

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

*OBTENÇÃO DO SULFATO DE ALUMÍNIO A  
PARTIR DA BAUXITA E A ELIMINAÇÃO DE  
FERRO (PROCESSO ÁCIDO)*

LAERCIO GOMES DE OLIVEIRA

CAMPINA GRANDE-PARAÍBA

**LAERCIO GOMES DE OLIVEIRA**

**OBTENÇÃO DO SULFATO DE ALUMÍNIO A PARTIR DA BAUXITA  
E A ELIMINAÇÃO DE FERRO (PROCESSO ÁCIDO).**

*Dissertação apresentada ao Curso de  
Mestrado em Engenharia Química da  
Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção do  
Grau de Mestre.*

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS**

**SUB-ÁREA: METALURGIA EXTRATIVA**

**ORIENTADOR: Prof. SHIVA PRASAD (Ph.D)**

**CO-ORIENTADOR: KEPLER BORGES FRANÇA (Ph.D)**

**Campina Grande-Paraíba**



048o

Oliveira, Laercio Gomes de

Obtencao do sulfato de aluminio a partir da bauxita e a eliminacao de ferro (processo acido) / Laercio Gomes de Oliveira. - Campina Grande, 1993.

66 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Lixiviacao 2. Sulfato de Aluminio 3. Bauxita 4. Ferro 5. Dissertacao I. Prasad, Shiva, Dr. II. Franca, Kepler Borges, Dr. III. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 66.061.34(043)

**OBTENÇÃO DO SULFATO DE ALUMÍNIO A PARTIR DA BAUXITA  
E A ELIMINAÇÃO DE FERRO (PROCESSO ÁCIDO)**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM .....<sup>30</sup>..... / .....<sup>03</sup>..... / 1993

Shiva Prasad

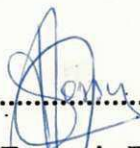
Shiva Prasad

PROFESSOR ORIENTADOR



Kepler Borges França

PROFESSOR CO-ORIENTADOR



Michel François Fossy

COMPONENTE DA BANCA



Severino Emenegildo de Souza

COMPONENTE DA BANCA

Campina Grande, Março de 1993



## DEDICATÓRIA

A Deus, por sua grandeza e sapiência.

A Laurindo Gomes Câmara e Auta Mafaldo de Oliveira Câmara, meus pais, pelo carinho, respeito e admiração.

A Edina Ferreira de Oliveira, minha esposa, pelo carinho, compreensão e afeto.

A Luan Diago Ferreira de Oliveira, meu filho, pela sua inestimável existência.

## AGRADECIMENTOS

Aos Professores, Funcionários e Alunos do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo incentivo, amizade, confiança e colaboração desde os passos iniciais do curso, em especial nas pessoas do Professor **Dr. Shiva Prasad** não só pela orientação e elaboração do presente trabalho, mas pelas críticas que me ajudaram na retomada do trabalho, e a senhora **Maria José Bezerra Cavalcanti**, pelo carinho dedicado.

Ao laboratório de Engenharia Química, de modo especial aos Professores **Michel Francois Fossy** - chefe do DEQ, **Maria do Socorro Marques** pela prestimosa ajuda, e aos Funcionários pela valiosa colaboração.

Ao Professor e amigo **José Jailson Nicácio Alves** pelas incansáveis críticas que me ajudaram a retornar de forma definitiva a conclusão deste trabalho.

Ao Professor **Kepler Borges França** - coordenador do CPGEQ, pela co-orientação, apoio moral e pela amizade sincera, que tiveram um peso significativo para alcançar a meta desejada.

Ao Departamento de Engenharia Química de Kent (Inglaterra) pelo apoio na realização deste trabalho.

Ao mestrando **Nagel Alves Costa** pela digitação do trabalho original.

Enfim a todos aqueles que junto comigo não mediram esforços para a realização de mais este feito de caráter científico.

## LISTA DE SÍMBOLOS

(aq.)	Aquoso(a)
Conc.	Concentração
(c)	Concentrado(a)
D	Coefficiente de distribuição
EtOH	Álcool etílico (Etanol)
eq.	Equilíbrio
g	Gramas
h	Hora
HL	Fase orgânica
K	Constante de equilíbrio
l	Litro(s)
ml	Mililitro(s)
min	Minuto(s)
mesh	Malhas por polegada linear de peneira
M	Concentração molar
M <sub>e</sub>	Metal
n	Indica a carga para uma determinada espécie química
nm	Nanômetro
(org.)	Orgânico(a)
OBS.	Observação
p.p.m	Parte(s) por milhão
pH	Potencial hidrogeniônico
PF	Perda ao fogo
r.p.m	Rotações por minutos
R	Cadeia orgânica do ácido
R	Quantidade reativa

$R_2O_3$	Soma dos óxidos no calcinado
(s)	Sólido
t	Quantidade total
T	Temperatura
V	Velocidade de rotação
—	Indica concentração da fase orgânica no equilíbrio
$v_o/v_a$	Razão volumétrica entre as fases
o	Indica valor inicial
[ ]	Indica concentração molar da solução
°C	Graus Celsius



## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a performance de um processo ácido para a obtenção do sulfato de alumínio a partir da reação bauxita-ácido sulfúrico, com posteriores etapas de purificação, visando obtê-lo com o teor mínimo de ferro como impureza. O processo usado consta das seguintes etapas : lixiviação do minério bauxita com ácido sulfúrico, separação do alumínio de ferro por cristalização com álcool etílico e separação do alumínio de ferro através da extração líquido-líquido por meio de um ácido organofosfórico (ácido di-2-etilhexil fosfórico).

Na etapa de lixiviação, a bauxita era colocada para reagir diretamente com o ácido sulfúrico, dando o sulfato de alumínio como produto principal da reação; e os teores de ferro e alumínio eram determinados pelos métodos clássicos de análise. Nesta etapa, visando obter condições ótimas, estudou-se as seguintes variáveis: concentração do ácido, quantidade do ácido e tempo de lixiviação.

Na segunda etapa o sulfato de alumínio bruto obtido na etapa anterior era tratado com etanol, e através das relações de solubilidade o sulfato de alumínio precipitava mais puro e maior parte do ferro ficava em solução, obtendo-se assim um sulfato de alumínio com menor teor de ferro. Foram estudados os seguintes parâmetros, visando obter uma percentagem máxima de extração do ferro presente: concentração do etanol, temperatura das soluções de sulfato de alumínio e velocidade de resfriamento.

Finalmente, como última etapa, utilizando-se da técnica da extração líquido-líquido, foi investigada a extração do ferro remanescente no sulfato de alumínio proveniente do tratamento alcoólico. Soluções aquosas dos cristais de sulfato de alumínio purificados foram tratadas com soluções do ácido di-2-etilhexil fosfórico (HDEHP) diluído em tolueno, visando avaliar a performance do processo extrativo. Através do coeficiente de distribuição, foi estudado a influência da variação da concentração do HDEHP, concentração de ferro (III) e número de estágios práticos, para uma razão de volume entre as fases e pH inicial constante.

## ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate the performance of an acid process to obtain aluminum sulfate by the reaction of bauxite with sulfuric acid, with further steps of purifications, to obtain it with minimum impurity of iron. The process involves the following three steps: leaching of the bauxite ore with sulfuric acid, separation of the aluminum sulfate from iron sulfate by crystallization with ethanol, and the final purification of the aluminum sulfate by liquid-liquid extraction using an organophosphoric acid (di-2-ethylhexyl phosphoric acid).

During the leaching step, the bauxite was treated directly with sulfuric acid giving the aluminum sulfate as principal product; and iron and aluminum contents were determined by classical methods of analysis. To determine the best conditions in this step, the variables studied were: concentration of the acid, quantity of the acid and leaching time.

In the second step, the crude aluminum sulfate obtained in the previous step was treated with ethanol, and due to solubility relations the aluminum sulfate precipitated purer leaving major part of the iron in the solution, thus obtaining the aluminum sulfate with minimum iron content. The following parameters were studied for maximum removal of the iron present: concentration of the ethanol, temperature of the aluminum sulfate solution and the cooling velocity.

Finally, as the last step the liquid-liquid extraction technique was used with a view to eliminate the rest of the iron present in the aluminum sulfate obtained after the alcoholic treatment. To evaluate the performance of the extraction process the aqueous solutions of the crystallized aluminum sulfate were treated with the solution of di-2-ethylhexyl phosphoric acid (HDEHP) diluted in toluene. The influence of the variation of concentration of HDEHP and of concentration of iron (III), and number of practical stages were studied by means of distribution coefficient, maintaining a constant initial pH and the volume ratio of the phases.



## ÍNDICE

1.0 - Introdução .....	1
2.0 - Revisão bibliográfica .....	4
2.1 - Lixiviação de minérios (extração sólido-líquido) .....	4
2.1.1 - Fatores que influenciam a velocidade de lixiviação .....	5
2.1.1.1 - Dimensão da partícula .....	5
2.1.1.2 - Concentração do agente lixiviante .....	6
2.1.1.3 - Temperatura .....	6
2.1.1.4 - Agitação do fluido .....	7
2.2 - Tratamento do sulfato de alumínio bruto com soluções de etanol (cristalização) 8	
2.2.1 - Introdução .....	8
2.2.2 - Relações de solubilidade .....	9
2.2.3 - Procedimento de purificação do sulfato de alumínio bruto .....	11
2.2.4 - Rendimento do processo de cristalização .....	12
2.2.5 - Efeitos térmicos num processo de cristalização .....	13
2.3 - Tratamento dos cristais hidratados com HDEHP em tolueno (extração líquido-líquido) .....	13
2.3.1 - Separação de metais utilizando a técnica da extração líquido-líquido ..	14
2.3.2 - Extração de metais com solvente orgânico .....	15
2.3.3 - Separação de metais terras raras .....	16
2.3.4 - Extração de molibdênio e tungstênio .....	17
2.3.5 - Extração de urânio .....	18
2.3.6 - Extração de ferro .....	18
2.3.7 - A química dos solventes de extração .....	19

3.0 - Materiais e métodos .....	20
3.1 - Reações objeto de estudo .....	20
3.2 - Materiais .....	21
3.3 - Projeto e montagem do equipamento .....	21
3.3.1 - Reator de vidro .....	23
3.3.2 - Sistema de agitação .....	23
3.3.3 - Sistema de medida e controle da temperatura .....	25
3.3.4 - Sistema de refluxo .....	25
3.3.5 - Sistema de alimentação dos reagentes .....	27
3.3.6 - Medidor de tempo .....	27
3.3.6 - Sistema de análises .....	27
3.4 - Metodologia experimental .....	28
3.4.1 - Lixiviação do minério bauxita com ácido sulfúrico .....	28
3.4.2 - Extração de ferro do sulfato de alumínio lixiviado por cristalização ....	29
3.4.3 - Extração do ferro remanescente com HDEHP em tolueno .....	30
3.4.4 - Preparação dos padrões para calibração do espectrofotômetro .....	30
3.4.5 - Fluxograma do processo ácido utilizado .....	31
4.0 - Resultados e discussões .....	32
4.1 - Matéria-prima .....	32
4.2 - Padronização do espectrofotômetro com sulfato ferroso amoniacal .....	33
4.3 - Determinação das condições de lixiviação .....	35
4.3.1 - Efeito da concentração do ácido sulfúrico .....	35



4.3.2 - Efeito da quantidade de ácido sulfúrico .....	38
4.3.3 - Efeito do tempo de lixiviação .....	40
4.4 - Purificação do sulfato de alumínio bruto com soluções de etanol .....	43
4.4.1 - Efeito da concentração do etanol .....	43
4.4.2 - Efeito da temperatura .....	45
4.4.3 - Comportamento da velocidade de resfriamento .....	47
4.5 - Extração líquido-líquido do ferro remanescente com ácido di-2-etilhexil fosfórico (HDEHP) .....	49
4.5.1 - Efeito da concentração do extratante .....	49
4.5.2 - Efeito da concentração de ferro na alimentação .....	52
4.5.3 - Efeito do número de estágios .....	56
5.0 - Conclusões .....	58
6.0 - Sugestões .....	60
7.0 - Referências Bibliográficas .....	62

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O alumínio é o terceiro elemento em abundância na crosta terrestre (8,13%) (Fleischer, 1958). Encontra-se na natureza não como elemento metálico, porém em minerais isolados ou rochas. Entre os minerais pode-se citar como principais fontes de alumínio: criolita ( $Na_3AlF_6$ ) e caulinita [ $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ ]. Já como rochas, quando estas contêm quantidades significativamente importantes de hidróxido de alumínio, recebem nomes como: bauxitos, argilas aluminosas, e lateritos (Sousa Santos, 1984).

A bauxita é a principal matéria-prima utilizada na imensa indústria do alumínio. Trata-se de uma rocha constituída principalmente de agregados de minerais aluminosos, mais ou menos impuros, nos quais o alumínio ocorre predominantemente como hidróxido. Os tipos de bauxita são:

1. Trihidratada, consistindo principalmente de gibbsita ( $Al(OH)_3$ );
2. Monohidratada, consistindo principalmente de boehmita ( $AlO(OH)$ );
3. Mista, constituído tanto de gibbsita como de boehmita.

Nas bauxitas européias e do norte da Ásia predominam minerais de alumínio monohidratados e, no resto do mundo, há predominância de bauxitas contendo principalmente gibbsita. As principais impurezas da bauxita compreendem óxido de ferro, silicatos de alumínio, quartzo e óxido de titânio.

As bauxitas ocorrem em um número de diferentes formas: maciça, pisolítica, colítica, brechóide, botrióide, celular, placóide e vermicular. É uma rocha de textura terrosa, nunca ocorrendo macrocristais. As bauxitas podem ocorrer como massas duras ou moles, com dureza entre 1 e 3; sua densidade varia entre 2,0 e 2,55 g/cm<sup>3</sup>; funde entre 1880°C a 2050°C após transformar-se em córindom; a cor da bauxita é muito variada: branca, creme, amarela, marron, cinza e vermelha; apresenta riscos de cor variável na

sua superfície; brilho situando-se na região fosca (dull to earthy); tem uma superfície de clivagem que sob tensão apresenta fraturas de formato irregular; é um material opaco; possui uma tenacidade característica de material de textura terrosa, que sob ensaios de tensão, esfarela-se (crumbly) (Sousa Santos, 1986).

As bauxitas devem ter alto teor em alumina e o valor delas está diretamente relacionado a quantidade e a pureza da alumina presente. Em 1941, as especificações mínimas para a bauxita metalúrgica eram as seguintes: mínimo de 55% de  $Al_2O_3$ ; máximo de 7% de sílica; 8% de  $Fe_2O_3$  e 4% de  $TiO_2$ . Em 1960, bauxitas tratadas nos Estados Unidos poderiam ter um mínimo de 48/50% de  $Al_2O_3$ ; máximo de 15% de  $SiO_2$  e o ferro, virtualmente, não tinha "cut-off" (Sousa Santos, 1985).

As bauxitas destinadas à produção de produtos químicos aluminosos (principalmente sulfato de alumínio), não devem ter mais de 2,25% de  $Fe_2O_3$ , nem mais de 10%  $SiO_2$  e  $TiO_2$  menos que 3,5%. O teor em alumina  $Al_2O_3$  requerido é de 56% (DNPM, 1975).

Atualmente o sulfato de alumínio vem sendo obtido a partir da bauxita pelo processo de desagregação alcalina, através do método de Bayer, ou pelo processo ácido. No processo Bayer a alumina é extraída da bauxita, representando uma etapa, para em seguida reagir com o ácido sulfúrico. Já no processo ácido a bauxita é colocada diretamente para reagir com o ácido. Em ambos os casos as condições de reação são as mesmas, todavia o sulfato de alumínio obtido por este último método contém um percentual apreciável de ferro, o qual o torna inaplicável para certos usos como o encorpamento de papel de primeira qualidade, aplicações em tinturaria bem como em produtos farmacêuticos. Este tem sido o grande problema da desagregação ácida e, motivo principal para uma grande aceitação cada vez maior do processo Bayer. O ferro é a principal impureza dos minerais de alumínio e também a mais indesejável impureza dos seus produtos.

A separação dos constituintes de uma mistura homogênea é o problema mais frequente encontrado na engenharia química. É muitas vezes solucionado pela criação ou introdução de uma segunda fase imiscível ou parcialmente miscível com a fase inicial,



o que acarretará a separação dos constituintes que possuem diferentes coeficientes de distribuição entre as duas fases (Vieira, 1989).

A separação de ferro e alumínio em soluções de sais, tais como sulfatos, é um dos problemas mais complicados na produção de compostos quimicamente puros de alumínio.

A tecnologia da hidrometalurgia e da metalurgia extrativa nos últimos anos, tem buscado mais e mais uma melhoria nos processos de extração e purificação de minerais e produtos destes minerais, utilizando-se da técnica de extração por solventes seletivos, com o objetivo de recuperar metais raros e concentrar soluções para produzir compostos quimicamente isento de impurezas.

Na seção de revisão bibliográfica encontram-se alguns trabalhos de relevante interesse no tratamento e purificação de minerais, bem como aspectos gerais referentes aos métodos da purificação de soluções de sulfato de alumínio e alumes através da cristalização e, sobre os tipos de solventes utilizados para extração de metais, em particular na extração de ferro em soluções de sulfato de alumínio.

A metodologia experimental relata todas as etapas realizadas durante o processo para a produção de sulfato de alumínio com baixo teor em ferro. Lixiviação do mineral e obtenção do licor-mãe, purificação por cristalização do sulfato de alumínio em soluções de álcool etílico e extração líquido-líquido do ferro (III) usando como extratante o ácido di-2-etilhexilfosfórico (HDEHP) diluído em um solvente orgânico.

