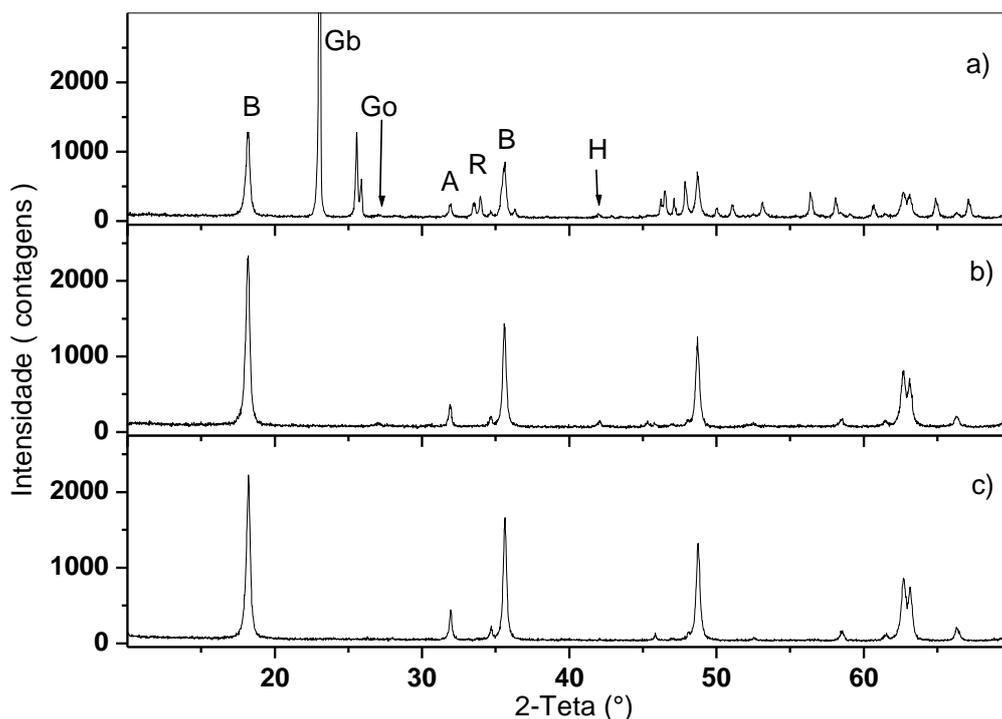


Figura 19. Difratoograma de raios X da amostra Bauxita1 (a); após digestão cáustica (b) e após extração com DCB (c). Bo, boehmita; Gb, gibbsita; Go:, goethita; A, anatásio; R, rutílio; H, hematita.

Tabela 23. Análises químicas (% p/p) da amostra de bauxita (Bauxita1) e após extração de gibbsita (Bauxita1B) e dos óxidos de ferro (Bauxita1C).

Amostra	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	PF	Total
Bauxita1	65,1	2,8	0,7	4,2	25,6	98,4
Bauxita1B	66,9	5,1	0,5	8,6	14,9	96,0
Bauxita1C	69,0	1,9	0,5	9,0	15,5	95,9

A curva da análise termogravimétrica da amostra Bauxita 1C está mostrada na Figura 20. Observa-se uma perda de massa de cerca de 1% relativa à umidade, e outra perda de 15,0% em aproximadamente 500°C. Esta perda se refere à desidratação da boehmita, resultando em alumina como produto. O teor de boehmita, calculado a partir da perda de massa acima mencionada, fornece um teor de 98,5%. Com os dados da análise química, Tabela 23, é sabido que existem no mínimo, 11% em massa de outros componentes na amostra Bauxita 1C, logo o valor calculado via análise térmica está

incorreto. Ainda com base no teor de Al_2O_3 da Tabela 23, calcula-se que o teor de boehmita é de 81,2%. Por outro lado, como dito anteriormente, existe cerca de 11% de impurezas, o que resulta em um fechamento químico de ~93%. Os dados experimentais não sugerem a existência de nenhuma outra fase mineralógica. Logo, acredita-se que o teor de alumínio mostrado na Tabela 23 está subestimado, talvez devido a erros inerentes ao método de quantificação via ICP. Se calcularmos o teor de boehmita por diferença, encontra-se o valor de 89%. Para efeito de cálculos com as curvas de calibração, admitiu-se a concentração de 85% de boehmita nesta amostra. Este valor é uma média entre a concentração calculada por diferença na análise química e aquela calculada pela concentração de Al_2O_3 .

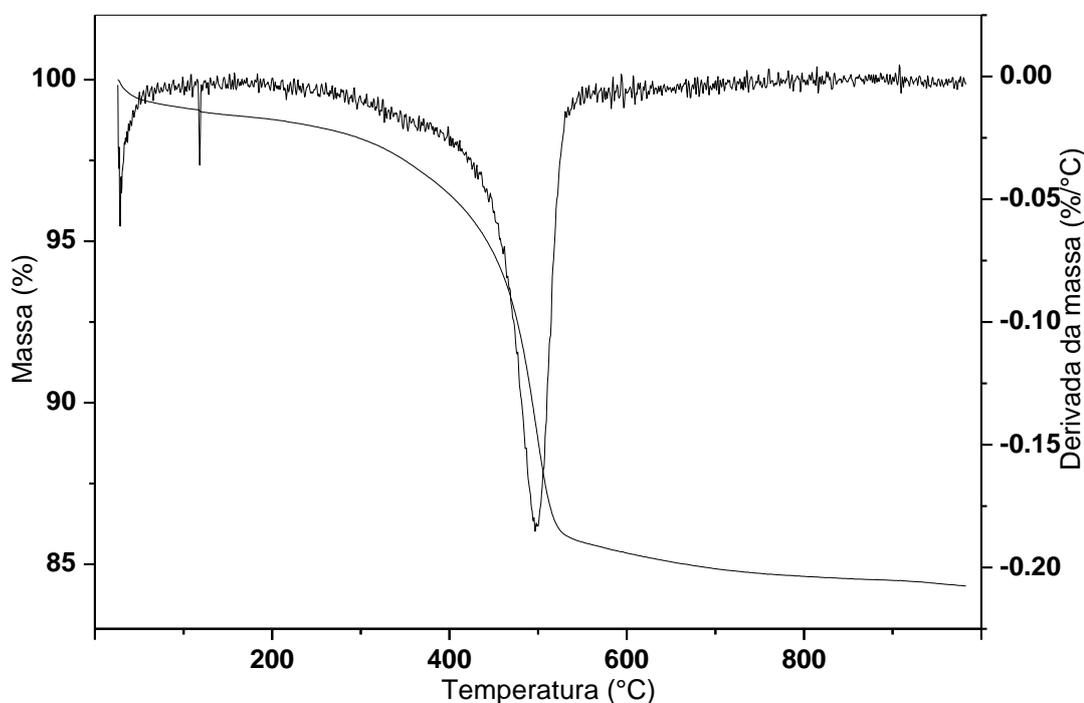


Figura 20. Curva termogravimétrica da amostra Bauxita 1 após a digestão cáustica e tratamento com o sistema DCB (amostra Bauxita1C).

Os espectros Mössbauer da amostra de bauxita natural, após a digestão cáustica e após o tratamento com DCB estão mostrados na Figura 21. O sexteto pode ser atribuído à hematita, e os valores dos campos magnéticos hiperfinos sugerem substituições isomórficas da ordem de ~10 %, desde que se ignorem os efeitos de

pequeno tamanho de partícula (Murad e Johnston, 1987). O dubleto presente nestas amostras possui parâmetros hiperfinos compatíveis com os de goethita na forma superparamagnética, que pode ser atribuída a efeitos de pequeno tamanho de partícula e/ou substituição isomórfica. Por outro lado, este dubleto pode também ser devido a algum silicato contendo ferro, por exemplo, caolinita. Entretanto, como não existe caolinita nesta amostra, sugere-se que este dubleto seja em sua maior parte, caso não o seja em sua totalidade, atribuído à goethita.

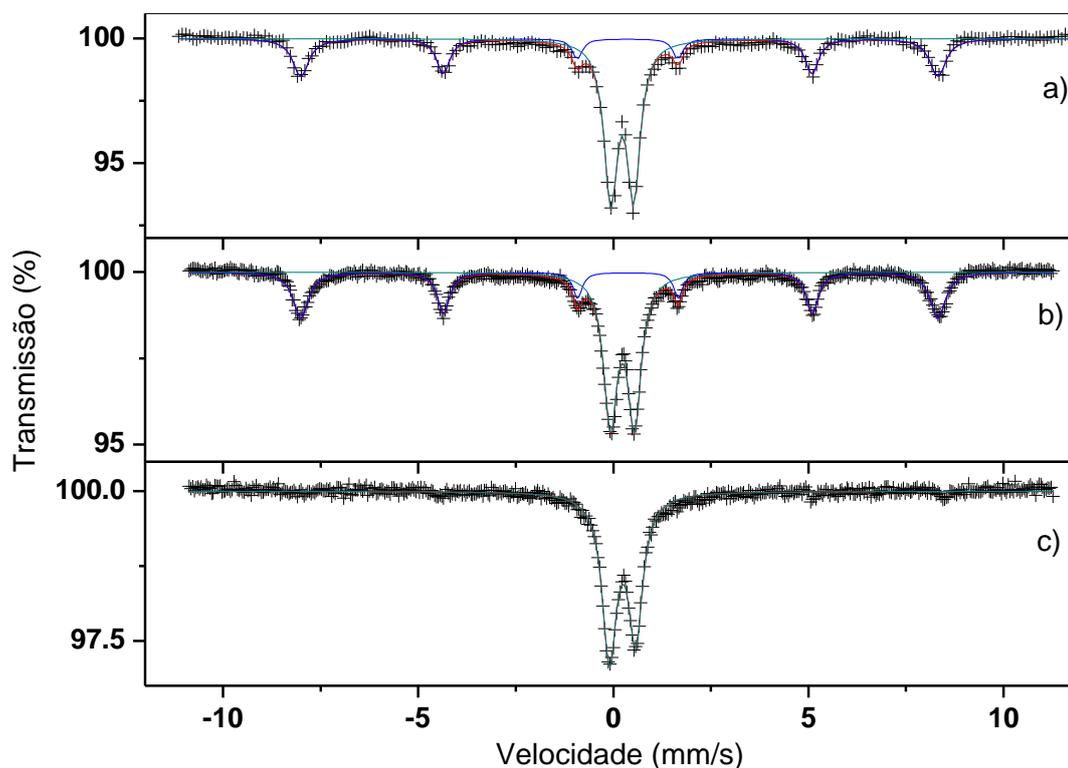


Figura 21. Espectros Mössbauer das amostras Bauxita1 (a), Bauxita1B (b) e Bauxita1C (c).

Devido ao fato de amostra Bauxita 2C só ter sido utilizada na quantificação de polimorfos, só serão apresentados os valores obtidos na análise química desta amostra, por serem os únicos dados relevantes ao trabalho. Os valores são: Al_2O_3 62,1%; Fe_2O_3 2,64%; Na_2O 0,917%; TiO_2 15,9% e SiO_2 0,811%.

5.3. Gibbsita comercial

A amostra comercial de $\text{Al}(\text{OH})_3$ demonstrou ser constituída apenas de gibbsita, conforme mostrado na Figura 22. Esta amostra apresentou uma orientação preferencial acentuada no pico mais intenso em $4,85 \text{ \AA}$, referente ao plano (002). Este fato não apresenta um problema em si, uma vez que amostras naturais comumente também apresentam este efeito. No caso da difração de raios X, é possível verificar este efeito tanto quando se utiliza o método RIR quando se utiliza método de Rietveld.

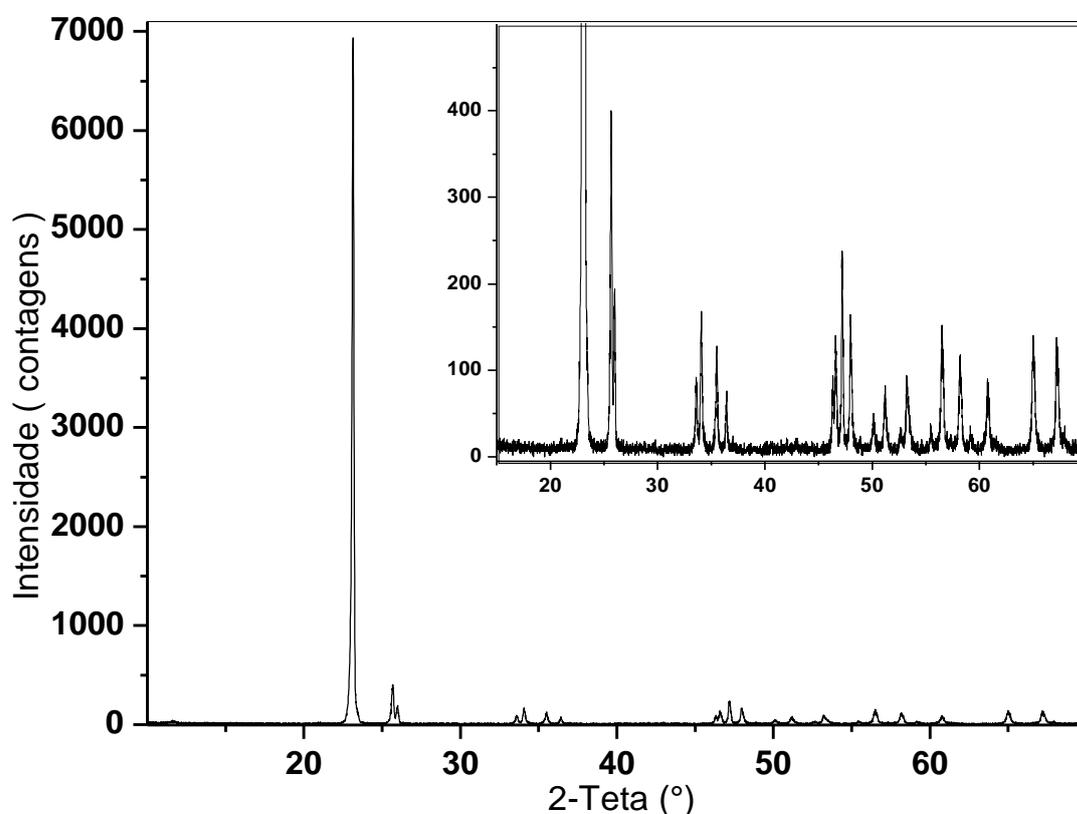


Figura 22. Difratoograma de raios X da amostra de gibbsita comercial.

