


Projeto: “Determinação do percentual de extração de alumina do caulim – Projeto Caulim de Rio Capim/PA, como agente norteador para produção de Alumina de Alta Pureza (HPA)”

Relatório macro entrega 03 – Cálculo do percentual de extração de alumínio das amostras do Projeto Caulim do Rio Capim/PA, via metacaulinita e; macro entrega 04 – Percentual de extração de alumina do caulim de amostras de caulim calcinado.

	Cálculo do percentual de extração de alumina das amostras do Projeto Caulim do Rio Capim/PA, via metacaulinita.		R3/2022
	Revisão: Final	Página: 2 / 10	

Ficha do Projeto

Projeto	Determinação do percentual de extração de alumina do caulim – Projeto Caulim de Rio Capim/PA, como agente norteador para produção de Alumina de Alta Pureza (HPA).
Identificação nº	P13/2021
Divulgação	Restrita – Cópia controlada
Escopo resumido	O presente relatório reporta a determinação do percentual de extração de alumínio em diferentes condições reacionais de uma amostra de Caulim/Metacaulim do Rio Capim/PA (macro entregas 3 e 4).
Empresa	Serviço Geológico do Brasil - CPRM
CNPJ	00.091.652/0011-50
Classificação	Empresa Pública
Setor	Diretoria de Geologia e Recursos Minerais - DGM
Site da empresa	http://www.cprm.gov.br/#
Endereço	Setor Bancário Norte - SBN Quadra 02, Bloco H - Asa Norte Edifício Central Brasília - Brasília - DF - Brasil - CEP: 70040-904
Responsável na empresa	Leandro Guedes Bertossi
Função	Assessor da Diretoria de Geologia e Recursos Minerais
Contato	leandro.bertossi@cprm.gov.br
Data de início	24/11/2021
Data de término	25/04/2022
UO Executora	Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais (ISI-TM)
Gestor do Instituto	Adriano Reis Lucheta, DSc. (ISI-TM)
Equipe técnica	Patricia Magalhães Pereira Silva, DSc. Paula F. A. Marques, BSc. Andre Luiz Vilaça do Carmo, MSc. Paulo Victor Campos Sousa, MSc. Fernando Gama Gomes, BSc.

Sumário

Resumo.....	4
Materiais e Métodos.....	4
Caulim e Metacaulim – Materiais de Partida.....	4
Ensaio de Lixiviação Ácida.....	4
Determinação de alumínio por titulação potenciométrica	6
Resultados e Discussão	6
Lixiviação ácida – Extração do Alumínio do Caulim e Metacaulim.....	6
Referências.....	9

Resumo

A lixiviação ácida de materiais aluminosos, como por exemplo o caulim, ocorre normalmente entre uma solução ácida aquosa e o mineral tratado termicamente, em reações químicas sob condições hidrotermais, buscando promover a dissolução das espécies contendo íons Al^{3+} . As variáveis reacionais do processo como: temperatura, tempo, pressão, teor de sólidos, entre outros, devem ser otimizadas para maximização da recuperação do alumínio. Neste contexto, depósitos de caulim representam uma fonte potencial de alumínio para a obtenção da alumina de alta pureza (HPA), com crescente demanda mundial para a produção de materiais de alta tecnologia (ex. baterias de íons lítio, LEDs e semicondutores). Conforme reportado por Green (2020), uma das rotas tecnológicas mais favoráveis para a obtenção da HPA é a partir do caulim calcinado, denominado de metacaulim, após o processo de lixiviação ácida com ácido clorídrico (HCl).

Atualmente, o ciclo do processo produtivo de HPA mais utilizado mundialmente ocorre conforme a sequência descrita e patenteada pela empresa Altech Chemicals (Green, 2020). Neste processo, o caulim é cominuído para redução do tamanho de partícula e aumento da superfície de contato, em seguida o material é calcinado e lixiviado com HCl, há uma separação sólido – líquido por filtração e o licor enriquecido é cristalizado como cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou ACH) pela adição de HCl gasoso, separado por lavagem e reprecipitado novamente. O cloreto de alumínio hexahidratado finalmente obtido é calcinado para produção da HPA.

Neste contexto, o presente relatório apresenta os resultados obtidos após a lixiviação ácida com HCl de uma amostra de caulim e metacaulim, proveniente do Projeto Caulim de Rio Capim/PA, sob diferentes condições reacionais, visando a obtenção do percentual de extração do alumínio, do balanço de massa e da otimização das variáveis analíticas propostas no ensaio de lixiviação do alumínio. Denota-se que diante do curto período do projeto, a rota tecnológica avaliada não teve como objetivo a obtenção da HPA, mas sim a avaliação do caulim da região de Rio Capim/PA como potencial fonte de alumínio para a futura produção da HPA. Experimentos complementares poderão avaliar a rota completa até a obtenção da HPA.

