



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO N°122

**CAULIM CALCINADO: ESTUDO CINÉTICO DA
DISSOLUÇÃO DO ALUMÍNIO EM MEIO ÁCIDO E
APLICAÇÃO COMO PRECURSOR NA PRODUÇÃO DE
SÍLICA POROSA**

Tese apresentada por:

PAULA ELISSA ANTONIO DE LIMA

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)

**BELÉM
2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca do Instituto de Geociências/UFPA)

Lima, Paula Elissa Antonio de, 1987-

Caulim calcinado: estudo cinético da dissolução do alumínio em meio ácido e aplicação como precursor na produção de sílica porosa / Paula Elissa Antonio de Lima. – 2016.

xii, 113 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Roberto de Freitas Neves
Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2016.

1. Caulim. 2. Lixiviação. 3. Alumínio. 4. Sílica. I. Título.

CDD 22. ed.: 553.61



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

**CAULIM CALCINADO: ESTUDO CINÉTICO DA
DISSOLUÇÃO DO ALUMÍNIO EM MEIO ÁCIDO E
APLICAÇÃO COMO PRECURSOR NA PRODUÇÃO DE
SÍLICA POROSA**

TESE APRESENTADA POR:

PAULA ELISSA ANTONIO DE LIMA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: 19 / 12 / 2016

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
(Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz
(Membro – USP)

Prof. Dr. Simone Patrícia Aranha da Paz
(Membro – UFPA)

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Membro – UFPA)

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

A minha amada mãe, Eliete de Nazaré.
A minha irmã e grande amiga, Clarissa Lima.
Ao meu noivo, Rafael Frazão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por tudo. Por toda a coragem, luz, determinação e força na escolha da direção correta a tomar.

Agradeço a minha família, minha mãe Eliete e minha irmã Clarissa, por todo apoio e pela compreensão do tempo de convívio muitas vezes sacrificado para realização deste trabalho. A todos os meus familiares agradeço por toda a felicidade, carinho, incentivo e dedicação.

Ao meu noivo Rafael Frazão por ter me dado a força que só um grande companheiro poderia dar. Por todos os momentos de descontração, incentivo, compreensão, amizade, amor e carinho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves pela confiança em mim depositada e por todo o ensinamento. Por toda a paciência, amizade e importantíssima contribuição no meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica e Prof. Simone Paz por todo o apoio dado ao meu trabalho, sempre dispostos a ajudar. Por serem profissionais tão competentes e dedicados, contribuindo sempre com o crescimento do grupo.

Agradeço ao Químico Natalino M. Siqueira por todos os ensinamentos analíticos.

À Cleida Freitas pela disponibilidade em nos atender em assuntos relacionados à secretaria do PPGG. Pela amizade e alegria contagiante.

Aos professores do Instituto de Geociências.

Ao CNPq pela bolsa de estudo.

Ao Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica.

A todos que fazem parte do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do IG/UFPA. Sempre dispostos a ajudar.

Ao professor H. Scott Fogler e Cláudio Fávero pela oportunidade da realização de doutorado sanduíche na Universidade de Michigan. Por todos os ensinamentos, confiança e amizade.

À Capes pela bolsa concedida para realização do doutorado sanduíche.

E, por fim, agradeço a todas as pessoas que acreditaram e contribuíram para a realização deste trabalho. O meu mais sincero agradecimento.

RESUMO

O estudo cinético da dissolução do metacaulim (caulim calcinado) foi desenvolvido para o caulim de cobertura de papel oriundo da região do Rio Capim (Estado do Pará, norte do Brasil). O caulim foi calcinado a 700°C por 2 horas para obtenção do metacaulim e, em seguida, lixiviado com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico nas temperaturas de 95°C, 80°C e 70°C ± 3°C. Nas lixiviações foram usados excessos ácidos correspondentes a 5%. Foram coletadas amostras, com intervalos pré-determinados a cada 15 minutos até tempo total de 3 horas, as quais foram submetidas à análise de alumínio através do método titrimétrico com EDTA. Foram obtidas extrações finais de alumínio de 97,42%, 97,99% e 95,9% para o ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, respectivamente. O ácido clorídrico foi o mais rápido e o ácido nítrico apresentou um comportamento semelhante ao do ácido sulfúrico. Foram utilizados modelos cinéticos de reação homogênea (Método Integral, Método das Meias-Vidas e Método das Velocidades Iniciais) e heterogênea (Shrinking Core Model). O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados obtidos foi o Shrinking Core Model considerando partículas esféricas com tamanho constante. Trata-se de um processo quimicamente controlado, com reação de primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim, de primeira ordem em relação à concentração do ácido sulfúrico, clorídrico ou nítrico e energias de ativação equivalentes a 87,78 kJ/mol, 90,60 kJ/mol e 91,58 kJ/mol, respectivamente. Pesquisas realizadas anteriormente, utilizando excesso de um dos reagentes acima de 50%, estão em consonância com os dados encontrados neste trabalho desenvolvido com excesso ácido de apenas 5%. O estudo da utilização do caulim calcinado como precursor na produção de sílica porosa foi desenvolvido a partir do sólido obtido no processo de lixiviação com ácido sulfúrico. O material lixiviado era um sólido microporoso, com teor de sílica de 86,7%, elevada área específica (297,13 m²/g) e capacidade de adsorção de umidade compatível com sílica gel comercial.

Palavras-chave: Caulim. Lixiviação. Alumínio. Sílica.

ABSTRACT

A kinetic study of metakaolin (calcined kaolin) dissolution was carried out using kaolin for paper coating derived from the Rio Capim region (Pará State, Northern Brazil). The kaolin was calcined at 700°C for 2 hours, in order to obtain metakaolin, and then leached with sulfuric, hydrochloric and nitric acid at 95°C, 80°C and 70°C ± 3°C. The leachings were performed using excess acid of 5%. Samples were collected every 15 minutes for 3 hours and subjected to aluminum analysis by the EDTA titrimetric method. Final aluminum extraction of 97.42%, 97.99% and 95.9% was obtained with sulfuric, hydrochloric and nitric acid, respectively. Hydrochloric acid was faster than nitric and sulfuric acid, which showed a similar dissolution behavior. Kinetic models of homogeneous (Integral Method, Method of Half-Lives and Method of Initial Rates) and heterogeneous (Shrinking Core Model) reaction were used. The Shrinking Core Model for spherical morphology with a constant size showed better fit. The leaching process is chemically controlled, with leaching reaction of the first order with respect to aluminum from metakaolin, the first order with respect to sulfuric, hydrochloric and nitric acid concentration and activation energies of 87.78 kJ/mol, 90.60 kJ/mol and 91.58 kJ/mol, respectively. Previous research, using excess acid above 50%, are consistent with the data found in this study carried out with only 5% excess acid. The study about the application of calcined kaolin as a precursor in the porous silica production was carried out with the solid obtained in the leaching process with sulfuric acid. The leached material was a microporous solid, with 86.7% of silica, high specific area (297.13m²/g) and humidity adsorption capacity compatible with commercial silica.

Keywords: Kaolin. Leaching. Aluminum. Silica.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 2.1- Figura ilustrativa adaptada da estrutura da caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_8$).....	6
Figura 2.2- Placas de argila.	13
Figura 2.3- O Método das Meias-Vidas, no qual a inclinação da reta equivale a tangente (tg) do ângulo α	17
Figura 2.4- Determinação da ordem de reação (α) pelo Método das Velocidades Iniciais.	19
Figura 2.5- Processo reacional do Modelo do Núcleo Não Reagido.....	20
Figura 2.6- Comportamento da velocidade de reação em função da temperatura de reação para análise da resistência global “versus” resistência individual.....	22

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 3.1- a) Porta- amostras de aço inox e b) Material utilizado para o preenchimento das amostras nos porta-amostras para análise de DRX.	24
Figura 3.2- Figura ilustrativa do reator utilizado nos ensaios de lixiviação (Lima 2012).....	27

TABELAS

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 2.1- Resumo de alguns trabalhos envolvendo a aplicação de lixiviação ácida (Het.: heterogênea e SCM: Modelo do Núcleo Não Reagido).	12
Tabela 2.2- Classificação das reações químicas usuais em projetos de reatores.....	14
Tabela 2.3- Expressões do tempo de conversão para partículas esféricas e “placas planas” com tamanho constante ^a	21

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS

C_A	Concentração do reagente A
C_{A0}	Concentração do reagente A no instante t = 0
C_{Af}	Concentração do reagente A no fluido
C_{Bs}	Concentração do reagente B no sólido
r	Velocidade de reação
t	Tempo
t_{1/2}	Tempo de meia-vida
k	Constante de velocidade
n	Ordem da reação
E_a	Energia de ativação
A	Fator de frequência
ρ_B	Densidade molar do reagente B
V	Volume
b	Coefficiente estequiométrico da Al ₂ O ₃
τ	Tempo necessário para completa conversão da partícula
D_e	Coefficiente de difusão efetivo
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura
P	Pressão
R²	Coefficiente de regressão
X	Conversão fracional
R	Raio da partícula sólida
L	Comprimento (diâmetro) da partícula sólida
D₅₀	Diâmetro médio de partícula
d	Diâmetro de partícula
SCM	Shrinking Core Model
DRX	Difração de Raios X
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
ATD-TG	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BET	Brunauer, Emmett e Teller
P.F.	Perda ao fogo

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	2
1.1.1. Objetivo geral	2
1.1.2. Objetivos específicos	3
1.2. ESTRUTURA DA TESE	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. CAULIM	4
2.1.1. Constituição e aplicações	4
2.1.2. Reservas e processo de beneficiamento	4
2.1.3. Caulinita	5
2.2. METACAULIM	6
2.3. SÍLICA POROSA	7
2.4. EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO A PARTIR DE CAULIM “METACAULIM”	8
2.5. ESTUDO CINÉTICO	12
2.5.1. Reação homogênea e heterogênea	13
2.5.2. Métodos de reação homogênea	14
2.5.2.1. Método Integral	14
2.5.2.2. Método das Meias-Vidas	16
2.5.2.3. Método das Velocidades Iniciais	17
2.5.3. Modelo de reação heterogênea	19
2.5.3.1. Shrinking Core Model (SCM) para partículas de tamanho constante	19
2.5.3.1.1. Determinação do estágio controlador	21
2.5.4. Energia de ativação	22

3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	23
3.1.1. Difração de raios X (DRX)	23
3.1.2. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	24
3.1.3. Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD – TG) e adsorção de umidade	25
3.1.4. Distribuição granulométrica	25
3.1.5. Análise da densidade real	25
3.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
3.1.7. Análise da porosidade e área específica (BET)	26
3.2. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	26
3.3. ESTUDO CINÉTICO	28
3.3.1. Métodos de reação homogênea	28
3.3.1.1. Método Integral	28
3.3.1.2. Método das Meias-Vidas	29
3.3.1.3. Método das Velocidades Iniciais	29
3.3.2. Modelo de reação heterogênea	29
3.3.2.1. Modelo do Núcleo Não Reagido ou Shrinking Core Model (SCM)	29
3.3.3. Energia de ativação	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1. ARTIGO 01: DISSOLUTION KINETICS OF METAKAOLIN IN SULFURIC ACID: COMPARISON BETWEEN HETEROGENEOUS AND HOMOGENEOUS REACTION METHODS	31
4.2. ARTIGO 02: INVESTIGATION OF DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN METAKAOLIN IN HYDROCHLORIC ACID	36
4.3. ARTIGO 03: DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN KAOLIN IN NITRIC ACID	53
4.4. ARTIGO 04: DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN METAKAOLIN IN HYDROCHLORIC, NITRIC AND SULFURIC ACID	65
4.5. ARTIGO 05: ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SÍLICA POROSA OBTIDA POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DO METACAULIM	84

5. CONCLUSÕES	106
5.1.CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	106
5.2.LIXIVIAÇÃO ÁCIDA.....	106
5.3.ESTUDO CINÉTICO.....	106
5.4.FORMAÇÃO DA SÍLICA POROSA	107
REFERÊNCIAS	108

1. INTRODUÇÃO

Na região amazônica as principais minas de caulim estão localizadas nos Estados: Amapá (Rio Jari) e Pará (Rio Capim). O caulim trata de uma rocha constituída de material argiloso, essencialmente a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e contendo proporções variáveis de impurezas (quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc.). Utilizado principalmente como agente de enchimento e de cobertura no preparo de papel, o caulim também pode ser aplicado na composição de pastas cerâmicas, síntese de zeólitas dentre outros (Morris & Gunn 1960; Carneiro et al. 2003; Maia et al. 2007; Maia et al. 2008; Paz et al. 2010; Maia 2011; Barata & Angélica 2012).

O caulim representa uma possível fonte de alumínio metálico além de poder ser utilizado para produção de sílica porosa, sulfato, cloreto e nitrato de alumínio. Atualmente, a bauxita consiste no principal minério utilizado para produção de alumínio metálico cujo processo utiliza solução básica (processo Bayer). No entanto, o uso do caulim para a produção de alumínio é interessante, pois, além de ser abundante na região amazônica e possuir um teor teórico de alumina extraível equivalente a 39,5%, é possível produzir também sílica com elevada área específica no mesmo processo produtivo (Al-Zahrani & Abdul-Majid 2009; Lima et al. 2013; Lima et al. 2014).

A extração do alumínio do caulim, na forma de sais de alumínio em solução, envolve os processos: calcinação e lixiviação ácida. A calcinação deverá ocorrer em temperaturas acima de 550°C , na qual ocorre o processo de desidroxilação da caulinita, tornando a sua rede cristalina desordenada e formando o metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$).

O metacaulim (caulim calcinado) consiste em um composto amorfo, mas que mantém a forma das placas pseudo-hexagonais da caulinita original, cuja principal característica é a sua elevada reatividade (Lima 2012). No entanto, apresenta uma tendência de envelhecimento, ou seja, de queda de reatividade ao longo do tempo devido a um provável processo de rehidroxilação da “estrutura” residual presente no metacaulim (Chakraborty 2014).

O produto da calcinação deverá ser submetido a um processo de lixiviação ácida para extração do alumínio, os principais ácidos utilizados são os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico (Hulbert & Huff 1970). Como produto de lixiviação tem-se uma solução sobrenadante rica em sais de alumínio e uma fração elevada de sólido lixiviado constituída basicamente por sílica amorfa (Flores 2000; Lima 2012).

O estudo cinético do processo de dissolução do alumínio do metacaulim em ambiente ácido é importante quando em escala industrial, pois fornece informações importantes como: velocidade de reação, ordem da reação, constante de velocidade, energia de ativação assim como a etapa determinante da reação em questão. A análise dos fatores que influenciam a velocidade da reação química é extremamente necessária para identificar os mecanismos com ela se processa (Levenspiel 2000; Fogler 2009; Lima et al. 2014).

Alguns estudiosos já realizaram anteriormente o estudo cinético deste processo:

- 1970: Hulbert e Huff estudaram a cinética da extração do alumínio do caulim calcinado com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico através da aplicação de um modelo cinético de reação heterogênea;
- 1985: Gajam e Raghavan desenvolveram um modelo cinético para lixiviação de argila caulinitica através do uso de ácido clorídrico com a presença de íons fluoretos;
- 1992: Ford estudou a lixiviação de um caulim oriundo da África com ácido sulfúrico;
- 2003: Altiokka e Hoşgün investigaram a cinética de dissolução do caulim com ácido clorídrico;
- 2010: Altiokka, Akalin, Melek e Akyalçin estudaram a cinética de dissolução do metacaulim com ácido sulfúrico;
- 2012: Ajemba e Onukwuli (2012b) aplicaram um modelo cinético em um processo de dissolução de uma argila em ácido clorídrico.

Entretanto, os trabalhos anteriormente realizados apresentam alguns pontos que precisam ser analisados: 1) utilizaram excesso ácido elevado, acima de 50%, o que, apesar de ser recomendado pela literatura para estudos cinéticos, não é industrialmente viável; 2) aplicaram modelos cinéticos de reação heterogênea e não aplicaram métodos de reação homogênea a fim de comparação entre as duas abordagens, além de a maioria considerar apenas uma morfologia de partícula; 3) a maioria dos estudos não caracterizaram o resíduo sólido obtido no final do tratamento ácido do metacaulim, podendo apresentar características economicamente e industrialmente interessantes e 4) estudos cinéticos de dissolução do metacaulim ainda não foram desenvolvidos para caulins da região amazônica.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Desenvolver o estudo cinético do processo de dissolução do alumínio do metacaulim, obtido a partir de um caulim amazônico, promovido por lixiviação com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico com 5% em excesso, segundo abordagem de reação homogênea e heterogênea considerando partículas esféricas e placas planas.

1.1.2. Objetivos específicos

- Comparação dos resultados obtidos, com excesso de 5% da concentração ácida, entre os ácidos e com os outros trabalhos realizados com excessos acima de 50%;
- Caracterização e estudo da formação de sílica porosa obtida por lixiviação ácida do metacaulim;

1.2. ESTRUTURA DA TESE

A tese foi realizada com a estrutura do trabalho científico tradicional, ou seja, com os seguintes capítulos: 1) Introdução; 2) Revisão bibliográfica; 3) Materiais e Métodos; 4) Resultados e discussões; 5) Conclusão.

Entretanto, o capítulo de Resultados e Discussões foi dividido em cinco artigos, referentes a objetos de estudo da tese de doutorado. Os quatro primeiros artigos foram escritos em inglês e o último em português. Três artigos foram submetidos à periódicos internacionais de *Qualis* CAPES A1 e A2, um artigo foi submetido à periódico nacional de *Qualis* CAPES B1 e o último artigo está aguardando submissão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CAULIM

2.1.1. Constituição e aplicações

Segundo Morris e Gunn (1960), o caulim pode ser definido como uma rocha constituída essencialmente por caulinita, argilominerais com composição teórica $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e proporções de aproximadamente 39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 e 13,9% H_2O (perda ao fogo), e com concentrações variáveis de impurezas como quartzo, mica, óxidos de ferro e titânio, e outros.

Além da caulinita também pode ser formado por haloisita, que representa uma variedade polimorfa da caulinita com granulometria maior e uma morfologia tubular (Santos 1989).

Dentre suas principais aplicações destaca-se o seu uso no preparo de papel, mas especificamente como agente de enchimento (filler) e de cobertura (coating), além de outras utilizações como na composição de pastas cerâmicas, plásticos, borrachas, catalisadores, fertilizantes, dentre outros (Maia 2007; Foo et al. 2011). Entretanto, representa uma possível fonte de alumínio metálico, sulfato, cloreto e nitrato de alumínio além de sílica porosa (O'Connor 1988).

2.1.2. Reservas e processo de beneficiamento

Na região amazônica localizam-se três principais minas de caulim: uma mina nas proximidades do Rio Jari (Estado do Amapá), sendo atualmente explorada pela empresa Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) e duas minas na região do Rio Capim (Estado do Pará), com o processo de beneficiamento realizado pela empresa Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC) (Carneiro et al. 2003).

Devido à presença de impurezas, o caulim precisa passar por um processo de beneficiamento antes de ser utilizado. O processo consiste basicamente em: dispersão, desareamento, centrifugação, separação magnética, alvejamento químico, floculação, filtração, redispersão, separação e secagem (Luz & Damasceno 1993).

Este processo gera um elevado volume de rejeito poluente que é armazenado em grandes depósitos de rejeitos sólidos, denominados de lagoas de sedimentação, para sua deposição. É

considerado como rejeito devido a sua granulometria ($> 2 \mu\text{m}$) que é inadequada para a indústria de cobertura de papel e constitui um problema ambiental, pois necessita de longo tempo para apresentar consistência que possibilite o revestimento para recuperação da área. O rejeito é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita e representa um material com potencial para ser aproveitado em áreas como construção civil e cerâmica (Maia et al. 2007; Maia et al. 2008; Paz et al. 2010; Barata & Angélica 2012).

Alguns autores que estudaram a sua aplicação como matéria-prima em diferentes processos foram: a) Flores (2000) estudou o seu uso na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria, b) Martelli (2006), na produção de refratários, c) Barata (2007) estudou o seu uso como pozolanas para indústria de cimento, d) Maia (2007), na produção de zeólitas, dentre outros.

2.1.3. Caulinita

A caulinita é um argilomineral classificado como um filossilicato dioctaédrico 1:1 sem ocupação no seu espaço interfoliar. Sua cela unitária é formada por duas folhas superpostas, uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e a outra, octaédrica, composta de alumínio, oxigênio e hidroxila, unidas por oxigênios comuns às duas folhas por força de Van der Waals formando placas pseudo-hexagonais (Santos 1989; Auerbach et al. 2004; Meunier 2005; Murray 2007).

As camadas são mantidas juntas por um vértice em comum através de pontes de hidrogênio entre os oxigênios dos tetraedros e as hidroxilas dos octaedros de alumínio (Fernandes & Silva 2011). O seu espaçamento basal corresponde a $7,15 \text{ \AA}$ ou $0,715 \text{ nm}$. Segundo Ford (1992), em macro escala, as partículas da caulinita consistem de agregados de placas, cada placa composta por pares de camadas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio empilhados um sobre os outros.

De acordo com Grim (1962), a estrutura atômica desses minerais de argila foi elaborada primeiramente por Pauling em 1930. Foi revista posteriormente por Gruner em 1932 e refinada por Brindley e Robinson em 1946 (Brindley & Nakahira 1959a).

O Si^{4+} e o Al^{3+} presentes na estrutura da caulinita são aparentemente substituíveis por outros íons com número de coordenação 4 e 6. No entanto, o alumínio contido nas argilas ocorre na forma de silicatos hidratados, os quais são relativamente insolúveis em ácidos minerais.

Porém, a solubilidade em ácidos diluídos pode ser fortemente aumentada por ativação das argilas (Flores 2000).

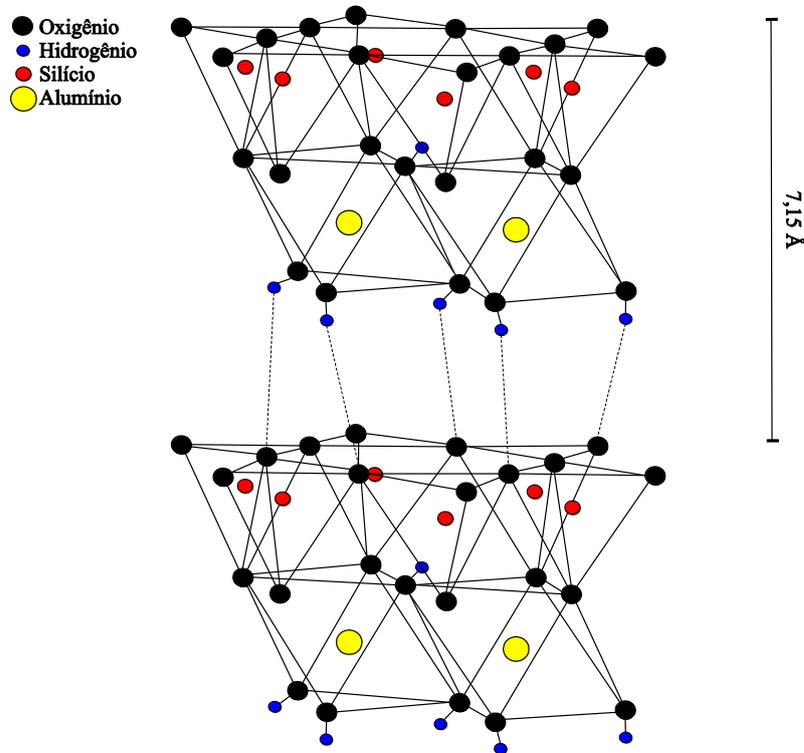


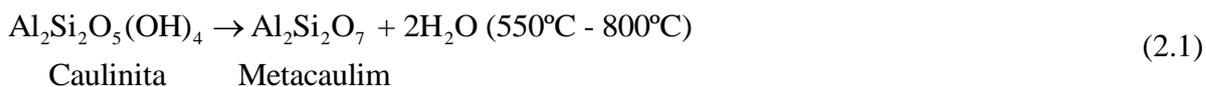
Figura 2.1- Figura ilustrativa adaptada da estrutura da caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_8$).

Fonte: Sugerida por Cheng et al. (2012).

2.2. METACAULIM

A caulinita quando calcinada em temperaturas superiores a teoricamente 550°C sofre um processo de desidroxilação. Com isso, a rede cristalina da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) torna-se desordenada formando o metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), um composto amorfo e altamente reativo mas que mantém a forma de placas pseudo-hexagonais herdadas da caulinita original (Santos 1989).

A principal característica do metacaulim é a sua elevada reatividade. Em pesquisas anteriores foi verificado que a sua reatividade reduz com o tempo e não é diretamente proporcional à temperatura de calcinação, pois a calcinação a temperaturas elevadas (acima de 800°C) poderá favorecer a formação de compostos, como mullita e cristobalita (Flores 2000; Lima 2012). O metacaulim pode ser utilizado na produção de sais de alumínio, na fabricação de zeólitas, dentre outros (Gruber et al. 2001; Pera 2001; Sabir et al. 2001).



Assim, a reatividade do metacaulim depende da temperatura de calcinação e seus efeitos refletem na solubilidade do alumínio. Phillips e Wills (1982) afirmaram que o alumínio pode ser extraído muito mais facilmente do metacaulim do que da caulinita. Gajam e Raghavan (1985) resumiram que a opinião geral é que a calcinação proporciona o aumento da reatividade das partículas. Ford (1992) relatou que a solubilidade melhorada do alumínio no metacaulim surge a partir da ruptura da caulinita na qual cátions de alumínio são convertidos da coordenação octaédrica para tetraédrica. Lima (2012) concluiu que o metacaulim obtido a 700°C é mais reativo do que o obtido a 800°C, 900°C e 1000°C. Outros autores estudaram os fenômenos envolvidos neste processo como Brindley e Nakahira (1959a, 1959b, 1959c, 1961), Belver, Muñoz e Vicente (2002b), Kallai (2006), Sperinck et al. (2010), Fabbri et al. (2013) e outros.

Contudo, a influência da calcinação na reatividade do metacaulim foi e tem sido discutida por muitos autores e o que acontece com o metacaulim ainda é um tema em estudo.

2.3. SÍLICA POROSA

A sílica porosa, também conhecida como microsílica, sílica fume ou sílica ativa, apresenta baixa granulometria, baixo grau de cristalização e elevada área específica.

Apresenta inúmeras aplicações, dentre elas pode ser aplicada como pozolana de alta reatividade em concretos proporcionando benefícios como aumento da resistência mecânica e a abrasão, excepcional durabilidade em ambientes agressivos e alta impermeabilidade. A sílica porosa foi a primeira pozolana altamente reativa usada com o propósito de alcançar altas resistências na indústria cimenteira (Souza 2003).