Os resultados obtidos e apresentados mostram a influência dos vários parâmetros estudados nas três etapas do processo, visando alcançar o objetivo do presente trabalho. Com este estudo espera-se contribuir com o aproveitamento dos minérios ricos em alumina e processamento hidrometalúrgico dos concentrados de bauxitos e argilas aluminosas.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há disponível na literatura um grande número de artigos sobre lixiviação e purificação de minérios, mais especificamente sob a forma de relatórios de investigação do Bureau de Minas dos Estados Unidos. Normalmente esses estão relacionados na obtenção e purificação de sulfato de alumínio a partir de argilas cauliniticas, no entanto poucos são encontrados na forma de publicações periódicas. Devido a esta restrição de referência bibliográfica, neste capítulo procurou-se mostrar algumas conclusões de trabalhos com minerais diversos, porém com grande significado para as etapas utilizadas no presente trabalho.

#### 2.1- Lixiviação de Minérios (Extração Sólido-Líquido)

Lixiviação é o processo de dissolução dos constituintes solúveis valiosos de um minério ou concentrado, geralmente por uma solução aquosa de um agente lixiviante. Idealmente, a lixiviação produz um resíduo suficientemente isento de minerais valiosos que pode ser descartado e uma solução ou resíduo ricos em metais valiosos dos quais os metais podem ser recuperados numa etapa posterior de purificação (Jackson, 1986).

## 2.1.1- Fatores que Influenciam a Velocidade de Lixiviação

### 2.1.1.1- Dimensão da Partícula

A dimensão da partícula influencia a velocidade de extração de diversas maneiras. Quanto menor for a partícula, maior é a área interfacial entre o sólido e o líquido e menor será a distância através da qual o solvente tem de difundir-se no interior do sólido, portanto maior será a velocidade de transferência de matéria durante a lixiviação. Por outro lado, a superfície pode não ser usada tão eficientemente com um material tão fino, caso a circulação do líquido seja impedida, e a separação das partículas do líquido e o escoamento do resíduo sólido tornam-se mais difíceis (Coulson e Richardson, 1968).

Barbosa (1987), estudando a influência da dimensão da partícula na lixiviação da scheelita com ácido clorídrico, verificou que a densidade e a percentagem de tungstênio extraído aumentaram com o aumento da dimensão média das partículas na faixa de  $40\mu\text{m}$  a  $163\mu\text{m}$ .

Miller et alii (1978) estudaram a cinética de reação da dissolução do bismuto a partir do torrão de chumbo por ácido sulfúrico, com um diâmetro de partícula sempre crescente. Verificaram que o percentual de bismuto dissolvido aumentou com o aumento do diâmetro da partícula.

Mena e Olson (1985), observaram que na faixa de diâmetro de partículas de  $68\mu\text{m}$  a  $126\mu\text{m}$  não mostrou efeito algum sobre a velocidade de lixiviação da chrysocolla ( $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) com soluções de hidróxido de amônia - carbonato de amônia, porém nas partículas com diâmetro abaixo de  $68\mu\text{m}$  ocorreu um relevante aumento na velocidade de extração.

Sousa (1982), trabalhando na lixiviação de concentrados de scheelita com ácido clorídrico, observou que o diâmetro de  $68\mu\text{m}$  produz um maior efeito na percentagem de tungstênio reagida, quando comparado com os diâmetros de  $115\mu\text{m}$  e  $163\mu\text{m}$ , conseguindo uma conversão de tungstênio em torno de 100%, 38% e 42% respectivamente.

### 2.1.1.2- Concentração do Agente Lixivante

O agente lixivante deve ser um bom solvente seletivo e de baixa densidade de forma que sua circulação no meio seja a mais livre possível e de fácil homogeneização (Coulson e Richardson, 1968).

Munoz et alii (1979), em seus estudos de lixiviação da calcopirita ( $CuFeS_2$ ) com ácido sulfúrico, verificaram que não houve influência sobre a cinética de reação, da concentração dos reagentes  $Fe^{+3}$  e  $H_2SO_4$ , para as amostras de diâmetros de partícula de  $4\mu m$  e  $12\mu m$  na faixa de temperatura de 60 a  $90^\circ C$ .

Schultze et alii (1979), numa série de estudos da lixiviação de uma argila caulínica com ácido sulfúrico, na temperatura de  $105^\circ C$  e partículas com diâmetros na malha 20 mesh Tyler, observaram que a medida que o pH do meio tornava-se ácido provocava pequeno efeito na percentagem de alumínio extraído.

Barbosa (1987), observou pequeno efeito na taxa de conversão inicial da scheelita entre 2 e 6M da concentração do ácido clorídrico, entretanto entre 6 e 12M, verificou um grande aumento na taxa de conversão, a temperatura de  $80^\circ C$ .

### 2.1.1.3- Temperatura

A temperatura é um parâmetro que predomina no aumento da solubilidade da substância lixiviada e na velocidade de lixiviação (Coulson e Richardson, 1968).

Mena e Olson (1985), mostraram que, para um aumento de temperatura de 25 a  $55^\circ C$ , a fração de cobre extraída teve um acréscimo de 0,6 para 0,8 na lixiviação da chrysocolla com soluções de hidróxido de amônio e carbonato de amônio, para partículas de diâmetro entre -100 + 150 mesh.

Slaczka (1986), nos estudos da lixiviação do zinco com amônio ( $NH_4^+$ ) partindo do minério galmei, observou que em 30 minutos a dissolução do zinco aumentou de 72% na temperatura de  $20^\circ C$ , para 87% na temperatura de  $50^\circ C$ , enquanto na presença de

ultrasom o aumento de zinco lixiviado foi de 85,7 para 99,5% nas temperaturas de 20 para 50°C respectivamente.

Leitch et alii (1966), estudando a extração de alumina por lixiviação da anorthosita fundida e resfriada com ácido sulfúrico, observaram que a percentagem de alumina aumenta rapidamente com a temperatura e que praticamente toda alumina é lixiviada na temperatura de ebulição da solução ácida, com partículas na malha de 65 mesh, e a solução ácida a 16% em volume.

Sousa (1983), estudando a lixiviação de concentrados de scheelita com ácido clorídrico, verificou um pronunciado efeito na taxa de reação. Variando a temperatura de 70°C a 90°C para um tempo de lixiviação de 4 horas, a conversão dos concentrados foi de 27% para 43% com partículas de 163 $\mu$ m; 32% para 63% com partículas de 115 $\mu$ m e 98% para 100% com partículas de 68 $\mu$ m de diâmetros.

#### **2.1.1.4- Agitação do Fluido**

A agitação do solvente é importante, porque aumenta a difusão turbilhonar e conseqüentemente a transferência de substância da superfície da partícula para o seio da solução. Além disso, a agitação de suspensões de partículas finas evita a sedimentação e permite uma utilização mais eficiente da superfície interfacial (Coulson e Richardson, 1968).

Miller et alii (1978), estudaram o efeito da velocidade de agitação, na lixiviação do bismuto com uma concentração de 0,5M  $H_2SO_4$ , à temperatura de 70°C. A velocidade de lixiviação não altera entre 300 e 2000 r.p.m, porque a etapa controladora da reação não é a difusão na camada interfacial.



## 2.2- Tratamento do sulfato de alumínio bruto com soluções de etanol. (cristalização).

### 2.2.1- Introdução

A principal barreira na bem sucedida operação de um processo ácido, tem sido a dificuldade encontrada no desenvolvimento de um método apropriado, para purificação do sais de alumínio cru, após a extração da alumina do seus minérios. Os sais de ferro são as principais influências de contaminação (Tilley et alii, 1927).

Uma análise do mais proeminente procedimento que havia sido proposto para a separação dos sais de ferro e de alumínio pode ser encontrado nos textos "alumínio" (Edwards et alii, 1930).

Na maioria dos processos ácidos para extração de alumina de argilas e minérios emprega-se ácido sulfúrico como agente lixiviante, e a purificação é limitada através da separação dos sulfatos de ferro e alumínio.

A separação de dois sais solúveis em água pode frequentemente ser obtida introduzindo no sistema um solvente orgânico no qual um dos sais seja solúvel. Este efeito seletivo promove a remoção do componente insolúvel. O fato de o sulfato de alumínio poder ser precipitado de suas soluções aquosas pela adição de álcool etílico está exaustivamente reconhecido, e a acentuada solubilidade do sulfato férrico neste mesmo solvente orgânico é bem definida. Vittorf (1924) foi o primeiro a propor a aplicação deste fenômeno como um método prático para a purificação das soluções de sulfato de alumínio bruto.

Roller (1946), coordenou importantes experimentos nas considerações fundamentais do problema e concluiu que o uso de elevadas temperaturas apresenta uma vantagem na redução substancial da quantidade de álcool requerida na purificação das soluções de sulfato de alumínio cru.

## 2.2.2- Relações de Solubilidade

As relações de equilíbrio nos sistemas em cristalização são expressas na forma de dados de solubilidade, que são representados em diagramas de fases ou mediante curvas de solubilidade. Os dados de solubilidade são expressos, ordinariamente, em partes ponderais do material anidro dissolvido em 100 partes em peso do solvente total. Em alguns casos estes dados são expressos como partes em peso do material anidro em 100 partes ponderais da solução (Perry e Chilton, 1980).

Os dados da solubilidade dos compostos sólidos nos solventes, em função da temperatura, podem ser encontrados na maioria dos manuais, coleção de Seidell (Lenke, 1958).

Gee (1945), estudando o sistema sulfato de alumínio-etanol-água a 30 e 80°C, visando entender os vários fenômenos ocorridos, e sob condições ótimas, observou após a construção dos diagramas de fases que: o sal anidro, hexadecahidratado, e decahidratado foram encontrados na isoterma de 30°C. E o sal anidro e decahidratado na isoterma de 80°C.

Vittorf (1924) realizou uma breve investigação das relações de solubilidade no sistema  $Al_2(SO_4)_3 - EtOH - H_2O$ , mas poucos dados foram publicados.

Gee et alii (1947) em uma exaustiva série de testes de laboratório mostraram que dentro dos limites de um processo prático de temperatura e concentração, o álcool não entra em combinação química com os outros componentes do sistema. A solubilidade do sulfato de alumínio em soluções aquosas foi obtida e graficada conforme a Figura 2.1.

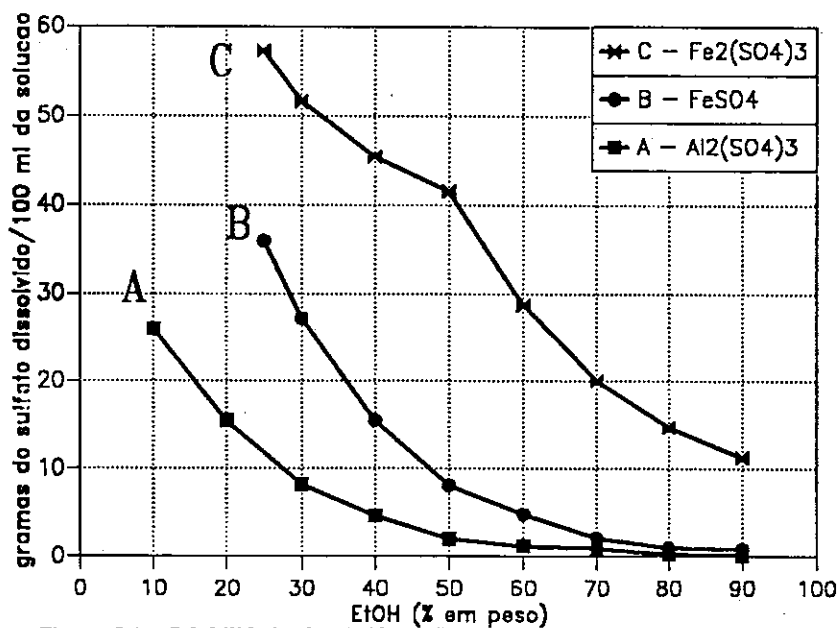


Figura 2.1- Solubilidade dos Sulfatos Ferrico, Ferroso e Alumínio em Soluções Aquosas de Etanol a 33 C (1,7% Acido Sulfurico)

Gee e Cunningham (1948), em seus trabalhos com o sistema  $Al_2(SO_4)_3 - EtOH - H_2O$ , visando minimizar a quantidade de álcool requerida para atingir a purificação ótima, os seguintes pontos foram estabelecidos durante o desenvolvimento experimental de laboratório:

1. A pureza do produto final depende da qualidade da matéria-prima; baixo percentual de ferro no sulfato de alumínio cru dará um produto superior.
2. Na faixa de 0,1 a 5,0% equivalente de  $Fe_2O_3$  no sulfato de alumínio, não há distinção aparente de extração entre o ferro ferroso e fêrrico. Uma remoção média de ferro de 97-98% pode ser facilmente atingida.
3. Um rendimento do produto de 93 a 97% foi obtido.
4. O sulfato de alumínio hidratado precipitado é uniformemente o sal hexadeca a baixa temperatura.

### 2.2.3- Procedimentos de Purificação do Sulfato de Alumínio Bruto

Vitorff (1924) verificou um paradoxo interessante nos seus estudos de purificação de sulfatos de alumínio hidratados. Em alguns casos, após três precipitações, o sulfato de alumínio ficou substancialmente livre de ferro, embora em outras instâncias, após idêntico tratamento, a quantidade de ferro presente ainda era 0,8%.

Roller (1946) por um simples estudo de precipitação à elevada temperatura, verificou que atingia melhores níveis de purificação do sulfato de alumínio hidratado, mesmo partindo-se de soluções de sulfato de alumínio mais concentradas que os trabalhos efetuados por Vitorff (1924).

A partir dos resultados e sugestões apresentados por Vitorff foi desenvolvido um procedimento que utilizava um refluxo que permitia usar soluções de sulfato de alumínio ainda mais concentradas, e purificação mais elevada do produto (Herzfeld e Walker, 1929).

Os mesmos pesquisadores observaram que, trabalhando com soluções supersaturadas de sulfato de alumínio na temperatura de 80°C, minimiza-se a tendência da formação de emulsão e aumenta-se o grau de pureza do produto.

Gee e Cunningham (1948), tentando encontrar um procedimento efetivo de purificação do sulfato de alumínio hidratado, estudou vários parâmetros que tinham influência na pureza do produto cristalino e verificou os seguintes resultados:

1. Aumentando-se a temperatura de cristalização aumenta-se a pureza do produto porém sacrifica-se o rendimento da operação, já que há um aumento na solubilidade do sulfato de alumínio.
2. A percentagem de extração de  $Fe_2O_3$ , realizando-se de 3 a 10 cristalizações, permanece relativamente constante entre 98 a 99 por cento mesmo partindo de alúmens com diferentes conteúdos de  $Fe_2O_3$ .
3. Um valor mínimo para a concentração de álcool é determinado pela solubilidade do sulfato de alumínio no licor-mãe, ficando a concentração limitante para um processo prático em torno de 50%. Com concentrações alcoólicas mais elevadas

obtem-se uma pureza equivalente, até cerca de 60%, além disso, um aumento na concentração de álcool resulta num decréscimo na pureza do produto.

4. Um aumento na acidez da solução de sulfato de alumínio alimentado no reator, não provoca variação considerável na pureza do produto tratado.
5. A pureza dos cristais tratados com a solução alcoólica é uma função quase direta da velocidade de resfriamento, ou seja, quanto menor for a taxa de resfriamento da solução, menor teor de ferro terão os cristais do sulfato de alumínio.
6. A solubilidade relativamente alta do sulfato férrico diante do sulfato ferroso indica que uma melhor purificação pode ser conseguida se os ferrosos forem antecipadamente colocados no estado oxidado.

#### **2.2.4- Rendimento do Processo de Cristalização**

Na maioria dos casos o processo de cristalização é lento e a solução-mãe final está em contato com uma superfície cristalina suficientemente grande de forma que a sua concentração seja substancialmente a de uma solução saturada na temperatura final do processo. Nesses casos é normal calcular o rendimento a partir da composição inicial da solução e da solubilidade da substância na temperatura final (Perry e Chilton, 1980).

O rendimento da cristalização de sulfato de alumínio obtido por qualquer método de operação pode ser calculado por quatro fatores: (1) A quantidade de álcool da fase líquida que está em equilíbrio com o produto precipitado; (2) A concentração de ácido sulfúrico da fase líquida; (3) A temperatura de filtração; (4) A concentração alcoólica da solução de lavagem. O rendimento varia diretamente com os fatores dos itens 1 e 4 e inversamente com os itens 2 e 3 (Gee et alii, 1947).

### **2.2.5- Efeitos Térmicos num Processo de Cristalização**

Os efeitos térmicos num processo de cristalização podem ser calculados por dois métodos: (1) Mediante um balanço térmico em que se combinam os efeitos individuais, como calores sensíveis, calores latentes e o calor de cristalização, numa equação que dá o efeito térmico total; ou (2) Mediante um balanço de entalpia em que se iguala o calor absorvido de fontes externas durante o processo, à diferença entre a entalpia de todas as correntes que deixam o sistema e a entalpia de todas as correntes que nele penetram (Mullin, 1961).

Ordinariamente, cristalização é um processo exotérmico, e o calor de cristalização varia com ambos, temperatura e composição (McCabe e Smith, 1967).

Os estudos térmicos de Bichowsky e Rossini (1936), mostraram que o calor de solução do sulfato de alumínio em água é 126, 56,2 e 8,2 kcal/mol para o sal anidro, hexa e octadecahidratado respectivamente.

Para evidenciar a exotermicidade do calor de cristalização em soluções alcoólicas, uma curva de resfriamento de uma solução sulfato de alumínio-álcool foi construída. Observou-se que um pico exotérmico surgiu na temperatura de 59,8°C, que é a temperatura de transição do sistema de duas fases líquida para o sistema líquido-cristal hidratado (Gee et alii, 1947).