5.4. Quantificação

A primeira curva de calibração foi construída utilizando-se quantidades apropriadas da amostra Bauxita1C, da gibbsita padrão comercial e de silício metálico. A adição do silício foi feita para se corrigir eventuais desvios instrumentais. Onze misturas foram preparadas, conforme listado na Tabela 24. A segunda curva de calibração foi

construída utilizando-se a amostra Bauxita1C, a gibbsita comercial, além de uma goethita sintética, hematita obtida comercialmente e silício metálico. As composições das misturas estão mostradas na Tabela 24, e os teores referem-se àqueles obtidos pela análise química.

Tabela 24. Composição (% p/p) das misturas utilizadas na construção das curvas de calibração.

Amostra	Boehmita	Gibbsita	TiO ₂	Hematita	Goethita	Silício	Total
Mistura1	70,8	0,00	7,5	0,0	0,0	16,7	95,0
Mistura2	63,8	8,3	6,7	0,0	0,0	16,7	95,5
Mistura3	56,7	16,7	6,0	0,0	0,0	16,7	96,1
Mistura4	49,6	25,0	5,2	0,0	0,0	16,7	96,5
Mistura5	42,5	33,3	4,5	0,0	0,0	16,7	97,0
Mistura6	35,4	41,7	3,8	0,0	0,0	16,7	97,6
Mistura7	28,3	50,0	3,0	0,0	0,0	16,7	98,0
Mistura8	21,3	58,3	2,3	0,0	0,0	16,7	98,6
Mistura9	14,2	66,7	1,5	0,0	0,0	16,7	99,1
Mistura10	7,1	75,0	0,8	0,0	0,0	16,7	99,6
Mistura11	0,0	83,3	0,0	0,0	0,0	16,7	100,0
Mistura12	56,7	8,3	6,0	4,2	4,2	16,7	96,1
Mistura13	47,2	6,9	5,0	12,5	8,3	16,7	96,6
Mistura14	37,8	5,6	4,0	20,8	12,5	16,7	97,4
Mistura15	28,3	4,2	3,0	29,2	16,7	16,7	98,1

5.4.1. Método de Rietveld

A Figura 23 exemplifica os difratogramas das misturas 12, 13, 14 e 15. Através da utilização do programa *FullProff* foi possível o cálculo das concentrações das fases presentes nestas misturas. A Tabela 25 apresenta os resultados obtidos com a utilização dessa técnica. No anexo 1 estão mostrados os ajustes das demais amostras.

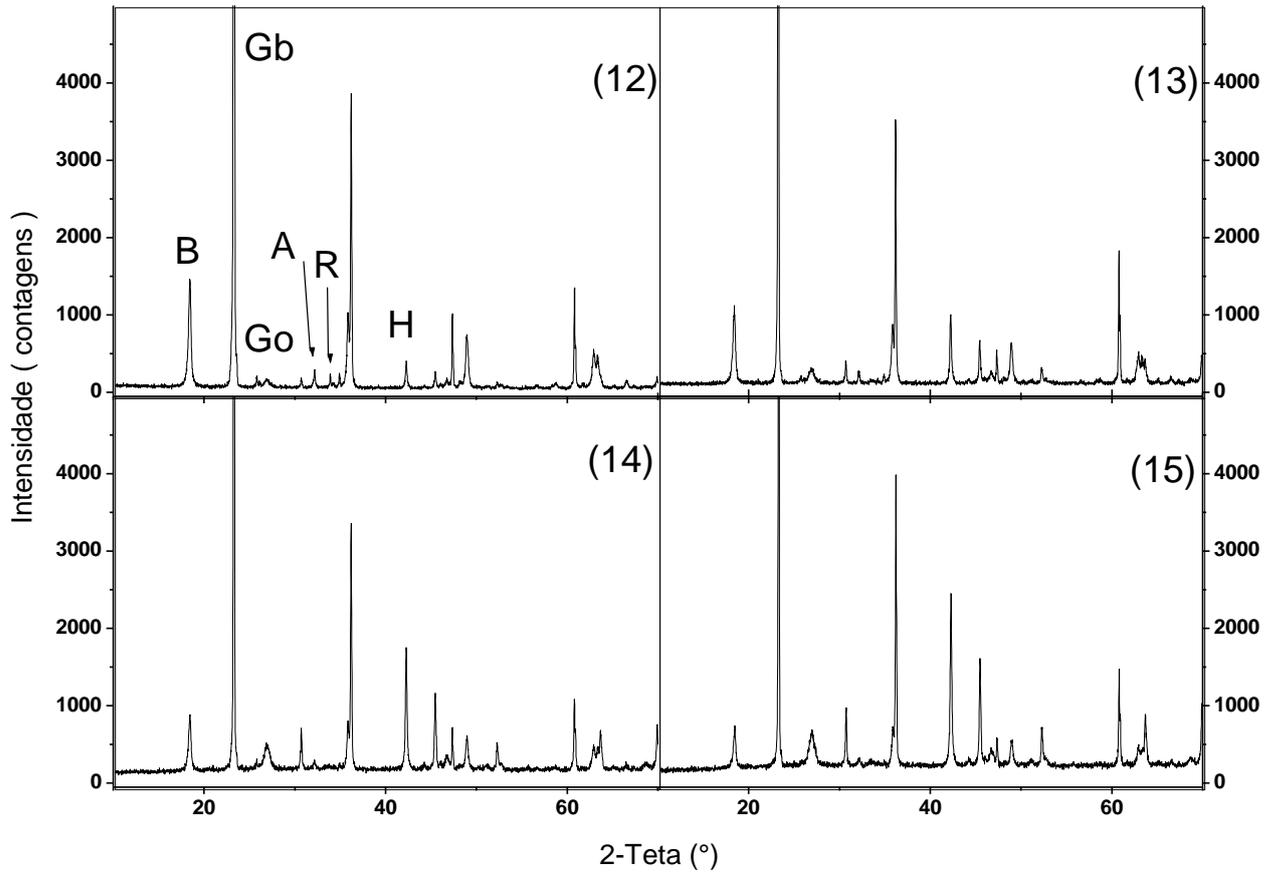


Figura 23. Difratoograma de raios X das misturas 12, 13, 14 e 15. B: Boehmita; Gb: Gibbsita; H: Hematita; Go: Goethita; A: Anatásio; R: Rutilo.

Tabela 25. Comparação entre valores experimentais (%) e valores obtidos via método de Rietveld. B: Boehmita; Gb: Gibbsita; H: Hematita; Go: Goethita; Si: Silício.

Amostra	Concentração das fases							Concentração calculada das fases						
	B	Gb	TiO ₂	H	Go	Si	Total	B	Gb	TiO ₂ *	H	Go	Si	Total
Mistura1	70,8	0,0	7,5	-	-	16,7	95,0	70,3	-	5,7	-	-	24,0	100,0
Mistura2	63,8	8,3	6,8	-	-	16,7	95,5	57,1	17,0	4,1	-	-	21,9	100,1
Mistura3	56,7	16,7	6,0	-	-	16,7	96,0	46,2	29,2	3,4	-	-	21,2	100,0
Mistura4	49,6	25,0	5,3	-	-	16,7	96,5	37,3	40,9	2,9	-	-	19,0	100,1
Mistura5	42,5	33,3	4,5	-	-	16,7	97,0	30,7	48,5	2,3	-	-	18,5	100,0
Mistura6	35,4	41,7	3,8	-	-	16,7	97,5	25,1	54,2	1,9	-	-	18,9	100,1
Mistura7	28,3	50,0	3,0	-	-	16,7	98,0	19,8	63,2	1,5	-	-	15,6	100,1
Mistura8	21,3	58,3	2,3	-	-	16,7	98,5	14,0	68,4	1,2	-	-	16,4	100,0
Mistura9	14,2	66,7	1,5	-	-	16,7	99,0	9,9	75,4	0,8	-	-	14,0	100,1
Mistura10	7,1	75,0	0,8	-	-	16,7	99,5	4,5	79,3	0,4	-	-	15,8	100,0
Mistura11	0,0	83,3	0,0	-	-	16,7	100,0	-	86,5	-	-	-	13,6	100,1
Mistura12	56,7	8,3	6,0	4,2	4,2	16,7	96,0	46,6	22,0	-	6,0	1,9	23,4	99,9
Mistura13	47,2	6,9	5,0	12,5	8,3	16,7	96,7	37,1	16,3	-	17,5	3,9	25,1	99,9
Mistura14	37,8	5,6	4,0	20,8	12,5	16,7	97,3	27,7	13,7	-	29,6	6,4	22,7	100,1
Mistura15	28,3	4,2	3,0	29,2	16,7	16,7	98,0	19,9	8,5	-	39,5	8,3	23,8	100,0

*TiO₂ = soma de anatásio e rutilo encontrados no refinamento pelo método de Rietveld.

A Tabela 26 apresenta os dados de R_p , R_{wp} , R_{exp} e X^2 dos ajustes do refinamento Rietveld para as Misturas.

Tabela 26 - Indicadores de convergencia obtidos para os ajustes pelo método de Rietveld das amostras.

Amostra	R_p	R_{wp}	R_{exp}	X^2
Mistura 1	46,2	45,0	18,4	6,0
Mistura 2	36,6	39,1	15,9	6,0
Mistura 3	32,7	36,5	14,0	6,7
Mistura 4	28,8	34,1	12,0	8,0
Mistura 5	27,8	33,2	11,9	7,8
Mistura 6	27,6	33,9	9,9	11,6
Mistura 7	26,8	34,9	9,2	14,3
Mistura 8	27,3	37,3	8,0	21,8
Mistura 9	24,2	30,2	11,5	6,9
Mistura 10	22,6	29,6	10,4	8,1
Mistura 11	24,4	32,5	12,0	7,3
Mistura 12	36,5	36,9	12,0	9,5
Mistura 13	39,2	33,9	15,5	4,7
Mistura 14	42,8	36,0	15,1	5,7
Mistura 15	43,6	34,1	15,9	4,6

A Figura 24 apresenta um típico ajuste obtido no refinamento via método de Rietveld das misturas.

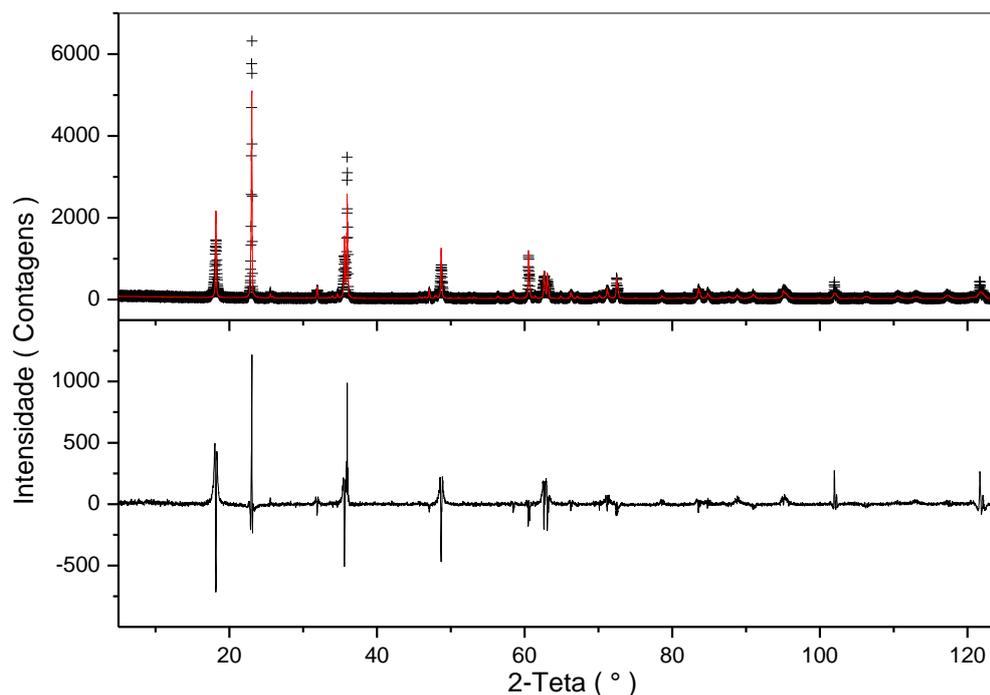


Figura 24 - Difractogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 2.

É visível a discrepância entre os teores experimentais das misturas e os calculados pelo método de Rietveld. Uma possível justificativa é o baixo número de contagens dos difratogramas. Por ser uma técnica em que há um ajuste estatístico dos dados, o método de Rietveld exige um número muito alto de contagens, só possível de serem atingidas de modo viável com detectores do tipo X'celerator, onde o número de contagens é muito superior àqueles dos detectores convencionais.

5.4.2. Método de intensidades de picos individuais

As tabelas com os dados de intensidade e intensidade integrada relativos a cada fase mineralógica e picos de difração estão no Anexo 2. Serão mostradas aqui apenas as correlações obtidas com tais dados, vista a relevância desses dados somente neste trabalho, não sendo possível o uso das intensidades em outros trabalhos que não utilizem o mesmo instrumento e mesmas condições.

5.4.2.1. Misturas de boehmita natural e gibbsita comercial

As curvas analíticas correlacionando intensidade (e intensidade integrada) de cada pico de cada fase mineralógica com a sua concentração foram construídas a partir dos difratogramas das misturas listadas na Tabela 24. Quatro exemplos de correlações estão mostrados na Figura 25, enquanto os valores numéricos dos ajustes lineares com equações do tipo $Y=A+BX$ estão listados nas Tabelas 27 a 32. Os gráficos relativos aos outros planos de difração, bem como as tabelas de intensidades e intensidades integradas encontram-se no Anexo I.