Sua obtenção pode ser realizada de diversas formas, dentre elas no processo de produção das indústrias de ferrosilício, silício metálico, ou através da lixiviação ácida de metacaulim.

Em 2000, Flores investigou o uso do rejeito de caulim, oriundo da região do Morro do Felipe, Estado do Amapá, e gerado pela empresa Caulim da Amazônica S. A. – CADAM, na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria. Foi realizada a lixiviação

sulfúrica do metacaulim e obteve-se a sílica porosa com morfologia pseudo-hexagonal. A sílica apresentou baixa granulometria, área específica três vezes superior à sílica comercial usada para comparação e composta principalmente de sílica amorfa com a presença do mineral acessório anátasio.

Belver, Bañares e Vicente (2002a) desenvolveram uma pesquisa a cerca da preparação de sílica porosa por ativação ácida de metacaulins. O caulim utilizado, proveniente da Espanha, apresentou impurezas como quartzo, mica e esmectita. O caulim foi calcinado em diferentes temperaturas na faixa de 600 – 900°C e lixiviado com ácido clorídrico em diferentes condições. A sílica porosa obtida para os metacaulins resultantes dos processos de calcinação apresentou elevada área específica.

Assim, a lixiviação ácida é um método conhecido para preparação de materiais porosos. Neste processo, o alumínio presente no metacaulim é removido pela solução ácida e os sólidos obtidos apresentam elevada área específica e melhores propriedades de adsorção que o material de partida (Belver et al. 2002a; Lenarda et al. 2007). A elevada área específica está relacionada à redução do número de coordenação do alumínio com o processo de calcinação no qual as folhas de alumínio se tornam mais propensas à extração ácida resultando em um material muito poroso (Kallai 2006).

2.4. EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO A PARTIR DE CAULIM “METACAULIM”

A extração de alumínio do metacaulim, também conhecida como desaluminação, pode ser promovida por um processo de lixiviação ácida (Al-Zahrani & Abdul-Majid 2009). A lixiviação ácida foi bastante utilizada com o propósito de verificar a natureza dos produtos calcinados da caulinita e vem sendo cada vez mais estudada e aplicada como um tratamento químico para melhoria da superfície e das propriedades catalíticas de argilas (Belver et al. 2002b; Qiang et al. 2010; Chakraborty 2014)

O processo de lixiviação ácida de argilas promove a desagregação de partículas, eliminação de impurezas minerais e dissolução de camadas externas com a consequente alteração da sua composição química e da sua estrutura. É dependente de fatores como: temperatura de calcinação do material inicial e de lixiviação, pressão, ácido utilizado, tempo de extração e outros (Belver et al. 2002b).

Os ácidos mais utilizados nesse processo são: ácido sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e nítrico (HNO_3). O metacaulim reage com a solução ácida em condições hidrotermais ocorrendo a dissolução do Al^{3+} , na forma de sais de alumínio, segundo as reações dadas abaixo.



A seguir, foram listados alguns trabalhos que estudaram processos de lixiviação ácida envolvendo o estudo da cinética de dissolução do alumínio do metacaulim e de algumas argilas:

- 1) Hulbert e Huff (1970): estudaram a cinética da alumina removida do caulim calcinado com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico. O caulim Huber CW foi calcinado a 732°C por 2h. As quantidades de ácido utilizadas representaram cerca de 100% e 160% das quantidades requeridas estequiometricamente para remoção de alumina. As temperaturas de lixiviação utilizadas foram de 60°C , 80°C e 95°C . Seus resultados foram analisados por um modelo cinético de reação heterogênea de nucleação, no qual encontraram reação de primeira ordem em relação ao alumínio e energia de ativação equivalente a 121,4 kJ/mol, 104,5 kJ/mol e 108,7 kJ/mol para o ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, respectivamente. Neste trabalho, o sólido final obtido não foi caracterizado.
- 2) Phillips e Wills (1982): desenvolveram um estudo laboratorial da extração de alumina a partir de resíduos micáceos de processos industriais de argilas indígenas da China com ácido nítrico. O resíduo foi calcinado em temperaturas de 400°C a 800°C . As lixiviações foram realizadas no ponto de ebulição atmosférico e com quantidades de ácido 10% menor que os valores estequiométricos requeridos para reagir com todo o alumínio presente a fim de controlar a taxa de dissolução do ferro presente. O trabalho mostrou que cerca de 60% a 86% da alumina presente pode ser extraída dos tipos de resíduo micáceos estudados.
- 3) Gajam e Raghavan (1985): sugeriram um modelo cinético para a lixiviação clorídrica de uma argila caulínica na presença de íons fluoreto. A caulinita, oriunda do centro de pesquisa Anaconda (Tucson), foi calcinada em temperaturas de 425°C – 750°C por 3h. Foram utilizadas quantidades de ácido correspondentes a

26% para 4% de sólidos (excesso acima de 100%). As lixiviações ocorreram em temperaturas de 27 – 95°C. Com o trabalho foi comprovado que os íons fluoreto ativaram a argila por lixiviação, com maiores extrações em menores temperaturas de calcinação e lixiviação, reduziram a energia de ativação a 540°C de 71 kJ/mol para 23 kJ/mol e se adequaram a um mecanismo de reação de segunda ordem. Não houve análise do sólido lixiviado.

- 4) Aglietti, López e Pereira (1986): promoveram um estudo dos aspectos cinéticos da caulinita por dissolução ácida. Foi utilizada a caulinita fornecida pelo cientista Fisher (Fair Lawn, NJ, USA) classificada como caulim coloidal. O ácido sulfúrico foi utilizado em concentrações que proporcionaram excessos superiores a 100%. As lixiviações ocorreram em temperaturas na faixa de 130°C – 170°C em reatores fechados sob pressão de até 1MPa. Um modelo cinético de reação heterogênea de nucleação e crescimento proposto por Hulbert em 1969 foi aplicado. Obtiveram energias de ativação na faixa de 43,96 kJ/mol – 83,74 kJ/mol. O foco do trabalho era a dissolução ácida da caulinita não promovendo a calcinação do material de partida. Não descreveu as características do sólido final obtido.
- 5) Ford (1992): estudou a lixiviação de um caulim oriundo da África com ácido sulfúrico. O caulim foi calcinado a 750°C e foi utilizado um elevado excesso de ácido nas lixiviações, de modo que somente 18% do consumo do ácido era suficiente para a dissolução completa do alumínio presente. As lixiviações foram realizadas em temperaturas na faixa de 85 – 100°C. Em relação ao estudo cinético, foi aplicado o Shrinking Core Model (SCM) que indicou tratar-se de um processo quimicamente controlado, com reação de primeira ordem em relação ao alumínio e energia de ativação de 67,4 kJ/mol. Foi realizada somente análise da área específica do sólido final obtido, no qual o aumento desta foi atribuído ao crescimento do volume de micro e macroporos na estrutura do sólido.
- 6) Altiokka e Hoşgün (2003): foi realizada uma investigação da cinética de dissolução do metacaulim em ácido clorídrico. O caulim de referência, oriundo do Sigmal Chemical Co., foi calcinado a 750°C. As lixiviações foram realizadas com excesso ácido superior a 100% e em temperaturas na faixa de 45°C – 96°C. Foi aplicado o Shrinking Core Model para partículas esféricas de tamanho constante, reação heterogênea. Concluíram tratar-se de um processo quimicamente controlado,

independente da concentração da solução e com energia de ativação equivalente a 79 kJ/mol.

- 7) Altiokka, Akalin, Melek e Akyalçin (2010): investigaram a cinética de dissolução do metacaulim com ácido sulfúrico. O caulim utilizado foi o mesmo do trabalho anterior e calcinado nas mesmas condições. O excesso ácido foi superior a 100% e as lixiviações ocorreram em temperaturas constantes dentro da faixa de 55°C – 85°C. A aplicação do Shrinking Core Model indicou tratar-se de um processo quimicamente controlado, com ordem de reação de 0,75 com respeito à concentração ácida e energia de ativação de 98,4 kJ/mol. Não houve discussões a cerca do sólido final obtido.
- 8) Lima (2012): foi realizado um estudo a cerca da reatividade do metacaulim e da cinética de dissolução do alumínio deste em ácido sulfúrico. O presente trabalho representa a continuação deste. O caulim, oriundo da região do Rio Capim, foi calcinado a 700°C e lixiviado, em temperaturas constantes dentro do intervalo de 50°C – 95°C, com ácido em quantidades correspondentes a 10% acima do valor estequiométrico em relação ao alumínio presente no material. Foram utilizados métodos cinéticos de reação homogênea e heterogênea. Verificou-se tratar de um processo quimicamente controlado, de primeira ordem em relação ao alumínio presente e com energia de ativação equivalente a 96,85 kJ/mol.
- 9) Ajemba e Onukwuli (2012a): estudaram a dissolução cinética e os mecanismos de reação de uma argila proveniente de Udi (Estado de Enugu, Nigéria), foi utilizado ácido nítrico com excesso superior a 50% do requerido por estequiometria. A argila calcinada a 700°C apresentou teor de alumina extraível equivalente a 26,5%, elevado teor de Fe₂O₃ (18,45%) e presença de interferentes como K₂O, SO₃, MgO e outros. As lixiviações foram realizadas em temperaturas entre 30-70°C com extração máxima sendo menor que 70% a 70°C. Concluíram tratar-se de um processo quimicamente controlado, com ordem de reação de 0,31 e energia de ativação de 21,79 kJ/mol.

A Tabela 2.1 representa um resumo dos trabalhos anteriormente listados. Como se pode observar, a maioria dos trabalhos utilizou um excesso ácido extremamente elevado, aplicaram somente modelos cinéticos de reação heterogênea considerando uma morfologia e não caracterizaram o resíduo sólido final obtido.

O método do excesso, que corresponde ao uso de excesso elevado de um dos reagentes, é útil quando a velocidade de reação é função da concentração de mais de um reagente. Com isso, a determinação da ordem de reação com relação a um dos componentes é realizada com o aumento excessivo dos outros reagentes de forma que sua concentração permaneça praticamente constante durante a reação. Um método muito indicado para estudo cinético, entretanto não é industrialmente viável (Silveira 1996; Lima 2012).

Tabela 2.1- Resumo de alguns trabalhos envolvendo a aplicação de lixiviação ácida (Het.: heterogênea e SCM: Modelo do Núcleo Não Reagido).

Ano	Autores	Material	Ácido	Excesso	Abordagem da Reação	Modelo Cinético (Het.)	Ordem	Energia de Ativação (kJ/mol)
1970	Hulbert e Huff	Metacaulim (732°C)	Sulfúrico Clorídrico Nítrico	↑ 100%	Het.	Nucleação	1ª	121,4 – Sulf. 104,5 – Clor. 108,68 – Nít.
1982	Phillips e Wills	Resíduo Micáceo (400 - 800°C)	Nítrico	↓ 10%	-	-	-	-
1985	Gajam e Raghavan	Metacaulim (425 - 750°C)	Clorídrico	↑ 100%	Het.	Sugerido	2ª	71,0 - 23,0
1986	Aglietti <i>et al.</i>	Caulinita	Sulfúrico	↑ 100%	Het.	Nucleação	1ª	43,9 - 83,7
1992	Ford	Metacaulim (750°C)	Sulfúrico	↑ 80%	Het.	SCM	1ª	67,4
2003	Altiokka e Hoşgün	Metacaulim (750°C)	Clorídrico	↑ 100%	Het.	SCM	-	79,0
2010	Altiokka <i>et al.</i>	Metacaulim (750°C)	Sulfúrico	↑ 100%	Het.	SCM	0,75	98,4
2012	Lima	Metacaulim (700°C)	Sulfúrico	10%	Hom. e Het.	SCM (Het.)	1	96,85
2012	Ajemba e Onukwuli	Argila Udi (700°C)	Nítrico	↑ 50%	Het.	SCM	0,31	21,79

2.5. ESTUDO CINÉTICO

O estudo dos aspectos cinéticos da reação de dissolução do alumínio presente no metacaulim em ambiente ácido foi realizado através do uso de métodos cinéticos de reação homogênea e heterogênea. Para o bom entendimento destes, primeiramente é necessário compreender que a taxa ou velocidade de reação indica como a concentração de um reagente ou produto varia com o passar do tempo (Tito & Canto 1994). Assim, a velocidade de consumo de um reagente “A” pode ser expressa pela equação:

$$\text{Velocidade} = - \frac{\Delta[C_A]}{\Delta t} = k[C_A]^n \quad (2.6)$$

Na qual, C_A é a concentração do reagente “A” em um instante t , k é a constante de velocidade e n é a ordem de reação.

2.5.1. Reação homogênea e heterogênea

Antes de realizar o estudo cinético, é necessário saber a natureza da reação, ou seja, a quantidade de fases envolvidas. Assim, as reações foram divididas em dois grandes grupos: as reações homogêneas e as heterogêneas.

As reações homogêneas ocorrem em uma única fase, nela a influência da temperatura, pressão e composição é significativa. As reações heterogêneas ocorrem em mais de uma fase, nas quais os reagentes e produtos podem se difundir de uma fase para outra (Levenspiel 2000).

O principal material de partida do presente trabalho é o caulim, rocha argilosa composta predominantemente pelo argilomineral caulinita. Segundo Santos (1989), as argilas são classificadas como coloides, ou seja, materiais que podem ser dispersos em fluidos formando “dispersões ou soluções coloidais”.

Dispersões coloidais são sistemas nos quais um ou mais dos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1000 nm. Alguns autores restringem essa faixa para até 100 nm. No caso das argilas, a dimensão a ser considerada refere-se ao ilustrado na figura abaixo (Shaw 1975; Santos 1989; Rangel 2006).

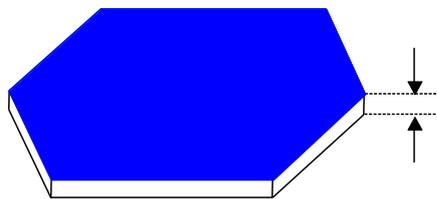


Figura 2.2- Placas de argila.

Fonte: Rangel 2006.

As reações envolvidas (2.3, 2.4 e 2.5) nos processos de dissolução do alumínio do metacaulim em ambiente ácido envolvem mais de uma fase, classificando-as como reações heterogêneas. Entretanto, tratam de sistemas coloidais que, de acordo com Levenspiel (2000), podem ser classificadas como homogêneas e heterogêneas, permanecendo na interface entre

estas (Tabela 2.2). Desta forma, para estudo cinético das reações envolvidas, foram aplicados métodos de reação homogênea e de reação heterogênea.

Tabela 2.2- Classificação das reações químicas usuais em projetos de reatores.

Fonte: Levenspiel 2000.

	Não Catalíticas	Catalíticas
Homogêneas	Maioria das reações em fase gasosa	Maioria das reações em fase líquida
	Reações rápidas, tais como a queima de gás	Reações em sistemas coloidais Reações enzimáticas e microbiológicas
Heterogêneas	Queima de carvão Ustulação de minérios Ataque de sólidos por ácido Absorção gás-líquido com reação Redução de minério de ferro a ferro e aço	Síntese de amônia Craqueamento de óleo cru Oxidação de SO ₂ a SO ₃ Oxidação de amônia para produção de ácido nítrico

2.5.2. Métodos de reação homogênea

Para o estudo cinético da dissolução do alumínio do metacaulim em ambiente ácido, segundo a consideração de reação homogênea, foi utilizado o Método Integral, Método das Meias-Vidas e Método das Velocidades Iniciais.

2.5.2.1. Método Integral

O Método Integral consiste em um método utilizado para determinar a ordem da reação através da integração de uma equação diferencial usada para modelar o sistema em batelada (Kotz & Treichel 2002; Fogler 2009).

Primeiramente, para sua aplicação, propõe-se uma equação matemática da função da velocidade de reação com a ordem a ser considerada. Em seguida, esta é integrada e a equação obtida assume a forma de uma equação linear, cujo gráfico plotado deverá ser uma reta para a ordem referente à reação envolvida.

A seguir têm-se as equações envolvidas da função de velocidade com $n = 0, 1, 2$ e n .

- Aplicação da equação de ordem zero (n=0)

$$\text{Velocidade} = - \frac{\Delta[C_A]}{\Delta t} = k[C_A]^0 = k \quad (2.7)$$

$$[C_A] = [C_A]_0 - kt \quad (2.8)$$

- Aplicação da equação de primeira ordem (n=1)

$$\text{Velocidade} = - \frac{\Delta[C_A]}{\Delta t} = k[C_A] \quad (2.9)$$

$$\ln \frac{[C_A]_t}{[C_A]_0} = - kt \quad (2.10)$$

- Aplicação da equação de segunda ordem (n=2)

$$\text{Velocidade} = - \frac{\Delta[C_A]}{\Delta t} = k[C_A]^2 \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{[C_A]} = \frac{1}{[C_A]_0} + kt \quad (2.12)$$

- Aplicação da equação de ordem n

$$\text{Velocidade} = - \frac{\Delta[C_A]}{\Delta t} = k[C_A]^n \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{n-1} (C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}) = kt \quad (2.14)$$

Na equação (2.14) duas variáveis são desconhecidas: n e k. Assim, pode-se realizar aplicação de procedimentos matemáticos pelo método da soma dos mínimos quadrados para determina-las.

Nas equações:

[C_A]: concentração do reagente em um instante t;

[C_A]₀: concentração inicial;

$[C_A]_t$: concentração no instante t ;

k : constante de velocidade;

n : ordem da reação.

2.5.2.2. Método das Meias-Vidas

A meia-vida de uma reação, $t_{1/2}$, consiste no tempo necessário para que a concentração inicial do reagente seja reduzida à metade do seu valor, ou seja, conversão de 50%. Pode ser visto como um indicador da velocidade com que um reagente é consumido em uma reação química, ou seja, quanto maior for a meia-vida mais lenta será a reação (Silveira 1996; Kotz & Treichel 2002; Fogler 2009).

O desenvolvimento deste método está baseado no fato de que o tempo de meia-vida de uma reação depende da concentração inicial dos reagentes. Assim, a aplicação deste método exige a realização de experimentos com diferentes concentrações iniciais para análise da meia-vida (Silveira 1996).

A partir do conhecimento da meia-vida de uma reação em função da concentração inicial é possível determinar os valores da ordem e das constantes de velocidades (Fogler 2009).

A seguir têm-se as equações envolvidas para $n = 0, 1, 2$ e n .

- Equação para reação de ordem zero ($n=0$)

$$[C_A]_0 - \frac{1}{2}[C_A]_0 = kt_{1/2} \quad (2.15)$$

$$t_{1/2} = \frac{[C_A]_0}{2k} \quad (2.16)$$

- Equação para reação de primeira ordem ($n=1$)

$$\ln \left(\frac{1}{2} \right) = - kt_{1/2} \quad (2.17)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.18)$$

- Equação para reação de segunda ordem ($n=2$)

$$\frac{1}{1/2[C_A]_0} - \frac{1}{[C_A]_0} = kt_{1/2} \quad (2.19)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[C_A]_0} \quad (2.20)$$

- Equação para reação de ordem n

$$t = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A_0}^{n-1}} \right) = \frac{1}{(n-1)kC_{A_0}^{n-1}} \left[\left(\frac{C_{A_0}}{C_A} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (2.21)$$

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} + (1-n) \ln (C_{A_0}) \quad (2.22)$$

Assim, a análise da ordem da reação (n) é obtida através do gráfico do $\ln t_{1/2}$ em função de $\ln C_{A_0}$, no qual a inclinação da reta é igual a 1 menos a ordem da reação.

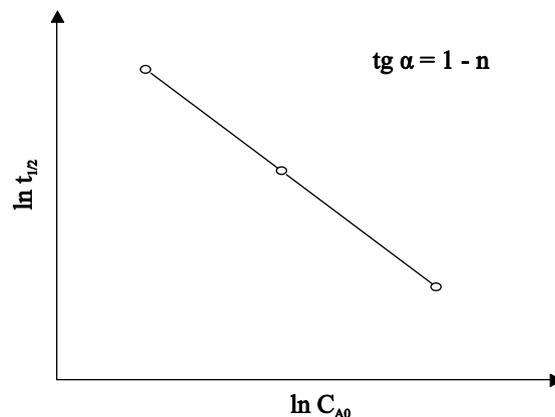


Figura 2.3- O Método das Meias-Vidas, no qual a inclinação da reta equivale a tangente (tg) do ângulo α .

2.5.2.3. Método das Velocidades Iniciais

O Método das Velocidades Iniciais trata de um procedimento diferencial de análise de dados com boa precisão, a partir do qual se determina a expressão de velocidade de reação. A velocidade de reação pode ser calculada, segundo o método, por diferenciação dos dados experimentais de concentração em função do tempo e posterior extrapolação do coeficiente angular para o tempo zero (Fogler 2009).

Considerando-se a expressão da velocidade de reação da seguinte forma:

$$-r_0 = kC_{A0}^{\alpha}C_{B0}^{\beta} \quad (2.23)$$

Na equação (2.23), $-r_0$ é a velocidade inicial de reação, k é a constante de velocidade, C_{A0} é a concentração inicial do alumínio com ordem α e C_{B0} é a concentração inicial do ácido com ordem β .

A ordem da reação com relação a um componente individual, no caso C_A^{α} , pode ser obtida através da realização de experimentos com concentrações iniciais diferentes do alumínio do metacaulim e mantendo a do ácido constante.

Assim, se denotarmos as duas velocidades observadas por $-r_0$ e $-r_0'$ nas concentrações iniciais C_{A0} e C_{A0}' , respectivamente, tem-se:

$$(-r_0) = k(C_{B0}^{\beta})C_{A0}^{\alpha} \quad (2.24)$$

$$(-r_0') = k(C_{B0}^{\beta})C_{A0}'^{\alpha} \quad (2.25)$$

Dividindo a equação (2.24) pela equação (2.25), obtém-se:

$$\frac{-r_0}{-r_0'} = \left(\frac{C_{A0}}{C_{A0}'} \right)^{\alpha} \quad (2.26)$$

$$\alpha = \frac{\ln(-r_0/-r_0')}{\ln(C_{A0}/C_{A0}')} \quad (2.27)$$

Graficamente pode-se apresentar a seguinte figura:

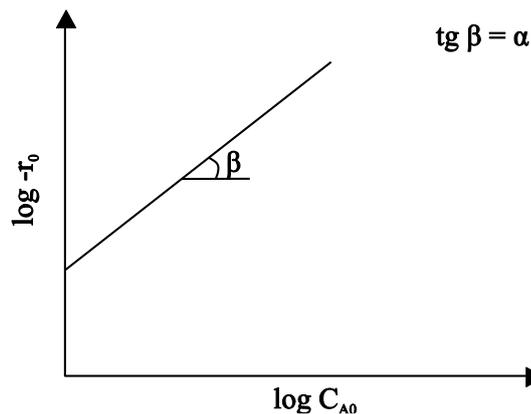


Figura 2.4- Determinação da ordem de reação (α) pelo Método das Velocidades Iniciais.

2.5.3. Modelo de reação heterogênea

Para análise segundo a abordagem de reação heterogênea foi utilizado o Shrinking Core Model (SCM) ou Modelo do Núcleo Não Reagido considerando partículas esféricas e “placa plana” com tamanho constante.

2.5.3.1. Shrinking Core Model (SCM) para partículas de tamanho constante

O Shrinking Core Model é de fundamental importância no estudo cinético de sistemas de reação fluido-sólido, sendo um dos modelos cinéticos mais utilizados pelos autores e é o que melhor caracteriza a realidade.

Foi desenvolvido por Yagi e Kunii em 1955 e suas deduções estão baseadas em cinco estágios (Levenspiel 2000):

- 1- Difusão do reagente A através da camada limite;
- 2- Difusão do reagente A através da camada de cinza;
- 3- Reação química do reagente A com o sólido B;
- 4- Difusão do produto através da camada de cinzas;
- 5- Difusão do produto através da camada limite.

Quando não há formação de produto gasoso ou no caso de reação irreversível, os estágios 4 e 5 são irrelevantes.

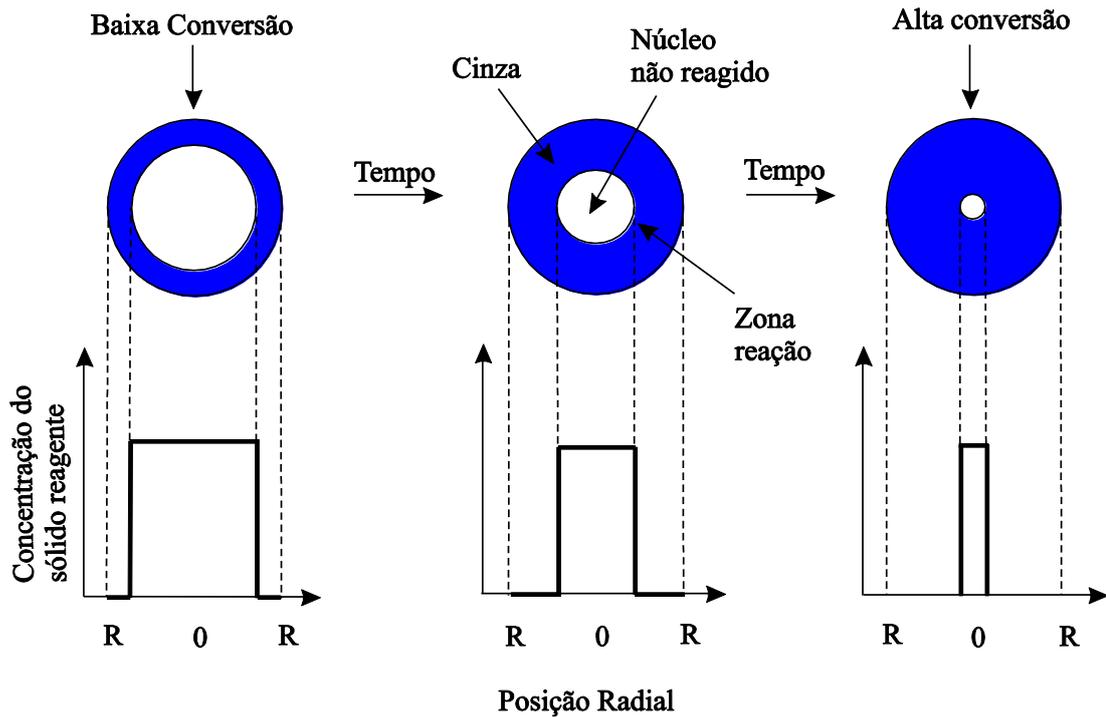


Figura 2.5- Processo reacional do Modelo do Núcleo Não Reagido.

Fonte: Levenspiel 2000.