### **2.3- Tratamento de Cristais Hidratado com HDEHP em Tolueno (Extração Líquido-Líquido)**

Segundo Foust (1982) uma mistura líquida pode, às vezes, ser separada pelo contato com um segundo solvente líquido. Os componentes da mistura são solúveis, em diferentes graus, no solvente. No caso ideal, o componente a ser extraído é solúvel no solvente, e os outros componentes são insolúveis. Então o soluto é o único componente transferido da mistura inicial para a fase do solvente. A mistura inicial torna-se o

"refinado" à medida que dela se extrai o soluto. A fase solvente transforma-se no "extrato" à medida que extrai o soluto. Na prática, todos os componentes são, possivelmente, solúveis num certo grau uns nos outros, e a separação só é viável quando as solubilidades são suficientemente diferentes. Em qualquer caso, o componente não extraído (inerte) deve ser insolúvel para se formarem duas fases que possam ser extraídas.

### 2.3.1- Separação de Metais Utilizando a Técnica da Extração Líquido-Líquido.

A separação de metais através da extração em fase líquida é uma operação conhecida a muito tempo.

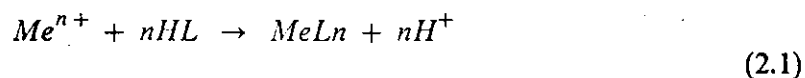
Pode-se classificar os métodos de extrair metais através da extração líquido-líquido da seguinte forma (Treybal, 1968):

1. Formação de quelatos, onde os agentes quelantes removem a água de coordenação dos íons metálicos, formando compostos covalentes solúveis em solventes não polares. Os exemplos típicos destes compostos são: acetilacetona, dimetilglioxima, 8-quinolinol e cupferron.
2. Formação de compostos coordenados, um exemplo é a extração de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot X_4$  onde  $X$  é o solvente, por exemplo o éter etílico.
3. Formação de associações de íons. A associação dos íons de cargas opostas resulta na formação de moléculas sem carga que podem ser extraídas em solventes orgânicos. Este é o meio mais importante e mais comum para a separação de metais em escala industrial. Entre os extratante mais usados, os mais comuns são: percloratos, nitratos, haletos, tiocianatos, aminas e ácidos alquil-fosfóricos.

### 2.3.2- Extração de Metais com Solvente Orgânico

Extração com solvente é um processo no qual uma substância é transferida de uma fase líquida para outra fase líquida. No final, no estágio de equilíbrio, o processo é denominado extração líquido-líquido (Kerts e Marcus, 1970). No caso em estudo, há interesse de extrair as espécies metálicas remanescentes na solução de sulfato de alumínio tratada previamente com EtOH. Sabe-se que, através das reações, existe uma certa concentração de ferro no estado ferroso e férrico em forma de sulfato na solução.

Considerando a equação (1) para representar o processo no equilíbrio, temos:



Através da distribuição das espécies presentes nas fases orgânica e aquosa, sob uma dada agitação contínua, pode-se determinar o coeficiente de distribuição do sistema (D). Partindo do estado de equilíbrio pode-se obter as seguintes expressões:

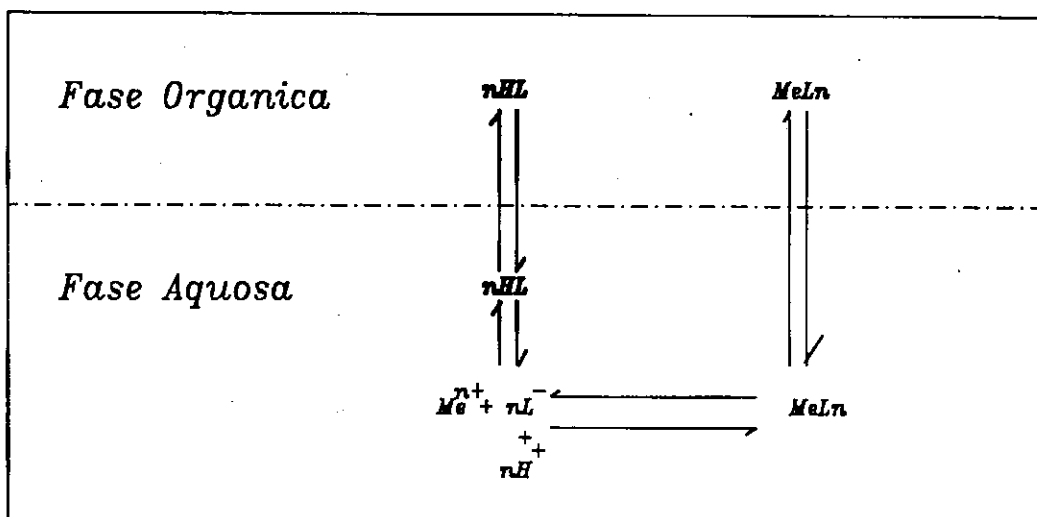
$$K = \frac{[MeLn] [H^+]^n}{[Me^{n+}] [HL]^n} \quad (2.2)$$

$$D = K \frac{[HL]^n}{[H^+]^n} \quad (2.3)$$

Onde K é a constante de equilíbrio, D o coeficiente de distribuição e os colchetes representam as concentrações das espécies.

A título de ilustração, a Figura 2.2 apresenta a forma como pode ocorrer a extração entre duas fases imiscíveis.





**Figura 2.2 Mecanismo de extracao de metais por solventes**

A taxa de transferência das espécies entre as duas fases dependerá de vários parâmetros, dentre os quais podemos citar como os principais: (1) A velocidade de agitação, (2) A concentração do extratante, (3) Razão volumétrica entre as fases ( $v_o/v_a$ ), (4) Temperatura (Hanson, 1971)

Como se pode observar na Figura 2.2 ocorre uma dissociação do extratante, liberando o ion  $H^+$  na fase aquosa e a formação do complexo  $MeLn$  o qual é transferido para a fase orgânica.

### 2.3.3- Separação de Metais Terras Raras

Fischer et alii (1937) foram os primeiros a sugerirem o uso da extração líquido-líquido na separação da metais terras raras. No entanto os extratantes utilizados foram álcoois, éteres e cetonas os quais se mostraram poucos eficientes na separação destes metais. Somente após a introdução de compostos de base organofosfóricos tais

como o tri-n-butil fosfato (TBP), o ácido di-butil-fosfórico (HDBP) e o ácido di-2-etilhexilfosfórico (HDEHP) e outros, com propriedades atrativas por metais, é que um maior progresso neste campo foi alcançado.

Peppard et alii (1958) estudaram a separação de terras raras trivalentes em soluções aquosas de ácido clorídrico e ácido nítrico, usando como extratante o tri-n-butil fosfato (TBP). No sistema com ácido clorídrico os coeficientes de distribuição foram muito baixos, enquanto que no sistema com ácido nítrico eles se mostraram mais promissores.

Segundo Deshpande et alii (1981), Patkin produziu com elevada pureza os metais terras raras lantânio, praseodímio e neodímio num sistema de extração co-correntes com 14 estágios, utilizando o TBP como solvente de extração.

Peppard et alii (1957) foram os primeiros a utilizar o ácido di-2 etilhexil fosfórico (HDEHP) como extratante na separação de metais terras raras. O ponto mais significativo deste trabalho foi o estabelecimento de uma relação linear entre o logaritmo do coeficiente de distribuição e o número atômico do metal terra rara.

#### **2.3.4- Extração de Molibdênio e Tungstênio**

Kim e Macinnis (1981) otimizaram o processo de separação do molibdênio de tungstênio usando como extratante um sistema à base do ácido di-2-etilhexil fosfórico (HDEHP), a partir de uma solução sintética de tungstato e molibdato de sódio. Estes autores, sem mencionar a temperatura de extração, estudaram a influência de diversos agentes químicos, visando melhorar a eficiência do processo.

Rocha (1985) estudando a separação do molibdênio de tungstênio a partir de uma solução lixiviada de scheelita, usando como extratante o ácido di-2-etilhexil fosfórico diluído em clorofórmio, verificou que a extração deve ser realizada num  $\text{pH} = 2$ , para se obter melhores valores do coeficiente de distribuição.

### 2.3.5- Extração de Urânio

Goldenberg e Abbruzzese (1983) estudaram a extração do urânio de um licor lixiviado ácido com tri-n-octilamina como agente de extração e verificaram que a razão volumétrica das fases orgânica-aquosa é uma variável mais importante para elevar a eficiência de extração do urânio do que a concentração da amina. Neste mesmo trabalho, estes autores utilizando o método de McCabe-Thiele para a determinação do número de estágios teóricos, encontraram três estágios e dois estágios respectivamente para os circuitos de extração e "stripping" com uma recuperação total de urânio de 98,9%.

### 2.3.6- Extração de Ferro

A extração de ferro (III) em soluções aquosas de ácido perclórico usando como extratante o ácido di-2-etilhexil fosfórico (HDEHP) diluído em octano foi investigado por Baes e Baker (1960).

Foram estudados vários parâmetros de extração mantendo-se constante a concentração da solução aquosa, concluindo-se que existe uma diferença na estrutura do complexo extraído se a relação entre a concentração do íon férrico e a concentração do extratante for maior ou menor que 0,10.

Com o objetivo de extrair o ferro presente no sulfato de alumínio obtido por lixiviação de uma argila caulinitica com soluções de ácido sulfúrico Schultze et alii (1979), realizaram estudos usando os seguintes extratantes: Primene JMT, Amberlite XLA-3, Amberlite LA-2, Alamine 336, Aliquat 336, HDEHP, TBP, verificando em ensaios preliminares que a Amberlite XLA-3 fornecia melhores valores na percentagem de extração de ferro, quando estes extratantes eram diluídos em querosene. Verificaram também a necessidade de apenas dois estágios para reduzir a concentração de ferro de 1,5 g/l a quase zero pelo método de McCabe-Thiele, quando se usava um sistema de

extração em contra-corrente com uma razão volumétrica de fases orgânica-aquosa de 2:1.

### **2.3.7- A Química dos Solventes de Extração**

Hanson (1971) relata os princípios e classificações dos sistemas de extração, assim como o equilíbrio dos processos de extração, coeficiente de distribuição, extração por compostos de ácidos organo-fosfóricos, a interação de ésteres ácidos e sua distribuição, extração de metais com alto e baixo carregamento orgânico e fatores que afetam a extração dos metais.

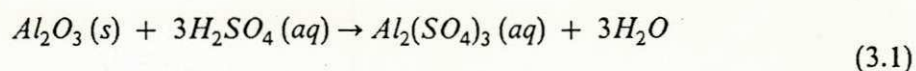
## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão mostradas as reações representativas da etapa de lixiviação e do processo de extração com HDEHP, uma descrição do material e métodos empregados em cada etapa, preparação dos padrões necessários, padronização do espectrofotômetro e o fluxograma do processo de produção e purificação do sulfato de alumínio. Na etapa de cristalização com etanol, o álcool não entra em combinação química com o sulfato de alumínio, ocorrendo precipitação dos cristais puros por mera relação de solubilidade entre o sulfato de alumínio e os sulfatos de ferro (Gee et alii, 1945).

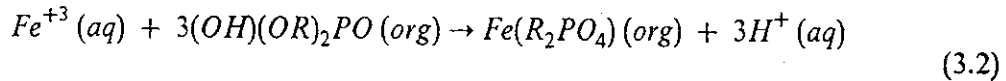
#### 3.1- Reações Objeto de Estudo

Na etapa de lixiviação foi estudada a reação entre o minério bauxita e ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), estequiometricamente representada por:



O sulfato de alumínio após a reação, encontra-se disperso em uma solução aquosa. Com o objetivo de obtê-lo em forma sólida hidratada, foi necessário extrair o excesso de água presente por evaporação e em seguida cristalizar o meio.

Na etapa de tratamento do sulfato de alumínio com o ácido di-2-etilhexil fosfórico, utilizou-se a forma monomérica do extratante com configuração  $(OH)(OR)_2PO$ , onde R representa a cadeia orgânica do ácido. Assumindo que a espécie a ser extraída seja o íon  $Fe^{+3}$ , a reação representativa do processo pode ser escrita como:



onde, a estequiometria da reação é dada como  $Fe : HDEHP = 1:3$ .

Na equação foi utilizada a forma monomérica do extratante. Contudo, em muitos diluentes aromáticos como em tolueno, este extratante também pode se apresentar na forma dimérica (Hanson, 1971).

### 3.2- Materiais

O minério bauxita foi proveniente da região do rio Trombetas na Amazônia, fornecida pela Alumínio Maranhão S.A.. Para a lixiviação da bauxita, utilizou-se várias diluições de ácido sulfúrico 96%. Na etapa de extração com etanol, usou-se soluções de etanol, ácido sulfúrico concentrado, peróxido de hidrogênio concentrado. Na etapa de extração com HDEHP, usou-se o ácido di-2-etil hexil fosfórico diluído em tolueno. Na preparação dos padrões utilizou-se o sulfato ferroso amoniacal. Com exceção do ácido di-2-etil hexil fosfórico, doado pelo Departamento de Química da Universidade de Kent - Inglaterra e fabricado por Sigma Chemical Company - USA, todos os demais reagentes foram de origem Merck e de grau analítico P.A.

### 3.3- Projeto e Montagem do Equipamento

O sistema, em escala de bancada, mostrado nas Figuras 3.1a a 3.1c, foi projetado, montado e utilizado na obtenção dos dados de lixiviação do minério bauxita com ácido sulfúrico e do tratamento do produto desta lixiviação com álcool etílico. O sistema opera sob condições isotérmicas ( $T = 95^\circ C$ ) e agitação contínua.

O equipamento montado é constituído basicamente das seguintes unidades:



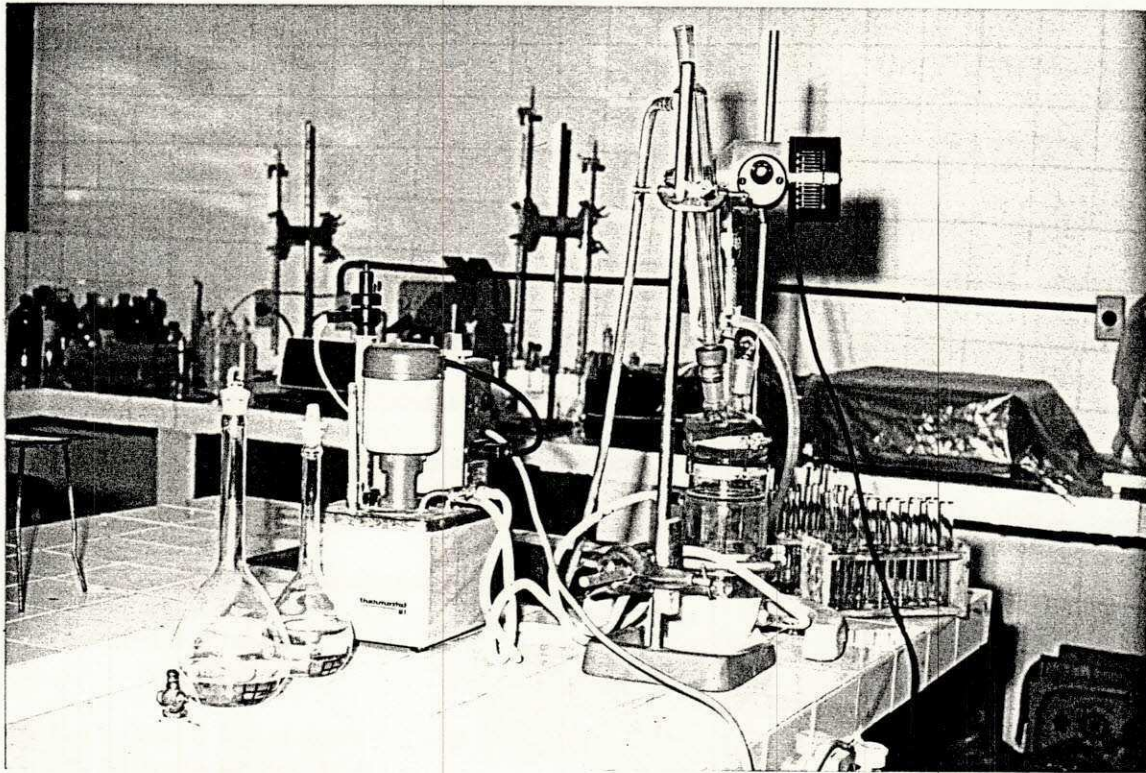


Figura 3.1a- Sistema Experimental

- 3.3.1- Reator de Vidro
- 3.3.2- Sistema de agitação
- 3.3.3- Sistema de medida e controle de temperatura
- 3.3.4- Sistema de refluxo
- 3.3.5- Sistema de alimentação dos reagentes
- 3.3.6- Medidor de tempo
- 3.3.7- Sistema de análise

### **3.3.1- Reator de Vidro**

Utilizou-se um reator de batelada de vidro (Figura 3.1a) de forma cilíndrica, com capacidade volumétrica de 603 ml, de 12,0 cm de comprimento e 8,0 cm de diâmetro interno, com camisa de vidro que permitiu a termostatização do sistema reagente, mediante o transporte de calor por fluxo contínuo de água. A tampa era constituída por três vias com as seguintes especificações:

- 1- Orifício central para colocar o agitador de vidro;
- 2- Orifício lateral para colocar o condensador de refluxo
- 3- Orifício lateral para colocar o termômetro em contato com o sistema reagente e para alimentar o reator.

### **3.3.2- Sistema de agitação**

O sistema de agitação é composto por um agitador mecânico modelo Fisatom 713T com controlador de velocidade e capacidade de rotação de até 6000 r.p.m.. A haste de vidro, mede 44,0 cm e possui um sistema de duplas hélices medindo 1,7 cm de comprimento e separadas uma da outra por 2,0 cm. A opção de velocidade utilizada em todos os experimentos foi de 330 r.p.m..

O agitador foi confeccionado para evitar a formação de gradientes locais, de temperatura e concentração, obtendo-se o modelo de mistura total.