Materiais e Métodos

Caulim e Metacaulim – Materiais de Partida

A amostra de caulim selecionada na etapa anterior (DEP – 934), assim como a amostra de metacaulim (DEP - 934C), calcinada a $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ foi utilizada nos ensaios reacionais de lixiviação. Em torno de 400g de caulim e metacaulim foram utilizadas para o ensaio de lixiviação. O caulim não calcinado foi utilizado como amostra controle.

Ensaio de Lixiviação Ácida

Os ensaios de lixiviação, utilizando ácido clorídrico (HCl) como agente lixiviante foram realizados em duplicata, em um sistema de refluxo através de um reator de bancada. Neste sistema

foi utilizado um balão de fundo redondo de três bocas, manta de aquecimento e uma coluna de refrigeração (condensador), conforme demonstrado na Figura 1.

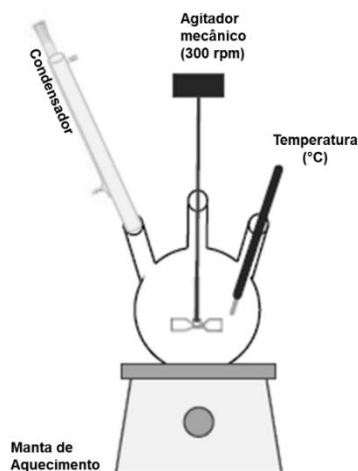


Figura 1: Esquema ilustrativo do reator em sistema de refluxo utilizado nos ensaios de lixiviação ácida.

Para a realização do experimento, a solução de HCl (3 ou 6 mol. L⁻¹) foi aquecida a 90°C ± 5°C no balão. Após a etapa de aquecimento, as amostras foram pesadas em balança analítica, na concentração de sólidos (10 ou 30% m/m) e adicionadas ao reator. Após o 1º minuto, uma alíquota (10 mL) foi retirada e filtrada em papel de filtro quantitativo faixa azul, o passante foi utilizado para análise da concentração de Al (g/l) via titulação potenciométrica. Finalizado o tempo reacional (1h ou 3h), toda a solução lixiviada foi filtrada em papel de filtro quantitativo faixa azul e o sobrenadante analisado para a quantificação da concentração de Al (g/l). Os sólidos retidos foram lavados com água destilada até pH ~ 6 e 7, e secos em estufa a 105°C para posterior análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), uma vez que o balanço de massa obtida do sólido residual foi comparado ao teor de Al obtido via lixiviação (fase líquida) e analisado por titulação. As condições da análise de FRX foram descritas no Rel. 01/22.

O ensaio de lixiviação foi realizado de acordo as variáveis e níveis de estudo descritos na Tabela 1, a descrição detalhada do planejamento fatorial foi apresentado no Rel. 02/22. Para fins de estabelecimento de nomenclatura, as amostras foram denominadas em função da concentração de sólidos (% m/m), concentração de HCl e Tempo de lixiviação, conforme discriminado no exemplo a seguir: amostra C1031 (Caulim, 10% m/m, HCl 3mol.L⁻¹, 1h); amostra MC1031 (10% m/m, HCl 3mol.L⁻¹, 1h) e assim sucessivamente. As letras C e MC, referem-se a caulim e metacaulim, respectivamente.

Tabela 1: Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial com completo 2^3 .

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Concentração de HCl (mol. L ⁻¹)	3	6
Concentração massa/massa (%)	10	30
Tempo de lixiviação (horas)	1	3

Determinação de alumínio por titulação potenciométrica

As determinações de alumínio foram realizadas, em triplicatas, por reação de complexometria com EDTA via titulação de retorno, em um titulador potenciométrico (Modelo 888, marca – Metrohm) utilizando um eletrodo íon seletivo de cobre. Para tal, colocou-se uma alíquota de 1 mL do licor em um béquer e aferiu-se para um volume total de 100 mL, em seguida com auxílio de uma pipeta volumétrica adicionou-se 5 mL da solução tampão de acetato de sódio 1,5 mol.L⁻¹ (pH = 4,7) e 15 mL e/ou 20 mL de Na₂EDTA 0,1 mol.L⁻¹ e titulou-se com uma solução de sulfato de cobre (0,1 mol.L⁻¹) padronizada via iodometria (Morita 2003). Aguardou-se 01 minuto para iniciar a titulação, devido a reação lenta do alumínio com EDTA. As extrações de alumínio, em função das diferentes condições reacionais, foram utilizadas no cálculo do percentual de extração para fins de balanço de massa. O cálculo foi realizado em função da concentração (g/l) de Al no tempo inicial (1º minuto) e Tempo final obtidos após a titulação.