O Shrinking Core Model presume que a reação ocorre, primeiramente, na superfície externa da partícula sólida e sua zona de reação se move na direção do sólido (Figura 2.5). O sólido inerte do material reagido é denominado de cinza.

Dentre as etapas envolvidas, é de interesse maior aquela que apresenta maior resistência, isto é, a mais lenta, pois esta será o estágio controlador ou a etapa determinante do processo.

Levenspiel (2000) relatou que um modo de determinar a etapa controladora de uma reação sólido-fluído seria a partir das conversões obtidas ao longo do tempo. No presente trabalho, a aplicação do Shrinking Core Model foi realizada para os estágios 1, 2 e 3, considerando partículas esféricas e “placas planas” com tamanho constante, para determinação do estágio controlador, cujas deduções das equações de conversão utilizadas podem ser encontradas no estudo realizado por Levenspiel (2000).

Na Tabela 2.3 têm-se as equações envolvidas, para ambos os formatos das partículas, considerando: a) a difusão do ácido através da camada limite como estágio controlador, b) a difusão do ácido (reagente A) através da camada de cinza como estágio controlador e c) a reação química do ácido com o metacaulim (sólido B) como estágio controlador.

Tabela 2.3- Expressões do tempo de conversão para partículas esféricas e “placas planas” com tamanho constante ^a.

Fonte: Levenspiel 2000.

	Camada limite	Camada de cinza	Reação Química
Esferas	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_f C_{Af}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Af}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Af}}$
Placa plana	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_f C_{Af}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_{Af}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{Af}}$

^a(C) concentração do reagente, (k) constante de velocidade, (t) tempo, (τ) tempo para completa conversão, (X) conversão, (ρ) densidade molar, (R) raio da partícula, (L) comprimento da maior partícula, (b) coeficiente estequiométrico da alumina,.

2.5.3.1.1. Determinação do estágio controlador

A determinação do estágio controlador pode ser feita através das equações de conversões listas no item 2.5.3.1 assim como por determinação através da observação do comportamento da conversão da partícula com a influência de parâmetros como: temperatura, tamanho das partículas e velocidade de agitação do meio reacional.

Levenspiel (2000) afirmou que a reação química é usualmente mais sensível à temperatura do que os estágios físicos. Assim, experimentos a diferentes temperaturas podem facilmente distinguir entre cinza ou camada limite, por um lado, e reação química, por outro lado, como estágio controlador.

Caso a reação química seja o estágio controlador, a modificação do tamanho das partículas não afeta a velocidade de reação, no caso da difusão na camada de cinza é afetada sutilmente e na difusão na camada limite é bastante afetada. Outro ponto importante é a velocidade de agitação que, no caso da difusão na camada limite como estágio controlador sua variação afeta bastante a velocidade de reação e nos outros estágios praticamente não é afetada.

Na Figura 2.6 está ilustrado o gráfico dos coeficientes de velocidades individuais em função da temperatura que também pode ser utilizado para determinar o estágio controlador da reação (Levenspiel 2000).

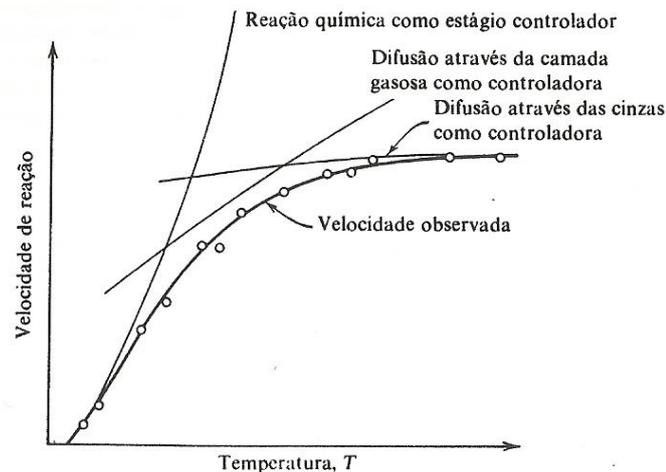


Figura 2.6- Comportamento da velocidade de reação em função da temperatura de reação para análise da resistência global “versus” resistência individual.

Fonte: Levenspiel 2000.

2.5.4. Energia de ativação

A energia de ativação consiste no valor mínimo de energia que as moléculas dos reagentes devem possuir para formação dos produtos, pode ser calculada segundo a equação de Arrhenius (equação 2.28) a partir da variação da constante de velocidade com a temperatura:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.28)$$

Na equação, k é a constante de velocidade da reação, A é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura da reação em kelvin (K).

Aplicando o logaritmo neperiano na equação (2.29) tem-se:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.29)$$

Logo, consiste em uma equação linear. Assim, o cálculo da energia de ativação é realizado a partir do gráfico do logaritmo neperiano de k ($\ln k$) pelo inverso da temperatura ($1/T$), o qual resultará em uma reta com coeficiente angular negativo ($-E_a/R$).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Como materiais de partida foram utilizados: (1) caulim processado para cobertura de papel, provindo da região do Rio Capim (Estado do Pará) e (2) ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, com purezas de 95%, 37% e 65%, respectivamente, em concentrações que proporcionassem as relações alumínio/ácido iguais à estequiometria de reação com 5% em excesso.

Primeiramente, o caulim foi seco em estufa a 110°C por 24h e em seguida calcinado em forno mufla a 700°C por 2h para obtenção do metacaulim (caulim calcinado) que recebeu a denominação M700.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para caracterização dos materiais envolvidos foram realizadas análises através das seguintes técnicas:

- Difração de raios X (DRX)
- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)
- Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD-TG) e adsorção de umidade
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Distribuição granulométrica
- Análise da densidade real
- Análise da porosidade e área específica (BET)

Todas as análises foram realizadas em laboratórios pertencentes à Universidade Federal do Pará (UFPA). As análises de porosidade e área específica (BET) foram realizadas no Instituto de Química e todas as outras análises foram realizadas em laboratórios pertencentes ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica no Instituto de Geociências.

3.1.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X trata de uma técnica para identificação/caracterização de fases cristalinas. Baseia-se na interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente (Jenkins & Snyder 1996).

Antes da análise, as amostras foram pulverizadas em gral de ágata e, em seguida, utilizadas no preenchimento dos porta-amostras.

Os materiais envolvidos (caulim, metacaulim e sólidos lixiviados) foram analisados pelo método do pó em Difratorômetro de Raios X (DRX) através de um X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), modelo da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 ($\theta - \theta$), com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,54060 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 e foco fino longo (2200 W – 60 kV). Foi utilizado filtro $K\beta$ de Ni, ângulos de varredura de 4° a 75° [2θ], voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de $0,017^\circ$ [2θ], tempo/passos de 20s, fenda divergente de $1/4^\circ$, anti-espalhamento de $1/2^\circ$ e máscara de 10 mm. O detector é do tipo RTMS X'Celerator.

As aquisições dos dados foram feitas com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e com o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical.

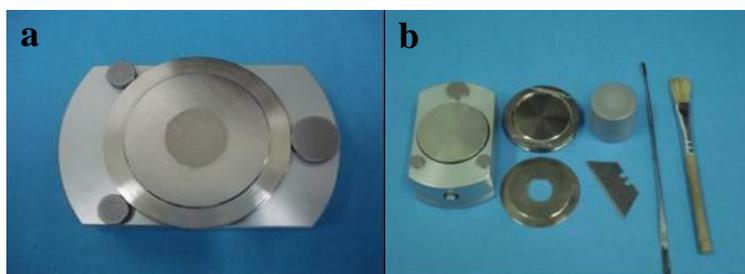


Figura 3.1- a) Porta- amostras de aço inox e b) Material utilizado para o preenchimento das amostras nos porta-amostras para análise de DRX.

3.1.2. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria de Fluorescência de Raios X consiste em uma técnica utilizada para identificação e quantificação dos elementos presentes em uma amostra expressos na forma de óxidos.

Seu princípio está relacionado com a excitação da amostra, o que resulta em vários saltos quânticos (comprimentos de onda) separados por cristais e um sistema de detecção. A medida das intensidades das linhas dos espectros permite a análise quantitativa dos elementos presentes.

O caulim, metacaulim e os sólidos lixiviados foram submetidos à análise química através de disco fundido (1g de amostra + 6g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Foi utilizado o equipamento Axios Minerals, da PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de Rh, máximo nível de potência 2,4 KW e utilizando o programa IQ+. A perda ao fogo foi determinada por diferença de massas após calcinação das amostras a 1000°C.

3.1.3. Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD – TG) e adsorção de umidade

A análise térmica diferencial e termogravimétrica foi realizada através do equipamento modelo PL Thermal Sciences, com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, com velocidade de aquecimento de 10°C/min e atmosfera estática, com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1000°C e alumina calcinada como referência.

Como complementação da análise termogravimétrica, foi realizada análise de adsorção de umidade dos materiais envolvidos e da sílica gel ISOFAR, para efeito de comparação, com capacidade de adsorção inicial de 20-25% do seu peso e perda de 2% por dessecação. A análise foi realizada em becker, com 5g da amostra inicial, em ambiente umidificado por um tempo de residência de sete dias (peso constante).

3.1.4. Distribuição granulométrica

As análises granulométricas do caulim, metacaulim e sólidos lixiviados foram realizadas por medidas de espalhamento de luz em granulômetro a laser Analysette 22 MicroTec Plus da FRITSCH. Os parâmetros utilizados foram: modelo de partícula esférica, rotação 1700 rpm, volume dispersante 700mL, índice de refração do dispersante (água) = 1,330, faixa de tamanho médio 0,08 a 2000µm, tempo de agitação 20 min. A concentração do dispersante hexametáfosfato de sódio utilizada foi de 0,05%.

3.1.5. Análise da densidade real

Foi realizada análise de densidade real para os materiais envolvidos. O caulim, metacaulim e os sólidos lixiviados foram previamente secos em estufa a 110°C por 48 horas. A

análise de densidade real foi realizada através da utilização de picnômetro, cujo peso e volume eram conhecidos. Foi realizada em duplicata e o valor utilizado no trabalho corresponde à média aritmética dos dados obtidos.

3.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV permite a análise da morfologia e da superfície do material estudado, tornando possível analisar sua microestrutura.

Todos os materiais envolvidos (caulim, metacaulim e sólidos lixiviados) foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura para verificar a persistência ou não das placas pseudo-hexagonais, típicas da caulinita, com os processos de calcinação e lixiviação.

As imagens foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, da marca Zeiss, modelo LEO 1430.

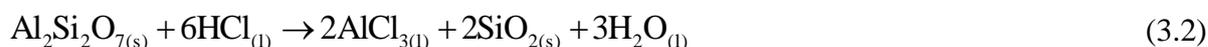
3.1.7. Análise da porosidade e área específica (BET)

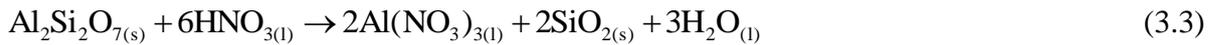
Foram realizadas análises de porosidade e área específica para o caulim, metacaulim e sólido lixiviado, obtidas a partir de medidas de adsorção de N₂ a 77K usando analisador Micromeritics Instrument Corporation TriStar II 3020.

Com as medidas obtidas foi possível determinar as isotermas de adsorção/dessorção. A área específica da partícula e o diâmetro dos poros foram calculados segundo a aplicação do método BET (Brunauer – Emmett – Teller) e a área e o volume de poros pelo método BJH (Barret – Joyner – Halenda). Antes das medidas de adsorção, as amostras foram tratadas termicamente à 130°C por 2h.

3.2. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

As lixiviações foram realizadas com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico 5% acima do seu valor estequiométrico, de acordo com as reações dadas abaixo:





Os experimentos foram desenvolvidos com 50g da amostra inicial, volume de ácido diluído equivalente a 500 mL e nas temperaturas de 70, 80 e 95°C ± 3°C. Foi aplicado tempo de residência de 3h com coleta de amostra a cada 15 minutos, as quais foram imediatamente filtradas e resfriadas a temperatura ambiente. Os passantes, livres de sólidos, foram submetidos à análise de alumínio através do método titrimétrico com EDTA.

As lixiviações foram desenvolvidas em escala de bancada através de um reator com capacidade de 1000 mL em manta de aquecimento, sob constante agitação e sob refluxo, com termômetro e termostato acoplados (Figura 3.2).

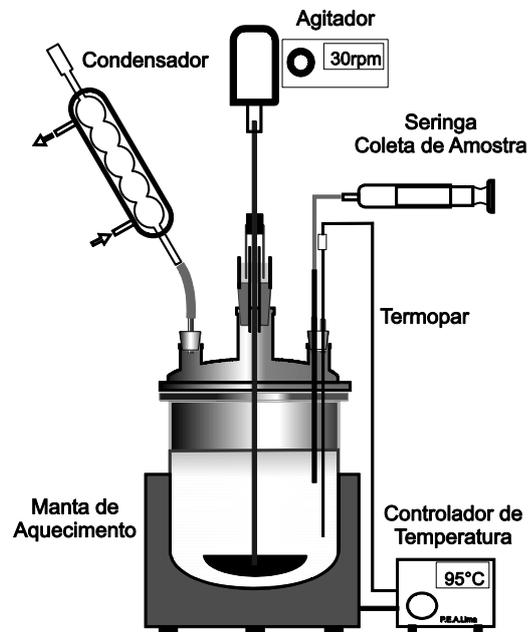


Figura 3.2- Figura ilustrativa do reator utilizado nos ensaios de lixiviação (Lima 2012).

As extrações de alumínio obtidas ao longo das lixiviações foram utilizadas no cálculo das conversões fracionais (X), cujos valores foram aplicados nos cálculos cinéticos e no acompanhamento do progresso das reações.

$$X = \frac{n_0 - n}{n_0} \quad (3.4)$$

A equação (3.4) representa o cálculo da conversão fracional. Na qual, n_0 e n representam o número de mol inicial e final do reagente limitante, respectivamente. Os ajustes matemáticos dos dados obtidos foram efetuados no programa Microsoft Excel, através da ferramenta Solver, segundo a equação (3.5) da hipérbole.

$$y = \frac{a \cdot x}{1 + (b \cdot x)} \quad (3.5)$$

Nesta, y é a concentração de alumínio, x é o tempo, “ a ” e “ b ” são constantes obtidas nos ajustes.

Como produto das lixiviações, obteve-se solução sobrenadante e elevada fração de sólido lixiviado. Foram separados por decantação e a fração sólida foi lavada com água destilada até pH próximo a 7,0. Em seguida, a fração sólida foi seca em estufa a 110°C por 24h.

Todas as lixiviações foram realizadas em duplicata e o valor considerado no trabalho corresponde à média aritmética dos resultados obtidos nos ajustes.

As lixiviações e as análises de alumínio foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Geociências, UFPA.

3.3. ESTUDO CINÉTICO

Para o estudo cinético foram aplicados métodos de reação homogênea e heterogênea considerando conversão de 50% do reagente limitante. Os métodos de reação homogênea foram aplicados para os resultados obtidos com ácido sulfúrico. O modelo de reação heterogênea foi aplicado para todos os ácidos envolvidos (ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico).

3.3.1. Métodos de reação homogênea

3.3.1.1. Método Integral

O método integral foi aplicado segundo comportamento do alumínio dissolvido e o cálculo das constantes de velocidades foi efetuado através do coeficiente angular da reta ajustada do gráfico que se aplicou ao caso em questão (Silveira 1996; Fogler 2009).

3.3.1.2. Método das Meias-Vidas

Para aplicação do Método das Meias-Vidas, foram realizadas lixiviações do M700 com H_2SO_4 a $95^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$. A concentração inicial do ácido foi mantida constante (1,5M) e variou-se a do alumínio (0,43 e 0,85M) a fim de determinar o tempo necessário para que a concentração do reagente fosse reduzida à metade do seu valor inicial.

3.3.1.3. Método das Velocidades Iniciais

Para aplicação do método, foram realizadas lixiviações do M700 com H_2SO_4 a $95^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$. A concentração inicial do ácido foi mantida constante (1,5M) e variou-se a do alumínio (0,21, 0,43 e 0,85M), com o objetivo de avaliar o comportamento da sua velocidade de dissolução. Amostras foram coletadas com 15, 20, 25 e 30 minutos de reação.

3.3.2. Modelo de reação heterogênea

3.3.2.1. Modelo do Núcleo Não Reagido ou Shrinking Core Model (SCM)

O SCM foi aplicado considerando partículas esféricas e “placas planas” segundo a consideração que o tamanho das partículas permanece constante.

3.3.3. Energia de ativação

Para o seu cálculo, foi utilizada a equação de Arrhenius nas temperaturas de 70, 80 e $95^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ (Kotz & Treichel 2002).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os itens de Resultados e Discussões estão organizados em 5 artigos. O primeiro artigo intitula-se “Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods”, publicado no periódico *Applied Clay Science* (Elsevier). O segundo intitula-se “Investigation of dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in Hydrochloric acid”, submetido para a revista *Clay Minerals*. O terceiro intitula-se “Dissolution kinetics of Amazonian kaolin in nitric acid” submetido para a revista *Cerâmica*. O quarto intitula-se “Dissolution kinetics of amazonian metakaolin in hydrochloric, nitric and sulfuric acids” submetido para a revista *Applied Clay Science* (Elsevier). O quinto intitula-se “Estudo da formação de sílica porosa obtida por lixiviação ácida do metacaulim”, cuja revista para submissão se encontra em análise.

Os quatro primeiros artigos abordam o estudo cinético do processo de dissolução do metacaulim em meio ácido, particularmente nos ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico. O primeiro artigo trata do estudo cinético da dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico com a comparação entre métodos cinéticos de reação homogênea e heterogênea, visto que, por se tratar de um sistema coloidal, a reação pode ser classificada como homogênea ou heterogênea (Levenspiel 1972; Shaw 1992). O segundo e o terceiro artigo tratam do estudo cinético da dissolução do metacaulim em ácido clorídrico e nítrico, respectivamente, no entanto envolvem apenas a aplicação do modelo cinético de reação heterogênea Shrinking Core Model, aplicado para partículas esféricas e “placa plana” com tamanho constante. O quarto trata da comparação dos resultados cinéticos obtidos com os três ácidos utilizados.

O quinto artigo, por sua vez, trata do estudo da sílica obtida com o processo de lixiviação do metacaulim em meio ácido. Visto que trata de um produto com elevada pureza, elevada área específica e com capacidade de adsorção de umidade compatível com sílicas comerciais.

4.1. ARTIGO 01: DISSOLUTION KINETICS OF METAKAOLIN IN SULFURIC ACID:
COMPARISON BETWEEN HETEROGENEOUS AND HOMOGENEOUS REACTION
METHODS

Artigo publicado no periódico *Applied Clay Science*, em 09/12/2013.



Research paper

Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods

P.E.A. Lima ^{a,1,*}, R.S. Angélica ^a, R.F. Neves ^b^a Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil^b Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2013

Received in revised form 8 December 2013

Accepted 9 December 2013

Available online 17 January 2014

Keywords:

Kinetics

Metakaolin

Leaching

Homogeneous method

ABSTRACT

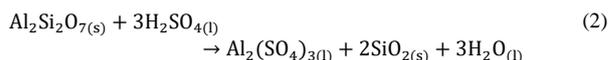
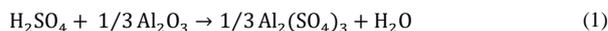
A kinetic study of metakaolin dissolution in sulfuric acid was carried out with the application of homogeneous and heterogeneous reaction methods. The comparison between them was not found in literature. The results showed small differences for activation energies, with an average of 96.8 kJ/mol, and leaching reaction of the first order with respect to aluminum from metakaolin. The kinetic study of metakaolin dissolution process in acid solution can be carried out by applying relatively easy-to-use homogeneous reaction methods that require short time for their application.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the Amazon region (Northern Brazil), huge kaolin operations are located in the states of Amapá (Rio Jari) and Pará (Rio Capim). It is mainly used for the paper coating industry and represents a possible source of metallic aluminum, sulfate, chloride and nitrate of aluminum as well as in the production of porous silica (Belver et al., 2002a; Costa et al., 2009; Morris and Gunn, 1960; Murray, 2007; Mussel et al., 2008; Santos et al., 2012).

The aluminum dissolution of metakaolin can be carried out by acid leaching process. The kinetic study of the reactions (1) and (2) was already investigated by different authors (Altiokka and Hosgün, 2003; Altiokka et al., 2010; Belver et al., 2002b; Ford, 1992; Gajam and Raghavan, 1985; Hulbert and Huff, 1970).



Hulbert and Huff (1970) discussed the kinetics of alumina removed from a calcined kaolin with nitric, sulfuric and hydrochloric acids. The kaolin was calcined at 732 °C for 2 h. The leaching was carried out at 95 °C, 80 °C and 60 °C. The kinetic study was carried out with the application of a heterogeneous reaction model of nucleation. The results obtained were as follows: first order with respect to aluminum and activation energy of 121.4 kJ/mol to the sulfuric acid.

* Corresponding author.

E-mail address: paulalima@ufpa.br (P.E.A. Lima).

¹ Avenida Alcindo Cacela 1042, 66060-000 Belém, PA, Brazil. Tel.: +55 91 8122 0166.

Altiokka et al. (2010) investigated the dissolution kinetics of metakaolin with sulfuric acid. The kaolin was calcined at 750 °C for 2 h. The leaching was carried out at constant temperatures within the range of 55–85 °C. The kinetic study was carried out with the application of Shrinking Core Model to spherical particles with a constant size. The results showed that it was a chemically controlled process, with activation energy of 98.4 kJ/mol and reaction order of 0.75 with respect to the acid concentration.

However, Hulbert and Huff (1970) and Altiokka et al. (2010) applied only heterogeneous reaction models. Since the system is colloidal, the reaction can be classified as either homogeneous or heterogeneous (Levenspiel, 1972; Shaw, 1992).

Therefore, the aim of this paper was to carry out a kinetic study of the metakaolin dissolution process in sulfuric acid by applying methods of homogeneous reaction (Integral Method, Method of Half-Lives and Method of Initial Rates) and of heterogeneous reaction (Shrinking Core Model—Sphere and “Flat Plate” with a constant size) in order to compare the results (Fogler, 1999; Popescu, 1996; Safari et al., 2009).

2. Materials and methods

2.1. Materials

A sample of the processed kaolin (final product for paper coating) from the Capim region was used as a starting material. Sulfuric acid (95% purity) was used in concentration in order to provide aluminum/ acid rates similar to the reaction stoichiometry (with 10% excess).

The leaching was carried out in a reactor with capacity of 1000 mL in heating mantle, under constant stirring and refluxing, and coupled with a thermometer and a thermostat.

Table 1
Equations used in the kinetic study to homogeneous and heterogeneous reactions ^a.

	Method	Equations
Homogeneous Reaction	Integral Method	$\frac{1}{n-1} (C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}) = kt$
	Method of Half-Lives	$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} + (1-n) \ln (C_{A0})$
	Method of Initial Rates	$\alpha = \frac{\ln(-r_0/r_1)}{\ln(C_{A0}/C_{A1})}$
Heterogeneous Reaction	SCM (Sphere)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
	SCM ("Flat Plate")	$\tau = \frac{\rho_p R}{bk_s C_A}$
		$\frac{t}{\tau} = X_B$
		$\tau = \frac{\rho_p L}{bk_s C_A}$

^a (n) and (α) reaction order, (C) reagent concentration, (k) rate constant, (t) time, (t_{1/2}) time of half-life, (r) reaction rate, (τ) time for complete conversion, (X) conversion, (ρ) molar density, (R) particle radius, (L) length of the largest particle, (b) alumina stoichiometric coefficient.

2.2. Methods

The materials were characterized before and after calcination and leaching according to the following techniques: (1) X-Ray Diffraction analysis (XRD), using an X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) model from PANalytical, CuKα radiation and Ni β filter; (2) Chemical analysis by X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) using an Axios Minerals WDS, PANalytical spectrometer; (3) Particle Size Distribution (PSD) using an Analysette 22 MicroTec Plus, from FRITSCH; and (4) Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis in an LEO 1430 Zeiss equipment.

The kaolin was initially dried at 110 °C and calcined for 2 h at 700 °C in order to produce metakaolin (Fabbri et al., 2013; Kallai, 2006; Pera, 2001; Sperinck et al., 2010). The product was named as MK700 and leached with sulfuric acid at 70, 80 and 95 °C ± 3 °C for 3 h (Al concentration 0.85 M). All leaching experiments were carried out in duplicate.

Samples were collected every 15 min, filtered and subjected to aluminum analysis by the EDTA titrimetric method. The leaching process at 95 °C resulted in a solid fraction named as MKA700.

In the kinetic study, the following methods were applied: (1) of homogeneous reaction: Integral Method, Method of Half-Lives and Method of Initial Rates; and (2) heterogeneous reaction: Shrinking Core Model (SCM) to Sphere and "Flat Plate" with a constant size. The application of kinetic methods was made according to the mathematical deductions found in the literature and the equations given in Table 1. The calculation of activation energy was carried out according to the Arrhenius equation (Fogler, 1999; Kotz and Treichel, 1999).

The Integral Method and the Shrinking Core Model (SCM) require only one experiment to determine the kinetic parameters while the other methods require more than one.

The following aluminum concentrations were used to complement the kinetic study (Method of Half-Lives and Method of Initial Rates) and with the same leaching conditions: 0.21, 0.43 and 0.85 M. Acid concentration remained constant at 1.5 M.

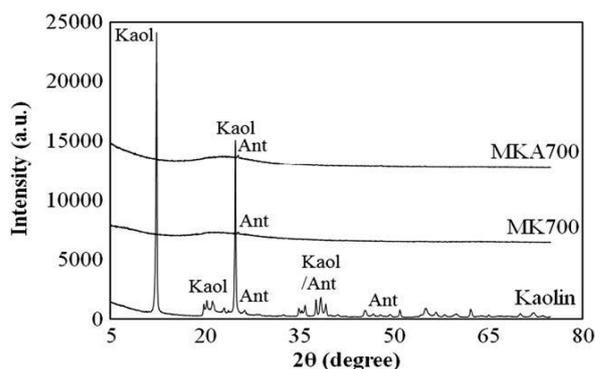


Fig. 1. XRD of kaolin, MK700 and MKA700 (Kaol: Kaolinite, Ant: Anatase).

Table 2
Chemical composition of major oxides (mass %).

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI ^a
Kaolin	46.64	37.75	0.53	0.23	0.11	0.41	14.33
MK700	53.36	43.58	0.60	0.33	0.13	0.53	1.51
MKA700	85.68	3.66	0.26	<0.1	<0.1	0.89	9.51

^a Loss on ignition

3. Results

3.1. Material characterization

Fig. 1 exhibits the XRD patterns of kaolin, MK700 and MKA700. The kaolin was composed mainly of kaolinite and small amounts of anatase.