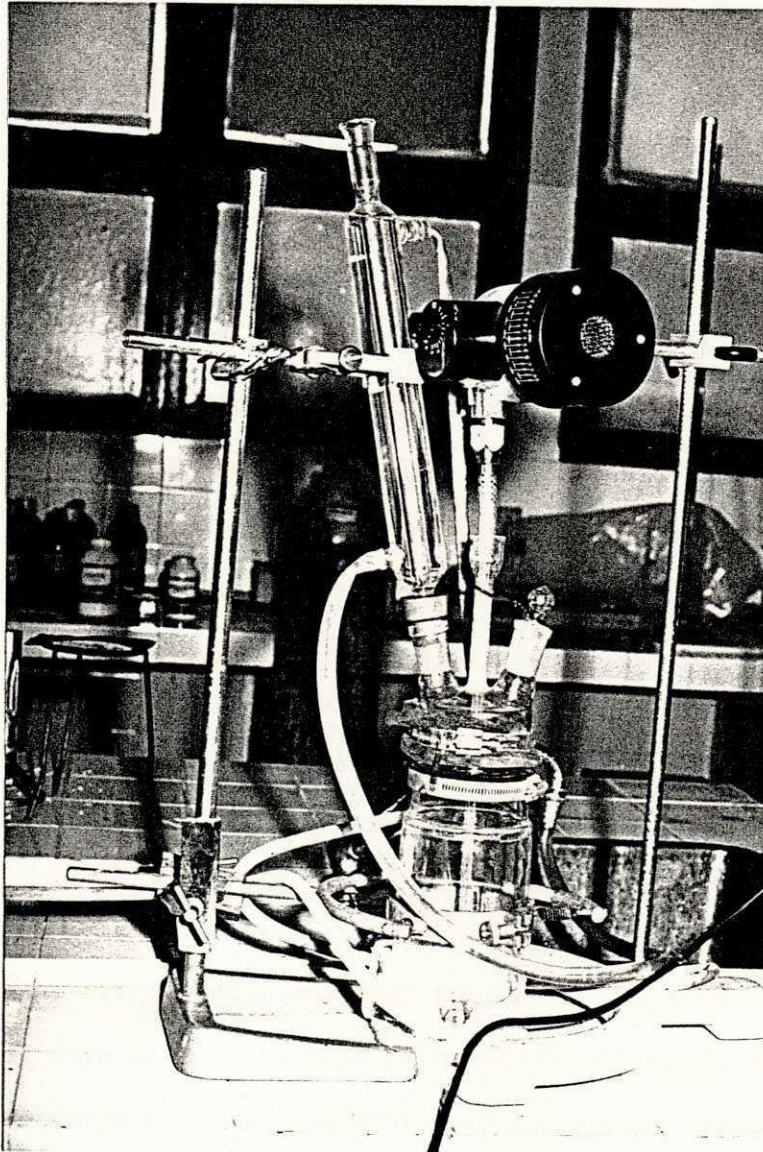


Figura 3.1b- Reator de Vidro

### 3.3.3- Sistema de medida e controle de temperatura

Este sistema (Figura 3.1c) é formado por:

- a) Termômetro de mercúrio no sistema reagente com escala de  $-10^{\circ}\text{C}/600^{\circ}\text{C}$  (precisão  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ) marca GDR 976
- b) Termostato de circulação marca "Thermostat UI" com controlador de fluxo e termômetro de contato escala  $-5^{\circ}\text{C}/105^{\circ}\text{C}$  (precisão  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ).

O controle da temperatura foi feito através do termostato com fluxo de água aquecida entrando e saindo pela camisa de vidro do reator.

Para compensar a perda de calor da água proveniente do termostato para o ambiente, o regime térmico estacionário entre a temperatura do sistema reagente e a temperatura da água no termostato foi atingido com uma diferença de  $5^{\circ}\text{C}$ , ou seja, para manter a temperatura de trabalho, foi necessário fixar na escala do termostato em média com  $+5^{\circ}\text{C}$  da temperatura pré-estabelecida para o experimento.

### 3.3.4- Sistema de Refluxo

O refluxo dos reagentes foi conseguido por meio de um condensador de vidro de tubo reto, com fluxo de água à temperatura ambiente. Este condensador foi conectado numa das vias laterais da tampa do reator.

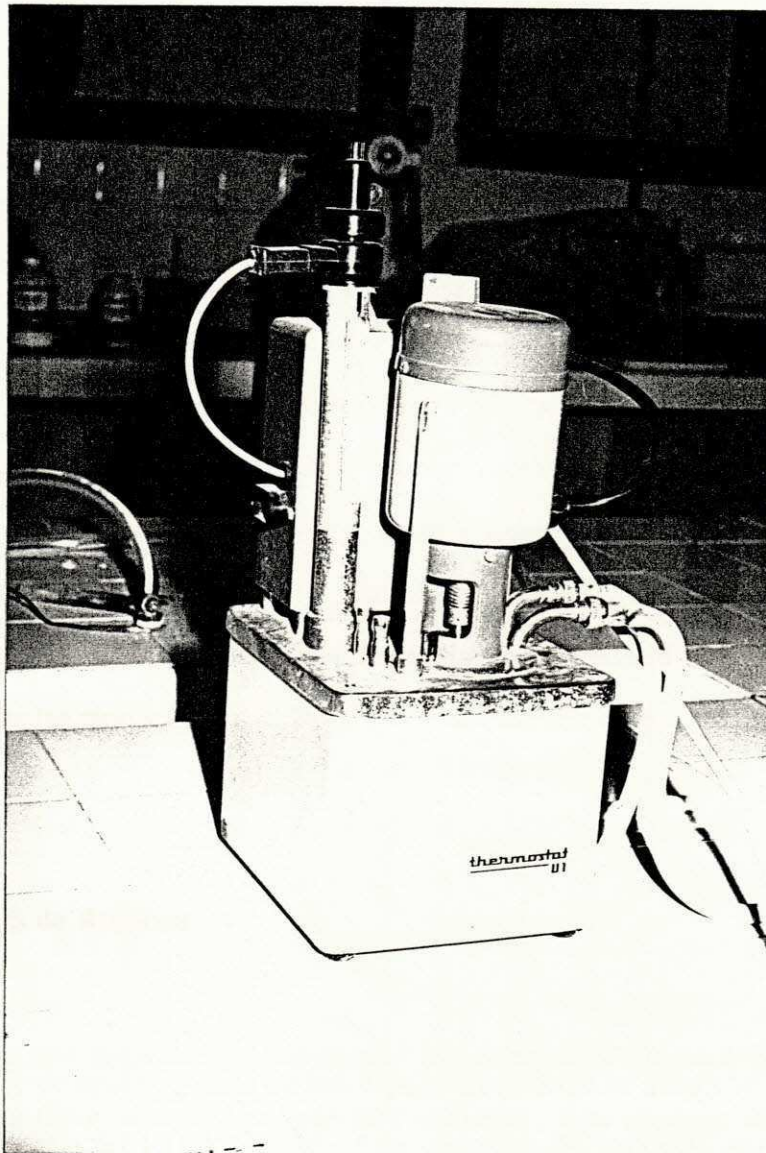


Figura 3.1c- Sistema de Medida e Controle de Temperatura

### 3.3.5- Sistema de Alimentação dos Reagentes

A alimentação do reator para cada batelada foi realizada colocando-se a solução de  $H_2SO_4$  por um dos orifícios situados na parte superior do reator. Após ser atingido o equilíbrio térmico, acionava-se o agitador mecânico na velocidade de trabalho (330 r.p.m) e em seguida adicionava-se o minério bauxita, vagarosamente para garantir uma mistura total com a solução ácida. Após adição da bauxita, colocava-se rapidamente o termômetro no orifício deixando assim o sistema sob um processo contínuo.

### 3.3.6- Medidor de Tempo

O tempo de operação de cada batelada foi registrado com auxílio de um cronômetro digital marca Cásio.

### 3.3.7- Sistema de Análises

O sistema de análise consta de um espectrofotômetro de absorção linear da marca "Metronic" modelo EF1 (UV-Visível). Este aparelho foi utilizado para determinar a concentração de ferro (III) em fase aquosa, segundo o método do tiocianato de potássio (Vogel, 1981).

A alumina foi determinada por precipitação gravimétrica dos hidróxidos com hidróxido de amônio, usando como indicador o vermelho de metileno, e pesando-se na forma de  $R_2O_3$  ( $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ). A alumina foi então determinada por diferença entre este e o valor encontrado anteriormente para o ferro (Fernandes, 1982).



### 3.4- Metodologia Experimental

A metodologia experimental é constituída de três etapas, para a obtenção do sulfato de alumínio purificado, assim sendo: lixiviação do minério bauxita, extração de ferro do sulfato de alumínio obtido na etapa anterior com álcool etílico e extração líquido-líquido dos traços de ferro remanescentes do tratamento com etanol com HDEHP.

#### 3.4.1- Lixiviação do Minério Bauxita com Ácido Sulfúrico

Inicialmente o reator era alimentado com uma solução de ácido sulfúrico e aquecido a 95°C. Adicionou-se vagarosamente 56 g de bauxita, moída e separada mecanicamente numa peneira Tyler de 200 malhas, por um período de 2 h. O sistema foi mantido sob agitação contínua de 330 r.p.m. a temperatura constante e reagindo sob condições de refluxo por um período adicional de 2 h, salvo nas bateladas do estudo do tempo de reação. Foram realizadas várias bateladas com a finalidade de estudar os seguintes parâmetros: Concentração do ácido sulfúrico, Estequiometria (quantidade de ácido sulfúrico) e Tempo de reação. Ao final de cada batelada, o produto apresentava características heterogêneas, contendo sulfato de alumínio, sulfatos férrico e ferroso co-lixiviados, em solução, silicatos e outras impurezas insolúveis na forma de sólidos. Adicionou-se aproximadamente, 0,5 ml de cola tenaz com o objetivo de acelerar a decantação e sedimentação dos sólidos, para em seguida, por meio de filtração à vácuo com auxílio de um funil de Buchner e papel de porosidade baixa, separar os sólidos em suspensão do filtrado rico em sulfato de alumínio, componente de interesse do presente trabalho. Após a filtração, obteve-se em torno de 300 ml de filtrado, o qual foi levado a evaporação com intento de eliminar o excesso de água. No volume final, de aproximadamente 100 ml, após resfriamento a temperatura ambiente, observou-se a



formação de cristais de sulfato de alumínio. Os cristais ainda úmidos foram levados a um dessecador, contendo sílica gel como agente dessecante, aí ficando por um período de 48 h onde se obteve as características de cristais petrificados. Com o auxílio de um pistilo, os cristais eram reduzidos a pó e levados a uma estufa a  $45 \pm 5^\circ\text{C}$  para eliminar toda a umidade e posteriormente serem analisados o percentual de ferro e alumínio, conforme mencionado na seção 3.3.7.

### **3.4.2- Extração de Ferro do Sulfato de Alumínio Lixiviado por Cristalização**

Vários experimentos de tratamento com etanol foram realizados com propósito de eliminar grande parte do ferro presente no sulfato de alumínio obtido na etapa de lixiviação. De acordo com as afirmações de Vittorf (1924), o sulfato de alumínio pode ser precipitado de suas soluções aquosas, através do uso de álcool etílico. Os experimentos foram conduzidos no mesmo equipamento utilizado para a lixiviação, sob condições especificadas para cada experimento em particular, partindo-se sempre de 10g de sulfato de alumínio, obtido na etapa de lixiviação e dissolvendo esta massa num volume de água que somado ao volume de álcool posteriormente adicionado, totalizaria uma concentração volumétrica de etanol requerida para cada experimento. A solução aquosa alimentava o reator, que após termostatizado, era alimentado com álcool etílico à temperatura ambiente e agitado a 330 r.p.m por um período de 20 min, para em seguida ser descarregado e colocado em repouso a temperatura ambiente por um período de 4 h. Transcorrido este tempo, o produto cristalino era separado da parte aquosa por filtração à vácuo em cadinho filtrante de porosidade fina e colocado no dessecador por um período de 48 h e posteriormente colocado em uma estufa à temperatura de  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  para eliminação completa da umidade presente nos cristais de sulfato de alumínio purificado. No produto seco analisa-se o teor de ferro, via espectrofotometria, pelo método do tiocianato. Nesta fase do trabalho, estudou-se os seguintes parâmetros:

temperatura da solução aquosa, concentração do etanol em percentagem volumétrica e percentagem de  $Fe_2O_3$  no sulfato de alumínio bruto.

### 3.4.3- Extração do Ferro Remanescente com HDEHP em Tolueno

Visando obter o sulfato de alumínio com o menor teor de ferro, experimentos de extração por solvente foram realizados usando funis de separação afim de obter nesta etapa dados de equilíbrio.

Mantendo-se constante a razão volumétrica da fase aquosa para a fase orgânica, a temperatura de extração e a percentagem volumétrica de ácido sulfúrico para evitar hidrólise dos sais de ferro, fez-se variar os seguintes parâmetros: concentração de ferro na fase aquosa, concentração de extratante e número de estágios, para observar as suas influências na extração do ferro presente em solução de sulfato de alumínio preparada a partir dos cristais obtidos anteriormente no tratamento com álcool etílico.

Os ensaios consistiam basicamente do contato direto da fase aquosa (soluções de sulfato de alumínio) com o solvente de extração em funis de separação por um período de 5 minutos e posteriormente separadas as fases, a concentração de ferro foi analisada via espectrofotometria pelo método do tiocianato. O pH da solução aquosa era medido antes e após o contato com o solvente de extração.

### 3.4.4- Preparação dos Padrões para a Calibração do Espectrofotômetro

A calibração do Espectrofotômetro foi feita com uma prova em branco, para determinar os pontos de mínima e máxima transmitância tolerados respectivamente.

A preparação dos padrões foi realizada como se descreve a seguir:

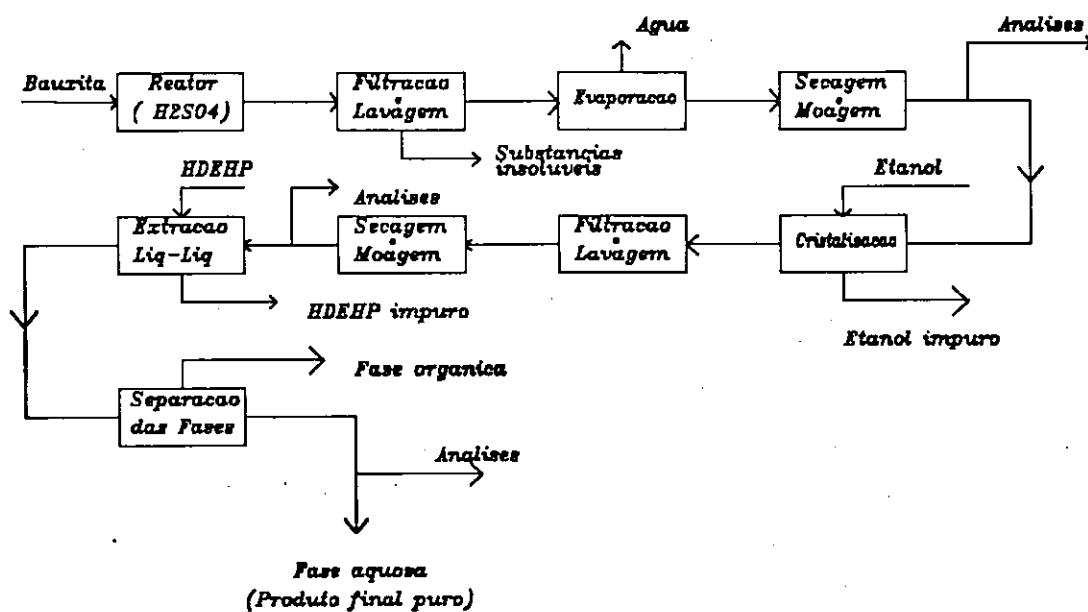
0,05 g de  $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ , após dessecação a vácuo por um período de 48 h, foram pesados e em seguida diluídos com água destilada até um volume de 1000 ml. A

solução assim preparada contém 50 p.p.m de Fe. A partir desta solução foi feita por diluição uma série de padrões contendo respectivamente: 40, 30, 20, 10, 5 p.p.m de Ferro.

Levadas estas soluções padrões ao aparelho de absorção de luz na faixa de comprimento de onda de 480 nm, observou-se os correspondentes valores de absorção de luz da solução. Com estes dados, construiu-se a curva de calibração (Figura 3.2) a ser utilizada em todas as séries de determinações de Ferro do presente trabalho.

### 3.4.5- Fluxograma do Processo Ácido Utilizado

Abaixo é mostrado o fluxograma de todo o processo de obtenção e purificação do sulfato de alumínio a partir do minério bauxita.



## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados apresentados neste capítulo caracterizam a etapa preliminar do processo utilizado em relação ao tipo de matéria-prima e padronização do espectrofotômetro de absorção linear de luz e as etapas estudadas no processo ácido de obtenção de sulfato de alumínio no que tange às condições de lixiviação da bauxita, purificação do sulfato de alumínio bruto por cristalização com álcool e posterior tratamento por extração líquido-líquido com o ácido organofosfórico, HDEHP, dos cristais já tratados com EtOH.

#### 4.1 - Matéria-Prima

A matéria-prima básica utilizada no presente trabalho foi a bauxita proveniente do projeto Trombetas – Estado do Pará – Região Amazônica, da qual as principais características são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DA BAUXITA UTILIZADA

UMIDADE .....	12% (máxima)
TAMANHO DAS PARTÍCULAS .....	74 $\mu$ m (200 mesh)
COR .....	VERMELHA (alto teor de ferro)
DENSIDADE RELATIVA .....	2,3 - 2,4
PONTO DE FUSÃO .....	1800 - 2055 °C

A composição química do minério bauxita utilizado é resultado de análise feita pelo laboratório da Alumínio do Maranhão S.A. (Alumar). A Tabela 2 permite a comparação entre a composição química da nossa amostra, com alguns depósitos de bauxita encontradas no Brasil e em alguns países do mundo, no que tange aos teores dos elementos presentes nas bauxitas com fins de produção de produtos quimicamente puros (principalmente o sulfato de alumínio). Pela Tabela 2, podemos observar que a nossa amostra, foge aos limites dos teores encontrados nas normas do DNPM (1975) apenas no percentual de ferro, o que acarretará como consequência uma redução da pureza no produto obtido na etapa de lixiviação.