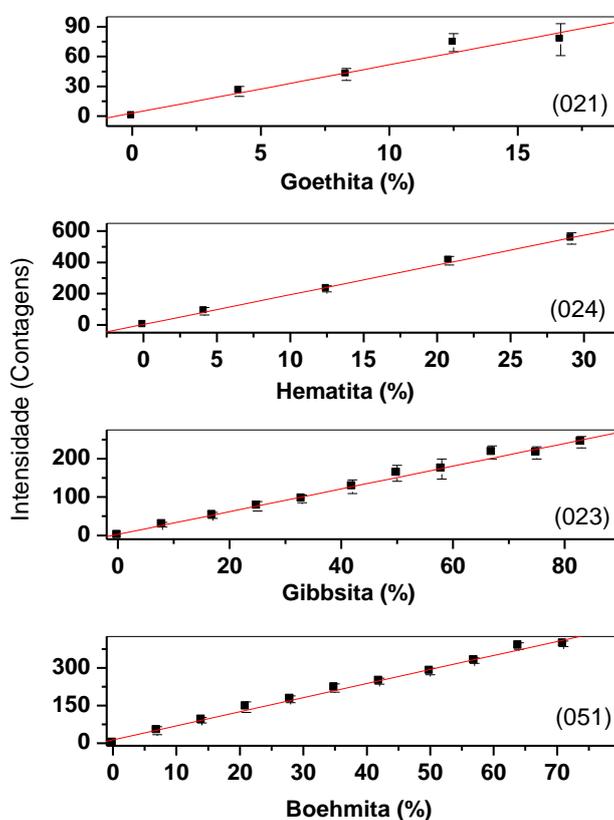


Figura 25. Curvas de calibração relativas a alguns planos cristalográficos de boehmita, gibbsita, hematita e goethita.

Tabela 27. Valores calculados de A, B e r^2 para os picos da boehmita.

Plano	Intensidade			Intensidade integrada		
	A	B	r^2	A	B	r^2
020	44,33	12,98	0,99	928,82	266,71	0,99
051	13,28	5,60	1,00	-114,39	136,81	1,00
200	17,05	5,60	0,95	333,20	53,65	0,92
220	13,53	0,92	0,91	-67,62	16,84	0,97
080	11,80	0,68	0,93	-17,30	16,59	0,90
002	8,98	1,63	0,98	-72,19	30,85	0,98
251	10,59	2,60	0,99	-86,13	80,41	0,97

Tabela 28. Valores calculados de A, B e r^2 para os picos da gibbsita.

Plano	Intensidade			Intensidade integrada		
	A	B	r^2	A	B	r^2
110	7,48	9,37	0,99	56,71	84,67	0,99
200	6,43	3,42	0,99	75,58	24,17	0,99
112	3,31	3,43	0,99	-27,61	33,07	0,99
023	2,59	2,96	1,00	-110,28	35,93	0,99
024	-4,37	3,86	0,99	-51,74	47,50	0,99
425	1,91	0,59	0,93	-139,73	13,64	0,96

Os picos relativos aos planos (103), (126), (226) e (002) da gibbsita apresentaram correlações inferiores a 0,9. Em especial, o plano (002) apresentou uma correlação muito baixa, provavelmente devido ao efeito da orientação preferencial da amostra.

Os únicos planos cristalinos do anatásio e do rutilo que mostraram boa correlação com a concentração foram os picos principais referentes à máxima difração, (101) e (110), respectivamente. Os valores de A, B, r^2 encontrados para o pico (101) foram, respectivamente, 1,77; 20,91 e 1,00 quando utilizada a intensidade; e 26,09; 280,00 e 0,98, quando utilizada a intensidade integrada. Os valores de A, B, r^2 encontrados para o pico (110) foram respectivamente 8,36; 4,41 e 0,82, quando utilizada a intensidade e 39,36; 35,61 e 0,91, quando utilizada a intensidade integrada.

Todos os picos analisados da hematita mostraram boa correlação com sua concentração (Tabela 29), em especial o pico do plano (110) no qual a correlação encontrada foi de 1,0.

Tabela 29. Valores calculados de A, B e r^2 para os picos da hematita.

Plano	Intensidade			Intensidade integrada		
	A	B	r^2	A	B	r^2
012	12,43	16,56	1,00	122,33	165,96	1,00
110	-12,40	39,52	1,00	-42,36	370,75	1,00
113	-0,43	14,30	1,00	-39,79	135,68	0,98
024	2,16	19,05	1,00	94,48	174,56	1,00
205	3,37	1,58	0,96	4,34	14,11	1,00
220	1,41	2,68	1,00	-70,60	40,50	0,99
0210	12,10	1,85	0,81	-46,33	40,28	0,93
134	2,66	3,24	0,99	-26,46	50,16	0,99
226	19,63	3,28	0,92	31,61	66,41	1,00

Tabela 30. Valores calculados de A, B e r^2 para alguns picos da goethita.

Plano	Intensidade			Intensidade integrada		
	A	B	r^2	A	B	r^2
110	-8,60	15,94	0,99	-275,21	698,25	0,99
021	3,00	4,87	0,98	26,20	26,64	0,99
221	5,41	3,37	0,83	-231,24	105,62	0,96

Considerando-se os coeficientes de correlações acima mencionados, bem como as intensidades relativas, sugere-se que a quantificação das fases mineralógicas usualmente presentes em bauxitas seja realizada com os seguintes picos de difração:

- Boehmita: (020), (051), (002);
- Gibbsita: (110), (200), (024), (023) e (112);
- Hematita: (110), (012), (024) e (113);
- Goethita: (110) e (021);
- Anatásio: (101);

- Rutilo: (110).

5.4.2.2. Polimorfos de TiO₂

As concentrações de anatásio e rutilo foram calculadas com a equação 23 após a determinação das razões das intensidades (e intensidades integradas) dos picos (101) e (110). Os teores de TiO₂ variam entre as amostras, conforme os dados constantes na Tabela 24, devido às diferentes proporções da amostra Bauxita1C nas misturas. Entretanto, os valores das razões entre os teores de anatásio e de TiO₂ supostamente são constantes, e por este motivo estes dados estão incluídos nas Tabelas 31 e 32. Essas tabelas foram construídas com os dados obtidos no difratômetro Shimadzu.

Tabela 31. Teores de TiO₂ nas misturas, razão das intensidades dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio (I_R/I_{An}), teores (%) de anatásio (An) e rutilo (R), e razão entre os teores de anatásio e de TiO₂ (An/TiO₂). Dados relativos aos difratogramas coletados com o difratômetro Shimadzu XRD6000.

Amostra	TiO ₂	I_R/I_{An}	An	R	An/TiO ₂
Mistura 1	7,50	0,45	4,69	2,81	0,63
Mistura 2	6,75	0,41	4,35	2,40	0,64
Mistura 3	6,00	0,58	3,40	2,60	0,57
Mistura 4	5,25	0,52	3,10	2,15	0,59
Mistura 5	4,50	0,96	1,98	2,52	0,44
Mistura 6	3,75	0,70	1,95	1,80	0,52
Mistura 7	3,00	0,61	1,65	1,35	0,55
Mistura 8	2,25	1,51	0,75	1,50	0,33
Mistura 9	1,50	0,76	0,75	0,75	0,50
Mistura 10	0,75	1,56	0,24	0,51	0,32

Tabela 32. Teores de TiO₂ nas misturas, razão das intensidades integradas dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio (I_R/I_{An}), teores (%) de anatásio (An) e rutilo (R), e razão entre os teores de anatásio e de TiO₂ (An/TiO₂). Dados relativos aos difratogramas coletados com o difratômetro Shimadzu XRD6000.

Amostra	TiO ₂	I_R/I_{An}	An	R	An/TiO ₂
Mistura 1	7,50	0,30	5,37	2,13	0,72
Mistura 2	6,75	0,25	5,05	1,70	0,75
Mistura 3	6,00	0,25	4,48	1,52	0,75
Mistura 4	5,25	0,34	3,62	1,63	0,69
Mistura 5	4,50	0,52	2,66	1,84	0,59
Mistura 6	3,75	0,42	2,40	1,35	0,64
Mistura 7	3,00	0,24	2,28	0,72	0,76
Mistura 8	2,25	0,95	1,00	1,25	0,44
Mistura 9	1,50	0,38	1,00	0,50	0,67
Mistura 10	0,75	1,62	0,24	0,51	0,32

É nítido que o valor da relação anatásio/TiO₂ para concentrações mais elevadas de TiO₂, onde o número de contagens é suficientemente grande para diminuir os erros experimentais, tende a um valor único. Esta tendência é observada tanto para as relações envolvendo as intensidades quanto para as que envolvem as intensidades integradas. Quando se usa a intensidade, a relação entre os teores de anatásio e de TiO₂ (An/TiO₂), tende a 0,61; e quando a intensidade integrada é utilizada, este valor tende a 0,73. Os valores possuem uma variação de, respectivamente 3% e 4%, quando são usadas as 4 misturas, onde a concentração é suficientemente grande para um ajuste mais apurado dos picos.

Para se avaliar o efeito da estatística de contagens na aplicabilidade deste método novas misturas com a Bauxita 2C nas mesmas proporções da Bauxita 1C foram realizadas com o propósito exclusivo de se verificar a questão da quantificação do anatásio com o detector *X'Celetor*. Neste tipo de detector, o número de contagens é muito superior comparada com as contagens obtidas no detector linear. Uma

comparação destes valores é apresentada na Tabela 33, onde se pode observar um fator de aumento da ordem de 20 a 30 vezes no número de contagens.

Tabela 33. Influência do tipo de detector na intensidade e intensidade integrada dos picos principais de difração do anatásio e rutilo.

Fase	Detector linear			Detector X'celerator		
	Intensidade	Intensidade integrada	I_r/I_r	Intensidade	Intensidade integrada	I_r/I_r
Anatásio	158	2041	0,077	2901	36011	0,081
Rutilo	71	607	0,117	2158	18530	0,117

I_r é a intensidade da fase e I_r é a intensidade integrada da fase.

A média de valores An/TiO_2 , calculada a partir das intensidades, é de 0,51, com desvio padrão de 0,03, enquanto que a média para os valores de intensidade integrada é de 0,61 com desvio padrão de 0,02, como mostradas nas Tabelas 34 e 35, respectivamente. Com um número maior de contagens, o desvio padrão é reduzido e os valores da razão An/TiO_2 tendem a um único valor mesmo em concentrações mais baixas. Finalmente, deve-se ressaltar que a utilização das intensidades integradas certamente produz resultados mais consistentes, visto que a Equação 23 foi obtida com este tipo de procedimento.

Tabela 34. Teores de TiO₂ nas misturas, razão das intensidades dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio (I_R/I_{An}), teores (%) de anatásio (An) e rutilo (R), e razão entre os teores de anatásio e de TiO₂ (An/TiO₂). Dados relativos aos difratogramas coletados com o difratômetro PANalytical com detector do tipo X'celerator.

Amostra	TiO ₂	I_R/I_a	An	R	An/TiO ₂
Mistura 1	13,25	0,74	6,66	6,59	0,50
Mistura 2	11,92	0,70	6,19	5,73	0,52
Mistura 3	10,60	0,61	5,87	4,73	0,55
Mistura 4	9,27	0,67	4,90	4,38	0,53
Mistura 5	7,95	0,63	4,34	3,61	0,55
Mistura 6	6,62	0,65	3,55	3,07	0,54
Mistura 7	5,30	0,80	2,56	2,74	0,48
Mistura 8	3,97	0,75	1,99	1,99	0,50
Mistura 9	2,65	0,82	1,27	1,38	0,48
Mistura 10	1,32	0,73	0,67	0,65	0,51

Tabela 35 Teores de TiO₂ nas misturas, razão das intensidades integradas dos picos (110) do rutilo e (101) do anatásio (I_R/I_{An}), teores (%) de anatásio (An) e rutilo (R), e razão entre os teores de anatásio e de TiO₂ (An/TiO₂). Dados relativos aos difratogramas coletados com o difratômetro PANalytical com detector do tipo X'celerator.

Amostra	TiO ₂	I_R/I_a	An	R	An/TiO ₂
Mistura 1	13,25	0,51	7,87	5,38	0,59
Mistura 2	11,92	0,52	7,07	4,85	0,59
Mistura 3	10,60	0,47	6,54	4,06	0,62
Mistura 4	9,27	0,45	5,82	3,46	0,63
Mistura 5	7,95	0,48	4,85	3,10	0,61
Mistura 6	6,62	0,45	4,13	2,49	0,62
Mistura 7	5,30	0,50	3,18	2,12	0,60
Mistura 8	3,97	0,43	2,54	1,44	0,64
Mistura 9	2,65	0,41	1,71	0,94	0,64
Mistura 10	1,32	0,58	0,75	0,58	0,56

6. Conclusão

A obtenção de padrões de boehmita e gibbsita bem cristalizados via síntese hidrotermal não foi possível. As inúmeras sínteses de boehmita e gibbsita resultaram em uma gama de fases mineralógicas, mas em alguns casos as amostras sintetizadas continham apenas uma fase mineralógica. Entretanto, a cristalinidade dos minerais formados é relativamente baixa, com tamanhos de partículas nanométricos. Em temperaturas próximas ao ponto de ebulição da água, a boehmita é preferencialmente formada. Por outro lado, com a aplicação de pressão e temperaturas mais elevadas, favorece-se a formação de vários produtos.

A lixiviação cáustica a 160°C permitiu a remoção completa de gibbsita em uma amostra de bauxita rica em boehmita. O posterior tratamento com o sistema ditionito-citrato-bicarbonato não foi capaz de remover totalmente os óxidos de ferro. Aparentemente, a goethita é muito mais resistente ao tratamento devido, provavelmente, à substituição isomórfica de alumínio por ferro. Ao final do processo, a amostra purificada apresentou 85% de boehmita, 9% de TiO₂ e 1,9% de Fe₂O₃ e 0,5% de SiO₂.