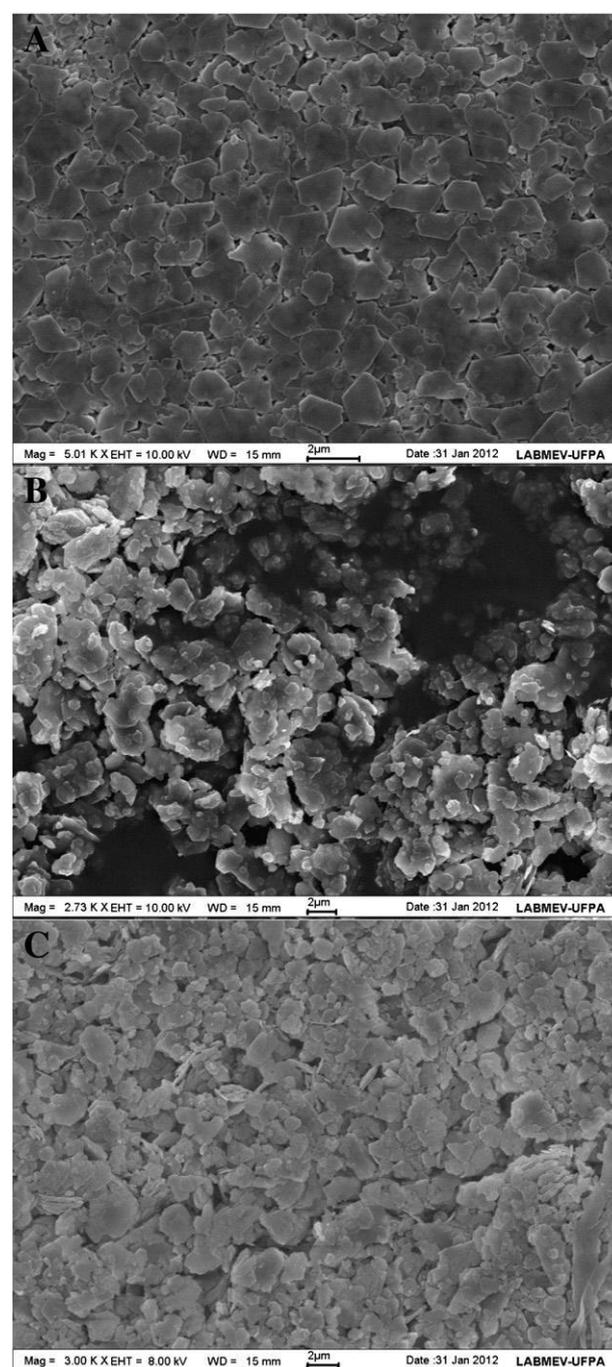


Fig. 2. (A) SEM for kaolin, (B) MK700 and (C) MKA700.

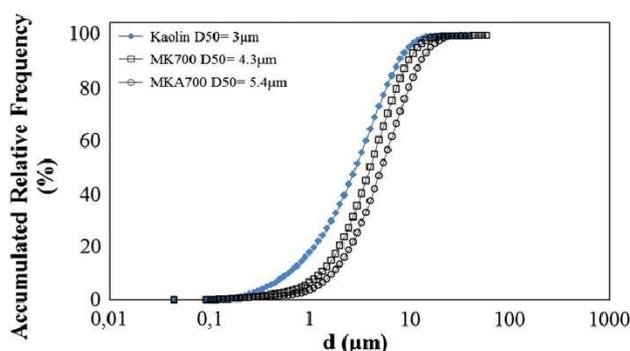


Fig. 3. Particle size distribution of kaolin (not calcined), MK700 and MKA700 (d: particle size, D₅₀: average particle size).

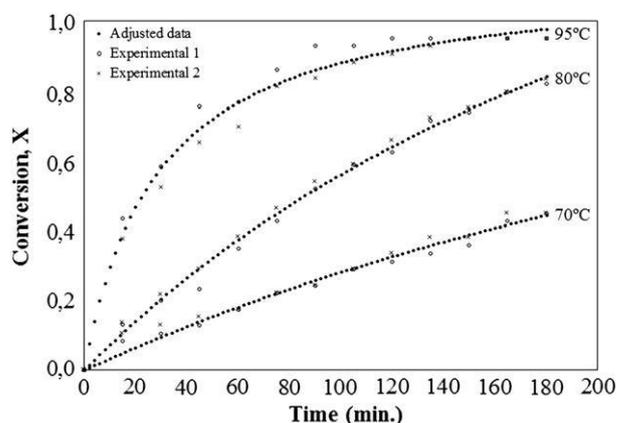


Fig. 4. Fractional conversions (X) of leachings with H₂SO₄ at 70, 80 and 95 °C.

Diffraction patterns of samples MK700 and MKA700 showed a typical pattern of amorphous phase. The chemical composition of these materials is shown in Table 2.

Fig. 2 shows some micromorphological aspects of the materials studied. One observes the typical pseudo-hexagonal forms of kaolinite particles which remained even after calcination and leaching (Belver et al., 2002b; Bergaya et al., 1996; Santos, 1989).

Concerning PSD analysis (Fig. 3), the kaolin exhibited an average particle size (D₅₀) of 3 μm. The calcination and leaching processes did not promote significant changes in the particle size, with D₅₀ of 4.3 μm and 5.4 μm for the MK700 and MKA700, respectively.

3.2. Acid leaching

Fractional conversions obtained in leaching processes for MK700 are exhibited in Fig. 4. Final conversion values obtained are as follow: 45% at 70 °C; 85% at 80 °C; and 99.56% at 95 °C, which indicates maximum dissolution of aluminum from metakaolin.

Table 3
Results obtained by kinetic methods of homogeneous reaction ^a.

T (°C)	Integral Method			Half-Lives Method			Initial Rates Method	
	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)
70	1.19	0.0036	96.96	–	0.0034	96.16	–	–
80	0.87	0.0075	–	–	0.0083	–	–	–
95	1.00	0.0353	–	0.90	0.0331	–	0.97	0.0342

^a (n) reaction order, (k) rate constant, (Ea) activation energy.

Table 4
Results obtained by kinetic model of heterogeneous reaction ^a.

T (°C)	SCM (Sphere)			SCM ("Flat Plate")		
	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
70	1.01	0.0010	97.68	1.00	0.0026	96.27
80	1.00	0.0025	–	0.98	0.0063	–
95	0.91	0.0102	–	0.84	0.0256	–

^a (n) reaction order, (k) rate constant, (Ea) activation energy.

3.3. Kinetic study

Table 3 presents the results obtained by kinetic methods of homogeneous reaction.

The Integral Method requires only one experiment to determine the kinetic parameters. The Method of Half-Lives requires experiments with different initial concentrations to determine the reaction order. The Method of Initial Rates involves experiments with a series of measurements at different initial concentrations to determine the kinetic parameters. It was applied only for the leaching temperature of 95 °C because it is very time consuming.

The activation energies obtained are similar for the two first methods (96.96 and 96.16 kJ/mol). The reaction orders for leaching at 95 °C also showed similar values (1.00, 0.90 and 0.97) as well as to the rate constants (0.0353, 0.0331 and 0.0342 min⁻¹).

Although the obtained values are quite similar, the Integral Method proved to be a good choice because of the easier mathematical calculations involved and consequently less time consuming. Besides that, with the Integral Method one needs only one leaching experiment, while the other methods require two or more experiments to obtain the same results.

Table 4 presents the results obtained by kinetic methods of heterogeneous reaction.

The choice of the heterogeneous reaction model was made taking into account that the particle size did not change significantly with the calcination and leaching processes, as described before. Thus, the model applied was the Shrinking Core Model (SCM) for both spherical and "flat plate" particles with a constant size and controlled by chemical reaction.

The activation energies obtained are similar (97.68 and 96.27 kJ/mol). The reaction orders for leaching at 95 °C showed similar values (0.91 and 0.84). The differences between the rate constant values can be attributed to the changes in the reaction area considered.

The comparison between the regression coefficient values obtained for spherical and "flat plate" particles shows that the first was the better fit (Figs. 5–6).

4. Conclusion

The following conclusions can be obtained: 1) The reaction is of first order with respect to aluminum from metakaolin; and 3) the average activation energy is 96.8 kJ/mol.

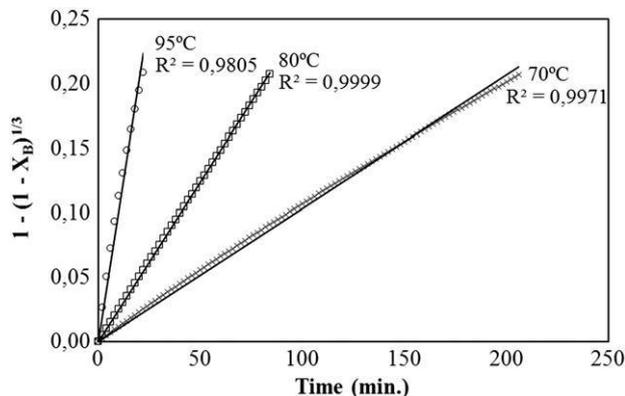


Fig. 5. Regression coefficients obtained for spherical particles (X_B : fractional conversions, R^2 : regression coefficients).

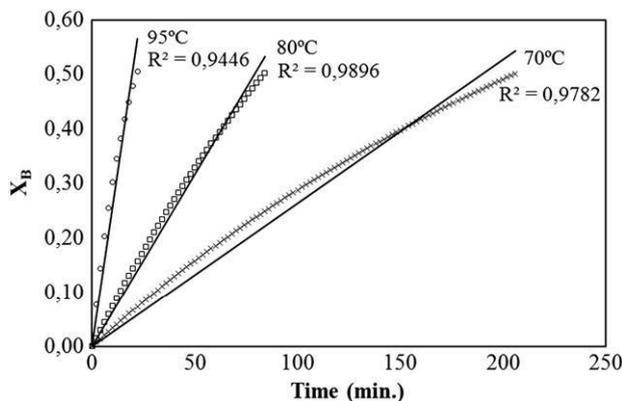


Fig. 6. Regression coefficients obtained for "flat plate" particles (X_B : fractional conversions, R^2 : regression coefficients).

According to the kinetic methods of homogeneous and heterogeneous reactions used in this work, the comparison of results shows small differences for activation energies and order reaction. However, rate constants varied significantly which is probably influenced by the reaction area considered.

Finally, one of the main contributions of this work can be the following: the kinetic study of metakaolin dissolution process in acid solution can be carried out by applying relatively easy-to-use homogeneous reaction methods that require short time for their application.

Acknowledgments

The first author thanks CAPES for a MSc scholarship and CNPq (second author) for a research grant (303.871/2010-5). Financial resources for this work were obtained from the following projects related to zeolite synthesis from Amazon kaolin: MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq No 12/ 2009 (550.297/2010-3) and Edital no 01/2010, FAPEMIG/FAPESP/ FAPESPA/VALE (ICAAF No 027/2011).

References

- Altiocka, M.R., Hoşgün, H.L., 2003. Investigation of the dissolution kinetics of kaolin in HCl solution. *Hydrometallurgy* 68, 77–81.
- Altiocka, M.R., Akalin, H., Melek, N., Akyalçın, S., 2010. Investigation of the dissolution kinetics of meta-kaolin in H_2SO_4 solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (24), 12379–12382.
- Belver, C., Bañares, M.A., Vicente, M.A., 2002a. Preparation of porous silica by acid activation of metakaolins. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 144, 307–314.
- Belver, C., Muñoz, M.A.B., Vicente, M.A., 2002b. Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chem. Mater.* 14 (5), 2033–2043.
- Bergaya, F., Dion, P., Alcover, J.F., Clinard, C., Tchoubar, D., 1996. TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *J. Mater. Sci.* 31, 5069–5075.
- Costa, M.L., Sousa, D.J.L., Angelica, R.S., 2009. The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *J. S. Am. Earth Sci.* 27 (2–3), 219–234.
- Fabbri, B., Gualtieri, S., Leonardi, C., 2013. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Appl. Clay Sci.* 73, 2–10.
- Fogler, H.S., 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall International Editions, New Jersey.
- Ford, K.J.R., 1992. Leaching of fine and pelletised Natal kaolin using sulphuric acid. *Hydro-metallurgy* 29, 109–130.
- Gajam, S.Y., Raghavan, S., 1985. A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions. *Hydrometallurgy* 15, 143–158.
- Hulbert, S.F., Huff, D.E., 1970. Kinetics of alumina removal from a calcined kaolin with nitric, sulphuric and hydrochloric acids. *J. Clay Miner.* 8, 337–345.
- Kallai, H.L., 2006. Thermally modified clay minerals. *Clay Sci.* 1, 289–308.
- Kotz, J.C., Treichel, P., 1999. *Chemistry and Chemical Reactivity*, fourth ed. Saunders College Publishing, Florida.
- Levenspiel, O., 1972. *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed. John Wiley, New York.
- Morris, H.H., Gunn, F.A., 1960. Kaolin. *Ind. Eng. Chem.* 52 (5), 370–376.
- Murray, H.H., 2007. Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay Miner.* 42 (1), 145–151.
- Mussel, W.N., Murad, E., Criscuolo, P.S.R., Pinheiro, P.G., Fabris, J.D., 2008. Variation of mineralogy during the beneficiation of Capim kaolin from Para, Brazil. *Clay Miner.* 43 (3), 381–391.
- Pera, J., 2001. Metakaolin and calcined clays. *Cem. Concr. Compos.* 23, iii.
- Popescu, C., 1996. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions—a variant on the Ozawa-Flynn-Wall method. *Thermochim. Acta* 285, 309–323.
- Safari, V., Arzpeyma, G., Rashchi, F., Mostoufi, N., 2009. A shrinking particle—shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica. *Int. J. Miner. Process.* 93, 79–83.
- Santos, P.S., 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 1. Edgar Blücher, São Paulo.
- Santos, E., Scorzelli, R.B., Bertolino, L.C., Alves, O.C., Munayco, P., 2012. Characterization of kaolin from the Capim River region—Brazil. *Appl. Clay Sci.* 55, 164–167.
- Shaw, D.J., 1992. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N., Wright, K., 2010. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *J. Mater. Chem.* 21, 2118–2125.

4.2. ARTIGO 02: INVESTIGATION OF DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN METAKAOLIN IN HYDROCHLORIC ACID

Artigo submetido ao periódico *Clay Minerals* em 04/05/2016.



Paula Lima <paulaelissa@gmail.com>

Submit a paper: INVESTIGATION OF DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN METAKAOLIN IN HYDROCHLORIC ACID

Christidis Georgios <christid@mred.tuc.gr>
Para: Paula Lima <paulaelissa@gmail.com>

4 de maio de 2016 14:14

Dear Dr. Lima,

Thank you for submitting your manuscript titled: "Investigation of dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in hydrochloric acid" for possible publication in *Clay Minerals*. The manuscript will go through the normal review process of the journal. You will be informed about the review progress in due course.

Sincerely

George Christidis

INVESTIGATION OF DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN METAKAOLIN IN HYDROCHLORIC ACID

Paula E. A. Lima^{1*}, Rômulo S. Angélica¹ and Roberto F. Neves²

¹ Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Brazil.

² Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Brazil.

*paulaelissa@gmail.com

ABSTRACT

The kinetic study of Amazonian metakaolin dissolution in hydrochloric acid was carried out with the application of The Shrinking Core Model for spherical and “flat plate” particles with constant size. The Amazonian kaolin was calcinated at 700°C for 2 h. The calcinated samples, also known as metakaolin, were leached in a hydrochloric acid solution with 5% excess at 70°C, 80°C and 95°C ± 3°C for 3 h. Samples were collected every 15 minutes and subjected to aluminum analysis by the EDTA titrimetric method. Experimental data showed that the spherical morphology produced a better fit with respect to the regression coefficients. It was also found that the process is controlled by a chemical reaction with activation energy of 90.6 kJ/mol. The chemical reaction is a leaching reaction of the first order. Previous research found on this topic, which used hydrochloric acid with excess above 90% and were not carried out with Amazonian kaolin, are consistent with the data found in this work.

Keywords: kaolin; metakaolin; leaching; kinetic study

INTRODUCTION

In the Amazon region of northern Brazil, major kaolin mines are located in the states of Amapá (Rio Jari) and Pará (Rio Capim). It is mainly used for the paper coating industry and it is also a possible source of sulfate, chloride and nitrate aluminum, metallic aluminum and porous silica (Belver *et al.*, 2002a; Colina *et al.*, 2002; Costa *et al.*, 2009; Morris & Gunn, 1960; Murray *et al.*, 2007; Mussel *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2012).

For over 100 years, bauxite has been used as a starting material for metallic aluminum production through the Bayer process, which uses a basic solution. However, the limited availability of bauxite in most countries in the world makes researchers look for other available resources that contain high alumina concentrations such as kaolin which is abundant in the Amazon region (Ajemba & Onukwuli, 2012; Al-Zahrani & Abdul-Majid, 2009; Hulbert & Huff, 1970).

The kaolin is mainly composed of kaolinite [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]. Kaolinite is a layered silicate mineral with one tetrahedral sheet composed by silicon and oxygen linked through oxygen atoms to one octahedral sheet composed by aluminum, oxygen and hydroxyl. The aluminum present in kaolinite is relatively insoluble in mineral acids.

The kaolinite calcination at temperatures higher than 550°C promotes the metakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) production through the dehydroxylation process. Metakaolin is an amorphous compound with high solubility in acids. Thus, in order to carry out the aluminum extraction, the kaolin has to be calcinated followed by the leaching process (Altiokka *et al.*, 2010; Lima *et al.*, 2014). The reactions (1) and (2) below represent the acid leaching of metakaolin.





The kinetic study of this process was already investigated by different authors. Hulbert & Huff (1970) studied the kinetics of alumina extracted from calcinated kaolin with sulfuric, hydrochloric and nitric acids by application of a heterogeneous reaction kinetic model. Gajam & Raghavan (1985) developed a kinetic model for the hydrochloric acid leaching of a kaolinite clay in the presence of fluoride ions. Altiokka & Hoşgün (2003) discussed the aluminum dissolution kinetics from the calcinated kaolin with hydrochloric acid. Ajemba & Onukwuli (2012) applied a kinetic model in a dissolution process of clay in hydrochloric acid. These and others papers available in the literature were carried out with excess acid concentrations above 90%. The high excess of acid used in these kinetic studies is in order to determine the reaction order about one specific component (Fogler, 1999; Levenspiel, 1972). However, it is not industrially viable and these experiments, with hydrochloric acid, were not carried out for Amazonian kaolin.

The kaolin from the Amazon region shows low concentrations of contaminants due to its sedimentary origin (Santos *et al.*, 2012). In the kinetic analysis, the high purity gives a greater transparency because there are less errors involved.

This work is a continuation of the paper named “Dissolution kinetic of metakaolin in sulfuric acid: comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods” published in the journal Applied Clay Science. The aim of this paper was to carry out a kinetic study of the metakaolin dissolution process, from an Amazonian kaolin, by hydrochloric acid leaching with 5% excess, using the Shrinking Core Model (SCM) for spherical and “flat plate” particles.

MATERIALS AND METHODS

The starting materials were kaolin (final product for paper coating) from the Capim region in Pará State and hydrochloric acid (purity 37%) which was used in order to provide aluminum/acid rates similar to the reaction stoichiometry with 5% excess. Kaolin was dried at 110°C for 48 h and calcinated in a muffle furnace at 700°C for 2 h. The calcinated kaolin was named M700.

Material characterization

The material characterization, before and after calcination and leaching, were carried out by the following techniques: (1) X-Ray Diffraction analysis (XRD), using an X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) model from PANalytical, $\text{CuK}\alpha$ ($\text{K}\alpha_1 = 1,54060 \text{ \AA}$) radiation, Ni β filter, $4^\circ - 75^\circ$ (2θ), step size of $0,017^\circ$ [2θ], time/step of 20 s, voltage of 40 kV and slit width of $1/4^\circ$. Before analysis, samples were pulverized and a sample holder was filled; (2) Chemical analysis by X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) using an Axios Minerals WDS, PANalytical spectrometer; (3) Particle Size Distribution (PSD) using an Analysette 22 MicroTec Plus, from FRITSCH, with a measuring range of $0.08 - 2000 \mu\text{m}$; and (4) Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis in an LEO 1430 Zeiss equipment. The analyses were carried out at the Geosciences Institute at the Federal University of Pará.

Acid leaching

The calcinated and non-calcinated kaolin were submitted to acid leaching. The standard leaching tests were carried out for 3 h on 50 g of the initial sample with hydrochloric acid at 5% excess (Al concentration 0.88 M) according to reactions (1) and (2). The M700 was leached at 95°C, 80°C and $70^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ and the non-calcinated kaolin at $95^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$. Samples were

collected every 15 minutes, filtered and subjected to aluminum analysis by the EDTA titrimetric method. In this method, the Al^{+3} is precipitated with excess EDTA (reaction 3), then the excess EDTA can be titrated with Zn^{+2} according to the reaction (4). Since EDTA will react 1:1 with metals, it is possible to calculate the aluminum concentration.



The solid products obtained at the end of the leachings were named S700. The leachings were carried out in a reactor with a 1000 mL heating mantle capacity under constant stirring and refluxing and coupled with a thermometer and a thermostat (Fig. 1). The aluminum extractions were reported as fractional conversions (X) calculated according to the equation (5). In this equation, n_0 and n are the initial and final number of moles of the limiting reagent, respectively.

$$X = \frac{n_0 - n}{n_0} \quad (5)$$

The data were adjusted mathematically through Microsoft Excel using the Solver tool according to the hyperbole equation. Leachings were carried out in duplicate.

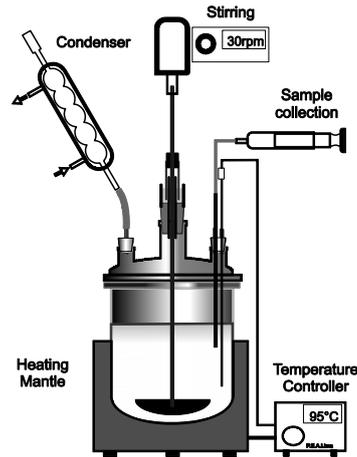


Figure 1. Reactor design used in leaching tests.

Kinetic Study

The Shrinking Core Model (SCM) was applied for spherical and “flat plate” particles with constant size. This application was made according to the mathematical deductions found in the literature. These equations are given in Table 1 (Fogler, 1999; Lima *et al.*, 2014).

The equation (6) is the Arrhenius equation used to calculate the activation energy. In this equation k is the rate constant, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy (J/mol), R is the universal gas constant and T is the absolute temperature in Kelvin (Kotz & Treichel, 1999).

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

Table 1. Equations used in the kinetic study ^a.

Particle Shape	Equations
Sphere	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$; $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Af}}$
“Flat Plate”	$\frac{t}{\tau} = X_B$; $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{Af}}$

^a (t) time, (τ) time for complete conversion, (X) conversion, (ρ) molar density, (R) particle radius, (b) alumina stoichiometric, (k) rate constant, (C) reagent concentration, (L) length of the largest particle.

RESULTS

Material characterization

The XRD pattern of kaolin was composed mainly by kaolinite and small amounts of anatase. Both M700 and S700 showed a typical diffraction pattern of amorphous phase as seen in Figure 2. Their chemical compositions are shown in Table 2.

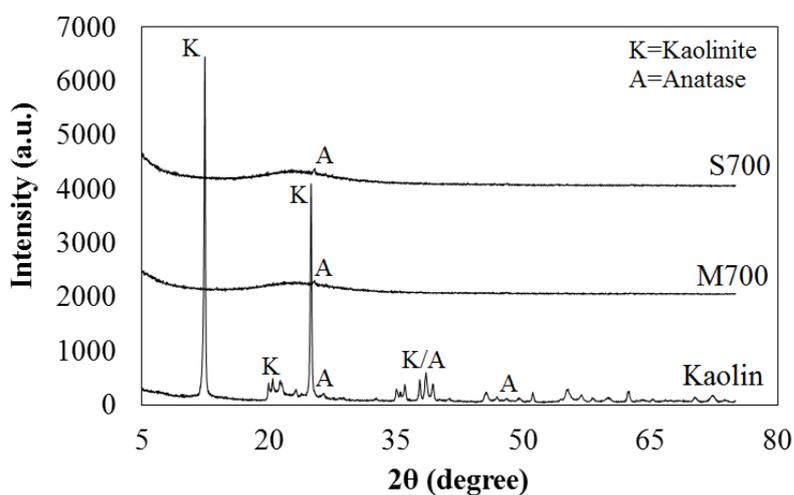


Figure 2. XRD of kaolin, M700 and S700.

Table 2. Chemical composition of major oxides (mass %).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	LOI ^a
Kaolin	46.04	38.74	0.44	0.26	0.45	14.07
M700	52.86	44.84	0.63	0.23	0.45	0.99
S700	79.69	1.08	0.34	0.01	0.82	18.00

^aLoss of ignition

The micromorphological analysis (Figure 3) showed that the kaolin consists of pseudo-hexagonal particles, typical of kaolinite, which remained even after calcination and leaching processes (Belver *et al.*, 2002a; Belver *et al.*, 2002b; Bergaya *et al.*, 1996; Santos, 1989).

The kaolin, M700 and S700 showed average particle sizes (D_{50}) of 3, 4.12 and 5.15 μm , respectively. Based on the presented results, the particle size of the sample after leaching is slightly increased, which can be explained by problems in material dispersion. The calcination and leaching did not promote significant changes in the particle size when taking into account the kinetic study.

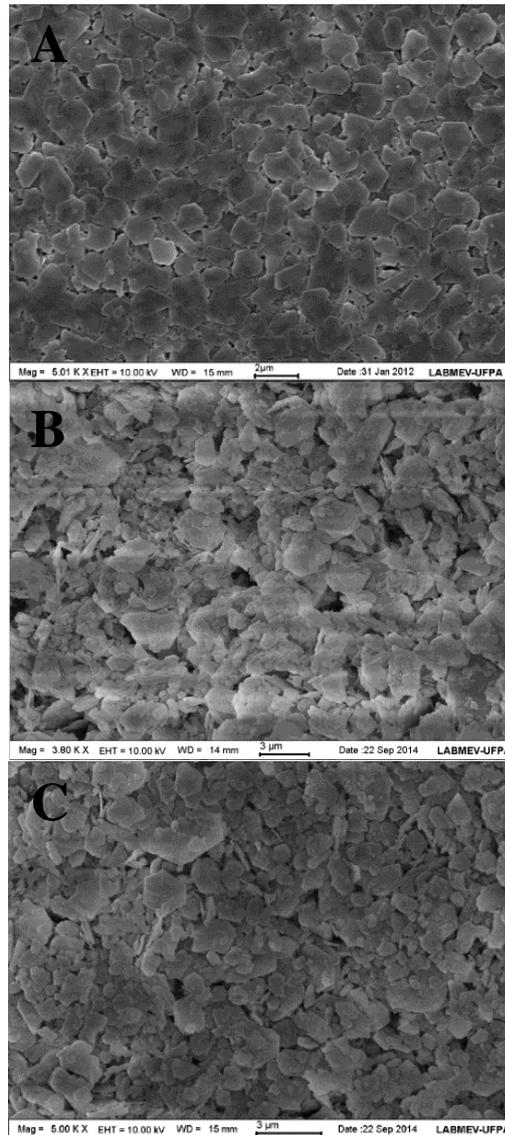


Figure 3. (A) SEM of kaolin, (B) M700 and (C) S700.