**TABELA 2 - QUALIDADE DE ALGUNS DEPÓSITOS DE BAUXITA**

REGIÃO DE ORIGEM	Al <sub>2</sub> O <sub>3 t</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2 t</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P.F (%)
TROMBETAS	53,0	12,5	5,5	1,0	28,0
CARAJÁS	43,9	24,5	2,1	4,5	25,0
VERA CRUZ (PARAGOMINAS)	55,0	9,6	5,2	ND	ND
ALMERIM (MET.)	52,7	10,9	7,9	1,5	27,0
ALMERIM (REFRA.)	57,5	2,4	9,7	1,4	29,0
POÇOS DE CALDAS (MG)	58,6	6,9	1,6	1,4	31,5
JAMAICA	49,0	20,0	2,5	2,5	26,0
LOS PIJIGUOS (VEN.)	49,0	12,4	2,0 R	1,2	22,8
WEIPA (AUST.)	55,0	12,0	5,0	3,0	25,0

OBS. ND= NÃO DETERMINADO  
PF= PERDA AO FOGO

R= REATIVA  
t= TOTAL

#### 4.2 - Padronização do Espectrofotômetro com Sulfato Ferroso Amoniacal.

A Tabela 3 e a Figura 3.2 mostram a curva de calibração construída a partir de soluções padrões de sulfato ferroso amoniacal, para as análises em ferro das amostras

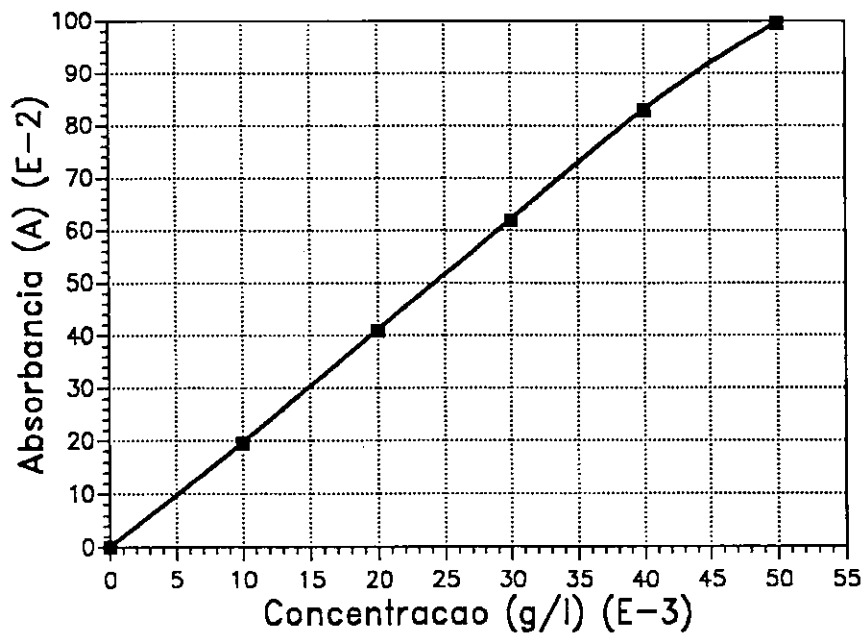


estudadas neste trabalho. O comportamento linear da curva mostra que o padrão segue a lei de Lambert - Beer (Vogel, 1981) da absorção de luz, e que portanto pode ser utilizada para a determinação de concentrações desconhecidas de soluções que contenham ferro.

TABELA 3 - PONTOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO FERRO, USANDO COMO PADRÃO  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

CONCENTRAÇÃO (g/l)	ABSORBÂNCIA (A)
0,000	0,000
0,010	0,195
0,020	0,409
0,030	0,618
0,040	0,828
0,050	0,995

Figura 3.2- Curva de Calibração para determinação de ferro



### **4.3 - Determinação das Condições de Lixiviação**

Uma série de experimentos de lixiviação foi executado para selecionar quais as condições apresentavam melhores resultados em termos de menor teor de ferro e maior conversão de alumina a serem usadas na obtenção do sulfato de alumínio a partir da reação bauxita-ácido sulfúrico. Entre os parâmetros estudados, pode-se citar os seguintes: efeito da concentração do ácido, efeito da quantidade de ácido, tempo de reação. Todos os experimentos de lixiviação do minério foram conduzidos, mantendo-se os seguintes parâmetros fixos: massa de bauxita 56g, temperatura de reação 95°C, agitação da mistura 330 r.p.m, tempo de reação de 2 h, com exceção do teste para avaliação do tempo de reação, onde este foi variado para avaliar a conversão de ferro e alumina no sulfato de alumínio produzido.

#### **4.3.1 Efeito da concentração do ácido sulfúrico**

Mantendo-se fixos os parâmetros descritos acima, fez-se variar a concentração do ácido desde 15% a 35% em volume. Conforme pode ser visto da Tabela 4 e das Figuras 4a e 4b, tanto os teores dos óxidos lixiviados quanto a conversão de alumina aumentam com o acréscimo na concentração do ácido, alcançando-se quase extração total de alumina já na concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% em volume. Observa-se ainda na Tabela 4 que o melhor resultado em termos de conversão de alumina, já que o percentual de óxido de ferro não teve variação apreciável, foi a concentração de 35% em volume de ácido sulfúrico, porém as características físicas do produto lixiviado com esta concentração afetavam as velocidades de sedimentação e filtração devido a ocorrência de solidificação da pasta lixiviada à medida que a solução se resfriava. Fato semelhante fora observado por Schultze et alii (1979) durante a lixiviação de uma argila caulinitica, se bem que

trabalhando sob concentrações inferiores, a uma temperatura de lixiviação de 105°C e igual tempo de tratamento.

Da Figura 4b verifica-se que até a concentração de 30%, a variação da conversão de alumina com a concentração do ácido sulfúrico é praticamente crescente linear, a partir de então o valor da conversão se mantém praticamente constante; pode-se assumir que aparentemente a alumina presente foi convertida em sulfato de alumínio durante a reação ácido sulfúrico-bauxita.

Conforme mostra a Figura 4a, a concentração de  $H_2SO_4$  a 30% é mais viável na formação do sulfato de alumínio.

**TABELA 4 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO**

Conc. do Ácido (%) Volume	Água Destilada (ml)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % Peso Sulfato de Alumínio Bruto	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % Peso no Sulfato de Alumínio Bruto	Conversão de Alumina (%)
15	255	2,36	39,75	80,30
20	180	2,37	42,90	86,87
25	135	2,44	45,44	91,80
30	105	2,67	49,16	99,31
35	83	2,72	49,45	99,91

Condições: 56g Bauxita, Temperatura = 95°C, V = 330 r.p.m, Tempo de Lixiviação = 2h, Volume do ácido sulfúrico constante = 45ml

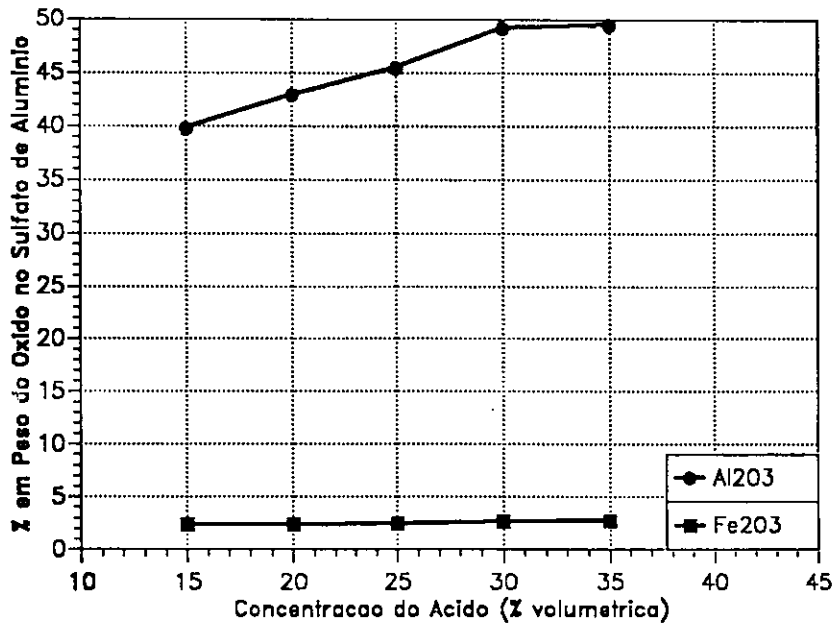


Figura 4a- % em do Oxido no Sulfato de Aluminio versus Concentraçao do Acido

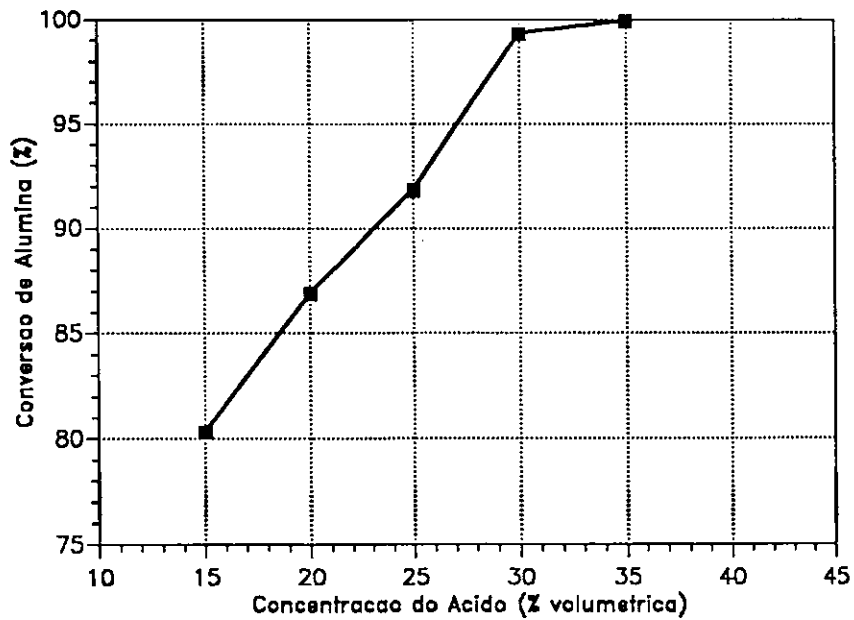


Figura 4b- Conversao de Alumina versus Concentraçao do Acido

#### 4.3.2 - Efeito da quantidade de ácido sulfúrico

Escolhida a concentração de trabalho a 30% em volume de  $H_2SO_4$ , mantendo-se a temperatura de lixiviação constante a 95°C, a velocidade de agitação de 330 r.p.m e o tempo de reação de 2 h, experiências foram realizadas, variando-se o volume de ácido sulfúrico desde 30 a 50 ml. Os resultados, em termos de percentual do óxido lixiviado e conversão da alumina, encontram-se expressos na Tabela 5 e Figuras 5a e 5b.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5a, verificou-se pequeno efeito no teor de ferro co-lixiviado, quando se aumentava o volume de ácido disponível à reação; já para a alumina o mesmo atinge um percentual de 49% aos 45ml de ácido sulfúrico.

A análise em termos de conversão do óxido em interesse, conforme a Figura 5b e Tabela 5, nos mostra que praticamente 99,4% da alumina já tinha sido convertida no volume de 45 ml e que o comportamento da curva até este volume é diretamente proporcional ao volume de ácido utilizado. Após 45 ml, o aumento na conversão de alumina é significativamente baixo, em relação aos valores anteriormente encontrados, pois praticamente toda a alumina havia sido convertida em sulfato de alumínio, para volumes inferiores e a melhor performance ocorreu no volume de 45 ml, mostrando-se o valor mais adequado para a lixiviação do minério.



TABELA 5 - EFEITO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO

Ácido Sulfúrico (ml)	Água Destilada (ml)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % Peso no Sulfato de Alumínio Bruto	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % Peso no Sulfato de Alumínio Bruto	Conversão de Alumina (%)
30	70	2,01	42,32	85,49
35	81	2,35	45,09	91,09
40	93	2,43	47,75	96,46
45	105	2,67	49,16	99,31
50	117	2,46	49,48	99,96

Condições: 56g Bauxita, Temperatura = 95°C, V = 330 r.p.m, Tempo de Lixiviação = 2h.

OBS. Concentração do Ácido Constante, 30% em volume.

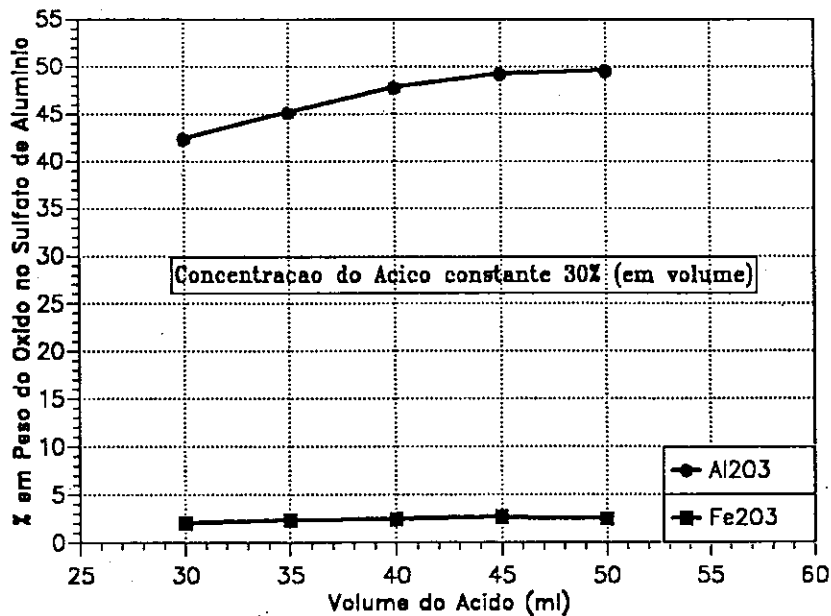


Figura 5a- % do Óxido no Sulfato de Alumínio Bruto versus Volume do Ácido

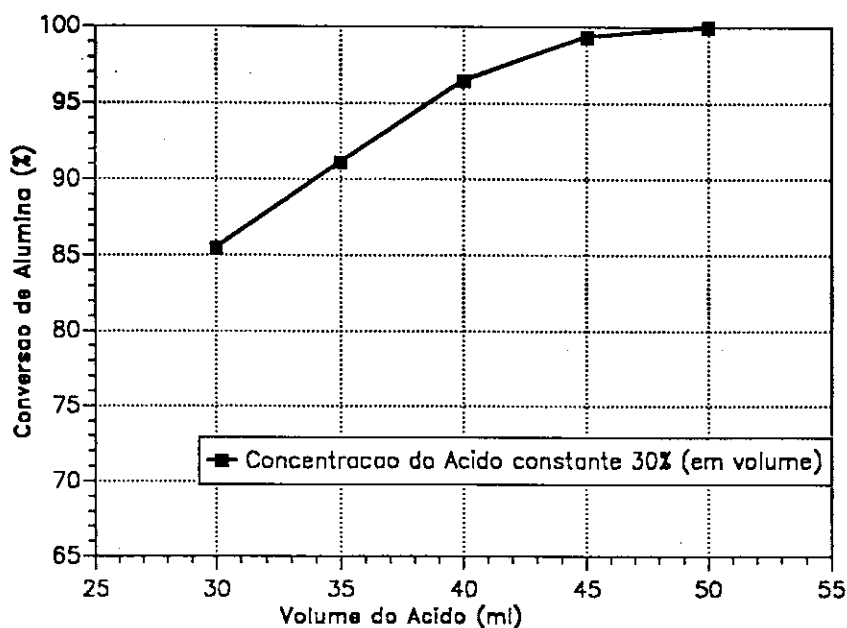


Figura 5b- Conversão de Alumina Versus Volume de Ácido

#### 4.3.3 - Efeito do Tempo de Lixiviação

Fixados o volume do ácido em 45 ml e a concentração volumétrica em 30%, e mantendo-se constante a velocidade de agitação (330 r.p.m), a temperatura de reação (95°C) e massa da amostra utilizada (56 g), resultados do estudo do tempo de reação foram coletados e estão mostrados na Tabela 6 e Figuras 6a e 6b. Como se pode observar, este efeito é pronunciado nas percentagens de óxidos lixiviados e conversão de alumina até um tempo de reação de 2h. Após este tempo, nas condições especificadas dos experimentos, as tendências das curvas de percentuais dos óxidos e da conversão de alumina é de crescimento moderado. Conforme a Tabela 6, os resultados comprovam que após 2h de reação mais de 99% de óxido de alumínio haviam sido convertidos no sulfato de alumínio bruto, e apenas 0,69% restavam para reagir. Pode-se verificar também que o percentual de ferro lixiviado é mais pronunciado nos primeiros 60

minutos de reação, atingindo um crescimento percentual em relação ao valor anterior em torno de 0,03%, após os 60 minutos iniciais. Assim maior tempo de reação, favorece a lixiviação do óxido de alumínio e aumenta o valor comercial do sulfato de alumínio bruto obtido.