Resultados e Discussão

Lixiviação ácida – Extração do Alumínio do Caulim e Metacaulim

As Figuras 2 e 3 (a e b) apresentam o percentual de extração (%) de alumínio das amostras de caulim e metacaulim, respectivamente. Os valores reportados foram obtidos a partir do balanço de massa calculados em função dos dados de FRX da fase sólida (alimentação e residual), assim como do lixiviado (titulação) nos diferentes volumes de trabalho. Nas condições reacionais avaliadas no ensaio de lixiviação, foi observado que o percentual de alumínio extraído da amostra de caulim variou entre 11 e 30% (Figura 2a). A maior extração ocorreu na condição de 10% (m/m) de polpa, HCl 6 mol.L⁻¹ e 3h de tempo reacional. Observou-se que na concentração de sólidos de 30% (m/m), conforme houve o aumento da concentração de HCl e do tempo reacional, o aumento no percentual de extração do Al também foi linear. A Figura 2b demonstra o teor (g/l) de alumínio *versus* condições reacionais, onde os valores obtidos corroboram com o percentual de extração de Al demonstrados na Figura 2a. A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que há uma limitação na extração de alumínio no caulim “*in natura*”, de acordo com as condições reacionais testadas, sendo necessária a conversão para metacaulim, a fim de se obter melhores resultados.

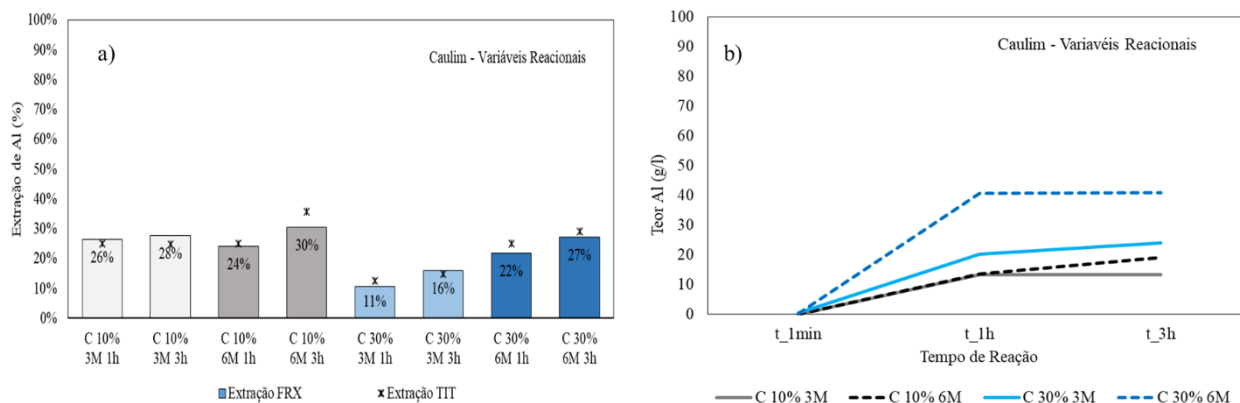


Figura 2: a) Extração de alumínio (%) da amostra de caulim nas diferentes condições reacionais determinada pelo balanço de massa do FRX e titulação potenciométrica; b) Teor de alumínio (g/l) no lixiviado da amostra de caulim, nas diferentes condições reacionais.

Na Figura 3a observa-se uma evolução no percentual de extração de alumínio no metacaulim, nas concentrações de 10% e 30% (m/m). O aumento na concentração do ácido e do tempo reacional, melhorou a eficiência de extração do alumínio. O maior rendimento foi atingido na seguinte condição: 10% (m/m), HCl 6 mol.L⁻¹ e 3h, atingindo em torno de 100% de extração do alumínio presente no metacaulim. A Figura 3b mostra que valores entre 20g/l até 70g/l de alumínio foram obtidos nos diferentes tratamentos. Desta forma, é possível confirmar que comparando a amostra de caulim e metacaulim nas mesmas condições de lixiviação, a maior eficiência de extração de alumínio é observada quando o caulim é submetido ao tratamento térmico. Este resultado é condizente com o estudo reportado por Lima et al. (2017), onde foi avaliado a eficiência de extração do alumínio, em uma amostra de caulim e metacaulim provenientes também do Rio Capim – PA. O metacaulim foi obtido após a calcinação (700°C/2h). As amostras foram submetidas ao ensaio de lixiviação com diferentes ácidos (HCl, H₂SO₄ e HNO₃ / concentração 5% acima da estequiometria), tempo de 3h e três temperaturas reacionais (95°C, 80°C e 70°C). Para o ensaio com HCl, percentuais de extração de 98%, 87,3% e 59,6% foram obtidos de acordo com as temperaturas 95°C, 80°C e 70°C, respectivamente. Para o caulim, o autor obteve um percentual de extração em torno de 4% na temperatura de 95 °C.