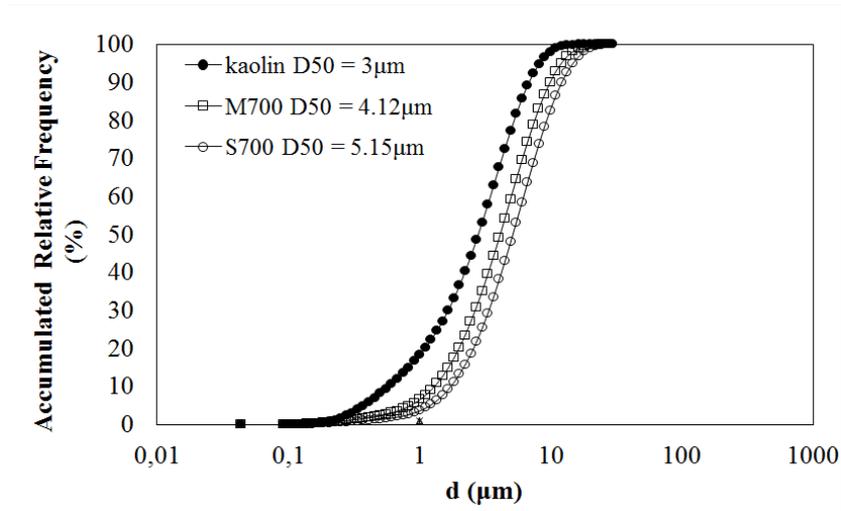


Figure 4. PSD of kaolin, M700 and S700 (d: particle size, D50: average particle size).

Acid leaching

The fractional conversions obtained with the hydrochloric acid leaching are in Figure 5. Final conversion values obtained are as follow: 98% at 95°C, 87.3% at 80°C and 59.6% at 70°C for M700 and 3.9% at 95°C for non-calcinated kaolin. The dissolution rates for the M700 at 95°C are shown in Figure 6.

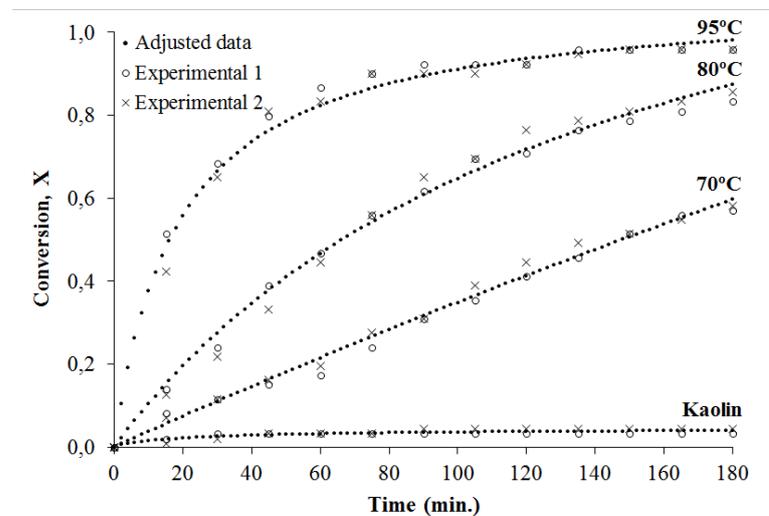


Figure 5. Fractional conversions (X) of leaching with HCl at 95°C, 80°C and 70°C for M700 and at 95°C for kaolin non-calcinated.

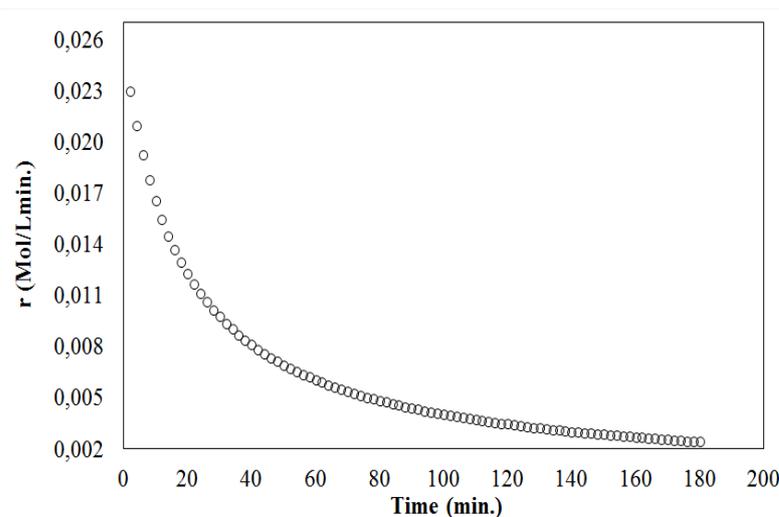


Figure 6. The dissolution rates (r) for M700 at $95^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Kinetic study

The PSD analysis showed that calcination and the leaching process did not promote significant changes in particle size of the kaolin. Thus, The Shrinking Core Model was applied for spherical and “flat plate” particles with constant size and controlled by chemical reaction.

The analysis of regression coefficients indicated that spherical morphology showed a better fit (Figure 7 and 8).

The reaction orders had values close to 1 for both morphologies (Table 3). The activation energies were similar. However, the rate constants were significantly different. This difference can be justified by the reaction area considered.

Table 3. Results obtained in hydrochloric acid leaching with SCM for spherical and “flat plate” particles ^a.

T (°C)	Sphere			“Flat plate”		
	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
70	1.09	0.0014		1.09	0.0034	
80	1.08	0.0031	90.6	1.06	0.0077	89.2
95	0.89	0.0120		0.84	0.0283	

^a (n) reaction order, (k) rate constant, (Ea) activation energy.

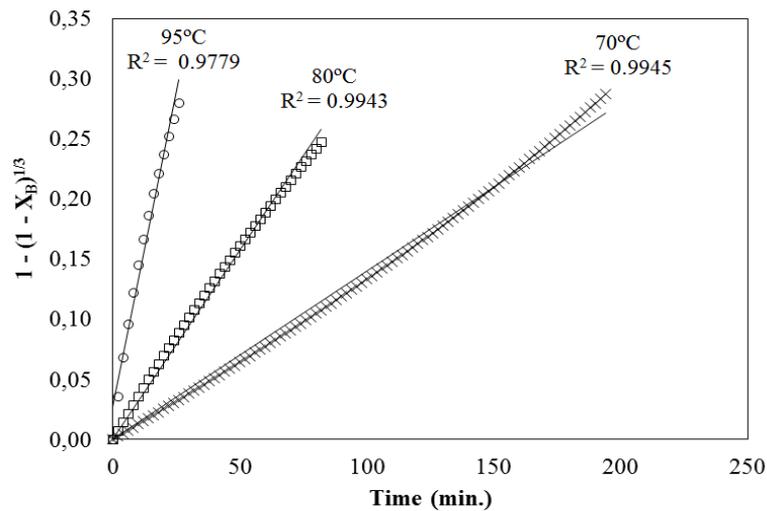


Figure 7. Regression coefficients (R^2) for spherical particle (X_B : fractional conversion) with hydrochloric acid leaching.

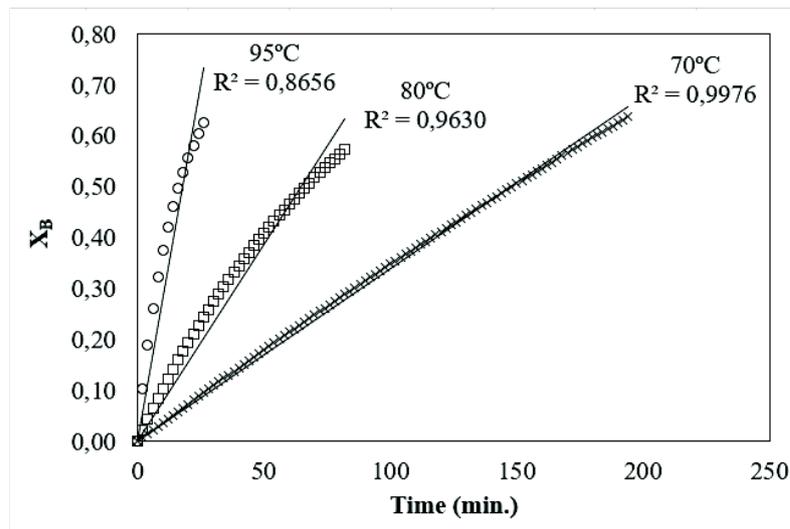


Figure 8. Regression coefficients (R^2) for “flat plate” particle (X_B : fractional conversion) with hydrochloric acid leaching.

Kinetic studies about metakaolin dissolution in hydrochloric acid are available in the literature. Hulbert & Huff (1970) studied the kinetics of alumina removal from calcinated kaolin (metakaolin) with nitric, sulfuric and hydrochloric acid. Huber CW kaolin was used in their study as well as excess acids above 90%. A nucleation kinetic model was applied. They found the reactions to be of the first-order with respect to aluminum and have activation energies of 108.68, 121.4 and 104.5 kJ/mol with nitric, sulfuric and hydrochloric acid, respectively.

Gajam & Raghavan (1985) developed a kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions. The kaolinite sample used was donated by the Anaconda Research Center (Tucson) and they used excess acid above 90%. They found an activation energy of 71 kJ/mol for calcinated material without the presence of fluoride ions.

Altiookka & Hoşgün (2003) investigated the dissolution kinetics of calcinated kaolin in hydrochloric acid. The kaolin was obtained from Sigma Chemical Co and the experiments were performed with excess acid above 90%. An activation energy of 79 kJ/mol was found.

Altiookka *et al.* (2010) conducted an investigation of the dissolution kinetics of metakaolin in a sulfuric acid solution with excess above 90%. Kaolin from Sigma Chemical Co. was used in this study. The results showed an activation energy of 98.4 kJ/mol and the leaching reaction was found to be of the 0.75th order with respect to the acid concentration.

Lima *et al.* (2014) studied the dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid (excess acid of 10%) with the application of homogeneous and heterogeneous reaction methods in order to compare. The same Amazonian kaolin as well as the same experimental conditions were used in both Lima *et al.* (2014) and this study. The Shrinking Core Model was applied for spherical particles and the following results were obtained: (1) a leaching reaction of the first order with respect to aluminum from metakaolin, (2) an activation energy of 97.68 kJ/mol (spherical particles), and (3) the dissolution rate was 0.0090 mol/Lmin at 95°C when the aluminum consumption was 50% (half-life).

The dissolution rate obtained in this paper (0.014 mol/L min), carried out with hydrochloric acid, is higher than the one obtained by Lima *et al.* (2014) with sulfuric acid. This suggests that the rate of aluminum leaching from metakaolin is faster with hydrochloric acid and slower with sulfuric acid.

However, the activation energy obtained in this study with hydrochloric acid (90.6 kJ/mol), carried out with excess acid of 5%, is consistent with the data seen in the studies mentioned previously with excess acid higher than the one used in this paper.

CONCLUSIONS

The following conclusions can be obtained: (1) the process is controlled chemically; (2) the reaction is of the first-order with respect to aluminum from metakaolin; and (3) the activation energy is 90.6 kJ/mol.

It's possible to conclude with the comparison between the spherical and "flat plate" morphology: (1) there are only small differences in reaction order and activation energies; (2) the values of rate constants varied significantly which is probably due to the reaction areas in question; and (3) spherical morphology showed better fit taking into account the regression coefficients.

Finally, one of the main contributions of this work can be the following: the kinetic study of metakaolin dissolution, from Amazonian kaolin, was carried out with excess acid of 5% and produced results which are consistent with other studies carried out under the same conditions with excess acid above 90% and standard samples of kaolin.

ACKNOWLEDGMENTS

The first author thanks CNPq for a PhD scholarship and the second author for a research grant (Process 303.871/2010-5). Financial resources for this work were obtained from the following projects related to zeolite synthesis from Amazon kaolin: MCT/CT-

Mineral/VALE/CNPq n° 12/2009 (Process 550.297/2010-3) and n° 01/2010, FAPEMIG/FAPESP/ FAPESPA/VALE (ICAAF No 027/2011).

REFERENCES

Ajemba R. O. & Onukwuli O. D. (2012) Kinetic Model for Ukpok Clay dissolution in Hydrochloric acid solution. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, **3**, 448 – 454.

Altıokka M. R. & Hoşgün H. L. (2003) Investigation of the dissolution kinetics of kaolin in HCl solution. *Hydrometallurgy*, **68**, 77 – 81.

Altıokka M.R., Akalin H., Melek N. & Akyalçin S. (2010) Investigation of the dissolution kinetics of meta-kaolin in H₂SO₄ solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 12379 – 12382.

Al-Zahrani A. A. & Abdul-Majid M. H. (2009) Extraction of Alumina from Local Clays by Hydrochloric Acid Process. *JKAU: Eng. Sci.*, **20**, 29 – 41.

Belver C., Muñoz M. A. B. & Vicente M.A. (2002a) Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem. Mater*, **14**, 2033 – 2043.

Belver C., Bañares M. A. & Vicente M. A. (2002b) Preparation of Porous Silica by Acid Activation of Metakaolins. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **144**, 307 – 314.

Bergaya F., Dion P., Alcover J. F., Clinard C. & Tchoubar D. (1996) TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *Journal of Materials Science*, **31**, 5069 – 5075.

Colina F. G., Esplugas S. & Costa J. (2002) High- Temperature Reaction of Kaolin with Sulfuric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4168 – 4173.

Costa M.L., Sousa D.J.L. & Angelica R.S. (2009) The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *Journal of South American Earth Sciences*, **27**, 219 – 234.

Fogler H. S. (1999) Elements of Chemical Reaction Engineering. Prentice Hall International Editions, New Jersey.

Gajam S. Y. & Raghavan S. (1985) A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions. *Hydrometallurgy*, **15**, 143 – 158.

Hulbert S. F. & Huff D. E. (1970) Kinetics of Alumina Removal from a Calcined Kaolin with Nitric, Sulphuric and Hydrochloric Acids. *J. Clay Minerals*, **8**, 337 – 345.

Kotz J. C. & Treichel P. (1999) Chemistry and Chemical Reactivity. Saunders College Publishing, Florida.

Levenspiel O. (1972) Chemical reaction engineering. Wiley Press, New York.

Lima P. E. A., Angélica R. S. & Neves R. F. (2014) Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods. *Applied Clay Science*, **88 – 89**, 159 – 162.

Morris H. H. & Gunn F. A. (1960) Kaolin. *Industrial and Engineering Chemistry*, **52**, 370 – 376.

Murray H.H, Alves C. A. & Bastos C. H. (2007) Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay Minerals*, **42**, 145 – 151.

Mussel W.N., Murad E., Criscuolo P.S.R., Pinheiro P.G. & Fabris J.D. (2008) Variation of mineralogy during the beneficiation of Capim kaolin from Para, Brazil. *Clay Minerals*, **43**, 381 – 391.

Santos P. S. (1989) *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Edgar Blücher, São Paulo.

Santos E., Scorzelli R. B., Bertolino L. C., Alves O. C. & Munayco P. (2012) Characterization of kaolin from the Capim River region — Brazil. *Applied Clay Science*, **55**, 164 – 167.

4.3. ARTIGO 03: DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN KAOLIN IN NITRIC ACID

Artigo submetido ao periódico *Cerâmica* em 20/10/2016.

Thank you for your submission

Submitted to

Cerâmica

Manuscript ID

CE-2016-0019

Title

DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN KAOLIN IN NITRIC ACID

Authors

Lima, Paula

Neves, Roberto

Date Submitted

20-Oct-2016

DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN KAOLIN IN NITRIC ACID

Paula Elissa Antonio de Lima^{1*}, Rômulo Simões Angélica¹ and Roberto de Freitas Neves²

¹ Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências (PPGG-IG),

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química (PPEQ-FEQ)

Universidade Federal do Pará, R. Augusto Corrêa s/n, Belém, PA, 66075-110.

paulaelissa@gmail.com

ABSTRACT

The kinetic study of Amazon Kaolin dissolution was performed with the application of the Shrinking Core Model for spherical and “flat plate” particles with constant size. The kaolin was calcinated at 700°C in order to produce metakaolin. This metakaolin was leached with 5% excess nitric acid at 70°C, 80°C and 95°C \pm 3°C for 3h. Samples were collected every 15 min and subjected to aluminum analysis. The acid leaching was a chemically controlled process. The spherical morphology showed better fit than the “flat plate” particles when taking in account the regression coefficients. 91.58 kJ/mol of activation energy was found as well as an aluminum leaching reaction of the first order. The results found in this work using 5% excess acid and Amazon Kaolin are consistent with previous research results using excess acid above 50% and standard kaolin.

Keywords: kaolin, metakaolin, leaching, kinetic study.

1. Introduction

There are kaolin mines located in the Amazon region of northern Brazil, specifically in the states of Amapá (Rio Jari) and Pará (Rio Capim). Kaolin is mainly used in the paper industry as a filler and cover. However, it is also a possible source of metallic aluminum, porous silica, sulfate, chloride and nitrate aluminum [1-9].

Currently, bauxite is used for metallic aluminum production, but the limited availability of bauxite in the world makes researchers look for other available resources. Kaolin is a possible alternative to bauxite because it contains high alumina concentrations and is abundant in the Amazon region. The aluminum production process using kaolin can also produce silica with high specific area [10-13].

The kaolin aluminum extraction is carried out by first performing the calcination and then the leaching process. The calcination of the kaolin promotes metakaolin production ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) through the dehydroxylation process [14-17]. The metakaolin produced from calcination can then be subjected to an acid leaching process which promotes aluminum dissolution [18]. The main acids used in this process are: hydrochloric, sulfuric and nitric acid [10, 13]. The reaction (1) represent the nitric acid leaching of metakaolin.



The kinetic study of this process has already been examined by many researchers. Hulbert and Huff (1970) carried out a kinetic study of calcinated kaolin dissolution with three different acids: sulfuric, hydrochloric and nitric [10]. Ajemba and Onukwuli (2012) studied the dissolution kinetics and reaction mechanisms of Udi clay with an excess of nitric acid above

50% of the required stoichiometry [12]. Phillips and Wills (1982), Olsen et al. (1983), and others studied the aluminum dissolution process of kaolinitic clays [19, 20].

However, previous work found in the literature dealing with kinetic studies of metakaolin aluminum dissolution with nitric acid did not use Amazon kaolin and used acid excess above 50%. The high excess of acid which is recommended by literature for this kinetic study is not industrially viable. Therefore, the aim of this paper is to carry out a kinetic study of the metakaolin aluminum dissolution process using Amazon kaolin as starting material and then leaching it with nitric acid at 5% excess. The Shrinking Core Model (SCM) is then applied for spherical and “flat plate” particles with constant size.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The starting materials were kaolin (a final product used for paper coating) from the Capim region in the state of Pará and nitric acid (65% purity). The nitric acid was used in concentrations to produce aluminum/acid rates similar to the reaction stoichiometry with 5% excess.

The leachings were carried out in a reactor with a heating mantle capacity of 1000 mL, under constant stirring and refluxing, and coupled with a thermometer and a thermostat.

2.2. Methods

The kaolin was dried at 110°C and calcinated in a muffle furnace at 700°C for 2h. The calcinated kaolin was named MK700. The non-calcinated kaolin and MK700 were leached with

nitric acid at 5% excess. Leachings tests were carried out for 3h with 50g of sample. The non-calcinated kaolin was leached at $95^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ and MK700 at 95, 80 and $70^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Samples were collected every 15 minutes, filtered and subjected to aluminum analysis using EDTA titrimetric method. Leachings were carried out in duplicate and the solid residue was named MKA700.

The mathematical adjustments were carried out in Microsoft Excel using the Solver tool with the hyperbole equation.

The materials were characterized before and after the calcination and leaching processes according to the following techniques: (1) X-Ray Diffraction analysis (XRD), using an X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) model from PANalytical, $\text{CuK}\alpha$ ($K\alpha_1 = 1,54060 \text{ \AA}$) radiation, Ni β filter, $4^{\circ} - 75^{\circ}$ (2θ), step size of $0,017^{\circ}$ (2θ), time/step of 20 s, voltage of 40 kV and slit width of $1/4^{\circ}$; (2) Chemical analysis by X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) using an Axios Minerals WDS, PANalytical spectrometer; (3) Particle Size Distribution (PSD) using an Analysette 22 MicroTec Plus, from FRITSCH; and (4) Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis in an LEO 1430 Zeiss equipment. The analyses were carried out at the Geosciences Institute at Federal University of Pará.

The Shrinking Core Model (SCM) was used in the kinetic study for spherical and “flat plate” particles with constant size (heterogeneous reaction). The activation energy was calculated using the Arrhenius equation [13, 21-23]. The table 1 shows the equations used.

Table 1. Final equations of the Shrinking Core Model for spherical and “flat plate” particles with constant size ^a.

Morphology	Equations
“Flat plate”	$\frac{t}{\tau} = X_B$; $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{Af}}$
Sphere	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$; $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Af}}$

^a (t) time, (τ) time for complete conversion, (X) conversion, (ρ) molar density, (R) particle radius, (b) alumina stoichiometric, (k) rate constant, (C) reagent concentration, (L) length of the largest particle.

3. Results and Discussion

3.1. Material characterization

Figure 1 shows the XRD patterns of kaolin for MK700 and MKA700. Kaolinite was predominant in kaolin, but small amounts of anatase were observed. MK700 and MKA700 were both shown to be in amorphous phase. Table 2 shows the chemical composition of these materials.

Table 2. Chemical composition of major oxides (mass %).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	LOI ^a
Caulim	45.96	38.5	0.53	0.22	0.42	14.29
MK700	52.99	44.63	0.56	0.34	0.50	0.98
MKA700	78.52	1.92	0.41	0.02	0.81	18.3

^aLoss of ignition

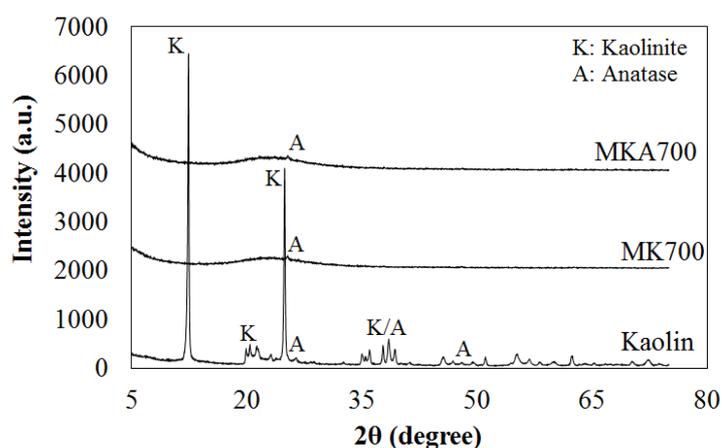


Figure 1. XRD of kaolin, MK700 and MKA700.

The micromorphological analysis showed that the kaolin was composed of pseudo-hexagonal plates, which is typical of kaolinite. This micromorphological aspect remained even after the calcination and leaching processes which can be seen in Figure 2 [24].

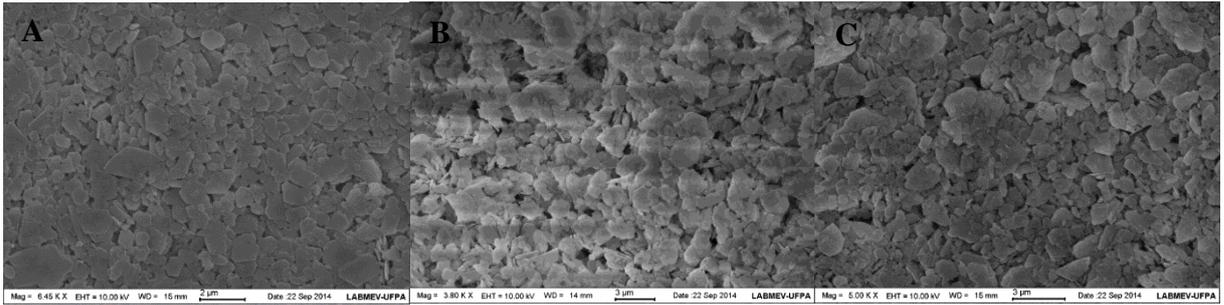


Figure 2. (A) SEM of kaolin, (B) MK700 and (C) MKA700.

Concerning the PSD analysis (Figure 3), the kaolin showed an average particle size (D_{50}) of 3 μm . Calcination and leaching did not promote significant changes in the particle size, with D_{50} of 4.1 μm and 4.9 μm for MK700 and MKA700 respectively.

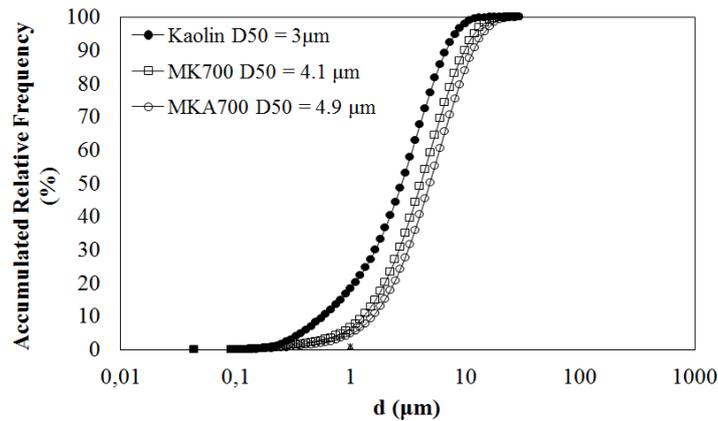


Figure 3. PSD analysis of kaolin (non-calcinated), MK700 and MKA700 (d: particle size, D_{50} : average particle size).