**TABELA 6 - EFEITO DO TEMPO DE LIXIVIAÇÃO**

Tempo de Lixiviação (min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % Peso no Sulfato de Alumínio Bruto	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % Peso no Sulfato de Alumínio Bruto	Conversão de Alumina (%)
30	2,37	38,42	77,62
60	2,57	43,54	87,96
90	2,63	48,10	97,17
120	2,67	49,16	99,31
150	2,76	49,21	99,41
180	2,79	49,43	99,86

Condições: 56g Bauxita, Temperatura = 95°C, V = 330 r.p.m, Volume H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) 45 ml, Água Destilada 105 ml

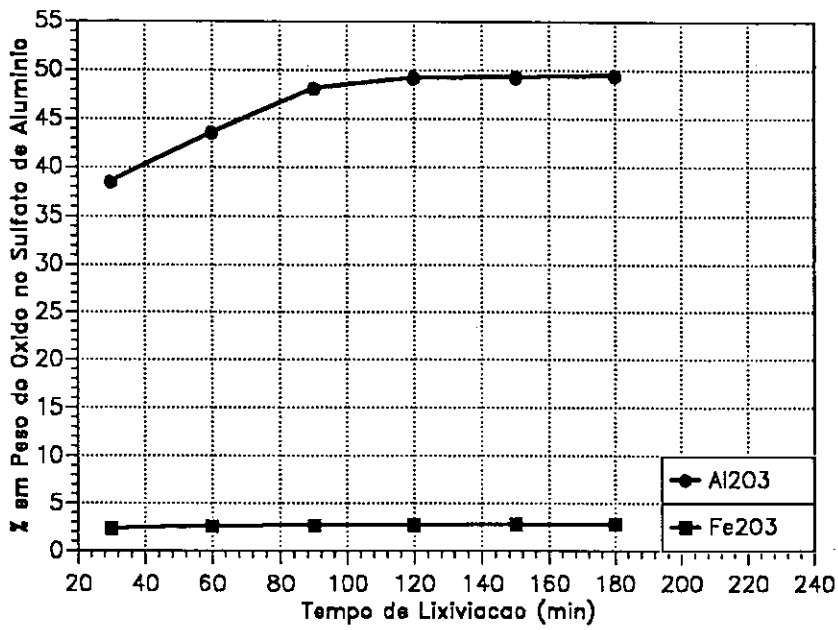


Figura 6a- % do Oxido no Sulfato de Alumínio Bruto versus Tempo de Lixiviação

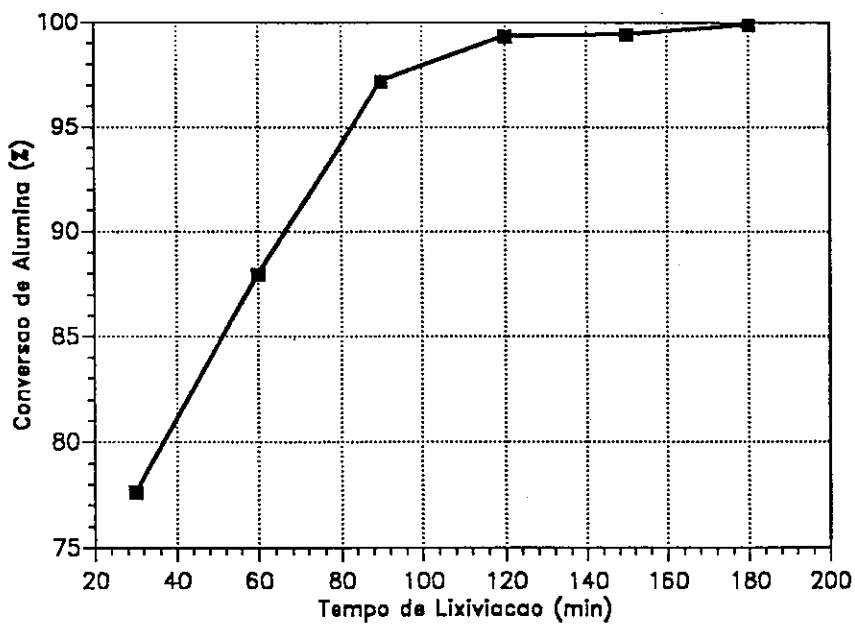


Figura 6b- Conversão de Alumina versus Tempo de Lixiviação

#### 4.4- Purificação do Sulfato de Alumínio Bruto com Soluções de Etanol (Cristalização)

Nesta etapa do trabalho, estudos de purificação com etanol, do sulfato de alumínio obtido na etapa anterior, foram realizados visando beneficiá-lo e reduzir o teor de ferro a níveis estipulados pelos padrões de impurezas presentes no sulfato de alumínio para aplicação industrial, conforme mencionado no Capítulo 1 deste trabalho.

Entre as variáveis estudadas visando aumentar a percentagem de ferro extraído do sulfato de alumínio bruto, pode-se citar as seguintes: concentração do etanol, temperatura de tratamento e %  $Fe_2O_3$  no sulfato de alumínio bruto.

Em todos os ensaios de cristalização com etanol foram mantidos constantes os seguintes parâmetros: 10g do sulfato de alumínio bruto, velocidade de agitação da mistura em 330 r.p.m e tempo de tratamento em 20 minutos. Usou-se ainda, visando oxidar ferroso a férrico, 10 ml de  $H_2O_2$  e 2 ml de  $H_2SO_4$ , ambos concentrados, para evitar a hidrólise do ferro presente no sulfato de alumínio bruto.

##### 4.4.1 - Efeito da Concentração do Etanol

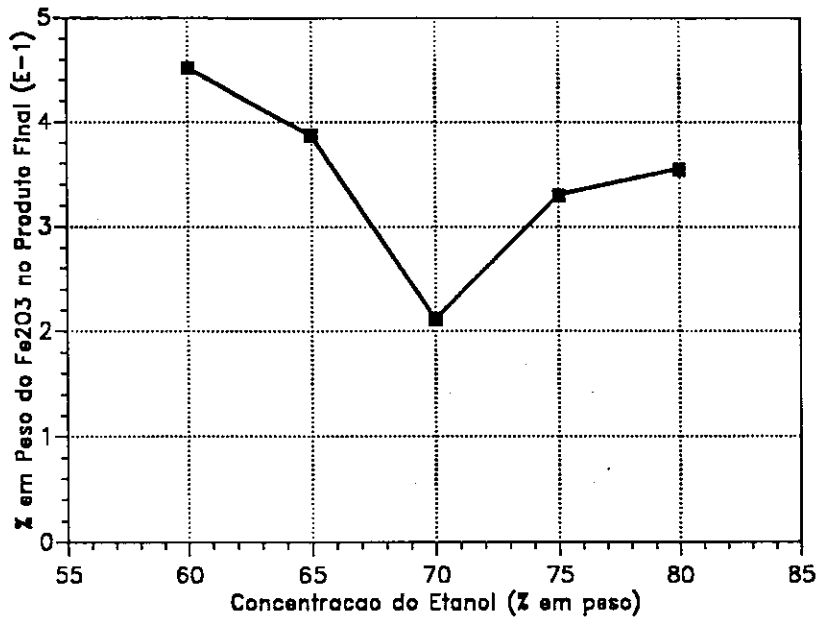
De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 7a e 7b e Tabela 7, a concentração de 70% em peso do etanol produziu maior efeito na redução do teor de ferro do produto final cristalizado, e conseqüentemente na percentagem de ferro extraído do sulfato de alumínio bruto, quando comparado com os demais resultados. Observa-se ainda que além da concentração de 70%, a percentagem de extração cai de 91% a 85%, favorecendo a impregnação do ferro no sulfato de alumínio cristalizado, quando a temperatura da solução de sulfato de alumínio bruto era fixa em 92°C.



**TABELA 7 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ETANOL**

Conc. EtOH % Peso	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , na Carga % Peso	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , no Produto Final, % Peso	Extração Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
60	2,36	0,4517	80,86
65	2,36	0,3867	83,61
70	2,36	0,2117	91,03
75	2,36	0,3298	86,03
80	2,36	0,3542	84,99

Condições: 10g do Sulfato de Alumínio Bruto, Temperatura = 92°C, Oxidação com 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (c), 2ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) para evitar hidrólise do Ferro, Agitação 330 r.p.m, Tempo 20 min.



**Figura 7a- % em Peso do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no Produto Final versus Concentração do Etanol**

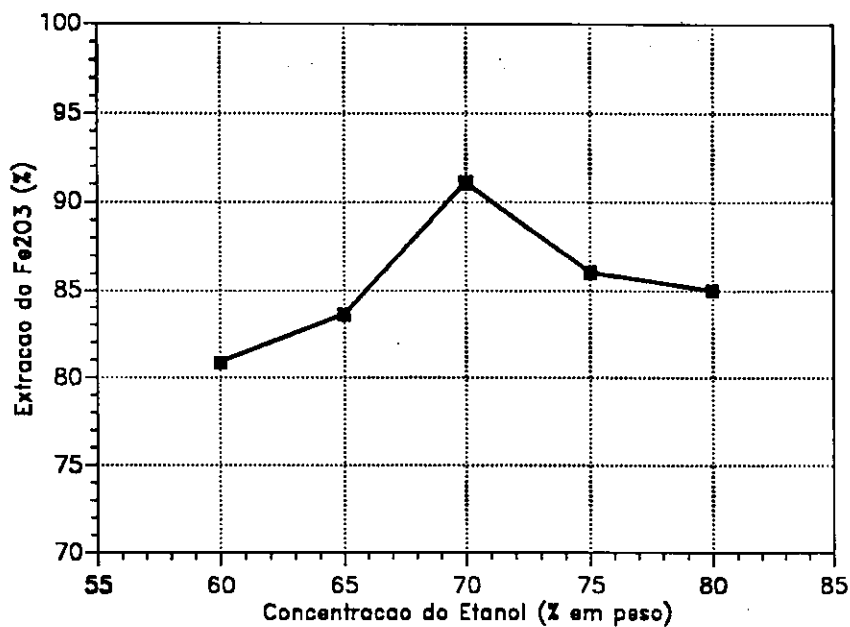


Figura 7b- % Extração de Ferro versus Concentração do Etanol

#### 4.4.2 - Efeito da Temperatura

Fixando-se agora a concentração de 70% em peso do etanol e variando-se a temperatura das soluções de sulfato de alumínio bruto, verificou-se que na temperatura de 25°C a cristalização não apresentou viabilidade de trabalho devido à formação de uma emulsão durante o processo.

Das Figuras 8a e 8b e Tabela 8, pode-se observar nitidamente que temperaturas mais elevadas favorecem a extração de ferro do sulfato de alumínio bruto produzindo cristais de sulfato de alumínio mais puros.

TABELA 8 - EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO

TEMPERATURA (°C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , na Carga % Peso	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , no Produto Final, % Peso	Extração Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
25	2,36	-----	-----
50	2,36	0,3233	86,30
75	2,36	0,2853	88,00
92	2,36	0,2117	91,03

Condições: 10g do Sulfato de Alumínio Bruto, Temperatura=92°C, Oxidação com 10ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (c), adição de 2ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c), Agitação 330 r.p.m, Conc. Etanol 70% em peso, Tempo 20 min.

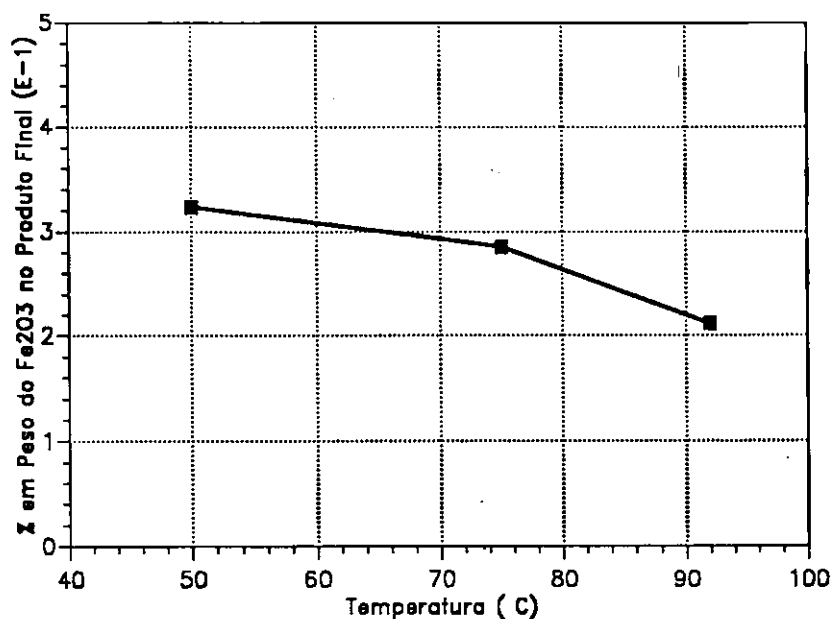


Figura 8a- % Peso do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no Produto Final versus Temperatura

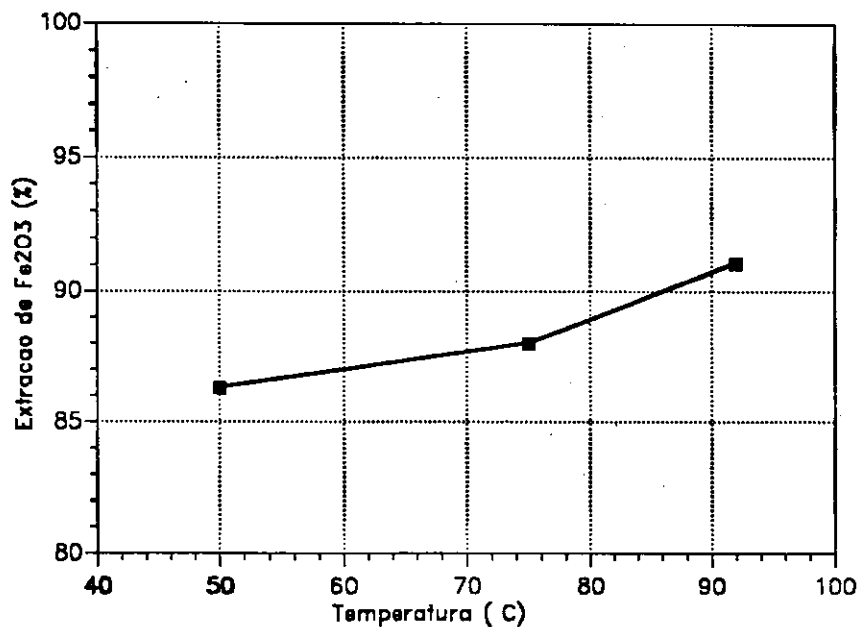


Figura 8b- % Extração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus Temperatura

#### 4.4.3- Comportamento da Velocidade de Resfriamento

Os resultados de um estudo comparativo entre a velocidade de resfriamento das soluções sulfato de alumínio bruto-álcool feito neste trabalho e o publicado por Gee e Cunningham (1948) mostram a semelhança no comportamento das curvas, desde o início até o ponto final do resfriamento. A divergência no tempo final de resfriamento e tempo do surgimento do pico isotérmico a 59,8°C está relacionado com a diferença dos valores iniciais das temperaturas da mistura sulfato de alumínio-álcool e com a taxa da velocidade de resfriamento das referidas misturas, como se pode observar na Tabela 9 e Figura 9. A temperatura de surgimento do pico isotérmico evidencia a transição de um sistema de duas fases líquidas para outro com um líquido mais cristal hidratado, ou seja, o surgimento dos primeiros cristais do sulfato de alumínio hidratado.

TABELA 9 - Resfriamento das Soluções Sulfato de Alumínio bruto-Álcool

Tempo de Resfriamento (min)	Temperatura da Solução Sulfato de Alumínio Bruto-Álcool (°C)
0	75,9
5,0	73,0
10,0	70,0
15,0	67,0
20,0	64,0
25,0	61,8
27,25	60,4
30,0	59,8
32,5	60,6
35,0	59,4
40,0	57,3
45,0	55,0

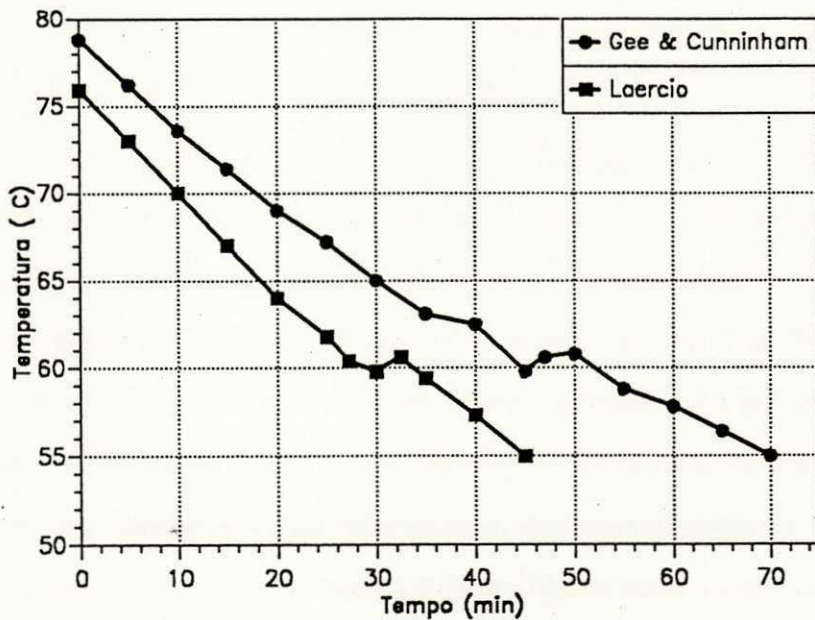


Figura 9- Velocidade de Resfriamento das Soluções Sulfato de Alumínio Bruto-Álcool

#### 4.5 - Extração Líquido-Líquido do Ferro Remanescente com Ácido Di-2-EtilHexil Fosfórico (HDEHP).

Utiliza-se a técnica da extração líquido-líquido, com o objetivo de beneficiar ainda mais o sulfato de alumínio hidratado obtido do tratamento alcoólico, visando reduzir a concentração de ferro ainda presente. Após o tratamento com as soluções de álcool etílico, os cristais de sulfato de alumínio purificados obtidos foram contactados com soluções de ácido organofosfórico (ácido di-2-etilhexil fosfórico) HDEHP diluído em tolueno. Foram estudadas as seguintes variáveis na taxa de extração do ferro: concentração do extratante, concentração inicial de ferro nas soluções aquosas e efeito do número de estágios práticos na extração percentual do conteúdo de ferro no sulfato de alumínio hidratado em estudo.