Misturas sintéticas contendo proporções variadas de boehmita, gibbsita comercial, goethita sintética, hematita comercial, anatásio e rutilo foram preparadas. O refinamento do difratograma pelo método de Rietveld resultou em teores muito discrepantes em relação aos teores experimentais para a maioria das fases.

As intensidades e intensidades integradas dos principais picos de difração destes minerais foram determinadas para serem correlacionadas com as concentrações de cada fase. Correlações altamente significativas foram encontradas entre as intensidades de alguns picos de difração das fases acima mencionadas, e os teores destas fases nas misturas. Considerando-se os coeficientes de correlações obtidos, bem como as intensidades relativas, sugere-se que a quantificação das fases mineralógicas usualmente presentes em bauxitas seja realizada com os seguintes picos de difração:

- Boehmita: (020), (051), (002);
- Gibbsita: (110), (200), (024), (023) e (112);
- Hematita: (110), (012), (024) e (113);
- Goethita: (110) e (021);
- Anatásio: (101) e Rutilo: (110).

7. Referências Bibliográficas

ALPHONSE, P.; COURTY, M. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmita. *Thermochimica Acta*, v. 425, p. 75-89, 2000.

Associação Brasileira do Alumínio – ABAL – Disponível em: <http://www.abal.org.br/>
Acessado em 03/12/2008 e 01/04/2010

AUTHIER-MARTIN, M.; FORTÉ, G; OSTAP, S.; SEE, J. The mineralogy of Bauxite for producing smelter-grade alumina. *Journal Of Mineralogy, Overview*, v. 53, n. 12, p. 36-40, 2001.

Brusasco, R.; Gnassi, J.; Tatian, C.; Baglio, J.; Dwight, K.; Wold, A. 1984. Preparation and characterization of fibrillar boehmite and γ -Al₂O₃, *Materials Research Bulletin*, 19(11): 1489-1496

CANDELA, L.; PERIMUTTER, D. D. Kinetics of boehmite formation by thermal decomposition of gibbsite. *Industrial and Engineering Chemistry Research* , v. 31, p. 694-700, 1992.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVE, D. de O.; OLIVEIRA, W. de. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, v. 25, n. 2, p. 490-498, 2002.

DANA, J. D. Mineralogia Descritiva: Óxidos. In: DANA, J. D. *Manual de mineralogia*. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos. 1969. v. 1, 669p., cap. 5E, p. 342-354.

DANA, J. D. Mineralogia Descritiva: Óxidos. In: DANA, J. D. *Manual de mineralogia*. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos. 1969. v. 1, 669p., cap. 5N, p. 423-564.

DASH, B.; TRIPATHY, B. C.; BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C.; MISHRA, C. R. MISHRA, B. K. Precipitation of boehmita in sodium aluminate licor. *Hydrometallurgy*, v. 95, p. 297-301, 2009.

DASH, B.; TRIPATHY, B. C.; BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C.; MISHRA, C. R.; PANI B. S. Effect of temperature and alumina/caustic ratio on precipitation of boehmita in synthetic sodium aluminate licor. *Hydrometallurgy*, v. 88, p. 121-126, 2007.

Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM – Economia Mineral. Anuário Mineral Brasileiro 2008 (ano base 2007). Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br> . Acessado em 06/05/2010.

DUDEK, K.; JONE, F.; RADOMIROVIC, T.; SMITH, P. The effect of anatase, rutile and sodium titanate on the dissolution of boehmita and gibbsite at 90°C. *International Journal of Mineral Processing*, v. 93, p. 135-140, 2009.

FREIJ, S. J.; PARKINSON, G. M. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer licors. *Hidrometallurgy*, v. 78, p. 246-255, 2005.

GAN, B. G.; MADSEN, I. C.; HOCKRIDGE, J. G. In Situ X-ray diffraction of the transformation of gibbsite to α -alumina trough calcination: effect of particle size and heating rate. *Journal of Applied Crystallography*, v. 42, p. 697-705, 2009.

GONG, X.; NIE, Z.; QIAN, M.; LIU, J.; PEDERSON, L. A.; HOBBS, D. T.; McDUFFIE, N. G. Gibbsite to boehmite transformation in strongly caustic and nitrate environments. *Industrial and Engineering Chemistry Research* v. 42, n. 10, p. 2163-2170, 2003.

HONG, H. L.; FU, Z. Y.; MIN, X. M. Quantitative XRD analysis of Cement Clinker by the multiphase Rietveld Method. *Journal of Wuhan University of Tecnology – Material Science Edition*, v. 18, n. 13, p. 56-59, 2003.

HSU, P. H. Mechanisms of gibbsite crystallization from partially neutralized aluminum chloride solutions. *Clays and Clay minerals*, v. 36, n. 1 , p. 25-30, 1998.

HSU, P. H.; BATES, T. F. Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides. *Mineral Magazine*, v. 33, p. 749-768, 1964.

<http://www.webmineral.com> Acessado em 24/03/2010

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. et all. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, New York: John Wiley & Sons, INC., 1996. p. 403.

KIRWAN, L. J.; DEENEY, F. A.; CROKE, G. M.; HODNETT, K. Characterization of various Jamaican bauxites ores by quantitative Rietveld X-ray powder diffraction and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, v. 91, p. 14-18, 2009.

KLOPROGGE, J. T.; RUAN, H. D.; FROST, R. L. Thermal decomposition of bauxites minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor. *Journal of Material Science*, v. 37, p. 1121-1129, 2002.

LI, L. Y.; RUTHERFORD, G. K. Effect of bauxite on the settling of red mud. *International Journal of Mineral Processing*, v. 48, p. 169-182, 1996.

LIU, W.; YANG, J.; XIAO, B. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. *International Journal of Mineral Processing*, v. 93, p. 220-231. 2009.

LIU, Y.; MA, D.; HAN, X.; BAO, X.; FRANSEN, W.; WANG, D.; SU, D. Hydrothermal synthesis of microscale boehmita and gamma nanoleaves alumina. *Materials Letters*, v.62, p. 1297-1301, 2008.

MacKENZIE, K. J. D.; TEMUJIN, J. OKADA, K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. *Thermochimica Acta*, v. 327, p. 103-108, 1999.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: *CLAYS & CLAY MINERAL CONFERENCE*, 7., London, 1960. Proceedings. London, v.7, 1960. p.317-327.

MURAD, E.; JOHNSTON, J.H. *Iron oxides and oxyhydroxides*. In: LONG, G.J. (Ed.). Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry. New York: Plenum, 1987. v.2, p.507-582.

MUSIC, S.; DRAGCEVIC, D.; POPOVIC, S. Formation of boehmite via precipitation from aqueous solutions. *Materials Letters*, v. 24, p. 59-64, 1995.

MUSIC, S.; DRAGCEVIC, D.; POPOVIC, S.; VDOVIC, N. Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions. *Materials Science and Engineering* v. B 52, p. 145-153, 1998.

PRODROMOU, K. P., PAVLATOU-VE, A. S. Formation of aluminum hydroxides as influenced by aluminum salts and bases. *Clays and Clay minerals*, v. 43, n. 1, p. 111-115, 1995.

REN, T. Z.; YUAN, Z. Y.; SU, B. L. Microwave-assisted preparation of hierarchical mesoporous-macroporous boehmite AlOOH and γ -Al₂O₃. *Langmuir*, v. 20, p. 1531-1534, 2004.

SCHULZE, D.G. The Influence of Aluminum on Iron Oxides. VIII Unit-cell Dimensions of Al-substituted Goethites and Estimation of Al from Them. *Clays and Clay Minerals*, v.32, p. 36-44, 1984.

SHEN, S.; CHOW, p. S.; CHEN, F.; FENG, S.; TAN, R. B. H. Synthesis of submicron gibbsite platelets by organic-free hydrothermal crystallization process. *Journal of Crystal Growth*, v. 292, p. 136-142, 2006.

STANJEK, H.; SCHWERTMANN, U. The Influence of Aluminum on Iron Oxides. Part XVI: Hydroxyl and Aluminum Substitution in Synthetic Hematites. *Clays and Clay Minerals*, v.40, n. 3, p. 347-354, 1992.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRON, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. *Clay minerals*, v.22, p. 329-337, 1987.

WEFERS, K.; MISRA, C. et all. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Pittsburgh: Alcoa Laboratories, 1987. 91p.

ZWINGMANN, N.; JONES, A. J.; DYE, S.; SWASH, P. M.; GILKES, R. J. A method to concentrate boehmita in bauxite by dissolution of gibbsite and iron oxides. *Hydrometallurgy*, v.97, p. 80-85, 2009.

8. Anexo

ANEXO 1

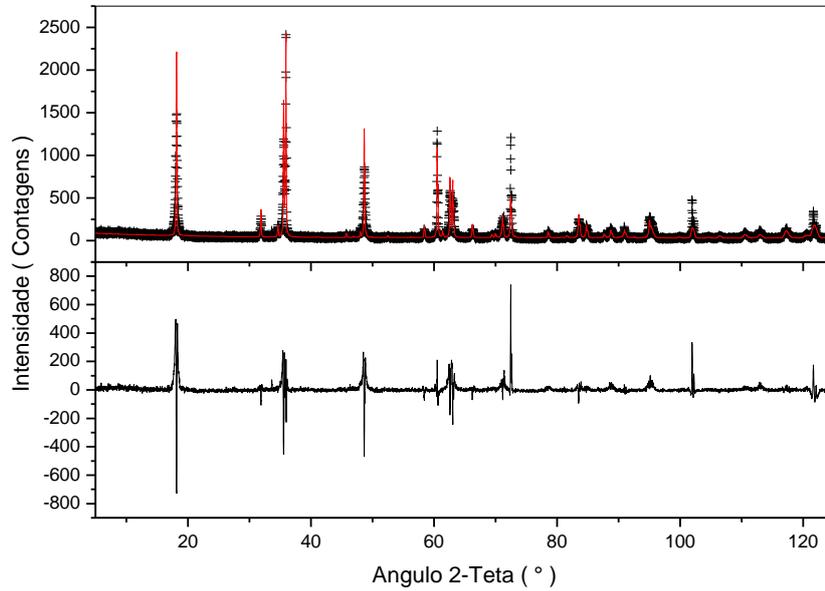


Figura 26 – Difractogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 1.

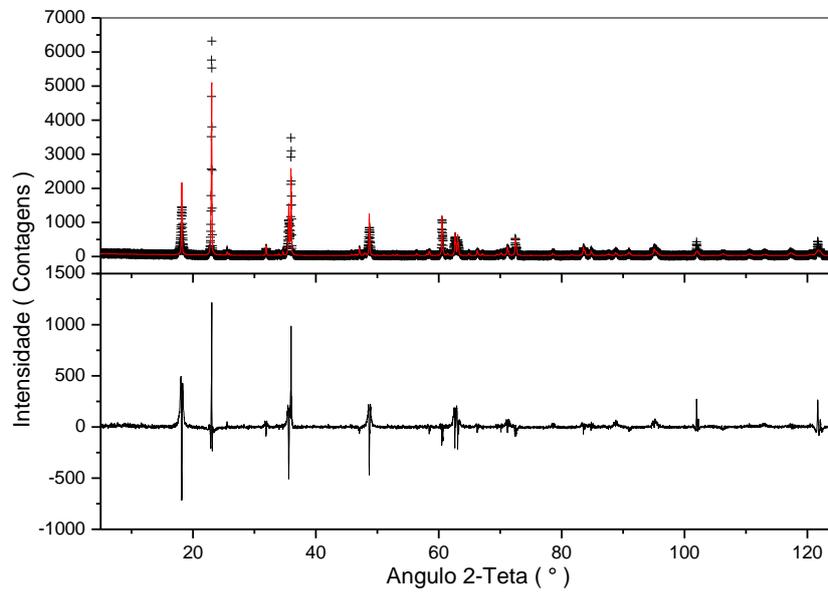


Figura 27- Difractogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 2.

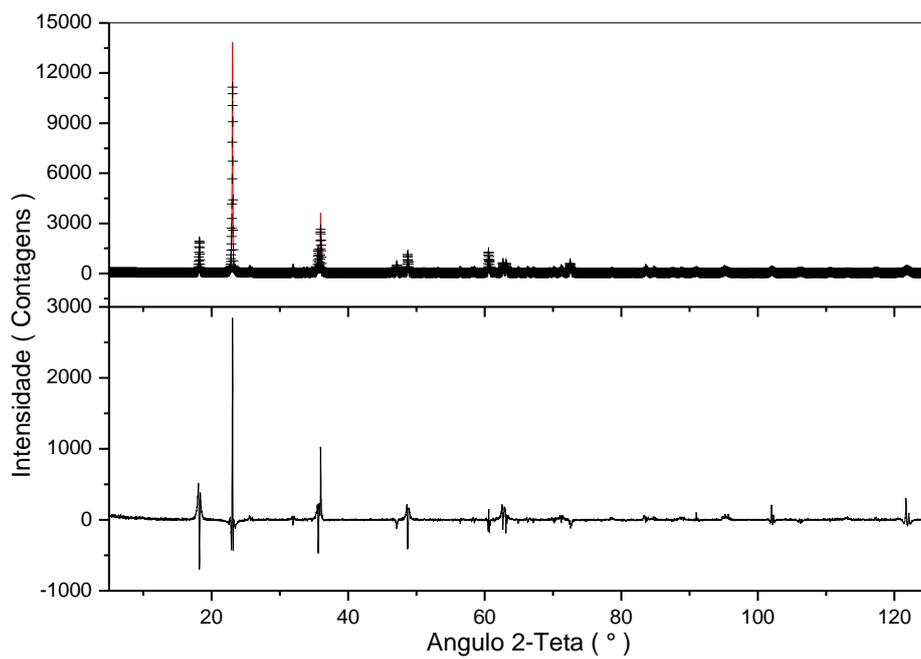


Figura 28- Difratomogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 3.