3.2. Acid leaching

The fractional conversions obtained from the leachings are in Figure 4. The final conversion values obtained are as follow: 95.9% at 95°C, 79.9% at 80°C and 44.6% at 70°C for MK700 and 4.5% at 95°C for non-calcinated kaolin.

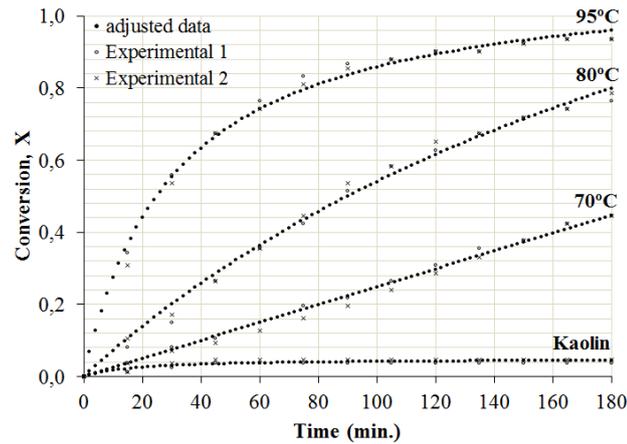


Figure 4. Fractional conversions (X) of leachings with HNO₃ at 95°C, 80°C and 70°C for MK700 and at 95°C for kaolin (non-calcinated).

3.3. Kinetic study

The Shrinking Core Model was applied for spherical and “flat plate” particles with constant size with the chemical reaction as a determining step.

The results found were similar. Differences between the rate constant can be attributed to the changes in the reaction area considered. The reaction is of the first-order with respect to aluminum from metakaolin and has an activation energy of 91.58 kJ/mol and 91.78 kJ/mol for spherical and “flat plate” particles respectively.

The spherical morphology showed a better fit with regression coefficients very close to 1. Therefore, the results obtained for spherical particles were considered for the final analysis of this study.

Table 3. Results obtained with SCM for spherical and “flat plate” particles ^a.

T (°C)	Sphere			“Flat plate”		
	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
70	0.99	0.0010		1.00	0.0025	
80	1.00	0.0023	91.58	0.98	0.0060	91.78
95	0.91	0.0088		0.86	0.0222	

^a (n) reaction order, (k) rate constant, (Ea) activation energy.

Some authors carried out metakaolin leachings with nitric acid. Hulbert and Huff (1970) studied the kinetics of alumina removal from a calcinated kaolin with nitric, sulphuric and hydrochloric acids (excess above 90%). A nucleation model was applied and concluded that the reaction with respect to aluminum was of the first order and had an activation energy of 108.68 kJ/mol [10].

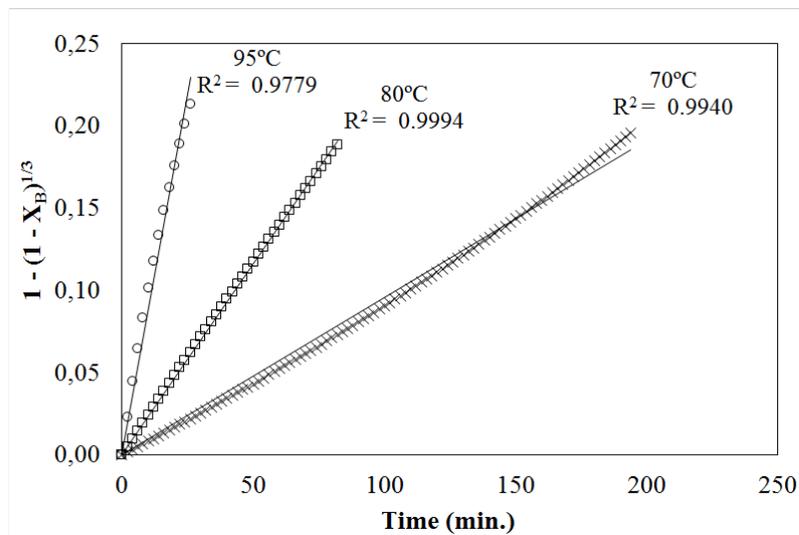


Figure 5. Regression coefficients (R^2) for spherical particle (X_B : fractional conversion).

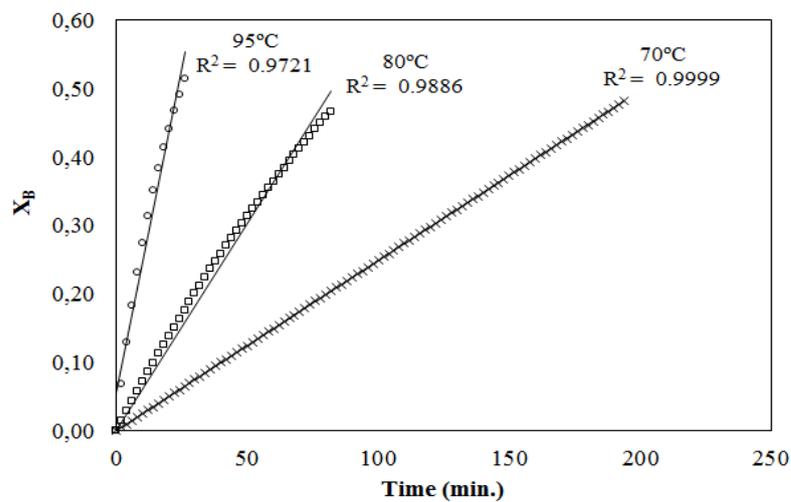


Figure 6. Regression coefficients (R^2) for “flat plate” particle (X_B : fractional conversion).

Ajemba and Onukwuli (2012) investigated the dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in a nitric acid solution (excess above 90%). The clay was calcinated at 700°C and showed extractable alumina concentrations of 26.5% with a high concentration of Fe₂O₃ (18.45%) and the presence of interferents such as K₂O, SO₃, MgO and others. The leachings were carried out at temperatures between 30-70°C with maximum extraction being less than 70% at 70°C. They concluded that it was a chemically controlled process with reaction order and activation energy of 0.31 and 21.79 kJ/mol respectively [12].

The activation energy found in this study (91.58 kJ/mol), carried out in nitric acid with 5% excess, is consistent with the first paper, but has a significant difference with the second paper. This difference was attributed to the starting material. The Amazon kaolin used in this work showed chemical composition not compatible with Udi clay, studied by Ajemba and Onukwuli, with low concentration of Al₂O₃ and high concentration of Fe₂O₃. The starting material used in this study has chemical composition similar to the standard samples of kaolin (Huber CW) used for Hulbert and Huff (42.9% of Al₂O₃, 0,4% of Fe₂O₃ and 1.8% of TiO₂).

4. Conclusions

The results of the kinetic parameters obtained for spherical and “flat plate” morphologies were similar. However, the regression coefficient values indicated that the spherical morphology showed a better fit.

The aluminum dissolution of metakaolin in nitric acid is a chemically controlled process, is a first-order reaction with respect to aluminum and has an activation energy of 91.58 kJ/mol.

The Amazon kaolin studied in this work leached with nitric acid at 95°C and 5% excess showed maximum aluminum extraction (95.9%). These kinetic results are consistent with studies carried out previously with compatible starting materials and acid excess above 90%.

Acknowledgments

The first author thanks CNPq for a PhD scholarship. Financial resources for this work were obtained from the following projects related to zeolite synthesis from Amazon kaolin: MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq N° 12/2009 (Process 550.297/2010-3) and n° 01/2010, FAPEMIG/FAPESP/ FAPESPA/VALE (ICAAF N° 027/2011).

References

- [1] H. H. Morris, F. A. Gunn, *Industrial and Engineering Chemistry* 52, 5 (1960) 370.
- [2] B. S. Carneiro, R. S. Angélica, T. Scheller, E. A. S. Castro, R. F. Neves, *Cerâmica* 49, (2003) 237.
- [3] H. H. Murray, C. A. Alves, C. H. Bastos, *Clay Minerals* 42, (2007) 145.
- [4] A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* 53, (2007) 319.
- [5] W. N. Mussel, E. Murad, P. S. R. Criscuolo, P. G. Pinheiro, J. D. Fabris, *Clay Minerals* 43, 3 (2008) 381.
- [6] A. A. B. Maia, R. S. Angélica, R. F. Neves, *Cerâmica* 54, (2008) 345.
- [7] M. L. Costa, D. J. L. Sousa, R. S. Angelica, *Journal of South American Earth Sciences* 27, 2–3 (2009) 219.

- [8] E. Santos, R. B. Scorzelli, L. C. Bertolino, O. C. Alves, P. Munayco, *Applied Clay Science* 55, (2012) 164.
- [9] M. S. Barata, R. S. Angélica, *Cerâmica* 58, (2012) 36.
- [10] S. F. Hulbert, D. E. Huff, *J. Clay Minerals* 8, (1970) 337.
- [11] A. A. Al-Zahrani, M. H. Abdul-Majid, *JKAU: Eng. Sci.* 20, 2(2009) 29.
- [12] R. O. Ajemba, O. D. Onukwuli, *American Journal of Scientific and Industrial Research* 3, 3 (2012) 115.
- [13] P. E. A. Lima, R. S. Angélica, R. F. Neves, *Applied Clay Science* 88-89, (2014) 159.
- [14] G. W. Brindley, M. Nakahira, *Journal of the American Ceramic Society* 42, 7 (1959) 314.
- [15] S. Sperinck, P. Raiteri, N. Marks, K. Wright, *J. Mater. Chem.* 21, (2010) 2118.
- [16] P. E. A. Lima, R. S. Angélica, T. Scheller, R. F. Neves, *Cerâmica* 59, (2013) 317.
- [17] P. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2nd Edition, Edgar Blücher, São Paulo (1989).
- [18] C. Belver, M. A. B. Muñoz, M. A. Vicente, *Chemistry of Materials* 14, 5 (2002) 2033.
- [19] C. V. Phillips, K. J. Wills, *Hydrometallurgy* 9, (1982) 15.
- [20] R. S. Olsen, W. G. Gruzensky, S. J. Bullard, R. P. Beyer, J. L. Henry, *Bureau of Mines Report of Investigations RI8834*, (1983) 14 p.
- [21] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, John Wiley, New York (1972).
- [22] H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall International Editions, New Jersey (1999).
- [23] J. C. Kotz, P. Treichel, *Chemistry and Chemical Reactivity*, Saunders College Publishing, Florida (1999).
- [24] F. Bergaya, P. Dion, J. F. Alcover, C. Clinard, D. Tchoubar, *Journal of Materials Science* 31, (1996) 5069.

4.4. ARTIGO 04: DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN METAKAOLIN IN HYDROCHLORIC, NITRIC AND SULFURIC ACID

Artigo submetido ao periódico Applied Clay Science em 24/11/2016.

24/11/2016

Gmail - Acknowledgement of receipt of your submitted article



Paula Lima <paulaelissa@gmail.com>

Acknowledgement of receipt of your submitted article

Applied Clay Sciences <clay-ao@elsevier.com>
Para: paulaelissa@gmail.com, paulalima@ufpa.br
Cc: rsangelica@gmail.com, rfn@ufpa.br

24 de novembro de 2016 15:44

Dear Ms. Lima,

Your submission entitled "DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN METAKAOLIN IN HYDROCHLORIC, NITRIC AND SULFURIC ACID" has been received by Applied Clay Science under the Research Paper category.

Your paper will be considered as belonging to the category Research Paper. Please contact us if this is not correct.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

We will contact you shortly to inform you of the manuscript number, and later to inform you of the Editor's decision.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

**DISSOLUTION KINETICS OF AMAZONIAN METAKAOLIN IN
HYDROCHLORIC, NITRIC AND SULFURIC ACID**

Paula Elissa Antonio de Lima^a, Rômulo Simões Angélica^b and Roberto de Freitas Neves^c

^a Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 01 Augusto Corrêa st., Guamá,
Belém, PA, Brazil, 66075-110, corresponding author, +55 31 99965 - 1506, e-mail:

paulaelissa@gmail.com.

^b Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 01 Augusto Corrêa st., Guamá,
Belém, PA, Brazil, 66075-110, e-mail: rsangelica@gmail.com.

^c Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 01 Augusto Corrêa st.,
Guamá, Belém, PA, Brazil, 66075-110, e-mail: rfn@ufpa.br.

ABSTRACT

The kinetic study of Amazonian metakaolin dissolution in hydrochloric, nitric and sulfuric acid was carried out using the Shrinking Core Model for spherical and “flat plate” particles with constant size. The kaolin was calcined at 700°C to obtain metakaolin. The acid leaching were carried out for 3 hours at 95°C, 80°C and 70°C ± 3°C with excess acid of 5%. The spherical morphology showed better fit based on the regression coefficients. It was a first-order reaction with respect to aluminum from metakaolin for all of the acids used. The activation energy was 90.6 kJ/mol with hydrochloric acid, 91.58 kJ/mol with nitric acid and 87.78 kJ/mol with sulfuric acid. The dissolution with hydrochloric acid was faster than the dissolution with the other acids. The results of previous research, using excess acid above 50%, are consistent with the data found in this paper.

Keywords: kaolin; metakaolin; leaching; kinetics.

1. Introduction

Kaolin operations can be found in the Amazon region (northern Brazil), in the states of Amapá (Rio Jari) and Pará (Rio Capim). The main industrial uses of kaolin are in the paper industry as a filler and coating. Other uses of kaolin include: 1) possible source of metallic aluminum; 2) sulfate, chloride and nitrate of aluminum; and 3) porous silica production (Costa et al., 2009; Morris and Gunn, 1960; Murray et al., 2007; Mussel et al., 2008; Nascimento et al., 2011; Santos et al., 2012).

Bauxite is currently the main ore used in metallic aluminum production through the Bayer process, which uses a basic solution in the alumina extraction. However, the availability of high-grade bauxite deposits is relatively limited worldwide and makes researchers to look for other sources with high alumina concentrations. Kaolin has a high alumina concentration and is very abundant in the Amazon region (Ajemba and Onukwuli, 2012a, 2012b; Al-Zahrani and Abdul-Majid, 2009).

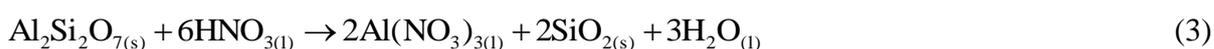
The kaolinite aluminum extraction should be performed through kaolin calcination followed by acid leaching to promote the aluminum dissolution (Ford, 1992; Hulbert and Huff, 1970; Lima et al., 2014).

The kinetic study of reactions (1), (2) and (3) were already investigated by different authors. Hulbert and Huff (1970) studied the kinetics of alumina extracted from calcined kaolin with sulfuric, hydrochloric and nitric acids by application of a heterogeneous reaction kinetic model. Gajam and Raghavan (1985) developed a kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions. Altiokka and Hoşgün (2003) discussed the aluminum dissolution kinetics from the calcined kaolin with hydrochloric acid. Altiokka et al. (2010) investigated the dissolution kinetics of metakaolin with sulfuric acid. Ajemba and Onukwuli (2012a, 2012b) applied a kinetic model in a dissolution process of a clay

mined at Udi (Enugu State, southern part of Nigeria) in hydrochloric acid as well as carried out a study of the dissolution kinetics and reaction mechanisms of Udi clay with nitric acid. Phillips and Wills (1982), Ford (1992) and others studied the aluminum dissolution process of kaolinitic clays.

All the references cited above, among others, used high excess acid (above 50%) as recommended by the kinetic literature. However, it is not industrially viable so it is necessary to conduct a study with more realistic conditions.

Dissolution kinetics experiments with hydrochloric, nitric and sulfuric acid were not carried out with Amazonian kaolin. The kaolin from the Amazon region shows low concentrations of contaminants due to its sedimentary origin (Santos et al., 2012). In the kinetic analysis, the high purity gives a greater transparency because there are less errors involved.



This work represents a continuation of the paper named “Dissolution kinetic of metakaolin in sulfuric acid: comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods” published in the journal Applied Clay Science. The aim of this work was to carry out a kinetic study of the metakaolin dissolution process using processed kaolin from the Brazilian Amazon region by leaching it with sulfuric, hydrochloric and nitric acid with 5% excess, which is closer to the industrial reality. The Shrinking Core Model (SCM) for spherical and “flat plate” particles was applied in the kinetic study.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The starting materials were as follow: (1) kaolin (a final product for paper coating) from the Capim region, Pará State; (2) sulfuric acid (purity 95%); (3) hydrochloric acid (purity 37%); and (4) nitric acid (65% purity) in concentrations in order to provide aluminum/acid rates similar to the reaction stoichiometry with 5% excess. Kaolin was dried at 110°C for 48 h and calcined in a muffle furnace at 700°C for 2 h (Fabbri et al., 2013; Sperinck et al., 2010). The calcined kaolin was named as MK700.

2.2. Methods

The material characterization, before and after calcination and leaching, were carried out by the following techniques: (1) X-Ray Diffraction analysis (XRD), using an X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) model from PANalytical, $\text{CuK}\alpha$ ($\text{K}\alpha_1 = 1,54060 \text{ \AA}$) radiation, Ni β filter, $4^\circ - 75^\circ$ (2θ), step size of $0,017^\circ$ [2θ], time/step of 20 s, voltage of 40 kV and slit width of $1/4^\circ$. Before analysis, samples were pulverized and an specific sample holder was back-filled; (2) Chemical analysis by X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) using an Axios Minerals WDS, PANalytical spectrometer with Rh anode and 2.4 kV; (3) Particle Size Distribution (PSD) using an Analysette 22 MicroTec Plus from FRITSCH, dispersion method and measuring range of 0.08 – 2000 μm ; and (4) Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis in an LEO 1430 Zeiss equipment. The analyses were carried out at the Geosciences Institute which belongs to the Federal University of Pará.

The tests were performed with sulfuric, hydrochloric and nitric acid (5% excess) and 50g of initial sample for 3 hours. The volume of diluted acid used was 500mL. The MK700 was leached at 95°C, 80°C and 70°C \pm 3°C and non-calcined kaolin at 95°C \pm 3°C. Samples

were collected every 15 minutes, filtered and subjected to aluminum analysis by the EDTA titrimetric method. The solid products obtained at the end of the leaching were named as follow: S700, C700 and N700 for sulfuric, hydrochloric and nitric acid, respectively.

The leaching assays were carried out in a reactor with a capacity of 1000 mL in the heating mantle, under constant stirring and refluxing, and coupled with a thermometer and a thermostat. Leaching were performed in duplicate and the data was adjusted mathematically through the Microsoft Excel program Solver tool according to the hyperbole equation.

The Shrinking Core Model (SCM) was applied for spherical and “flat plate” particles with constant size. The activation energy was calculated according to the Arrhenius equation. The equations used are in exhibited in Table 1 (Fogler, 1999; Kotz and Treichel, 1999; Levenspiel, 1972).

Table 1. Equations used in the kinetic study ^a.

Particle Shape	Equations
Sphere	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$; $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Af}}$
“Flat Plate”	$\frac{t}{\tau} = X_B$; $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{Af}}$

^a(t) time, (τ) time for complete conversion, (X) conversion, (ρ) molar density, (R) particle radius, (b) alumina stoichiometric, (k) rate constant, (C) reagent concentration, (L) length of the largest particle.

3. Results and Discussion

3.1. Material characterization

The XRD pattern of kaolin shows that kaolinite is the major constituent, followed by small amounts of anatase. MK700, S700, C700 and N700 all showed a typical diffraction

pattern of amorphous phase (Figure 1 and 2). The chemical compositions of the materials are given in Table 2.

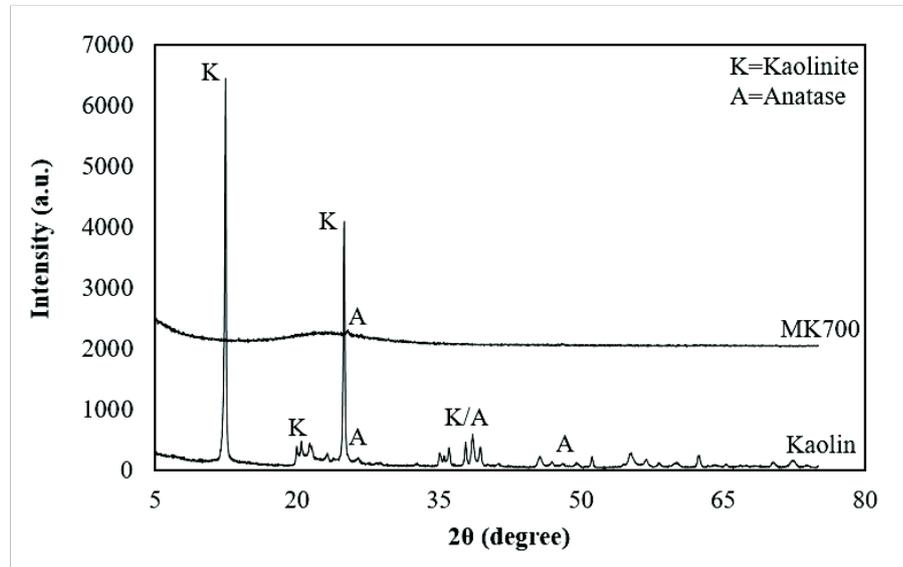


Figure 1. X-ray diffractograms of kaolin and M700.

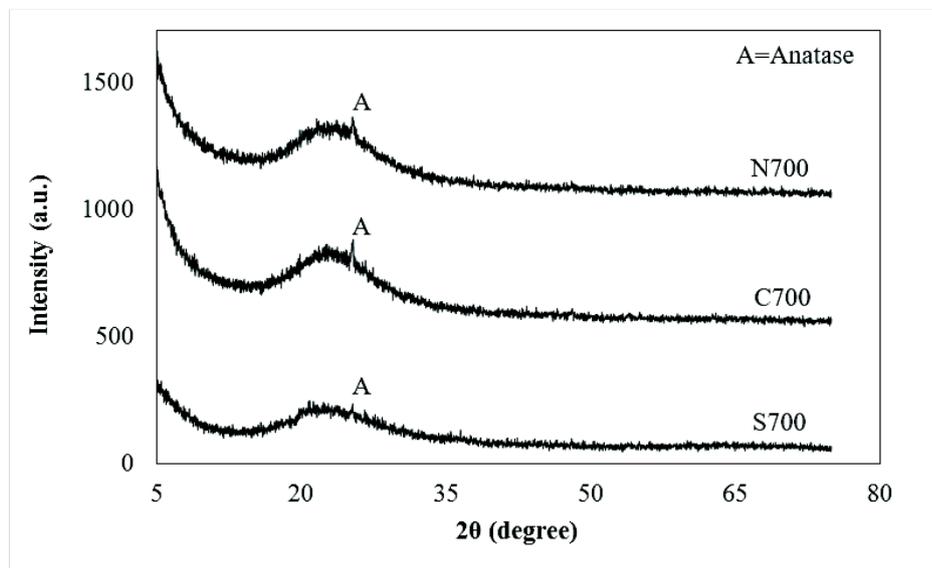


Figure 2. X-ray diffractograms of S700, C700 and N700.

Table 1. Chemical composition of major oxides (Wt. %).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	LOI ^a
Kaolin	46.04	38.74	0.44	0.26	0.45	14.07
MK700	52.86	44.84	0.63	0.23	0.45	0.99
S700	86.71	3.2	0.16	-	0.83	9.1
C700	79.69	1.08	0.34	0.01	0.82	18.0
N700	78.52	1.92	0.41	0.02	0.81	18.3

^aLoss of ignition

SEM analysis show that kaolin consists mainly of pseudo-hexagonal particles of kaolinite which remained even after calcination and leaching processes (Figure 3) (Belver et al., 2002a, 2002b; Bergaya et al., 1996; Santos, 1989).

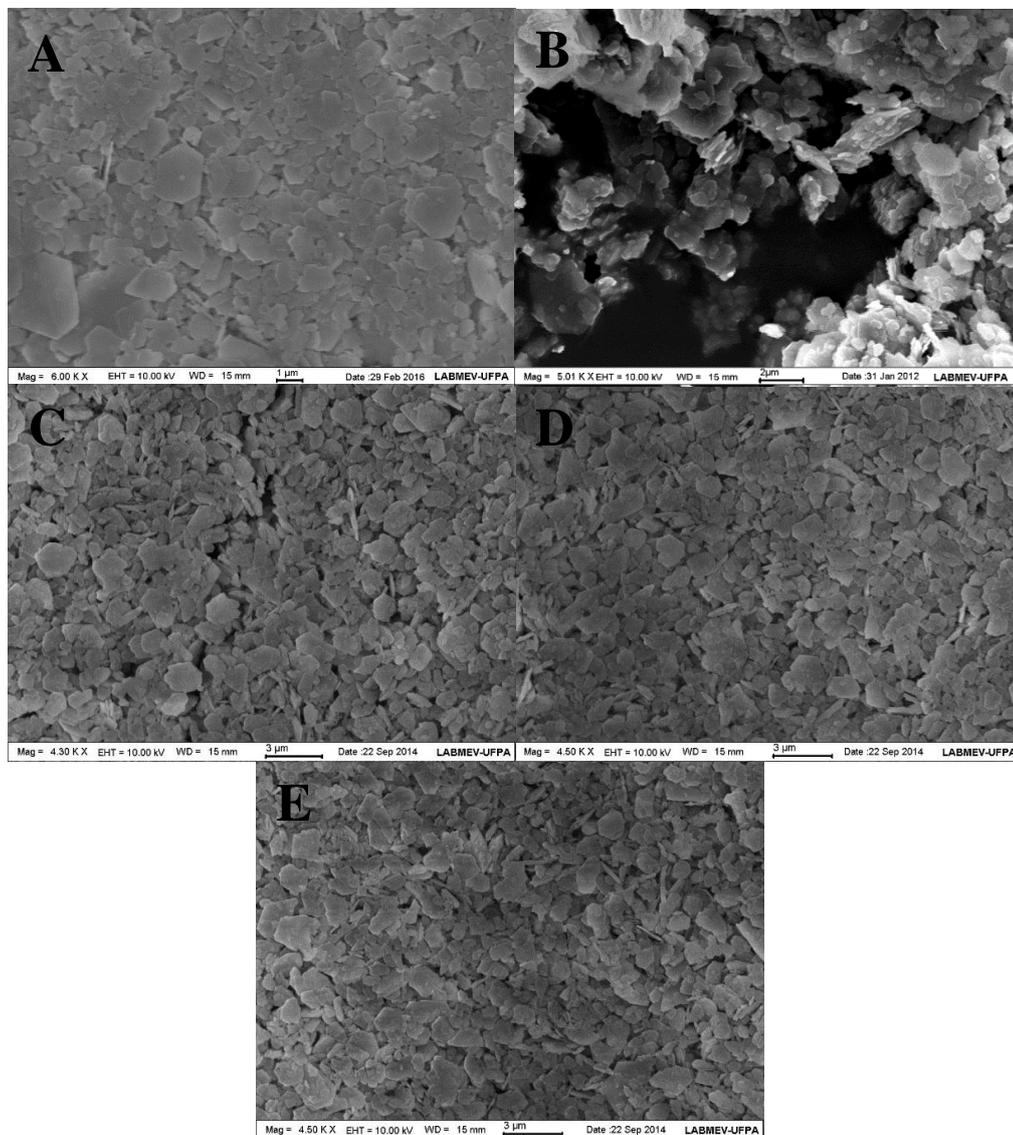


Figure 3. (A) SEM of kaolin, (B) M700, (C) S700, (D) C700 and (E) N700.