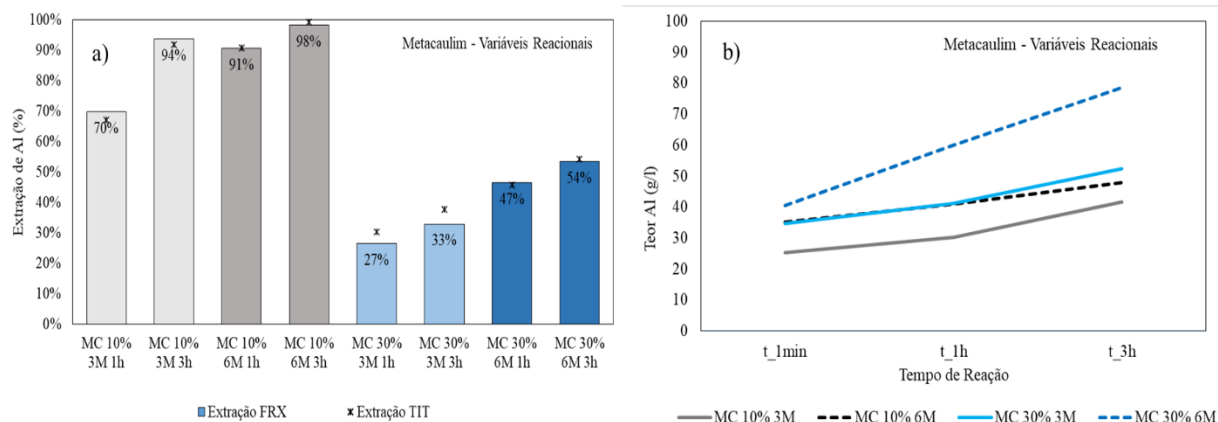


Figura 3: a) Extração de alumínio (%) do Metacaulim nas diferentes condições reacionais determinada pelo balanço de massa do FRX e titulação potenciométrica; b) Teor de alumínio (g/l) no lixiviado do metacaulim, nas diferentes condições reacionais.

O presente relatório demonstrou que a amostra de caulim do Rio Capim/PA (DEP – 934 C) na forma de metacaulim, apresenta um rendimento em torno de 90 a 100% para extração de alumínio, sob a condição reacional de 10% (m/m) de polpa, conc. de HCl entre 3 e 6 mol.L⁻¹ e tempo de 3h. Este resultado corrobora com a função de desejabilidade global apresentada na Figura 4, onde mostra o perfil de valores preditos e a função desejabilidade global para o planejamento experimental de lixiviação ácida do metacaulim, tendo como variável resposta o percentual de extração de alumínio após a reação. Através da análise do lixiviado foi possível determinar os pontos ótimos das condições operacionais para maximização a extração de Al. Desse modo, a concentração massa/massa de metacaulim na alimentação do processo deve ser de 10% do total, a concentração de HCl deve estar próxima de 6 mol.L⁻¹ e o tempo de reação deve estar entre 2h45min 3 horas. Os resultados indicam um coeficiente de desejabilidade global igual à 1,0 o qual é considerado excelente para a análise. Planejamentos experimentais mais robustos e a inclusão de outras variáveis de resposta poderiam alterar o valor do coeficiente, porém não anulariam a eficácia da presença das três variáveis de processo avaliadas nestes experimentos.