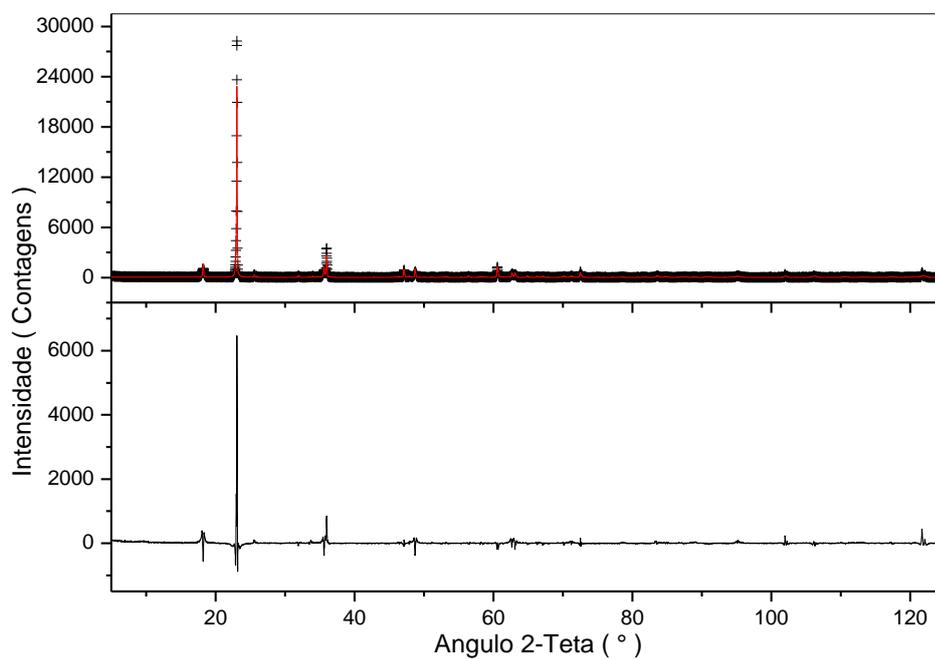


Figura 29- Difratomogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 4.

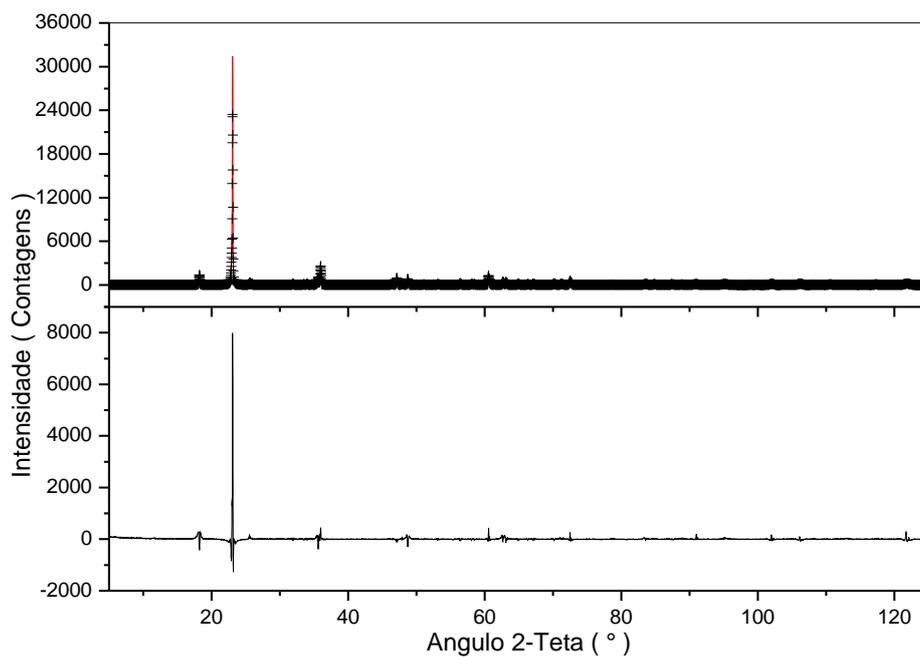


Figura 30- Difratoogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 5.

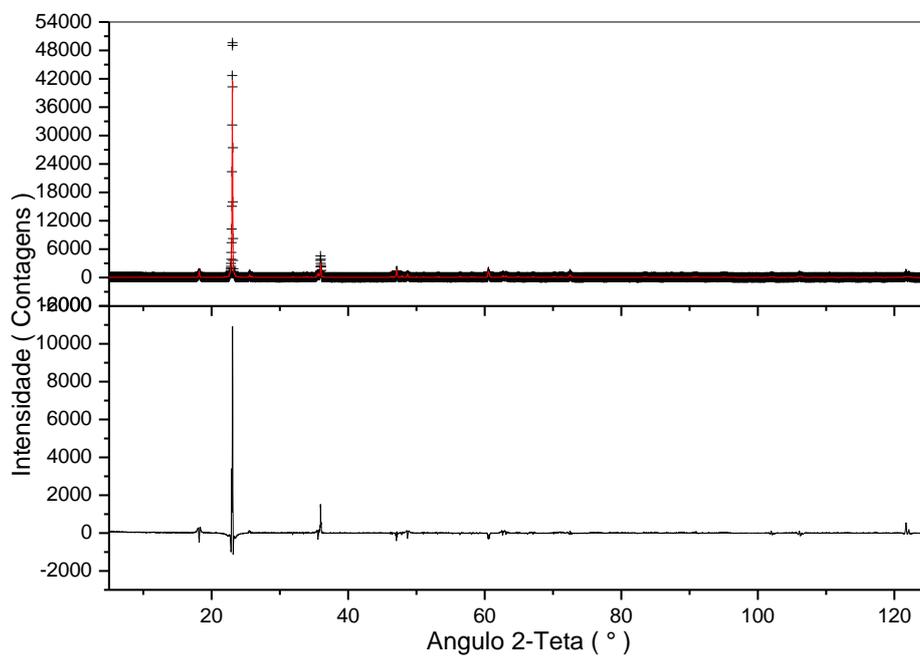


Figura 31 - Difratoogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 6.

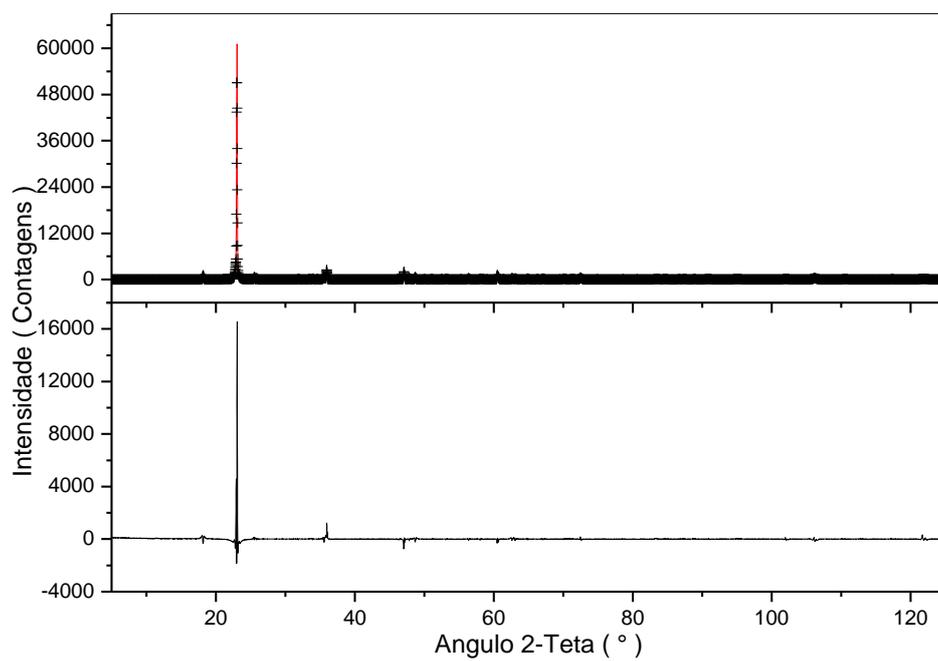


Figura 32- Difractogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 7.

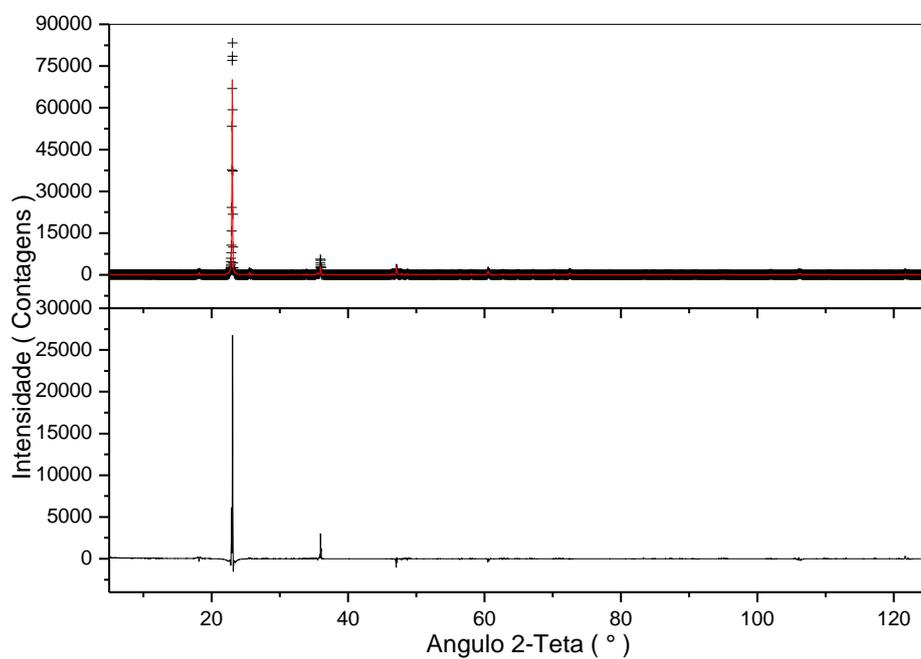


Figura 33- Difractogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 8.

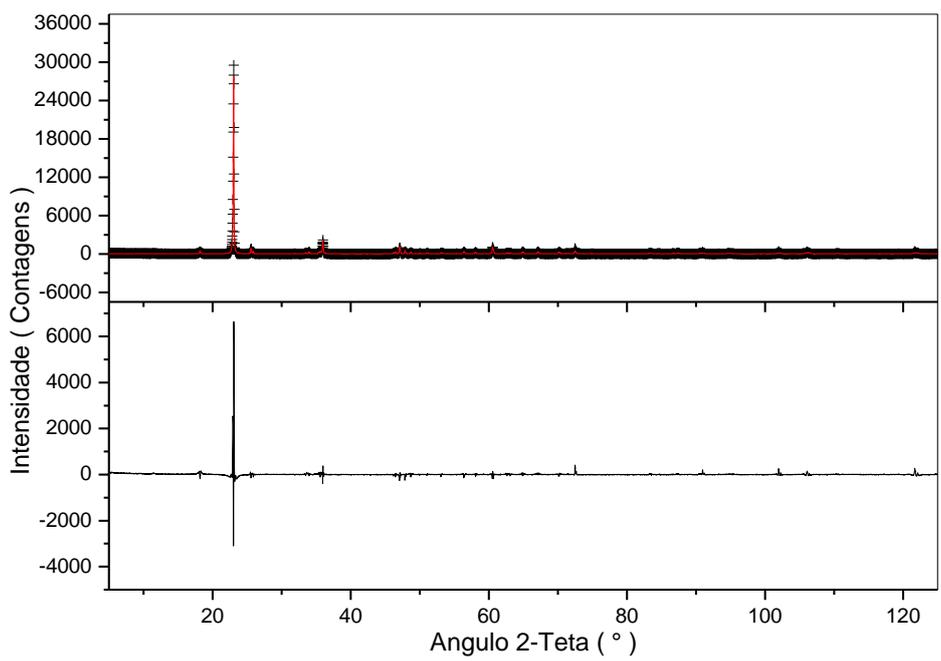


Figura 34- Difratoogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 9.

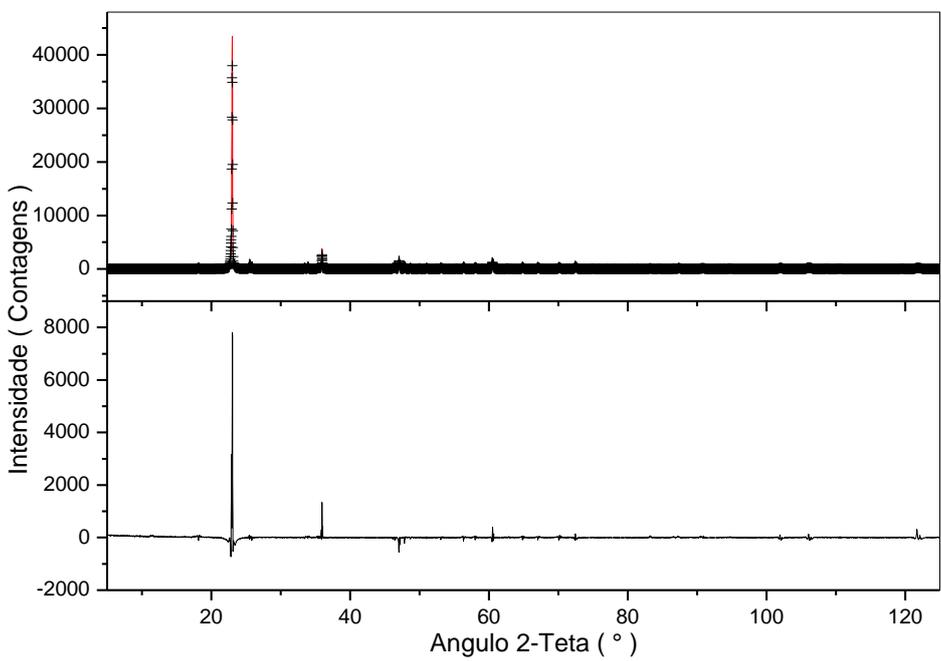


Figura 35- Difratoogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 10.