The kaolin, MK700, S700, C700 and N700 showed average particle size (D_{50}) of 3, 4.12, 5.19, 5.15 and 4.95 μm , respectively. The calcination and leaching did not promote significant changes in the particle size when taking into account the kinetic study.

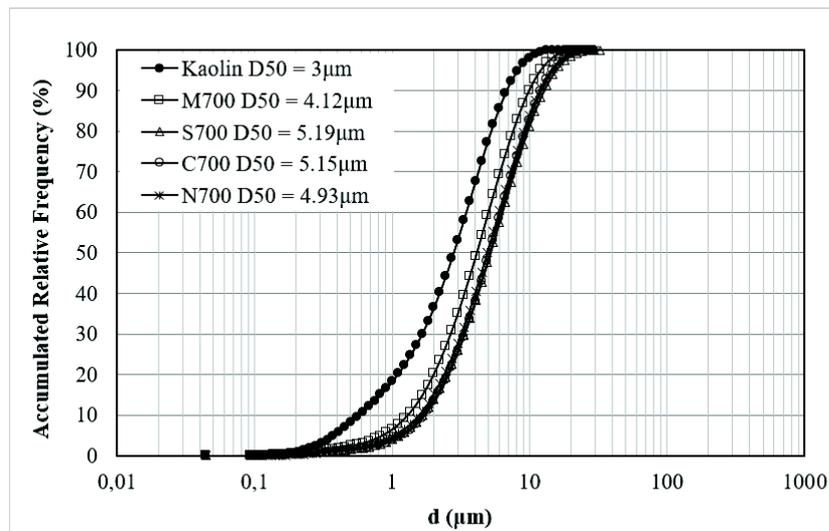


Figure 4. PSD of kaolin (non-calcined), M700, S700, C700 and N700 (d: particle size, D_{50} : average particle size).

3.2. Acid leaching

The fractional conversions obtained after the leaching process are shown in Figure 5, 6 and 7. Final conversion values obtained are as follow:

- (1) Sulfuric acid leaching: 97.4% at 95°C, 80.4% at 80°C and 47.4% at 70°C for MK700 and 6.2% at 95°C for non-calcined kaolin;
- (2) Hydrochloric acid leaching: 98% at 95°C, 87.3% at 80°C and 59.6% at 70°C for MK700 and 3.9% at 95°C for non-calcined kaolin;
- (3) Nitric acid leaching: 95.9% at 95°C; 79.9% at 80°C and 44.6% at 70°C for MK700 and 4.5% for non-calcined kaolin.

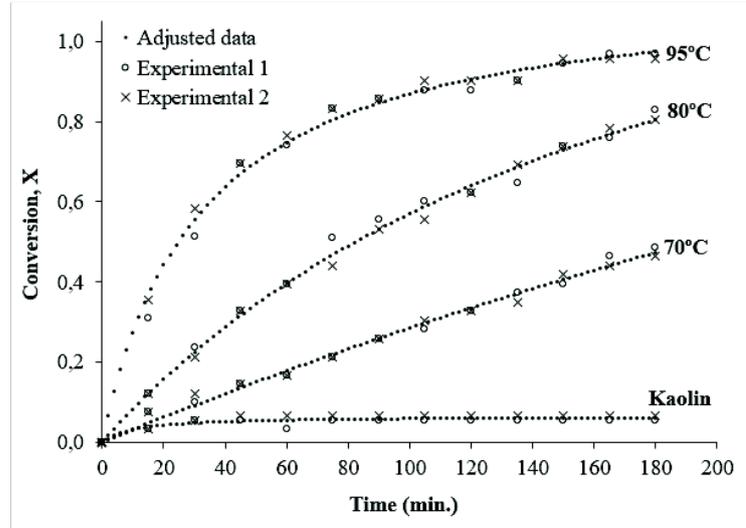


Figure 5. Fractional conversions (X) of leaching with H₂SO₄ at 95°C, 80°C and 70°C for MK700 and at 95°C for kaolin (non-calcined).

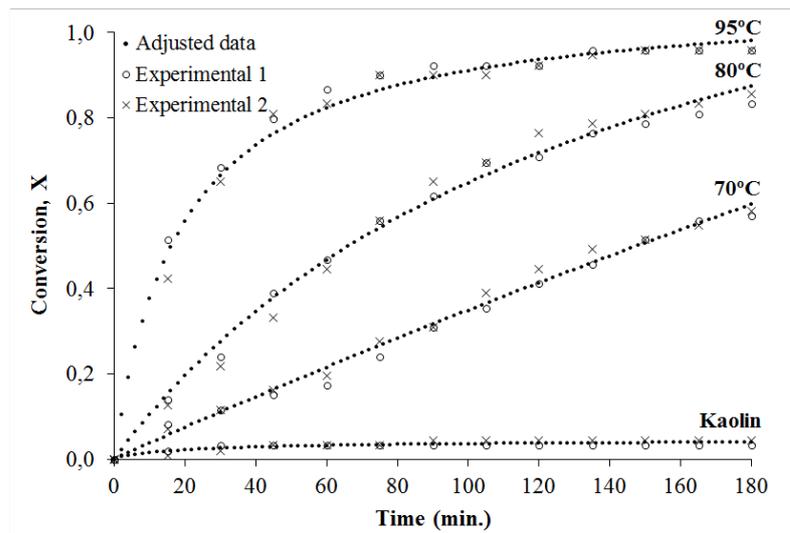


Figure 6. Fractional conversions (X) of leaching with HCl at 95°C, 80°C and 70°C for MK700 and at 95°C for kaolin (non-calcined).

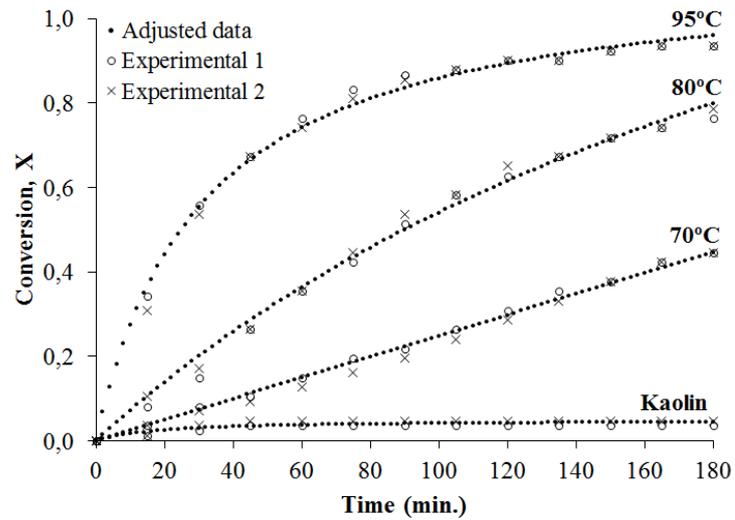


Figure 7. Fractional conversions (X) of leaching with HNO_3 at 95°C, 80°C and 70°C for MK700 and at 95°C for kaolin (non-calcined).

The average reaction rates were calculated with the values obtained by adjusting fractional conversions for the MK700 at 95°C (Figure 8). Hydrochloric acid shows a higher conversion rate than sulfuric and nitric acid.

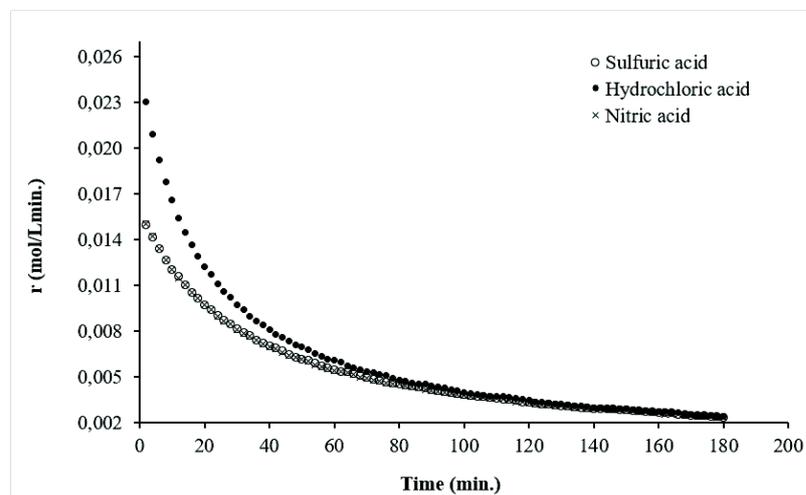


Figure 8. The average reaction rates (r) for M700 at 95°C \pm 3°C.

3.3. Kinetic study

The Shrinking Core Model was applied for spherical and “flat plate” particles with constant size and chemically controlled. Tables 3, 4 and 5 show the kinetic results for sulfuric, hydrochloric and nitric acid, respectively.

For the acids used, the comparison between the morphologies provides the following conclusions: (1) the analysis of regression coefficients indicated that spherical morphology showed a better fit than “flat plate” particles, (2) the reaction orders are close to 1, (3) the activation energies obtained were similar, and (4) the values of rate constants showed significant differences which were justified by the reaction area considered.

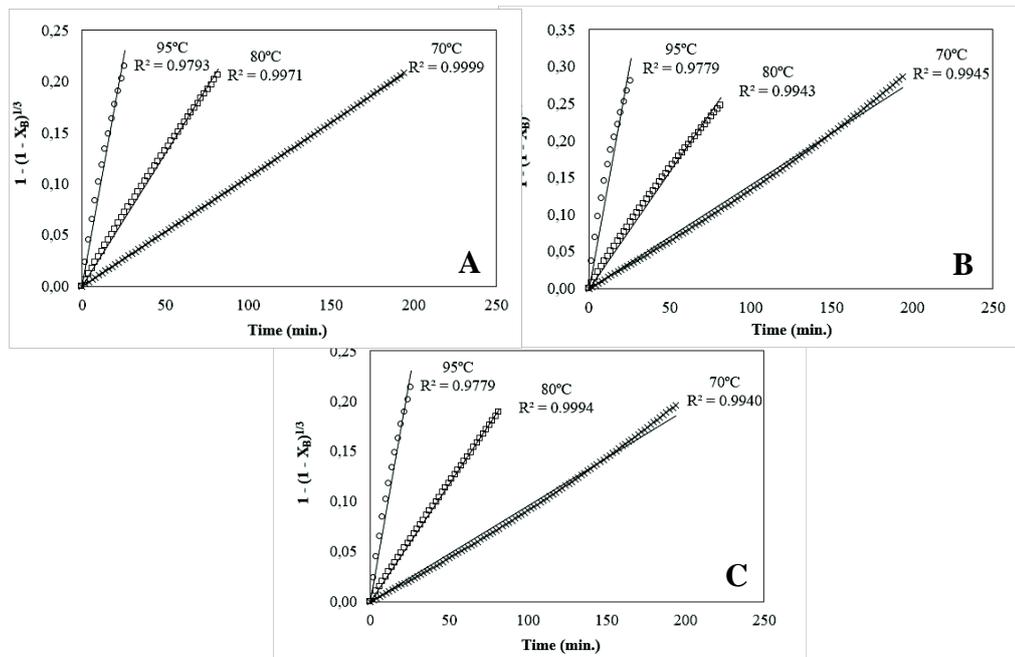


Figure 9. Regression coefficients (R^2) for spherical particle (X_B : fractional conversion) with (A) sulfuric, (B) hydrochloric and (C) nitric acid.

Table 3. Results obtained in sulfuric acid leaching with SCM for spherical and “flat plate” particles^a.

T (°C)	Sphere			“Flat plate”		
	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
70	1.00	0.0011		1.00	0.0027	
80	0.99	0.0026	87.78	0.97	0.0066	88.53
95	0.91	0.0089		0.85	0.0223	

^a (n) reaction order, (k) rate constant, (Ea) activation energy.

Table 4. Results obtained in hydrochloric acid leaching with SCM for spherical and “flat plate” particles ^a.

T (°C)	Sphere			“Flat plate”		
	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
70	1.09	0.0014		1.09	0.0034	
80	1.08	0.0031	90.6	1.06	0.0077	89.2
95	0.89	0.0120		0.84	0.0283	

^a (n) reaction order, (k) rate constant, (Ea) activation energy.

Table 5. Results obtained in nitric acid leaching with SCM for spherical and “flat plate” particles ^a.

T (°C)	Sphere			“Flat plate”		
	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
70	0.99	0.0010		1.00	0.0025	
80	1.00	0.0023	91.58	0.98	0.0060	91.78
95	0.91	0.0088		0.86	0.0222	

^a (n) reaction order, (k) rate constant, (Ea) activation energy.

The comparison between the data found in this study with the data from other studies allow the following analysis for each acid:

3.3.1. Sulfuric acid

Hulbert and Huff (1970) studied the kinetics of alumina removal from calcined kaolin with sulfuric, hydrochloric and nitric acid. A nucleation model was applied. In the case of sulfuric acid, they concluded that the dissolution reaction is of first-order with activation energy of 121.4 kJ/mol.

Altiokka et al. (2010) applied the same kinetic model as used in this study (Shrinking Core Model) in a metakaolin dissolution process with sulfuric acid. They found a reaction order of 0.75 and activation energy of 98.4 kJ/mol.

Therefore, the first-order reaction with respect to the aluminum from metakaolin and the activation energy of 87.78 kJ/mol found in this work, carried out with excess acid of 5%, is

consistent with the studies mentioned previously, which used excess acid higher than 50% for sulfuric acid.

3.3.2. Hydrochloric acid

Hulbert and Huff (1970) also studied the kinetics of alumina removal from calcined kaolin with hydrochloric acid. They found a first-order reaction with respect to aluminum and activation energy of 104.5 kJ/mol.

Gajam and Raghavan (1985) developed a kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay and reported an activation energy of 71 kJ/mol for calcined material without the presence of fluoride ions.

Altiookka and Hoşgün (2003) investigated the dissolution kinetics of calcined kaolin in hydrochloric acid and found activation energy of 79 kJ/mol.

Thus, for hydrochloric acid, the activation energy obtained in this study (90.6 kJ/mol), carried out with excess acid of 5%, is consistent with the data of the studies previously mentioned, which used excess acid higher than 50%.

3.3.3. Nitric acid

In the case of nitric acid, Hulbert and Huff (1970) found a first-order reaction with respect to aluminum and an activation energy of 108.68 kJ/mol.

Ajemba and Onukwuli (2012b) investigated the dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in nitric acid solution (excess above 50%). They concluded that it was a chemically controlled process, with reaction order and activation energy of 0.31 and 21.79 kJ/mol, respectively.

The activation energy found in this study (91.58 kJ/mol), carried out in nitric acid with 5% excess, is consistent with the activation energy found by Hulbert and Huff (1970), but it has a significant difference compared to the activation energy obtained by Ajemba and Onukwuli (2012b). This difference was attributed to the starting material. The Amazon kaolin used in this work showed a chemical composition not compatible with Udi clay, studied by Ajemba and Onukwuli, with low concentrations of Al_2O_3 and high concentrations of Fe_2O_3 . The starting material used in this study has a chemical composition similar to the standard kaolin (Huber CW) used by Hulbert and Huff (42.9% of Al_2O_3 , 0,4% of Fe_2O_3 and 1.8% of TiO_2).

4. Conclusions

The following conclusions can be drawn: (1) the process is chemically controlled; (2) it's a first-order reaction with respect to aluminum from metakaolin for all the acids used; and (3) the activation energy is 87.78, 90.6 and 91.58 kJ/mol with sulfuric, hydrochloric and nitric acid, respectively.

Comparing the kinetic results obtained with both morphologies considered for all of the acids, it is possible to conclude: (1) small differences in reaction orders and activation energies; (2) the values of rate constants varied significantly which is probably due to the reaction area in question; and (3) spherical morphology showed better fit when taking into account the regression coefficients.

Finally, the two main contributions of this work are twofold: 1) the hydrochloric acid was faster than sulfuric and nitric acid. Sulfuric and nitric acid showed a similar dissolution behavior and 2) the kinetics of metakaolin dissolution, from an Amazon kaolin, was carried out with excess acid of 5% and the results are consistent with other studies carried out under the same conditions with excess acid above 50%.

Acknowledgments

The first author thanks CNPq for a PhD scholarship. Financial resources for this work were obtained from the following projects related to zeolite synthesis from Amazon kaolin: MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq N° 12/2009 (550.297/2010-3) and N° 01/2010, FAPEMIG/FAPESP/ FAPESPA/VALE (ICAAF No 027/2011).

References

Ajemba, R.O., Onukwuli, O.D., 2012a. Kinetic Model for Ukpör Clay dissolution in Hydrochloric acid solution. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences* 3, 448 – 454.

Ajemba, R.O., Onukwuli, O.D., 2012b. Dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in nitric acid solution. *American Journal of Scientific and Industrial Research* 3, 115 – 121.

Altıokka, M.R., Hoşgün, H.L., 2003. Investigation of the dissolution kinetics of kaolin in HCl solution. *Hydrometallurgy* 68, 77 – 81.

Altıokka, M.R., Akalin, H., Melek, N., Akyalçın, S., 2010. Investigation of the Dissolution Kinetics of Meta-Kaolin in H₂SO₄ Solution. *Ind. Eng. Chem. Res* 49 (24), 12379 – 12382.

Al-Zahrani, A.A., Abdul-Majid, M.H., 2009. Extraction of Alumina from Local Clays by Hydrochloric Acid Process. *JKAU: Eng. Sci.* 20, 29 – 41.

Belver, C., Bañares, M.A., Vicente, M.A., 2002a. Preparation of Porous Silica by Acid Activation of Metakaolins. *Studies in Surface Science and Catalysis* 144, 307 – 314.

Belver, C., Muñoz, M.A.B., Vicente, M.A., 2002b. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem. Mater* 14 (5), 2033 – 2043.

Bergaya, F., Dion, P., Alcover, J. F., Clinard, C., Tchoubar, D., 1996. TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *Journal of Materials Science* 31, 5069 – 5075.

Costa, M.L., Sousa, D.J.L., Angelica, R.S., 2009. The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *Journal of South American Earth Sciences* 27 (2–3), 219 – 234.

Fabbri, B., Gualtieri, S., Leonardi, C., 2013. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science* 73, 2 – 10.

Fogler, H. S., 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, third ed. Prentice Hall International Editions, New Jersey.

Ford, K.J.R., 1992. Leaching of fine and pelletised Natal kaolin using sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 29, 109 – 130.

Gajam, S.Y., Raghavan, S., 1985. A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions. *Hydrometallurgy* 15, 143 – 158.

Hulbert, S.F., Huff, D.E., 1970. Kinetics of Alumina Removal from a Calcined Kaolin with Nitric, Sulphuric and Hydrochloric Acids. *J. Clay Minerals* 8, 337 – 345.

Kotz, J.C., Treichel, P., 1999. *Chemistry and Chemical Reactivity*, fourth ed. Saunders College Publishing, Florida.

Levenspiel, O., 1972. *Chemical reaction engineering*, 2nd ed. John Wiley, New York.

Lima, P.E.A., Angélica, R.S., Neves, R.F., 2014. Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods. *Applied Clay Science* 88 – 89, 159 – 162.

Morris, H.H., Gunn, F.A., 1960. Kaolin. *Industrial and Engineering Chemistry* 52(5), 370 – 376.

Murray, H.H., Alves, C.A., Bastos C.H., 2007. Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay Minerals* 42 (1), 145 – 151.

Mussel, W.N., Murad, E., Criscuolo, P.S.R., Pinheiro, P.G., Fabris, J.D., 2008. Variation of mineralogy during the beneficiation of Capim kaolin from Para, Brazil. *Clay Minerals* 43 (3), 381 – 391.

Nascimento, L.A.S., Angélica, R.S., Costa, C.E.F., Zamian, J.R., Filho, G.N.R., 2011. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science* 51, 267 – 273.

Phillips, C.V., Wills, K.J., 1982. A laboratory study of the extraction of alumina of smelter grade from China clay micaceous residues by a nitric acid route. *Hydrometallurgy* 9, 15 – 28.

Santos, P. S., 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Vol. 1. Edgar Blücher, São Paulo.

Santos, E., Scorzelli, R.B., Bertolino, L.C., Alves, O.C., Munayco, P., 2012. Characterization of kaolin from the Capim River region — Brazil. *Applied Clay Science* 55, 164 – 167.

Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N., Wright, K., 2010. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin – a molecular dynamics study. *J. Mater. Chem.* 21, 2118 – 2125.

4.5. ARTIGO 05: ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SÍLICA POROSA OBTIDA POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DO METACAULIM

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SÍLICA POROSA OBTIDA POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DO METACAULIM

P. E. A. Lima^{a*}, R. S. Angélica^a e R. F. Neves^b

^a Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém - PA, Brasil.

^b Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém - PA,
Brasil.

* +55 31 99965 - 1506, Avenida Alcindo Cacela 1042, 66060 - 271, Belém - PA, Brasil.

E-mail: paulaelissa@gmail.com

RESUMO

Um estudo da formação de sílica porosa obtida a partir da lixiviação ácida de um metacaulim foi desenvolvido utilizando-se como material de partida o caulim processado para cobertura de papel oriundo da região do Rio Capim (Estado do Pará). O caulim foi calcinado a 700°C por 2h para obtenção do metacaulim e posteriormente lixiviado com ácido sulfúrico a 95°C ± 3 °C por 3h com 5% de excesso ácido. Foram coletadas amostras a cada 15 min, as quais foram submetidas à análise de teor de alumínio pelo método titrimétrico com EDTA. A lixiviação promoveu conversão de alumínio de 97,42%. O material lixiviado apresentou teor de sílica de 86,7%, elevada área específica (297,13 m²/g) e capacidade de adsorção de umidade compatível com sílica gel comercial. Partiu-se de um material mesoporoso (caulim), o processo de calcinação promoveu o aumento do volume de mesoporos e a lixiviação ácida produziu um sólido microporoso. Com a análise dos dados obtidos, admitiu-se que a produção de material microporoso se deve ao provável colapso das camadas devido a remoção das folhas octaédricas e a união das folhas de silício devido a possível formação de ligações entre os oxigênios desbalanceados das camadas e os íons de hidrogênio da água.

Palavras-chave: Caulim. Metacaulim. Lixiviação. Sílica.

ABSTRACT

A study about porous silica formation obtained from the acid leaching of metakaolin was carried out using kaolin for paper coating derived from the Rio Capim region (Pará state, northern

Brazil). The kaolin was calcinated at 700°C for 2h in order to obtain metakaolin, followed by leaching with sulfuric acid at 95°C ± 3 °C for 3h and with 5% excess acid. Samples were collected every 15 min, which were subjected to aluminum analysis by EDTA titrimetric method. The leaching promoted aluminum conversion of 97.42%. The leached material showed 86.7% of silica, high specific area (297.13 m²/g) and humidity adsorption capacity compatible with commercial silica gel. Starting from a mesoporous material (kaolin), the calcination process promoted the increase of the mesopores volume and the acid leaching gave a microporous solid. By analyzing the obtained data, it was concluded that the production of microporous material is due to the layer collapse. The collapse is produced by the removal of octahedral sheets and the union of silicon sheets caused by the possible formation of links between unbalanced oxygen from the layers and hydrogen ions from the water.

Keywords: Kaolin. Metakaolin. Leaching. Silica.

1. INTRODUÇÃO

O caulim trata de uma rocha constituída de material argiloso, essencialmente a caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e contendo proporções variáveis de impurezas (quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc.). Na região amazônica as principais minas de caulim estão localizadas nos Estados: Amapá (Rio Jari) e Pará (Rio Capim). Estas minas apresentam caulim com alto grau de alvura para indústria de cobertura de papel e baixo teor de contaminante (Morris & Gunn 1960; Carneiro et al. 2003; Maia et al. 2007; Maia et al. 2008; Paz et al. 2010; Barata & Angélica 2012).

Uma das principais utilizações do caulim consiste no seu uso como agente de enchimento e de cobertura no preparo de papel. No entanto, o caulim também representa uma possível fonte de alumínio e sílica porosa. A extração de alumínio, na forma de sais de alumínio em solução, e produção de sílica porosa a partir do caulim pode ser realizada pela lixiviação ácida deste material calcinado (Al-Zahrani & Abdul-Majid 2009; Lima et al. 2013; Lima et al. 2014).

A calcinação deverá ocorrer em temperaturas acima de 550°C, na qual ocorre o processo de desidroxilação da caulinita, tornando a sua rede cristalina desordenada e formando o metacaulim (Al₂Si₂O₇), um composto com elevada reatividade. No entanto, esta reatividade

depende fortemente da temperatura de obtenção do metacaulim (Phillips & Wills 1982; Gajam & Raghavam 1985; Ford 1992; Belver et al. 2002b; Lima et al. 2013).

A lixiviação ácida do caulim calcinado, segundo Belver et al. (2002a), promove a desagregação de partículas, eliminação de impurezas minerais e dissolução de camadas externas com a consequente alteração da sua composição química e da sua estrutura. Este processo depende de fatores como: temperatura de calcinação do material inicial e de lixiviação, pressão, ácido utilizado, tempo de extração e outros (Hulbert & Huff 1970; Altiokka & Hoşgün 2003; Altiokka et al. 2010).

Sabu et al. (1999) realizou um estudo comparativo do metacaulim tratado com H_2SO_4 , HNO_3 e $HClO_4$ como catalisador de alquilação de Friedl-Crafts. Relataram que a razão molar de sílica e alumina, área específica e quantidade de sítios ácidos aumentaram com o aumento da concentração do ácido utilizado na ativação. Neste trabalho, o metacaulim ativado com HNO_3 4M obteve maior área específica e acidez superficial. Concluíram que catalisadores sólidos extremamente eficientes e com notáveis propriedades ácidas podem ser produzidos pela ativação ácida do metacaulim.

Belver, Bañares e Vicente (2002a) desenvolveram uma pesquisa acerca da preparação de sílica porosa por ativação ácida de metacaulins. O caulim utilizado, proveniente da Espanha, apresentou impurezas como quartzo, mica e esmectita. O caulim foi calcinado em diferentes temperaturas na faixa de 600 – 900°C e lixiviado com ácido clorídrico em diferentes condições. A sílica porosa obtida para os metacaulins resultantes dos processos de calcinação apresentou elevada área específica, com valor máximo equivalente a 219 m²/g.