##### 4.5.1 - Efeito da Concentração do Extratante

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos após a extração em função da concentração de HDEHP, sob as seguintes condições iniciais: pH da fase aquosa igual a 2,97, concentração de  $Fe_2O_3$  na fase aquosa de 3,4 p.p.m, razão volumétrica da fase aquosa e orgânica ( $v_o/v_a$ ) igual a unidade e  $T = 24 \pm 1^\circ C$ .

Os resultados obtidos mostram que, dentro da faixa de concentração utilizada, a concentração da espécie metálica no extrato será maior quanto maior for a concentração do extratante no solvente de extração, fato este concordante com o exposto por Blake et alli (1958), como se pode ver na Figura 10a. Observa-se ainda nas Figuras 10b e 10c que, a medida que se aumenta a concentração do extratante no solvente de extração, aumenta-se a percentagem de extração ocorrendo um aumento da acidez na fase aquosa, provocando um crescimento na distribuição da espécie metálica entre as fases contactadas. Daí, verifica-se uma reação de troca iônica entre a molécula do extratante e o meio aquoso, ou seja, a espécie metálica na fase aquosa é substituída pelo



hidrogênio, proveniente da ionização do extratante, fato este que concorda com o exposto por Rod (1980).

TABELA 10 - Efeito da Concentração do Extratante

Conc. HDEHP (moles/l)	Conc. $Fe_2O_3$ eq (p.p.m)	Conc $\overline{Fe_2O_3}_{eq}$ (p.p.m)	Coef. de Dist. D	pH	Extração (%)
$1 \times 10^{-3}$	0,53	2,87	5,415	2,65	84,41
$2 \times 10^{-3}$	0,30	3,10	10,333	2,62	91,18
$4 \times 10^{-3}$	0,25	3,15	12,600	2,59	92,65
$6 \times 10^{-3}$	0,24	3,16	13,167	2,56	92,94
$8 \times 10^{-3}$	0,23	3,17	13,783	2,54	93,24
$10 \times 10^{-3}$	0,22	3,18	14,455	2,52	93,53

Condições: Extração em batelada em único estágio,  $T=24^\circ C$ ,  $pH_o=2,97$ ,  
 conc.  $Fe_2O_3_o = 3,4 p.p.m$ , Razão volumétrica de fase  $v_o/v_a = 1,0$ , Tempo de  
 contato = 5,0 min

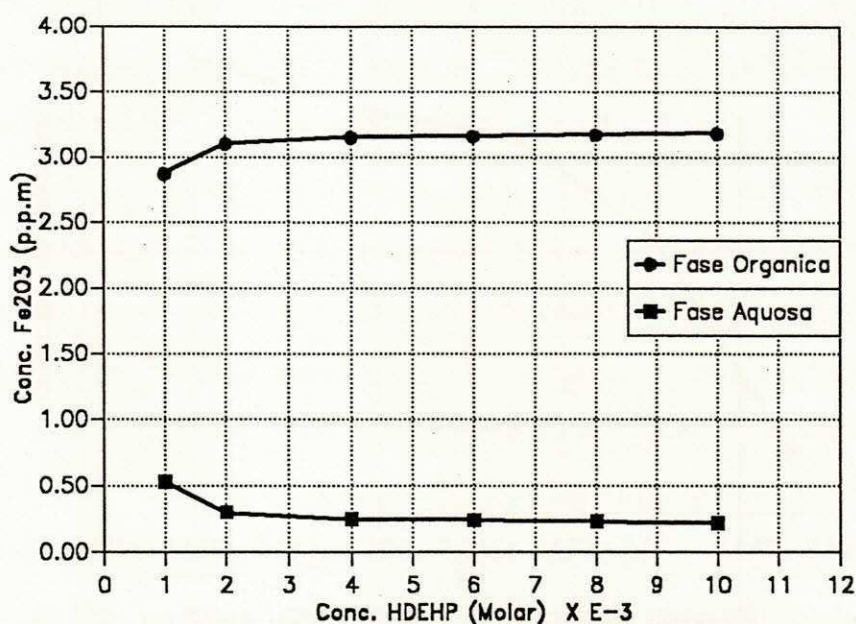


Figura 10a- Concentração de  $Fe_2O_3$  versus Concentração de HDEHP

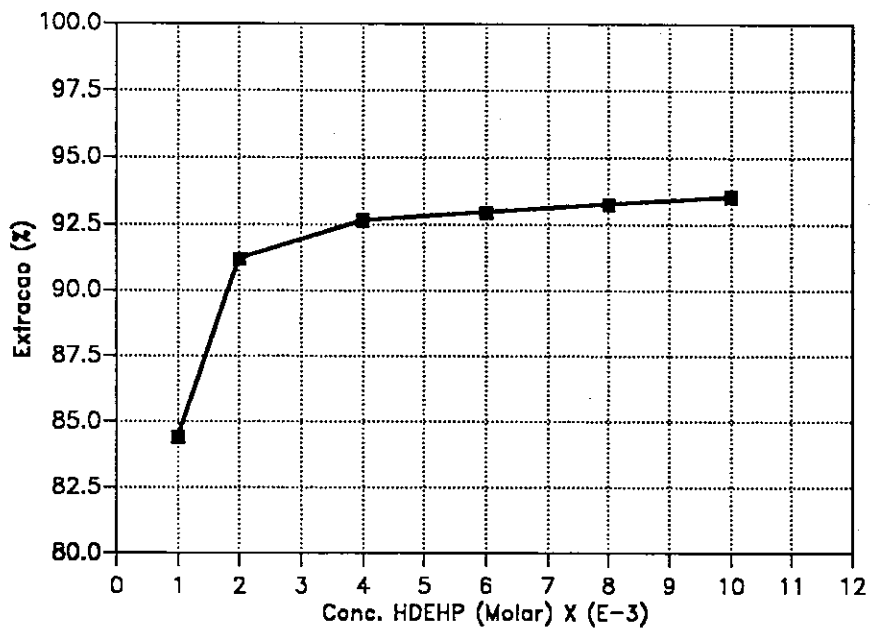


Figura 10b- Extração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus Concentração de HDEHP

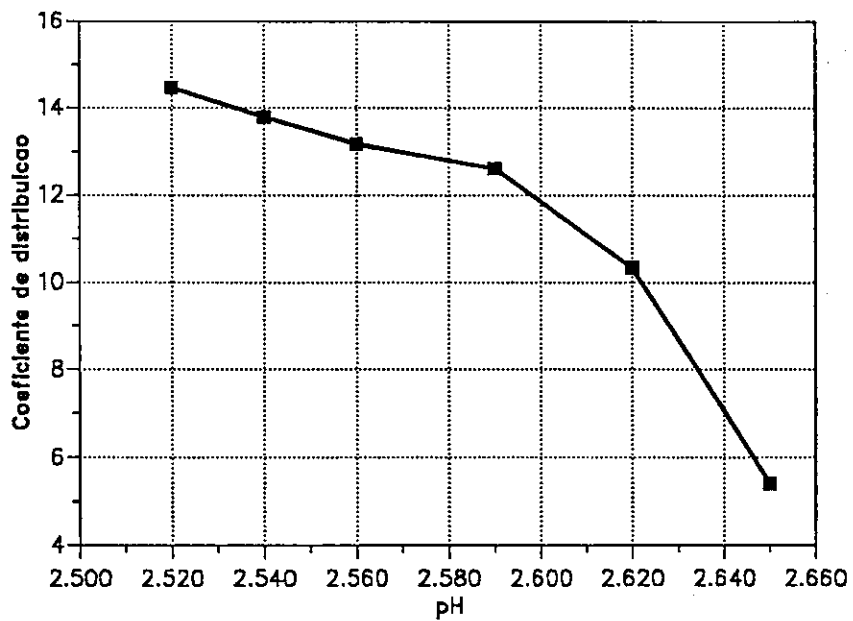


Figura 10c- Coeficiente de Distribuição versus pH

#### 4.5.2 - Efeito da Concentração de Ferro na Alimentação

Nas Tabelas 11 e 12 e Figuras 11a a 11d, observam-se as modificações que ocorrem na concentração da espécie metálica no extrato, percentagem de extração da espécie metálica e coeficiente de distribuição, quando variou-se a concentração da espécie metálica na alimentação e manteve-se constante a concentração do extratante no solvente de extração, a razão volumétrica de fases e pH inicial. Os resultados obtidos mostram que dentro da faixa de concentrações estudadas, pode-se afirmar que:

1. A concentração da espécie metálica no extrato será maior quanto maior for a concentração do mesmo na fase aquosa e do extratante no solvente de extração.
2. A percentagem de  $Fe_2O_3$  extraída aumenta com o aumento da concentração do mesmo na alimentação até uma concentração de 2,5 p.p.m de  $Fe_2O_3$ . A partir desse valor os resultados apresentam uma dependência da concentração do extratante no solvente de extração. Como pode ser visto nas Figuras 11b e 11d, [ HDEHP ] = 0.001M mostrou-se insuficiente na extração de  $Fe_2O_3$  com concentrações de alimentação superiores a 2,5 p.p.m.
3. Maior distribuição da espécie metálica no solvente de extração, e portanto maior percentagem de extração, será obtida quando se usa [ HDEHP ] = 0.01M num pH da fase aquosa em torno de 2,50. Daí em diante, a variação na percentagem de extração e coeficiente de distribuição serão insignificantes.



TABELA 11 - Efeito da Concentração Inicial de  $Fe_2O_3$  na purificação do Sulfato de Alumínio Hidratado.

Conc. $Fe_2O_{3o}$ (p.p.m)	Conc. $Fe_2O_{3eq}$ (p.p.m)	Conc $\overline{Fe_2O_{3eq}}$ (p.p.m)	Coef. de Dist. D	pH	Extração (%)
1,5	0,19	1,31	6,8947	2,92	87,33
2,5	0,29	2,21	7,6207	2,75	88,40
3,5	0,58	2,92	5,0345	2,69	83,43
4,5	1,11	3,39	3,0541	2,61	75,33
5,5	2,18	3,32	1,5229	2,56	60,36
10,0	5,89	4,11	0,6978	2,45	41,10

Condições: Extração em batelada em único estágio,  $T=24^{\circ}C$ ,  $pH_o=2,97$ ,  $[HDEHP]=10^{-3}M$ , Razão volumétrica de fase  $v_o/v_a=1,0$ , Tempo de contato = 5,0 min

TABELA 12 - Efeito da Concentração Inicial de  $Fe_2O_3$  na purificação do Sulfato de Alumínio Hidratado.

Conc. $Fe_2O_{3o}$ (p.p.m)	Conc. $Fe_2O_{3eq}$ (p.p.m)	Conc $\overline{Fe_2O_{3eq}}$ (p.p.m)	Coef. de Dist. D	pH	Extração (%)
1,5	0,1750	1,3250	7,5714	2,85	88,33
2,5	0,1850	2,3150	12,5135	2,73	92,60
3,5	0,2045	3,2955	16,1149	2,63	94,16
4,5	0,2338	4,2662	18,2472	2,55	94,80
5,5	0,2631	5,2369	19,9045	2,50	95,22
10,0	0,4776	9,5224	19,9380	2,34	95,23

Condições: Extração em batelada em único estágio,  $T=24^{\circ}C$ ,  $pH_o=2,97$ ,  $[HDEHP]=10^{-2}M$ , Razão volumétrica de fase  $v_o/v_a=1,0$ , Tempo de contato = 5,0 min

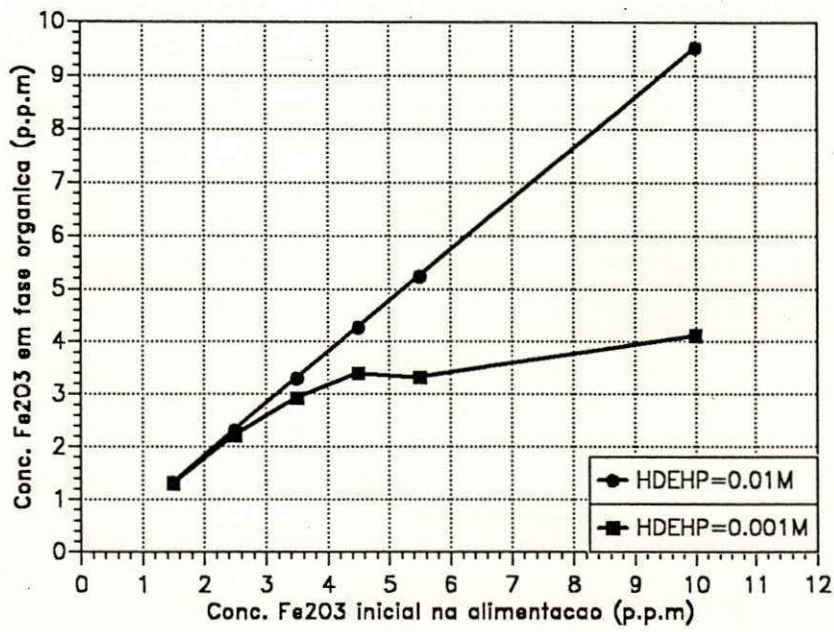


Figura 11a- Conc. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fase Organica versus Conc. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Inicial

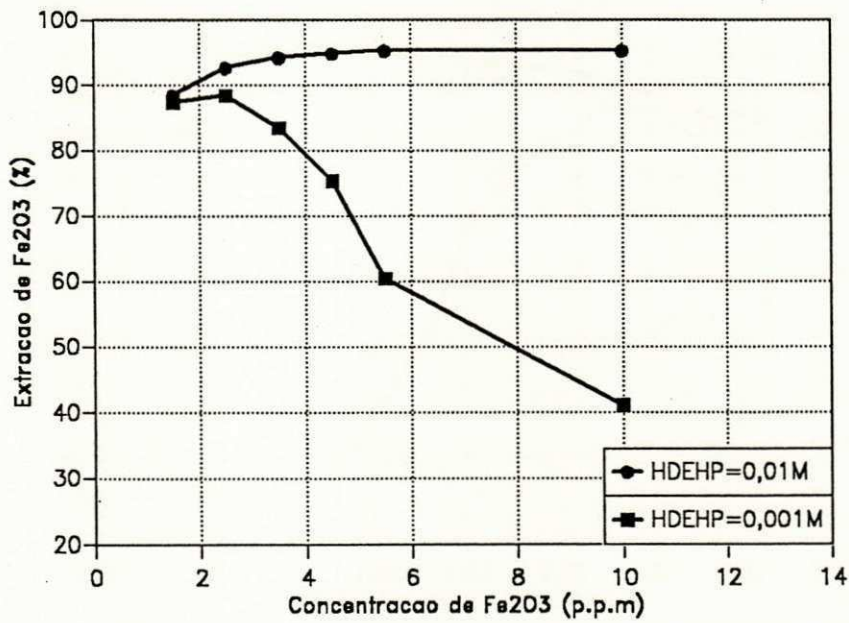


Figura 11b- % Extracao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus Concentracao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alimentado

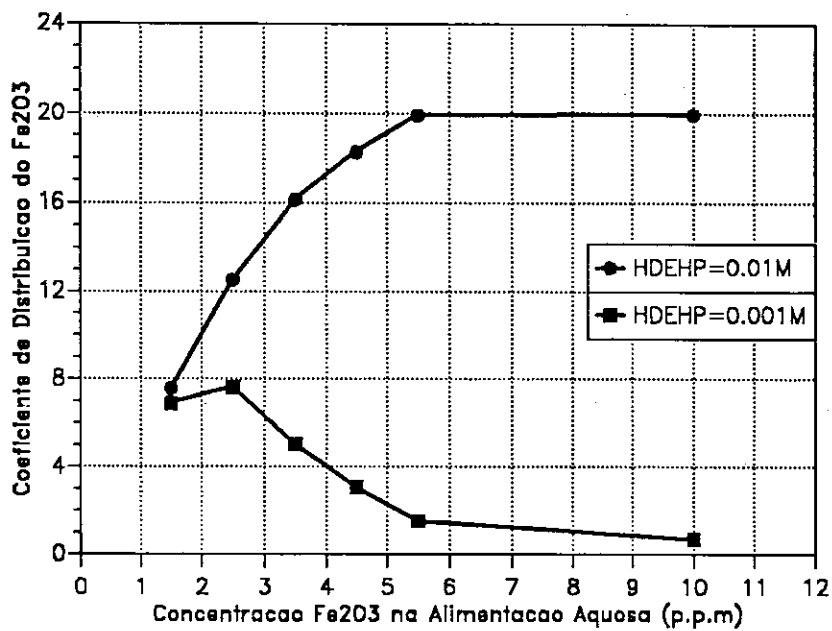


Figura 11c- Coeficiente de distribuicao versus Concentracao Fe2O3 na Alimentacao

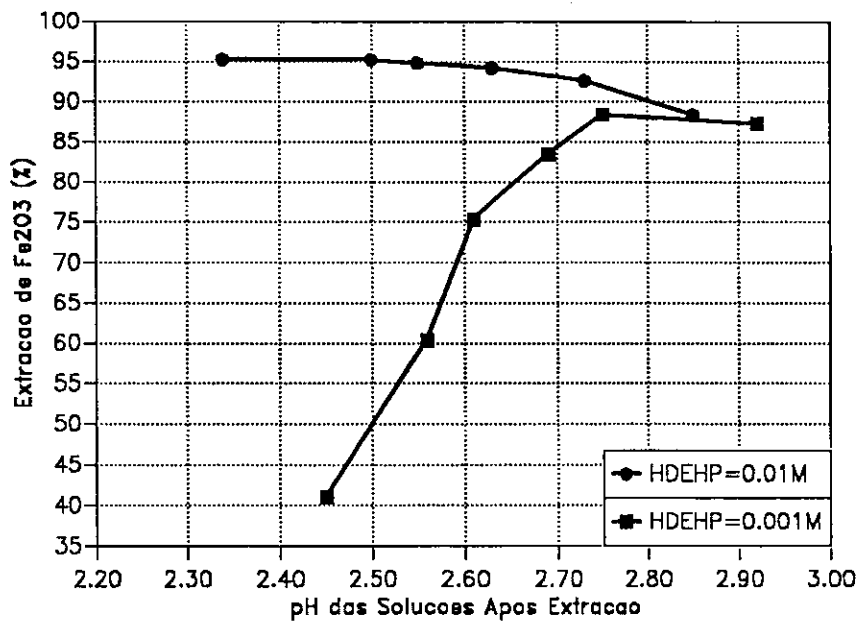


Figura 11d- Extracao de Fe2O3 versus pH da Solucao Aquosa



### 4.5.3 - Efeito do Número de Estágios

Os resultados mostrados na Tabela 13 e Figuras 12a e 12b foram obtidos mantendo-se constantes a concentração do extratante no solvente de extração, a razão volumétrica entre as fases e o tempo de contato em cada estágio, e variando-se a fase orgânica de contato em cada estágio.