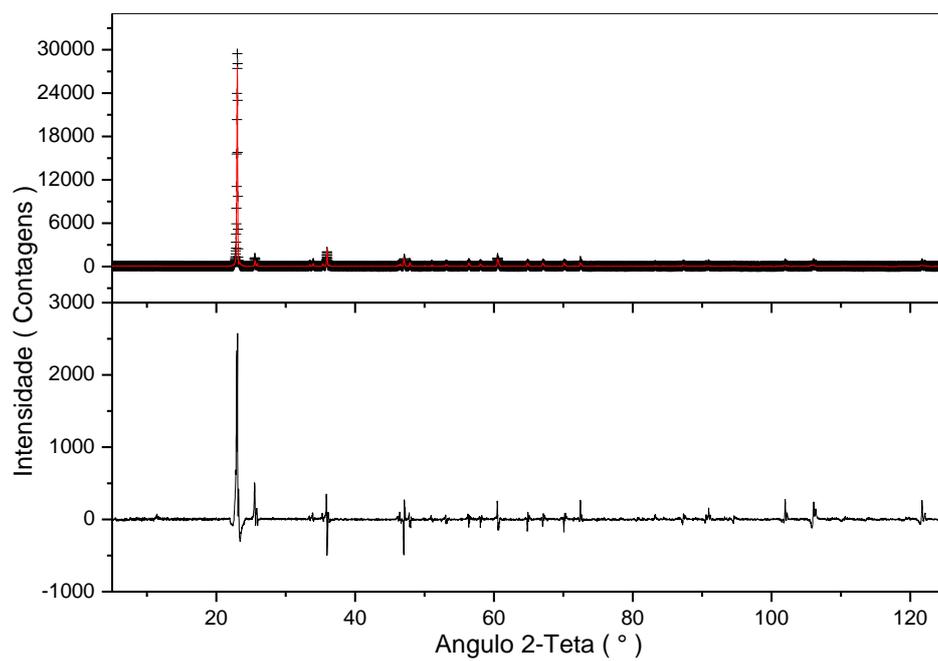


Figura 36- Difractogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 11.

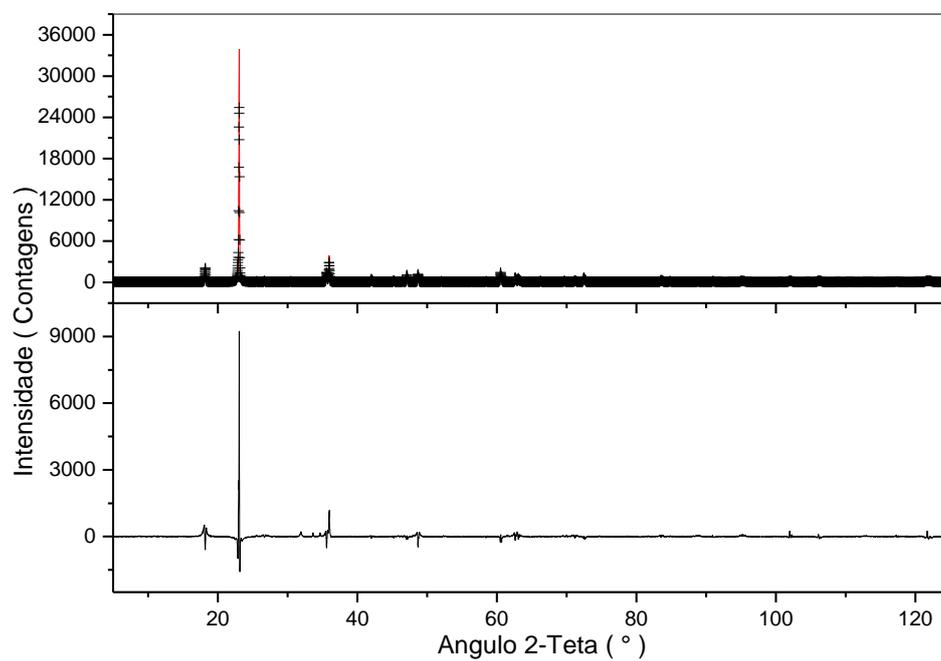


Figura 37- Difractogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 12.

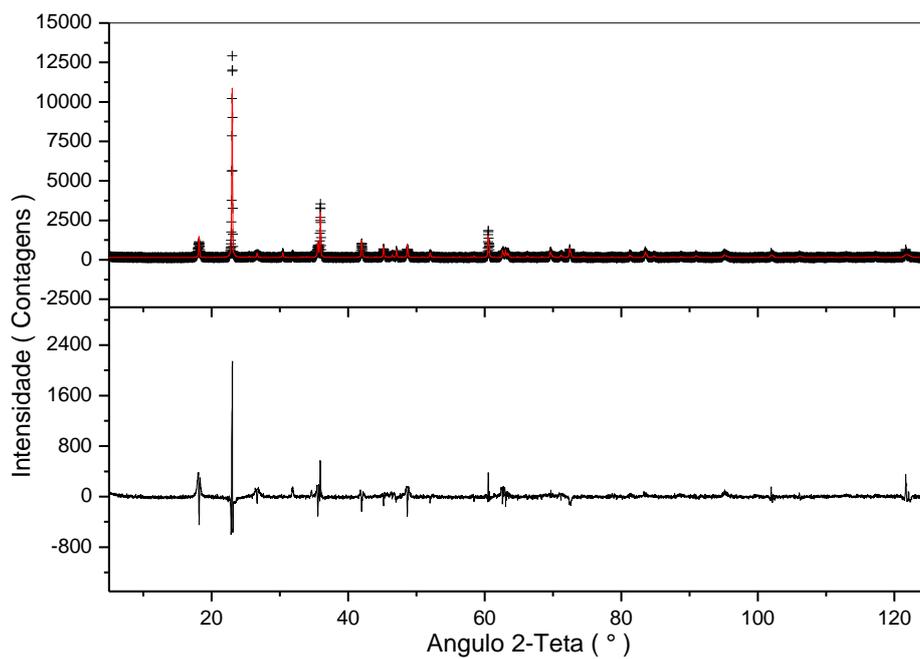


Figura 38- Difratoogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 13.

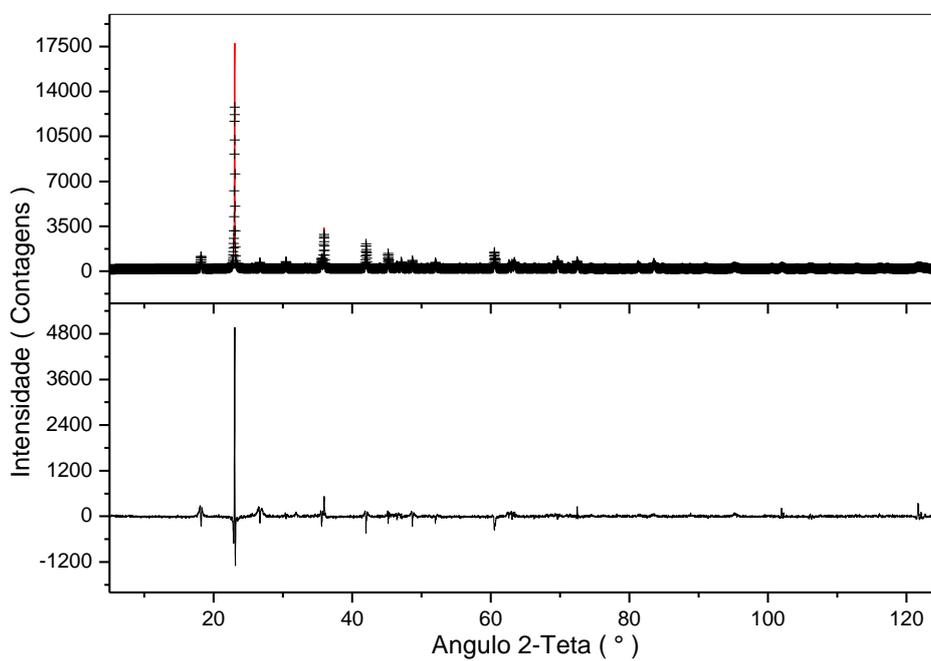


Figura 39- Difratoogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 14.

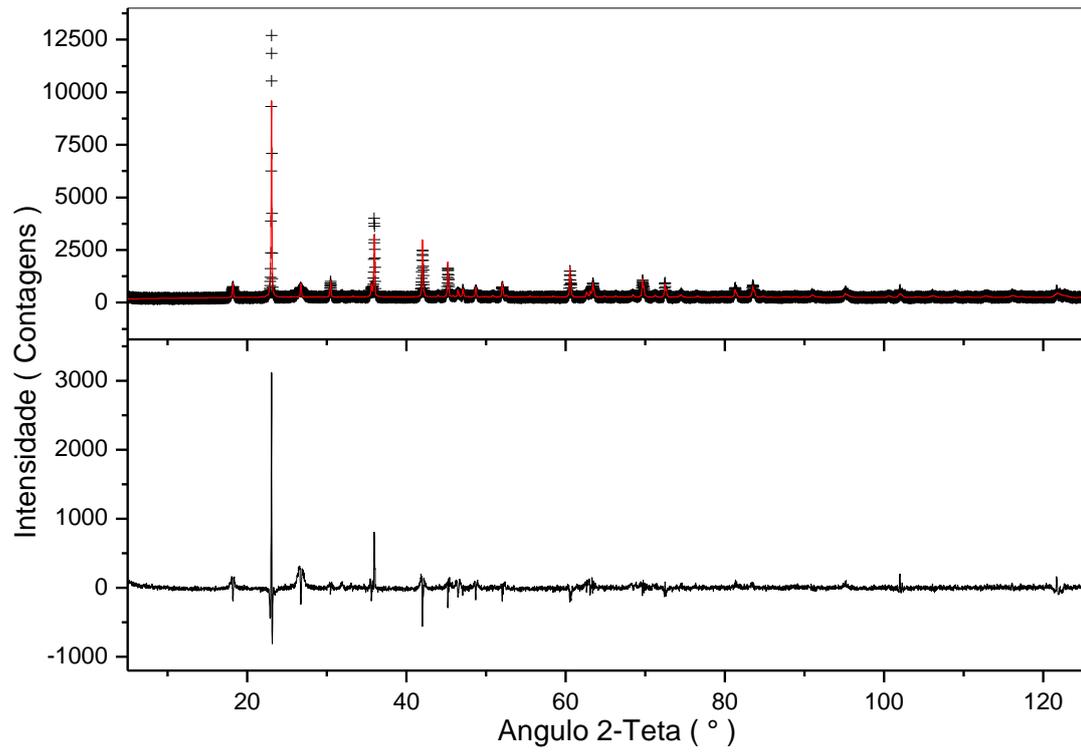


Figura 40- Difratomogramas de raios X observado e calculado via método de Rietveld da Mistura 15.

ANEXO 2

Tabela 36. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (020), (051), (200), (220), (080), (002) e (251) da boehmita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(020)	(051)	(200)	(220)	(080)	(002)	(251)
Mistura 1	71	885(13)	396(11)	283(10)	72(4)	51(4)	118(6)	197(7)
Mistura 2	64	920(15)	387(13)	231(11)	65(4)	48(3)	115(7)	158(6)
Mistura 3	57	809(15)	329(11)	253(16)	71(6)	55(6)	103(6)	155(6)
Mistura 4	50	668(17)	286(13)	240(15)	54(9)	47(10)	82(10)	150(9)
Mistura 5	42	562(17)	247(12)	236(17)	61(15)	47(12)	81(12)	127(15)
Mistura 6	35	564(18)	220(16)	195(22)	65(8)	38(6)	84(15)	112(17)
Mistura 7	28	447(17)	175(14)	139(16)	38(16)	34(15)	51(18)	88(12)
Mistura 8	21	367(20)	144(21)	89(19)	29(5)	27(5)	41(6)	65(8)
Mistura 9	14	199(10)	92(11)	66(11)	26(5)	26(5)	41(6)	41(10)
Mistura 10	7	117(13)	50(16)	30(11)	26(5)	14(4)	17(4)	33(6)
Mistura 11	0	0	0	0	0	0	0	0

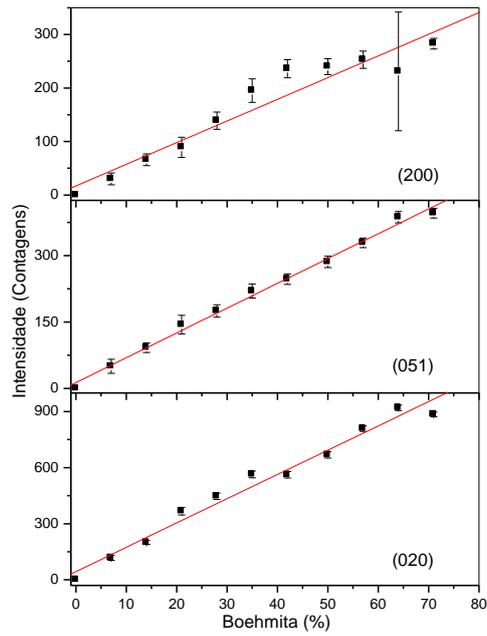


Figura 41. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (020), (051) e (200) e as concentrações de boehmita.

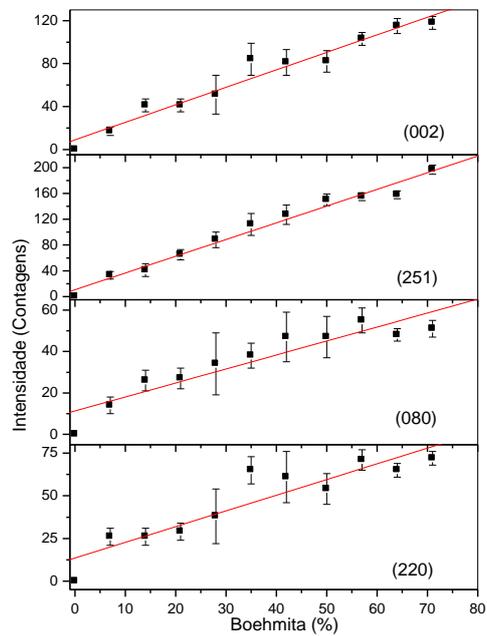


Figura 42. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (220), (080), (251) e (002) e as concentrações de boehmita.