Perfil para valores preditos e Desejabilidade

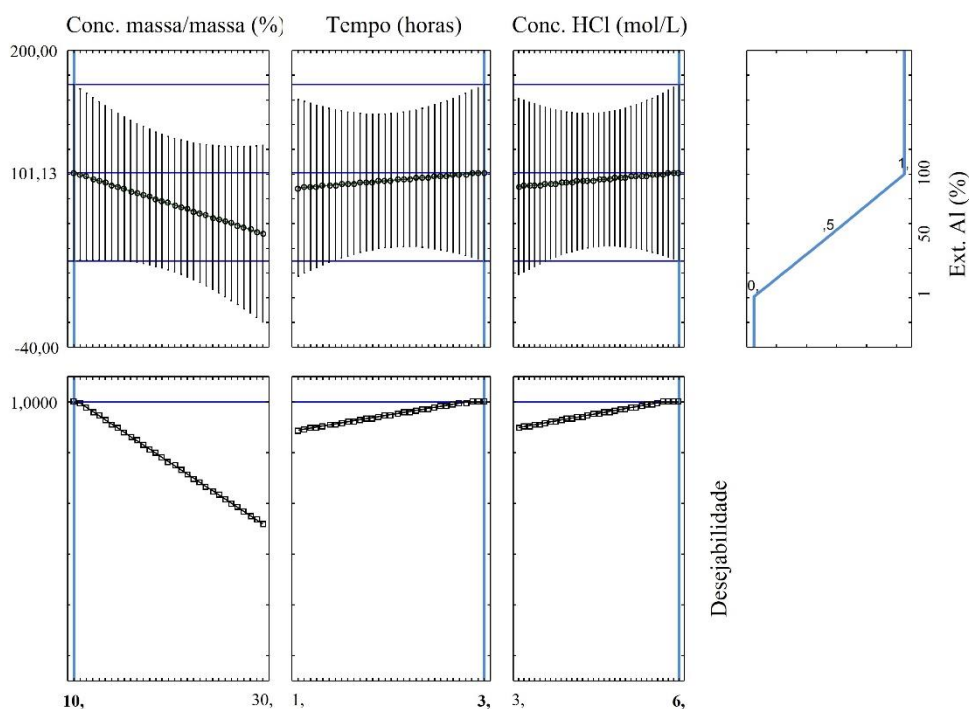


Figura 4. Perfil para os valores preditos e desejabilidade global para o percentual de alumínio como variável resposta.

É importante ressaltar que as condições avaliadas nos ensaios de lixiviação a partir do planejamento fatorial em 2 níveis, foram baseadas na patente EP 3 530 623 A1 (Tan & Liu - Altech Chemicals), onde indica que preferencialmente a lixiviação ácida deve ser realizada com HCl em concentrações entre 3 e 9 mol.L⁻¹, concentração 20 e 35% (m/v), temperatura reacional entre 70 e 110°C e tempo entre 15 min. a 1h, em minério com teor mínimo de Al ~ 27%. Desta forma, nas

condições propostas, alguns parâmetros reacionais foram alterados para fins de avaliação da variável resposta em condições mais brandas de ataque ácido (3 e 6 mol.L⁻¹) e mais severas quanto ao tempo reacional (3h). Portanto, baseado no balanço de massa, rendimento do processo e ajustes na otimização do processo reacional, o caulim do Rio Capim/PA, quando tratado termicamente para obtenção do metacaulim, apresenta potencial como fonte de alumínio para produção de alumina de alta pureza, pois apresenta elevada taxa de extração do alumínio na condição estabelecida, baixo teor de ferro e a sílica residual poderá ser removida por etapas posteriores de filtração. Como salientado anteriormente, a avaliação das etapas subsequentes de cristalização e calcinação para a produção de HPA, rendimento e pureza, em função do perfil geológico local, não fizeram parte do escopo deste estudo preliminar e poderão ser aprofundadas oportunamente.

Referências

Altech Chemicals Limited. Mine to gate study of greenhouse gas emissions and energy consumption. 2020.

Lima, P., Angélica, R., & Neves, R. Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in hydrochloric acid. Clay Minerals, 52(1), 75-82. doi:10.1180/claymin.2017.052.1.05. 2017.

Green, M. Kaolin to HPA processing technologies. DOC Investments Limited, 2020.

Tan, Ignatius Kim Seng., Liu, Jingyuan. A method for the preparation of alumina. Depositante: Altech Chemicals Australia Pty Ltd. Concessão: 21/12/2018

Relatório Elaborado por: Patricia Magalhães Pereira Silva

Aprovação do Relatório: Adriano Reis Lucheta

Data: 25/04/2022



Adriano Reis Lucheta
Diretor - Mat. 1500
Instituto SENAI de Inovação

Cópia controlada nº 01: Serviço Geológico do Brasil - CPRM
Arquivo eletrônico enviado em 25/04/2022 com destinatário(s):
Leandro Guedes Bertossi | leandro.bertossi@cprm.gov.br
Sônia C. dos Santos Cavalcante | sonia.cavalcante@cprm.gov.br
César Lisboa Chaves | cesar.chaves@cprm.gov.br