Os resultados obtidos mostram que a concentração da espécie metálica na fase aquosa diminui, diminuindo a acidez e a percentagem de extração, à medida que se contacta uma nova fase orgânica (estágio) com o refinado da etapa anterior, favorecendo a extração do componente não desejado (o alumínio no nosso caso) devido à baixa concentração de  $Fe_2O_3$  na alimentação, a partir do segundo estágio, conforme relato de Schultze et alii (1979).

TABELA 13 - Efeito do Número de Estágios Práticos

Nº de Estágios Práticos	Conc. $Fe_2O_3$ eq (p.p.m)	Conc $\overline{Fe_2O_3}$ eq (p.p.m)	Coef. de Dist. D	pH	Extração (%)
1	0,819	2,681	3,2735	2,56	76,60
2	0,263	0,556	2,1141	2,57	67,89
3	0,136	0,127	0,9338	2,58	48,29
4	0,107	0,029	0,2710	2,59	21,32

Condições: Extração em batelada,  $T=24^\circ C$ ,  $pH_o=2,97$ ,  $[HDEHP]=10^{-3}M$ , Razão volumétrica de fase  $v_o/v_a=1,0$ , Tempo de contato em cada Estágio=5,0 min, conc.  $Fe_2O_3=3,5$  p.p.m

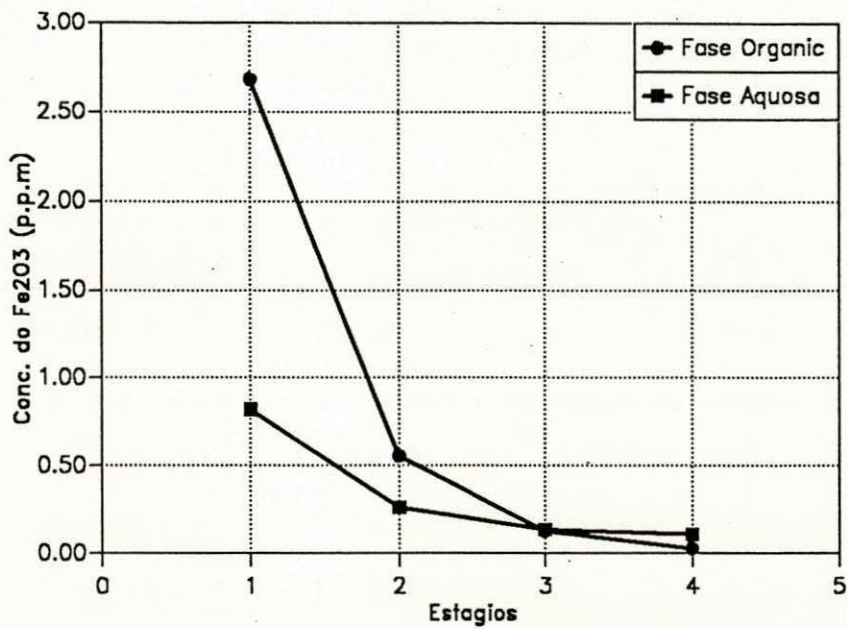


Figura 12a- Concentracao de Fe2O3 versus Numero de Estagios

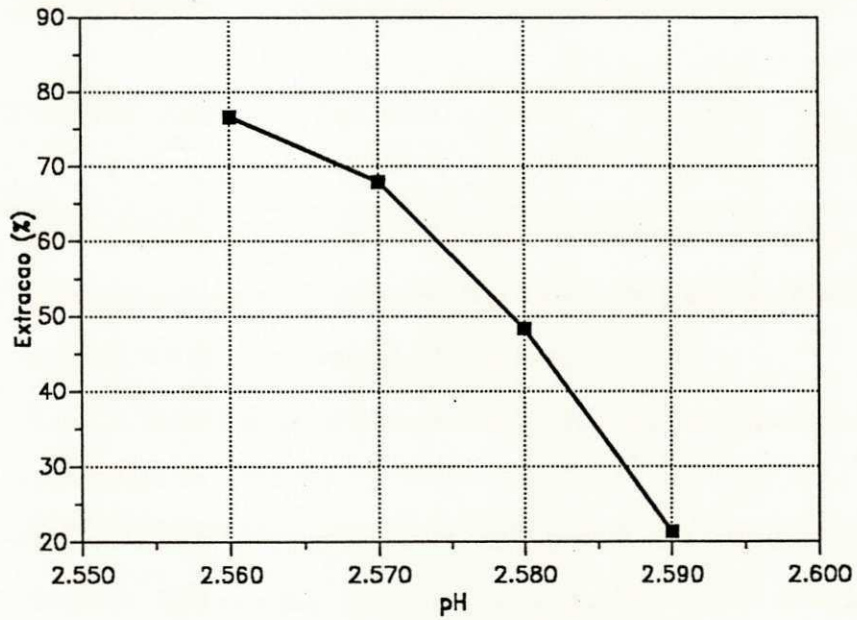


Figura 12b- % Extracao Fe2O3 versus pH

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

– Na etapa de lixiviação do minério de bauxita

1. A taxa de conversão de bauxita em sulfato de alumínio aumenta com a concentração volumétrica ao ácido sulfúrico. Porém, em concentração próxima a 20%, obtém-se um sulfato de alumínio bruto com características físicas com melhores condições de estudo.
2. Dentro das condições estudadas, o volume de 45 ml de ácido sulfúrico, nos dá uma conversão de alumina em torno de 99,4% e não compromete a qualidade do sulfato de alumínio bruto obtido.
3. Um tempo de reação de 2 h mostrou-se ideal, pois além deste período, a percentagem de conversão da alumina não teve aumento apreciável.

– Na etapa de cristalização com álcool etílico

1. A cristalização deve ser realizada numa concentração alcoólica em torno de 70% em peso, visando obter melhores valores para a percentagem de extração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e conseqüentemente um produto mais puro.
2. A temperatura é uma variável de importância capital na pureza do produto e rendimento da operação.
3. Quanto menor a velocidade de resfriamento das soluções de sulfato de alumínio bruto-álcool, melhor será a qualidade dos cristais hidratados obtidos.

– Na etapa de extração com HDEHP

1. O aumento da concentração do extratante no solvente de extração, quando se mantém fixa a concentração da espécie metálica na alimentação, provoca um aumento no coeficiente de distribuição da espécie metálica e conseqüentemente na percentagem de extração.
2. Aumentando-se a concentração da espécie metálica na alimentação, usando-se uma concentração de HDEHP  $10^{-2}$  M, o coeficiente de distribuição, nas condições estudadas, tende a aumentar e conseqüentemente o rendimento de extração.
3. O aumento da percentagem de extração do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , provoca um acréscimo na acidez do refinado.
4. O contato de uma fase aquosa fixa com novas fases orgânicas,  $[\text{HDEHP}] = 10^{-3}\text{M}$ , diminui a concentração da espécie metálica no refinado, porém cai o coeficiente de distribuição e conseqüentemente o rendimento de extração.

## CAPÍTULO 6

### SUGESTÕES

Visando uma melhoria na qualidade do processo ácido utilizado, sugere-se desenvolver um trabalho onde se possa:

1. Realizar a etapa de lixiviação na temperatura de ebulição do solvente utilizado, visando obter lixiviação completa e redução no tempo de reação.
2. Desenvolver um sistema que permita, na etapa de lixiviação, a retirada de aliquota da amostra em estudo a cada 30 minutos de reação e analisar em ferro e alumínio, num espectrofotômetro de absorção atômica, visando obter dados mais fidedignos.
3. Estudar o comportamento cinético da reação ácido sulfúrico-bauxita, levando em conta todos os parâmetros essenciais ao estudo.
4. Fazer um estudo da temperatura de cristalização, com variação de 10 em 10°C, iniciando-se com 40°C para a solução de sulfato de alumínio bruto a ser tratado com o álcool a temperatura ambiente, visando aumentar o rendimento do processo e a qualidade dos cristais do sulfato de alumínio obtido.
5. Utilizar um melhor sistema de filtração para separar os cristais de sulfato de alumínio, da solução alcoólica rica em sulfatos de ferro.
6. Acoplar ao sistema uma unidade de destilação, visando recuperar o álcool utilizado na cristalização dos cristais de sulfato de alumínio e consequentemente minorar os custos do processo de cristalização com EtOH.
7. Utilizar, na etapa de extração com HDEHP, um sistema de agitação mais adequado objetivando melhorar a performance do processo extrativo.



8. Utilizar concentrações das fases aquosas e orgânicas superiores às utilizadas, verificando o comportamento da curva D versus [HDEHP], utilizando-se uma solução aquosa com  $pH_0 = 2,50$ .
9. Reaproveitar o extratante mediante a operação de stripping.
10. Utilizar diferentes tipos de extratantes, como por exemplo o tri-n-butilfosfato (TBP), ácido di-butil fosfórico (HDBP), aminas, Lix64 e outros, a título comparativo.
11. Utilizar diferentes diluentes alifáticos puros e em misturas.
12. Desenvolver um estudo que possibilite através do uso de sistemas de equações a simulação do equipamento de cada etapa do processo ácido.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAES, Jr., C. F. & BAKER, H. T., The Extraction of Iron (III) From Acid Perchlorate Solutions by Di-2-Ethyl Hexyl Phosphoric Acid in n-octane. *J. Phys. Chem.* 64, 89-94, 1960.
- BARBOSA, J. E., Influência de Tamanho das Partículas na Cinética da Reação Entre Scheelita e HCl - Tese de Mestrado. UFPB. CCT. Campus II. Campina Grande, Jun. 1983.
- BICHOWSKY, F. R. & ROSSINI, F. D., The Thermochemistry of the Chemical Substances : Reinheld Pub. Corp., New York, 460, 1936.
- BLAKE Jr., C. A., BAES Jr., C. F., BROWN, K. F., COLEMAN, C. F. & WHITE, J. C., Solvent Extraction of Uranium and Other Metals by Acid and Neutral Organophosphorus Compounds. Second United Nations International Conference on the Peaceful uses of Atomic Energy, USA, June, 1958.
- COULSON, J.M. & RICHARDSON, J. F., *Tecnologia Química Vol. III*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1968.
- DESHPANDE, S, M., KRISHNAN, N. P. K. & MURTHY, T. K. S., Application of Liquid-Liquid Extraction in Separation of Rare-Earthes (BLL Conf. Index 1964-1981) Symposium 81/16347.
- DNPM - Encontro Nacional Sobre Minérios de Metais Não-ferrosos - DNPM-MME, 6º Distrito Centro-Oeste, Goiana, (Alumínio, P.4) 1975.

EDWARDS, J. D., FRARY, F. C. & JEFFRIES, Z., The Aluminum Industry: Mc Graw-hill Book Co., Inc., New York, Vol. I, 1930.

FERNANDES, J., Química Analítica Quantitativa. 1ª ed. Hemus, 1982.

FISCHER, W., DIETZ, W. & JUBERMANN, O., Naturwissenschaften, 25, 348, 1937.

FLEISCHER, M., Recent Estimates of the Abundance of the Elements in Earth's Crust. U. S. Geological Survey Circ. 285, Washington, 1958.

FOUST, A. S., WENZELL, L. A., CLUMP, W. C., MAUS, L. & ANDERSEN, L. B., Princípios das Operações Unitárias, Guanabara Dois, 2ª ed. Rio de Janeiro, 1982.

GEE, E. A., The System  $Al_2(SO_4)_3 - EtOH - H_2O$  at 30°C and 80°C : Jour. Am. Chem. Soc., 67, 179-182, 1945.

GEE, E. A. & CUNNINGHAM, W. K., A Process for the Production of Iron-Free-Alum. Part I : Laboratory Development, United States Department of Interior, Bureau of Mines, Report of Investigation 4191, USA, Feb., 1946.

GEE, E. A., CUNNINGHAM, W. K. & HEINDL, R. A., A Process for the Production of Iron-Free-Alum. Part II : Pilot Plants, Ind. Eng. Chem., 39, 1178-88, 1947.

GOLDENBERG, J. F. & ABBRUZZESE, C., Extraction of Uranium from Heap Leach Liquor with Tri-n-Octylamine: Equilibrium Data and Flow-Sheet Calculations, International Journal of Mineral Processing, 10, 241-254, 1983.

HANSON, C., Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction, Oxford : Pergamon Press, 15-72, 1971.

HERZFELD, E. & WALKER, H., Aluminum Salts : British Patent 336, 181, Jan. 7 1929.

JACKSON, E., Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, Halsted Press: A Division of John Willey and Sons, New York, 1986.

KERTS, A. S. & MARCUS, Y., Solvent extraction research, Wiley-Interscience, New York, 1970

KIM, T. K. & MACINNIS, M. B. (GTE Products Corporation Precision Materials, Towanda, PA 18848 USA), Separation of Molybdenum from Tungsten by Solvent Extraction of Alkali Tungstate Solutions, Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, 33-34, 1981.

LEITCH, H., IVERSON, H. G. & CLEMMER, J. B., Extraction of Alumina by Leaching Melted and Quenched Anorthosite in Sulfuric Acid. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 6744, USA, 1966.

LENKE, W. F., Seidell's Solubility of Inorganic and Metal-Organic Compounds, 4<sup>th</sup> ed. 2 vols., Van Nostrand Co., Princeton, 1958.

MCCABE, W. L. & SMITH, J. C., Unit Operations of Chemical Engineering McGraw-Hill Book Co., London, 1967.

MENA, M. & OLSON, F. A., Leaching of Chrysocolla with Ammonia-Ammonium Carbonate Solutions. Metallurgical Transaction B. 16B, 441-447, Sept. 1985.

MILLER, J. D., HERBERT, J. A. & SEPULVEDA, J. L., Reaction Kinetics of Bismuth Dissolution from Lead Cake by Sulfuric Acid Leaching, Mining Engineering. 30, 4, 388-395, Apr. 1978.

- MULLIN, Crystallization, Butterworth, 64-69, London, 1961.
- MUNOZ, P. B., MILLER, J. D. & WADSWERT, M. E., Reaction Mechanism for the Acid Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite. Metallurgical Transaction B. 10B, 149-154, Jun. 1979.
- PERRY, R. H. & CHILTON, C. H., Manual de Engenharia Química, 5ª ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1986.
- PEPPARD, D. F., FARIS, J. P., GRAY, P. R. & MASON, G. W., J. Inorg. Nucl. Chem., 57, 249, 1953.
- PEPPARD, D. F., MASON, G. W., MAIER, J. L. and DRISCOLL, W. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 334, 1957.
- RITCEY, G. M., Chemistry of the Solvent Extraction Process Metals, Oxford: Pergamon Press, 1971.
- ROCHA, J. D., Separação do Molibdênio de Tungstênio a partir de uma Solução Lixiviada de Scheelita – Tese de Mestrado. UFPb. CCT. Campus II. Campina Grande. 1985.
- ROD, V., Kinetics of Metal Extraction by Chelate Formation Part I: Mass Transfer with a Fast Reversible Chemical Reaction and Product Extraction, Chemical Engineering Journal, 20, 131-137, 1980.
- ROLLER, P. S., Purification of Aluminum Sulfate : U. S. Patent 2, 402, 668, Jun. 1946.
- SOUSA SANTOS, P., Cerâmica, 30, 180, Dezembro, 1984.



SOUSA SANTOS, P., *Cerâmica*, 31, 187, Setembro, 1985.

SOUSA SANTOS, P., *Cerâmica*, 32, 192, Janeiro, 1986.

SCHULTZE, L. E., EISELE, J. A., MORIMOTO, M. T. & BAUER, J. D., Extraction of Iron from an Aluminum Sulfate Leach Solution. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 8353, USA, 1979.

SLACZKA, ST. A., Effect of Ultrasound on Ammonium Leaching of Zinc from Galmei Ore, *Ultrasonics*, Jan. 1986.

SOUZA, S. E., Estudo Cinético da Reação Scheelita – Ácido Clorídrico. Tese de Mestrado. UFPb. CCT. Campus II. Campina Grande, Jun. 1983.

TILLEY, G. S., MILLAR, R. W. & RALSTON, O. C., Acid Process for the Extraction of Alumina : *Bureau of Mines Bull.* 267, 1-82, 1927.

TREYBAL, R. E., Extraction en Fase Líquida, México : Centro Regional de Ayuda Técnica, 1968.

VIEIRA, F. F., Avaliação de um Equipamento (Protótipo) para Extração Líquido-Líquido. Tese de Mestrado. UFPb. CCT. Campus II. Campina Grande, 1989.

VITTORF, N., Separation of Aluminum Sulfate for Iron by Means of Alcohol: *Trans. Inst. Econ. Mineral and Petr. (Rússia)*, 8, 1-16, 1924.

VOGEL, A., *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª ed. Guanabara Dois, 1981.