Tabela 37. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (020), (051), (200), (220), (080), (002) e (251) da boehmita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(020)	(051)	(200)	(220)	(080)	(002)	(251)
Mistura 1	71	18862(306)	9493(313)	4516(187)	1087(87)	910(90)	2017(132)	5153(228)
Mistura 2	64	19833(363)	9360(410)	2938(149)	1116(107)	1129(122)	2061(156)	4957(279)
Mistura 3	57	17606(362)	8564(368)	3034(221)	1031(131)	1292(191)	1769(155)	5165(269)
Mistura 4	50	14299(332)	6994(390)	3484(263)	953(228)	1020(299)	1666(276)	4694(393)
Mistura 5	42	12025(426)	5534(341)	3266(278)	702(233)	794(283)	1238(247)	4109(693)
Mistura 6	35	11852(451)	5200(528)	3390(429)	416(20)	243(16)	1453(334)	2595(443)
Mistura 7	28	9438(440)	3999(419)	1961(306)	306(17)	496(22)	662(307)	2942(562)
Mistura 8	21	8207(561)	2754(528)	1486(431)	186(14)	441(21)	551(23)	906(30)
Mistura 9	14	4385(298)	1847(297)	1002(239)	168(13)	167(13)	265(16)	1127(384)
Mistura 10	7	2527(365)	815(331)	479(22)	163(13)	86(9)	109(10)	213(15)
Mistura 11	0	0	0	0	0	0	0	0

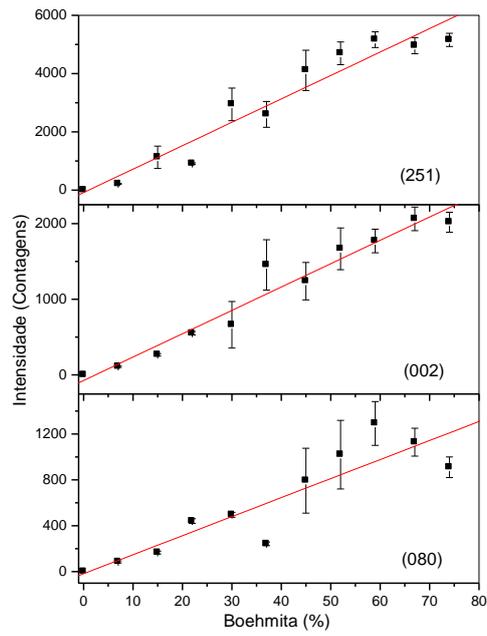


Figura 43. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (080), (002) e (251) e as concentrações de boehmita.

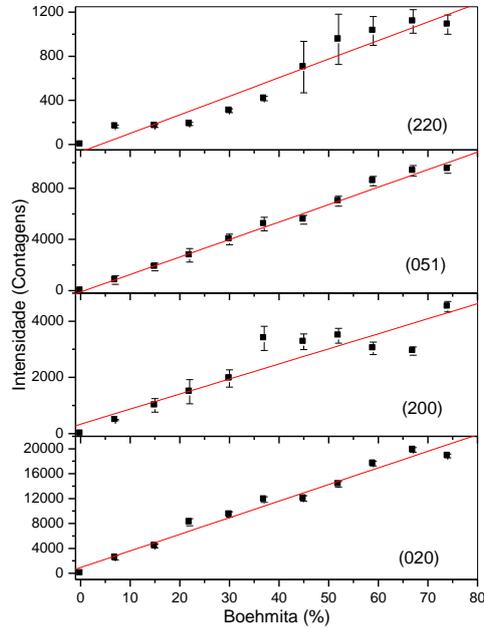


Figura 44. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (020), (200), (051) e (220) e as concentrações de boehmita.

Tabela 38. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (002), (110), (200), (112), (103), (023), (024), (126), (226) e (425) da gibbsita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(002)	(110)	(200)	(112)	(103)	(023)	(024)	(126)	(226)	(425)
Mistura 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mistura 2	8	4446(50)	96(8)	27(6)	38(9)	71(8)	28(6)	34(7)	10(3)	15(4)	9(3)
Mistura 3	17	10386(82)	159(11)	76(9)	74(9)	41(10)	52(8)	54(7)	18(4)	24(5)	13(4)
Mistura 4	25	21627(163)	230(16)	83(13)	109(14)	107(10)	76(12)	92(12)	15(4)	16(4)	20(4)
Mistura 5	33	23078(176)	315(22)	112(13)	111(14)	94(10)	95(10)	127(12)	13(4)	22(5)	16(4)
Mistura 6	42	37946(218)	434(24)	161(16)	132(17)	166(13)	127(18)	138(15)	31(6)	22(5)	37(6)
Mistura 7	50	46416(253)	476(29)	198(19)	148(18)	64(17)	162(21)	185(18)	21(5)	27(5)	21(10)
Mistura 8	58	62446(349)	595(42)	225(25)	186(25)	125(41)	173(26)	205(24)	24(5)	24(5)	31(14)
Mistura 9	67	20447(142)	550(25)	214(15)	225(17)	109(17)	216(17)	303(19)	45(7)	32(6)	52(9)
Mistura 10	75	32566(204)	688(35)	245(19)	273(21)	125(23)	215(16)	267(19)	32(6)	26(13)	41(10)
Mistura 11	83	21067(123)	832(30)	295(17)	312(18)	104(11)	243(15)	314(16)	48(19)	31(6)	55(8)

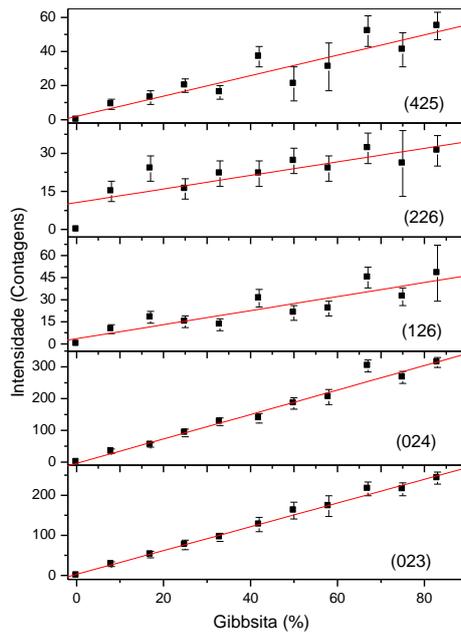


Figura 45. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (023), (024), (126), (226), (425) e as concentrações de gibbsita.

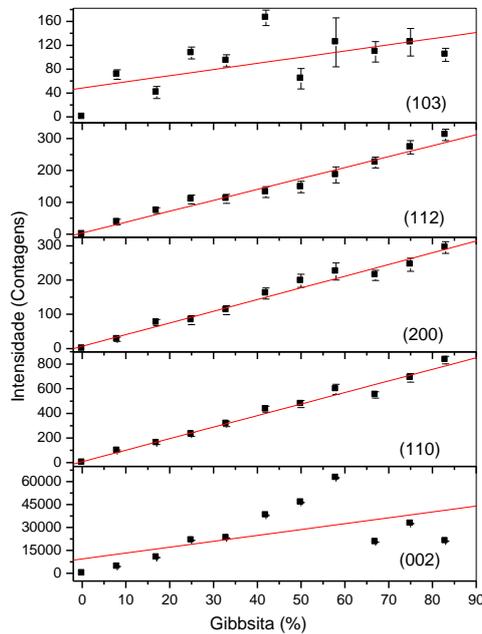


Figura 46. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (002), (110), (200), (112) e (103) da gibbsita e as concentrações.

Tabela 39. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (002), (110), (200), (112), (103), (023), (024), (126), (226) e (425) da gibbsita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(002)	(110)	(200)	(112)	(103)	(023)	(024)	(126)	(226)	(425)
Mistura 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mistura 2	8	28693(359)	626(74)	234(76)	250(81)	12704(242)	275(84)	275(77)	60(8)	96(10)	55(7)
Mistura 3	17	63689(561)	1526(132)	488(86)	481(22)	16495(315)	473(105)	777(133)	112(11)	152(12)	81(9)
Mistura 4	25	119387(1003)	2103(189)	622(145)	905(162)	14669(383)	921(202)	921(171)	93(10)	102(10)	125(11)
Mistura 5	33	126885(1082)	2889(240)	899(158)	924(167)	12607(410)	616(25)	1449(193)	79(9)	140(12)	104(10)
Mistura 6	42	228131(1458)	3830(259)	1212(178)	1367(236)	17313(456)	1312(241)	2332(327)	200(14)	141(12)	342(18)
Mistura 7	50	287561(1733)	4376(319)	1377(195)	1766(294)	13976(512)	1726(293)	2138(282)	131(11)	174(13)	476(22)
Mistura 8	58	399125(2476)	5506(462)	1582(259)	1682(311)	18877(681)	2033(405)	2680(412)	151(12)	155(12)	712(27)
Mistura 9	67	149572(1148)	5204(481)	1808(180)	2333(226)	8565(397)	2350(233)	3586(274)	108(10)	208(14)	928(240)
Mistura 10	75	207299(1441)	5940(354)	1690(182)	2342(226)	14610(453)	2653(266)	3210(289)	350(19)	302(17)	809(291)
Mistura 11	83	161888(1047)	7404(313)	1990(156)	2791(194)	12020(340)	2886(216)	3819(236)	265(16)	201(14)	1078(224)

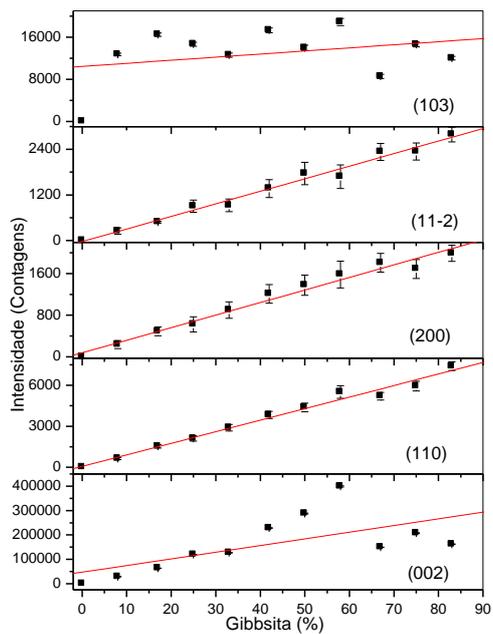


Figura 47. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (002), (110), (200), (11-2), (103) e as concentrações de gibbsita.

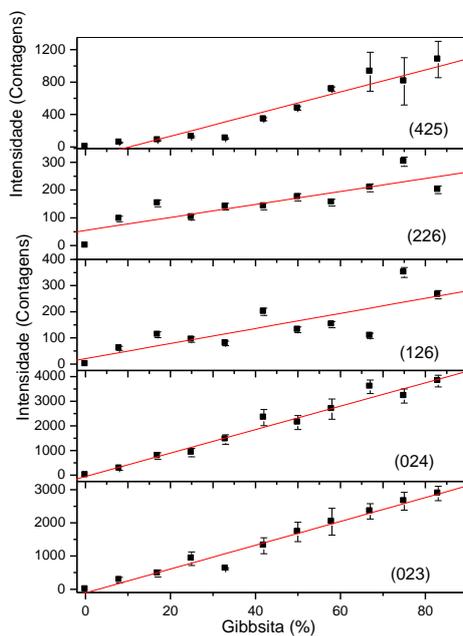


Figura 48. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (023), (024), (126), (226), e (425) e as concentrações de gibbsita.

Tabela 40. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (101), (200) e (215) do anatásio. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(101)	(200)	(215)
Mistura 1	7,5	158(8)	28(5)	19(4)
Mistura 2	6,8	140(8)	43(6)	7(3)
Mistura 3	6	125(8)	32(9)	16(4)
Mistura 4	5,3	123(12)	32(14)	17(4)
Mistura 5	4,5	90(11)	29(5)	10(3)
Mistura 6	3,8	79(13)	24(5)	9(3)
Mistura 7	3	67(16)	28(5)	6(2)
Mistura 8	2,3	47(19)	29(5)	14(4)
Mistura 9	1,5	37(14)	18(4)	4(2)
Mistura 10	0,8	158(8)	28(5)	19(4)
Mistura 11	0	140(8)	43(6)	7(3)

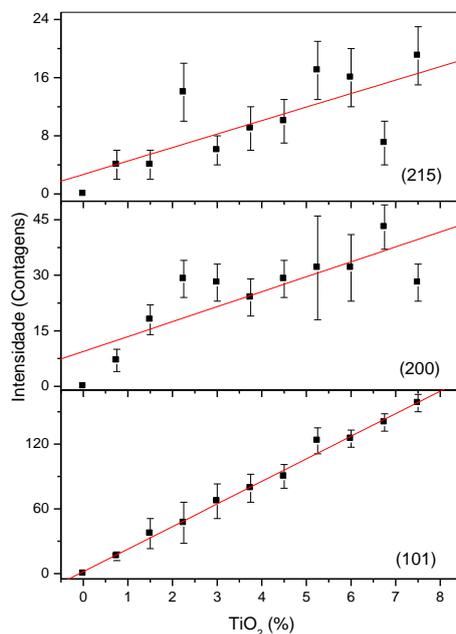


Figura 49. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (101), (200) e (215) do anatásio e as concentrações de TiO₂.

Tabela 41 - Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (101), (200) e (215) do anatásio. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(101)	(200)	(215)
Mistura 1	7,5	2041(129)	178(13)	121(11)
Mistura 2	6,8	1824(127)	314(68)	57(8)
Mistura 3	6	1812(158)	342(136)	101(10)
Mistura 4	5,3	1500(199)	373(19)	110(10)
Mistura 5	4,5	1070(190)	188(14)	64(8)
Mistura 6	3,8	846(207)	180(13)	53(7)
Mistura 7	3	1110(366)	178(13)	38(6)
Mistura 8	2,3	481(22)	188(14)	86(9)
Mistura 9	1,5	481(22)	115(11)	26(5)
Mistura 10	0,8	98(10)	41(6)	22(5)
Mistura 11	0	0	0	0

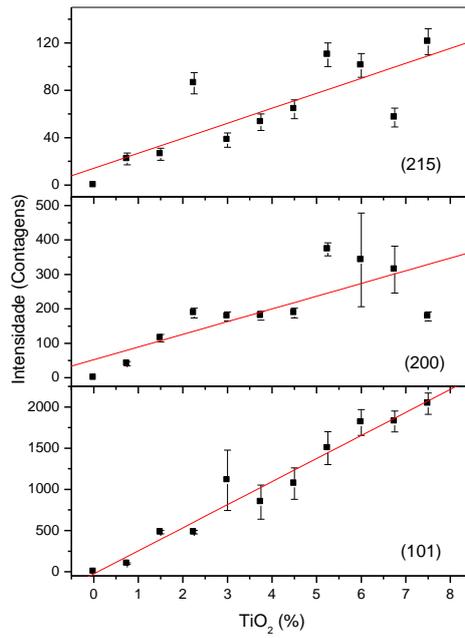


Figura 50. Correlações entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (101), (200) e (215) do anatásio e as concentrações de TiO₂.

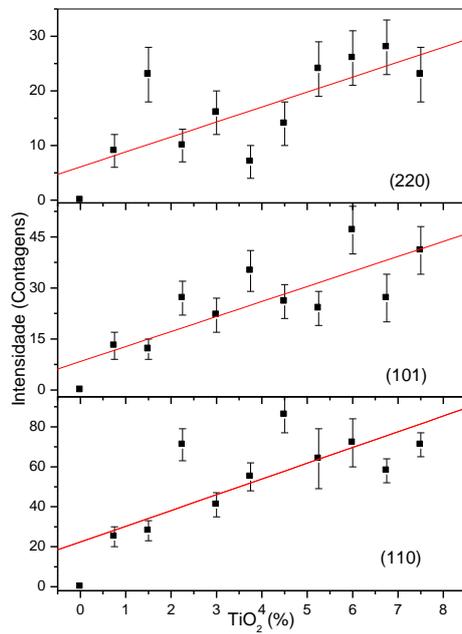


Figura 51. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (110), (101), e (220) de rutilo e a concentração de TiO₂ na amostra.

Tabela 42. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (110), (101) e (220) do rutilo. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(110)	(101)	(220)
Mistura 1	7,5	71(6)	41(7)	23(5)
Mistura 2	6,8	58(6)	27(7)	28(5)
Mistura 3	6	72(12)	47(7)	26(5)
Mistura 4	5,3	64(15)	24(5)	24(5)
Mistura 5	4,5	86(9)	26(5)	14(4)
Mistura 6	3,8	55(7)	35(6)	7(3)
Mistura 7	3	41(6)	22(5)	16(4)
Mistura 8	2,3	71(8)	27(5)	10(3)
Mistura 9	1,5	28(5)	12(3)	23(5)
Mistura 10	0,8	25(5)	13(4)	9(3)
Mistura 11	0	0	0	0

Tabela 43. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (110), (101) e (220) do rutilo. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(110)	(101)	(220)
Mistura 1	7,5	607(69)	297(68)	149(12)
Mistura 2	6,8	463(72)	278(102)	178(13)
Mistura 3	6	462(105)	303(17)	163(13)
Mistura 4	5,3	510(167)	156(12)	152(12)
Mistura 5	4,5	554(24)	168(13)	91(10)
Mistura 6	3,8	356(19)	224(15)	42(6)
Mistura 7	3	263(16)	143(12)	103(10)
Mistura 8	2,3	456(21)	175(13)	60(8)
Mistura 9	1,5	181(13)	77(9)	145(12)
Mistura 10	0,8	159(13)	81(9)	57(8)
Mistura 11	0	0	0	0

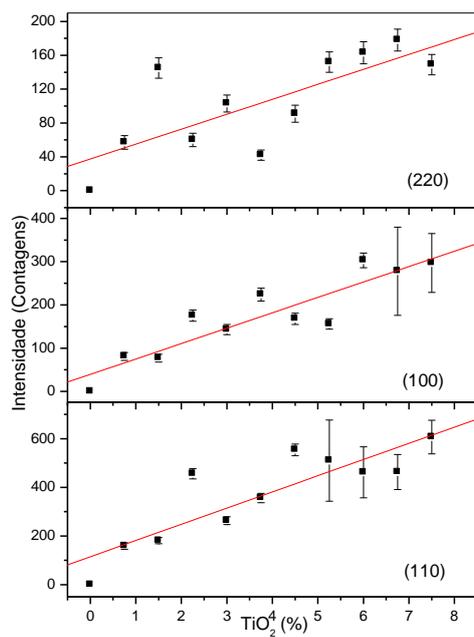


Figura 52. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (110), (100) e (220) do rutilo e as concentrações de TiO₂.

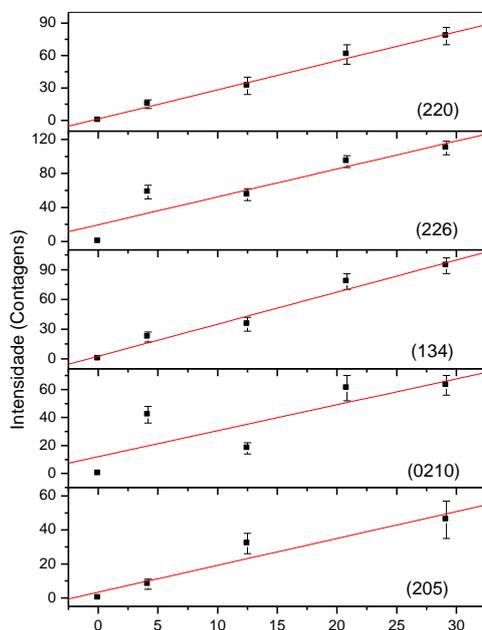


Figura 53. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (205), (0210), (134), (226), e (220) e as concentrações de hematita.

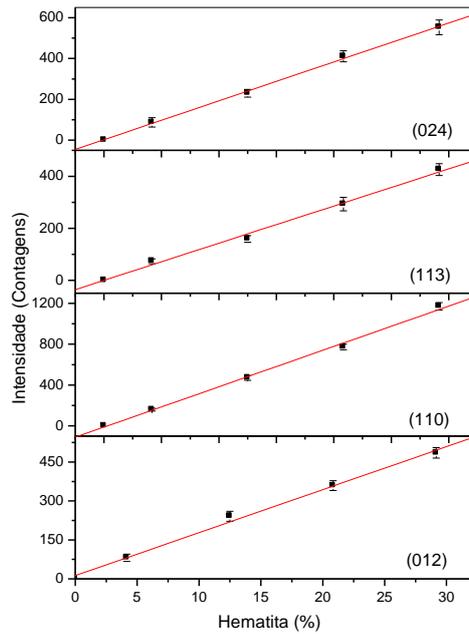


Figura 54. Correlações entre as intensidades dos picos de difração dos planos (012), (110), (113) e (024) e as concentrações de hematita.

Tabela 44. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (012), (110), (113), (024), (205), (220), (0210), (134) e (221) da hematita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	(012)	(110)	(113)	(024)	(205)	(220)	(0210)	(134)	(226)
Mistura 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mistura 12	81(14)	159(15)	73(9)	87(23)	8(3)	15(4)	42(6)	22(5)	58(8)
Mistura 13	241(19)	469(23)	159(13)	230(19)	32(6)	32(8)	18(4)	35(7)	55(7)
Mistura 14	359(19)	773(27)	293(26)	411(27)	-	61(9)	61(9)	78(8)	94(7)
Mistura 15	485(20)	1172(37)	426(23)	553(36)	46(11)	78(8)	63(7)	94(8)	110(8)

Tabela 45. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (012), (110), (113), (024), (205), (220), (0210), (134) e (221) da hematita.

Amostra	Conc.	(012)	(110)	(113)	(024)	(205)	(220)	(0210)	(134)	(226)
Mistura 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mistura 12	4,2	945(227)	1470(188)	469(22)	918(287)	50(7)	97(10)	272(16)	143(12)	375(19)
Mistura 13	12,5	2107(194)	4524(257)	1963(200)	2176(205)	208(14)	342(130)	115(11)	549(152)	798(146)
Mistura 14	20,8	3795(239)	7769(317)	2205(212)	3975(275)	-	717(158)	864(176)	1148(171)	1454(174)
Mistura 15	29,2	4829(240)	10743(389)	4210(258)	5041(334)	406(134)	1191(175)	1203(199)	1372(170)	1959(193)

Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

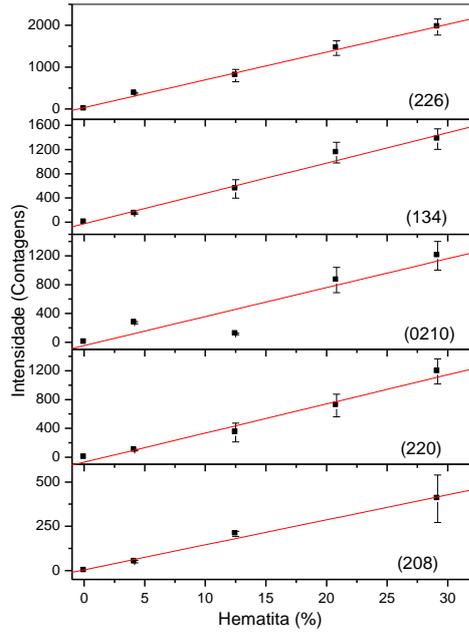


Figura 55. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (208), (220), (0210), (134) e (226) e as concentrações de hematita.

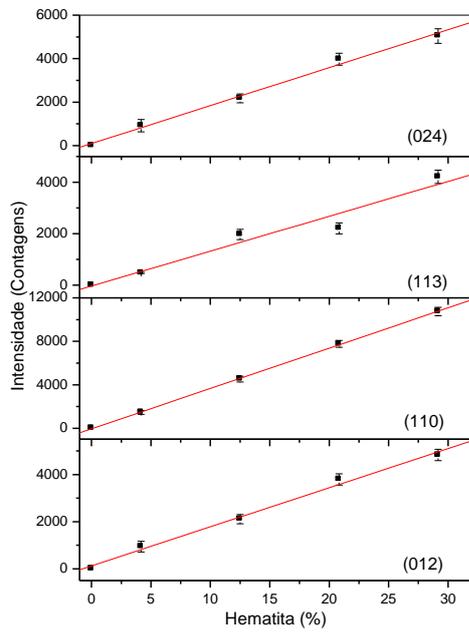


Figura 56. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (0212), 911), (113) e (024) e as concentrações de hematita.

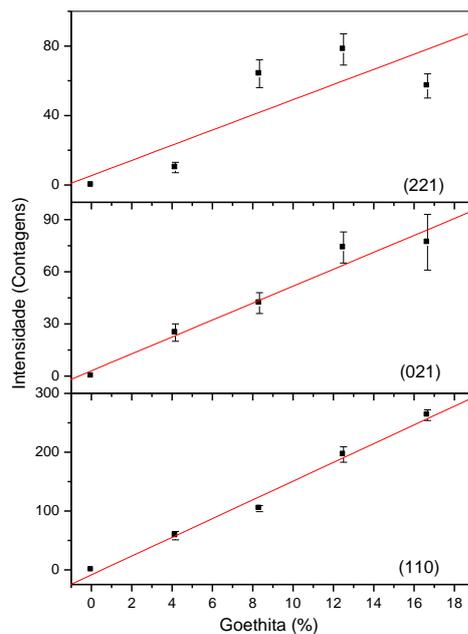


Figura 57. Correlação entre as intensidades dos picos de difração dos planos (110), (021) e (221) e as concentrações de goethita.

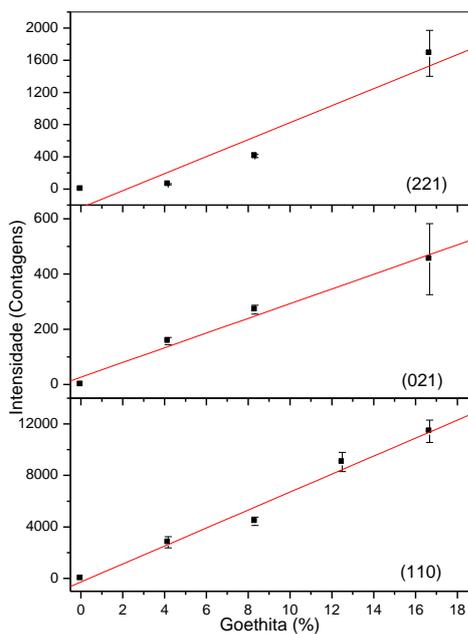


Figura 58. Correlação entre as intensidades integradas dos picos de difração dos planos (110), (021) e (221) e as concentrações de goethita.

Tabela 46. Concentração (%) e intensidade absoluta dos picos relativos aos planos (110), (021) e (221) da goethita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(110)	(021)	(221)
Mistura 11	0	0	0	0
Mistura 12	4,2	58(7)	25(5)	10(3)
Mistura 13	8,3	104(5)	42(6)	64(8)
Mistura 14	12,5	196(13)	74(9)	78(9)
Mistura 15	16,7	263(9)	77(16)	57(7)

Tabela 47. Concentração (%) e intensidade integrada dos picos relativos aos planos (110), (021) e (221) da goethita. Números entre parêntesis significam um desvio padrão de incerteza na intensidade dos picos.

Amostra	Conc.	(110)	(021)	(221)
Mistura 11	0	0	0	0
Mistura 12	4,2	2807(439)	157(13)	60(8)
Mistura 13	8,3	4440(323)	271(16)	410(20)
Mistura 14	12,5	9044(748)	-	-
Mistura 15	16,7	11429(866)	454(129)	1686(286)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)