Nascimento et al. (2011) realizou um estudo comparativo entre catalisadores de esterificação preparado a partir de caulins amazônicos (Century e Flint) e caulins padrões (KGa-1b e KGa-2). Os caulins foram calcinados a 950°C e lixiviados com ácido sulfúrico 4M por 1h. O material sólido obtido foi lavado com água destilada, seco a 120°C por 12 h e, em seguida, calcinado a 400°C por mais 2h. Os sólidos lixiviados obtidos a partir dos caulins amazônicos Century e flint apresentaram área específica equivalente a 335 e 406 m²/g, respectivamente. Os caulins padrões KGa-1b e KGa-2 após o tratamento ácido apresentaram área específica de 138 e 65 m²/g, respectivamente.

Assim, a lixiviação ácida é um método conhecido para preparação de materiais porosos (Lussier 1991; Perissinotto et al. 1997; Breen et al. 2002). Neste processo, o alumínio presente no metacaulim é removido pela solução ácida e os sólidos obtidos apresentam elevada área

específica e melhores propriedades de adsorção que o material de partida (Belver et al. 2002a; Lenarda et al. 2007).

A elevada área específica está relacionada à redução do número de coordenação do alumínio com o processo de calcinação no qual as folhas de alumínio se tornam mais propensas à extração ácida resultando em um material muito poroso (Kallai 2006).

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização e o estudo dos fenômenos envolvidos na preparação da sílica porosa obtida por lixiviação do metacaulim com ácido sulfúrico. Foi utilizado um excesso ácido equivalente a 5% com o objetivo de aproximar-se da realidade industrial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Como material de partida foi usado caulim processado para cobertura de papel, oriundo da região do Rio Capim (Estado do Pará) e ácido sulfúrico, com pureza de 95%, em concentrações que proporcionassem as relações alumínio/ácido iguais à estequiometria de reação com 5% em excesso.

No trabalho realizado por Lima et al. (2013), foi realizado um estudo da reatividade e da cinética de dissolução em ácido sulfúrico do metacaulim obtido a partir do mesmo caulim utilizado nesta pesquisa. As curvas de velocidade média de reação obtidas demonstraram que o aumento da temperatura de calcinação do caulim diminui a reatividade do metacaulim obtido na faixa de temperatura de 700 – 1000°C. Foi verificado que, para este caulim, a calcinação a 700°C produziu metacaulim com máxima reatividade.

Com isso, neste trabalho assumiu-se as mesmas condições de calcinação, no qual o caulim, previamente seco e estufa a 110°C por 24h, foi calcinado em forno mufla a 700°C por 2h. O caulim calcinado (metacaulim) foi identificado como M700.

2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os dados difratométricos foram obtidos pelo método do pó em difratômetro de raios X PANalytical X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($k\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$) e filtro $k\beta$ de Ni. A análise química das amostras foi realizada com disco fundido (1g de amostra _ 6g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) em equipamento AxiosMinerals PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de

Rh e a perda de fogo foi determinada por diferença de massas após calcinação das amostras a 1000°C.

A análise da distribuição granulométrica foi realizada em granulômetro a laser Analysette 22 Microtec Plus Fritsch, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamento Zeiss LEO 1430 e a análise da porosidade e área específica (BET) em Micromeritics TriStar II 3020.

Foi realizada análise de densidade real para os materiais envolvidos. Os materiais foram previamente secos em estufa a 110°C por 48h. A análise de densidade real foi realizada através da utilização de picnômetro, cujo peso e volume eram conhecidos.

A Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD-TG) foi realizada através do equipamento modelo PL Thermal Sciences, com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, velocidade de aquecimento de 10°C/min e atmosfera estática, com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1000°C e alumina calcinada como referência.

A análise de adsorção de umidade das amostras de sílica que foi determinada por diferença de massas após permanência de 5 g da amostra inicial em ambiente umidificado por um tempo de residência de sete dias (peso constante).

2.2. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Os experimentos de lixiviação, realizados para o caulim calcinado e não calcinado, foram desenvolvidos com 50g da amostra inicial e ácido sulfúrico 5% acima do valor estequiométrico requerido de acordo com a reação dada abaixo:



As lixiviação ocorreram a $95^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ por 3h, com coleta de amostra a cada 15 minutos. As amostras coletadas foram imediatamente filtradas, resfriadas a temperatura ambiente e o material passante, livre de sólidos, foi submetido à análise de alumínio através do método titrimétrico com EDTA. A lixiviação foi realizada em duplicata. As extrações de alumínio obtidas foram reportadas como conversões fracionais (X) e os ajustes matemáticos foram realizados no programa Microsoft Excel, ferramenta Solver, segundo a equação da hipérbole. O material sólido resultante do processo de lixiviação foi denominado de S700.

As lixiviações foram desenvolvidas em escala de bancada através de um reator com capacidade de 1000 mL em manta de aquecimento, sob constante agitação e sob refluxo, com termômetro e termostato acoplados

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA – CAULIM E METACAULIM

Os difratogramas obtidos para o caulim e metacaulim encontram-se na Figura 1. No difratograma do caulim observou-se a predominância da caulinita com a presença do mineral acessório anatásio. O difratograma do M700 indicou a amorfização da amostra, ou seja, formação do metacaulim. A composição química é dada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do caulim e M700 (%). P.F.: Perda ao Fogo.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	P.F.
Caulim	46,64	37,75	0,53	0,23	0,11	0,41	14,33
M700	53,36	43,58	0,60	0,33	0,13	0,53	1,51

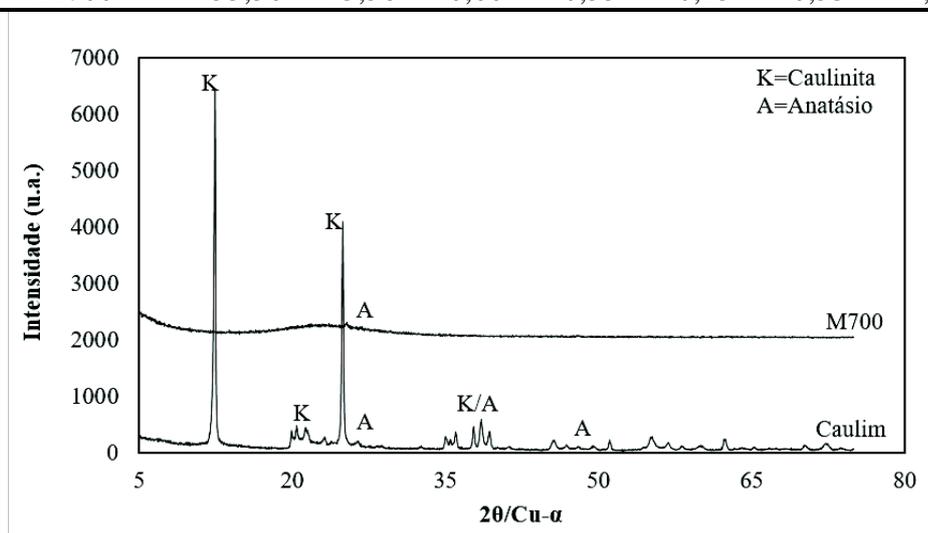


Figura 1 – Difratogramas de raios X do caulim e M700.

O caulim estudado trata de um material fino com diâmetro médio de partícula (D_{50}) equivalente a 3 μm . O M700 apresentou um diâmetro médio de partícula (D_{50}) de 4,12 μm .

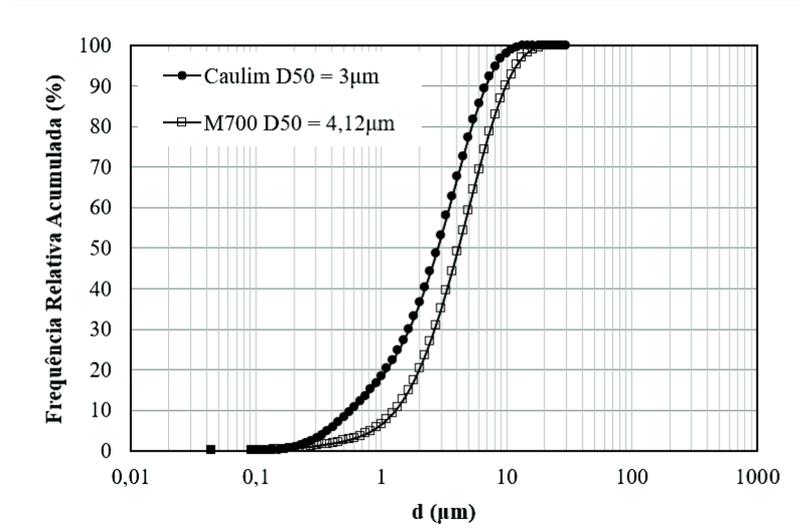


Figura 2 – Distribuição granulométrica do caulim e M700, $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula e D_{50} é o diâmetro médio de partícula.

Foi realizada análise dos aspectos micromorfológicos dos materiais envolvidos através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 3 foi possível observar que a amostra de caulim constitui-se, exclusivamente, de placas pseudo-hexagonais com a presença de agregados de partículas característicos da caulinita. O M700 apresentou semelhanças com o caulim, no qual foi possível observar as placas pseudo-hexagonais herdadas da caulinita original.

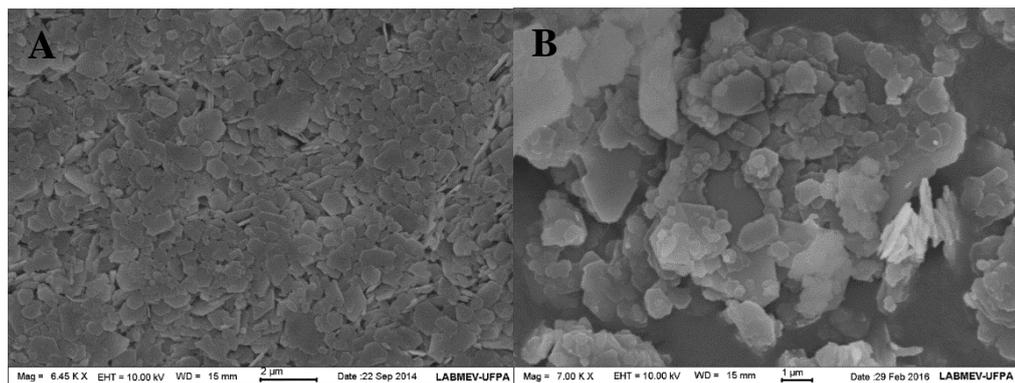


Figura 3 – MEV's obtidos para o (A) caulim e (B) M700.

A Tabela 2 apresenta os valores de densidade real obtidos para o caulim não calcinado e M700. Segundo Klein (2002), o valor típico desta propriedade para a caulinita é $2,6 \text{ g/cm}^3$. Assim, o resultado de densidade real obtido para o caulim está de acordo com o encontrado na

literatura. O valor obtido para o M700 é inferior ao do seu material de partida (caulim), fato que está relacionado ao processo de desidroxilação promovido.

Tabela 2 – Valores obtidos para densidade real das amostras de caulim não calcinado (caulinita) e M700.

Material	Densidade real (g/cm ³)
Caulim	2,61
M700	2,35

Na Figura 4 são apresentadas as curvas da análise térmica diferencial e termogravimétrica do caulim, no qual se pode observar serem típicos da caulinita. Os dados termoanalíticos demonstram efeito endotérmico máximo a cerca de 540°C, que corresponde ao processo de desidroxilação e conseqüente formação do metacaulim. A reação exotérmica a aproximadamente 993°C se deve a nucleação de uma fase cristalina, provavelmente a mullita. Indicou perda de massa de 15,1%, valor próximo ao obtido para a perda ao fogo (P.F.) na Tabela 1.

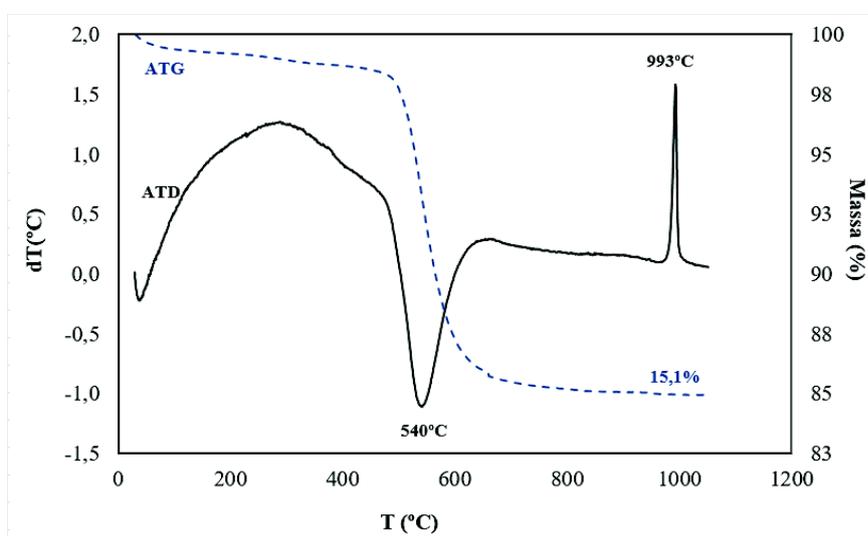


Figura 4 – Análise térmica diferencial(ATD) e termogravimétrica (ATG) do caulim utilizado no trabalho.

Na Tabela 3 encontram-se os dados referentes à área específica (S_{BET}), área dos poros (S_P), diâmetro dos poros (D_P) e volume dos poros (V_P) dos materiais. De acordo com os dados obtidos, foi possível perceber que o caulim (8,82m²/g) quando calcinado a 700°C (M700)

elevou sua área específica ($60,83\text{m}^2/\text{g}$). Ocorreu o aumento da área e volume dos poros, cerca de sete vezes maior do que os valores obtidos para o material de partida. O diâmetro dos poros permaneceu constante.

Tabela 3 – Propriedades das áreas e dos poros do Caulim e M700: área específica (S_{BET}), área dos poros (S_{P}), Diâmetro dos poros (D_{P}) e volume dos poros (V_{P}).

	S_{BET} (m^2/g)	S_{P} (m^2/g)	D_{P} (Å)	V_{P} (cm^3/g)
Caulim	8,82	9,06	188,72	0,04
M700	60,83	59,27	194,33	0,29

As isotermas obtidas para o caulim não calcinado e metacaulim são do tipo II, típica de adsorventes não-porosos ou macroporosos. Identificou-se também nestes materiais histerese H1 no qual as ramificações apresentam-se quase na vertical e aproximadamente paralelas. As isotermas e os diâmetros de poros obtidos para estes materiais indicaram tratar-se de materiais mesoporosos de acordo com a classificação dos tamanhos de poros encontrados na literatura (Webb & Orr 1997; Leofanti et al. 1998).

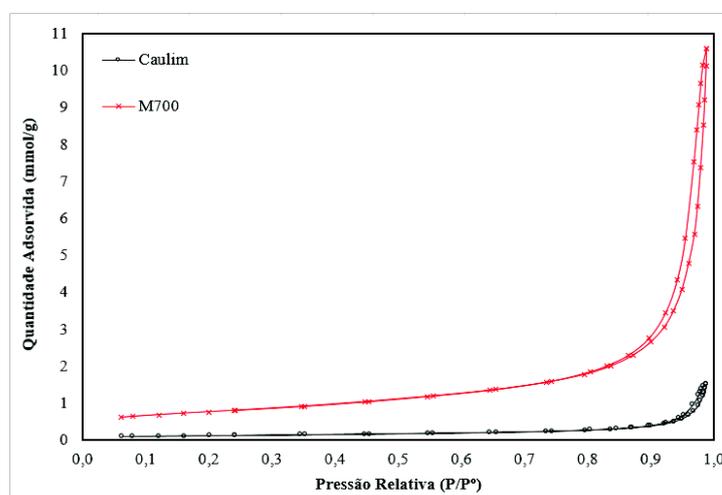


Figura 5 – Isotermas de adsorção/dessorção do caulim e M700.

3.2. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Na Figura 6 é possível observar as conversões fracionais obtidas com o processo de lixiviação ácida. Com 3h de lixiviação a 95°C , a conversão máxima obtida para o M700 foi

equivalente a 0,9742 (97,42%), o que indica que grande parte do alumínio presente no M700 foi extraído pelo ácido sulfúrico.

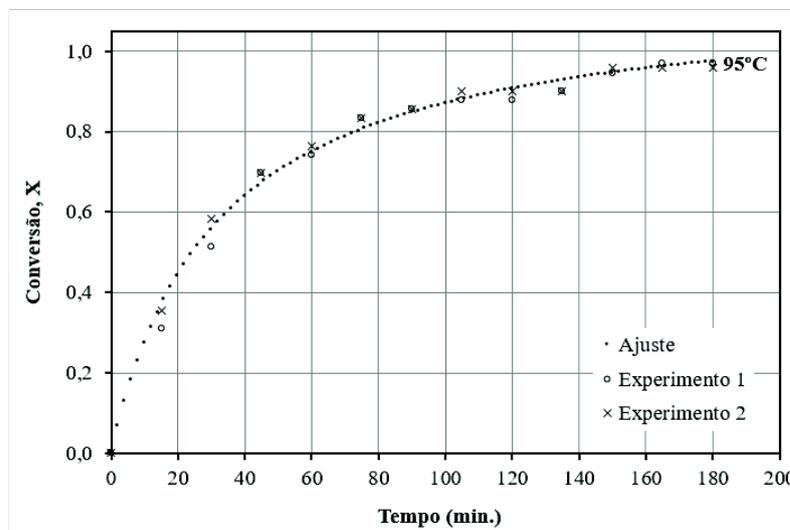


Figura 6 – Conversões fracionais (X) das lixiviações com H_2SO_4 a $95^\circ C$.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO LIXIVIADO – S700

O difratograma do S700 (Figura 7) apresentou uma banda de amorfização para o ângulo 2θ entre 14° e 30° , sendo detectado na amostra a presença do anatásio.

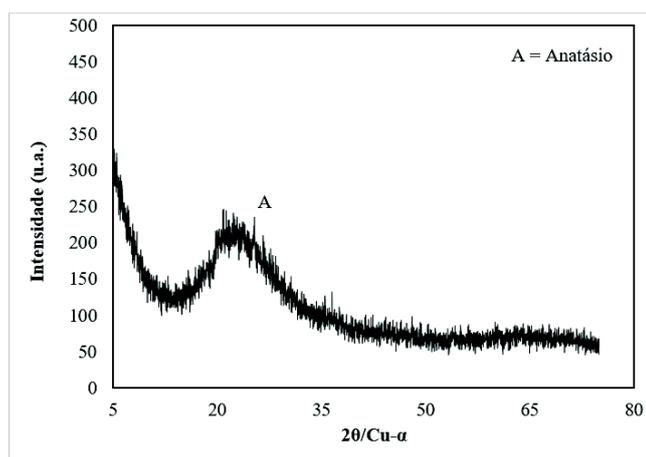


Figura 7 – Difratograma de raios X do S700.

De acordo com análise química do S700 (Tabela 4) pode-se verificar que era predominantemente constituído por sílica amorfa devido a remoção de alumínio durante o processo de lixiviação.

Tabela 4 – Composição química do S700 (%). P.F.: Perda ao Fogo.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	P.F.
S700	86,71	3,2	0,16	-	0,83	9,1

O diâmetro médio de partícula (D_{50}) obtido para o S700 foi equivalente a 5,19 μm . Assim, conclui-se que a granulometria não sofreu alterações significativas após os processos de calcinação e lixiviação ácida, mesmo com a retirada das folhas octaédricas de alumínio da caulinita original.

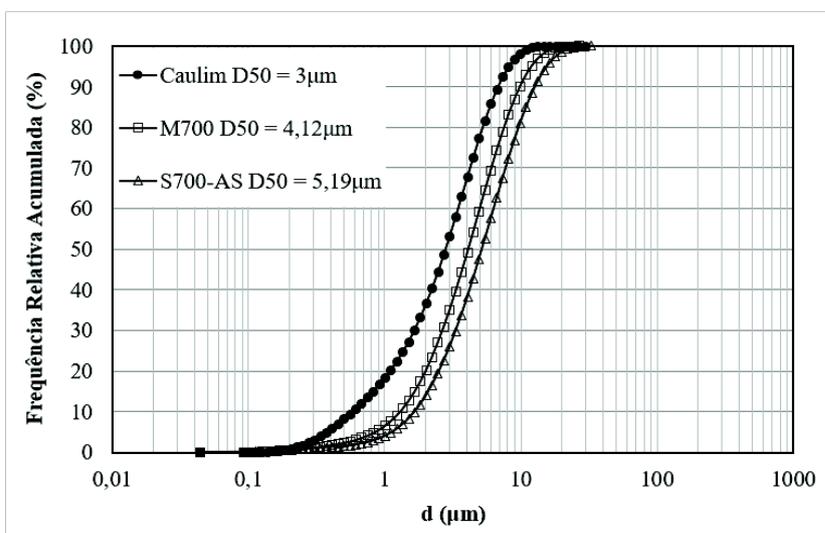


Figura 8 – Distribuição granulométrica do caulim, M700 e S700, $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula e D_{50} é o diâmetro médio de partícula.

A análise micromorfológica (MEV) do S700 indicou a permanência da morfologia da caulinita original apesar da remoção das folhas octaédricas (Figura 9).

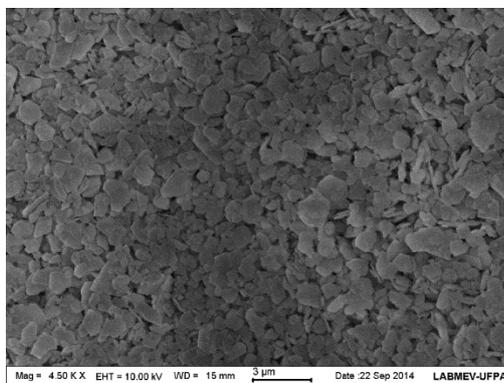


Figura 9 – MEV obtidos para o S700.

O S700 apresentou densidade real equivalente a $1,87 \text{ g/cm}^3$. Sua densidade real é menor do que a obtida para o M700 ($2,35 \text{ g/cm}^3$) devido ao processo de lixiviação ácida que ocasiona a extração do alumínio presente e a produção de material poroso.

Na análise térmica do S700 (Figura 10) foi possível verificar efeito endotérmico a aproximadamente 100°C e foi atribuído à desidratação ocorrida nesta temperatura. Na análise termogravimétrica (Figura 10) verificou-se perda de massa total de 17,98%. Após 200°C houve perda de massa de 6,22% devido a provável perda de água fortemente ligada, por pontes de hidrogênio, à superfície das placas pseudo-hexagonais da sílica amorfa em diferentes sítios.

A perda de massa obtida está consistente com o valor de adsorção de umidade encontrada para o S700, segundo o teste experimental realizado, equivalente a 17,82%. Estes valores indicam tratar de um material com boa capacidade de adsorção de umidade compatível com sílicas gel comercializadas, com adsorção de umidade, segundo o teste experimental realizado, de aproximadamente 18,5%. A sílica gel utilizada para comparação com os sólidos lixiviados apresentava capacidade de adsorção inicial de 20 – 25% do seu peso, com perda de 2% por dessecação, fato que se deve a retenção de partículas de poeira que obstruem os poros prejudicando o processo de adsorção.

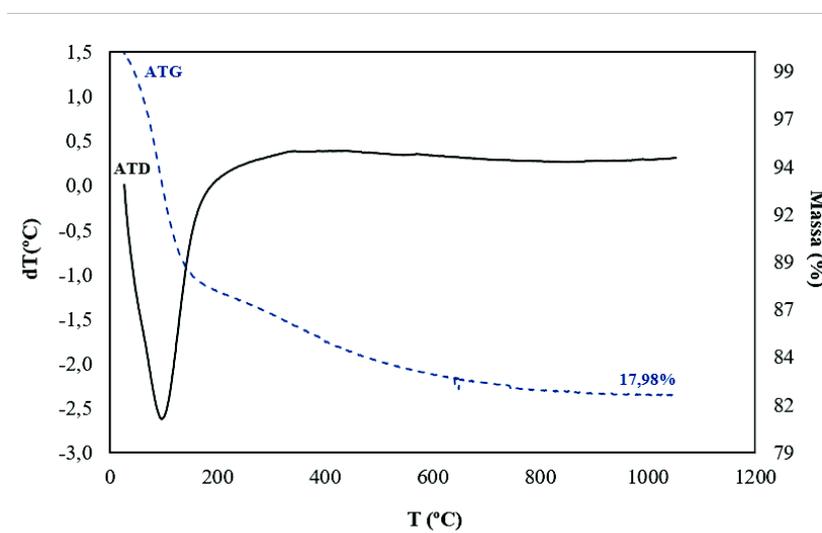


Figura 10 – Análise térmica diferencial(ATD) e termogravimétrica (ATG) do S700.

Na Tabela 5 encontram-se os dados obtidos com a análise de porosidade e área específica (BET). O processo de lixiviação ácida a 95°C promoveu o aumento da área específica ($297,13 \text{ m}^2/\text{g}$). Além do aumento significativo na área específica, o valor do diâmetro dos poros

reduziu para 27,16 Å, valor sete vezes menor em relação ao material de partida. A área e o volume de poros reduziram em comparação com o M700.

Tabela 5 – Propriedades das áreas e dos poros do S700: área específica (S_{BET}), área dos poros (S_P), Diâmetro dos poros (D_P) e volume dos poros (V_P).

	S_{BET} (m ² /g)	S_P (m ² /g)	D_P (Å)	V_P (cm ³ /g)
S700	297,13	24,86	27,16	0,20

As isotermas de adsorção/dessorção obtidas para o S700 (Figura 11) são do tipo I com histerese H4. Na isoterma do tipo I a adsorção ocorre em baixas pressões relativas devido a uma forte interação entre as paredes dos poros e o adsorbato e é caracterizada pela formação de monocamada. Na histerese H4 as ramificações permanecem aproximadamente na horizontal e paralelas sobre uma larga faixa de pressões relativas, é normalmente associada a sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas que formam pequenos poros na forma de fenda (placas), com tamanho e/ou forma uniforme (Webb & Orr 1997; Leofanti et al. 1998). Assim, de acordo com as isotermas obtidas e os dados da Tabela 4, concluiu-se que o S700 trata de sólido microporoso, com elevada área específica, apesar da semelhança granulométrica (diâmetro de partícula) e morfológica (placas pseudo-hexagonais) com o seu material de partida.

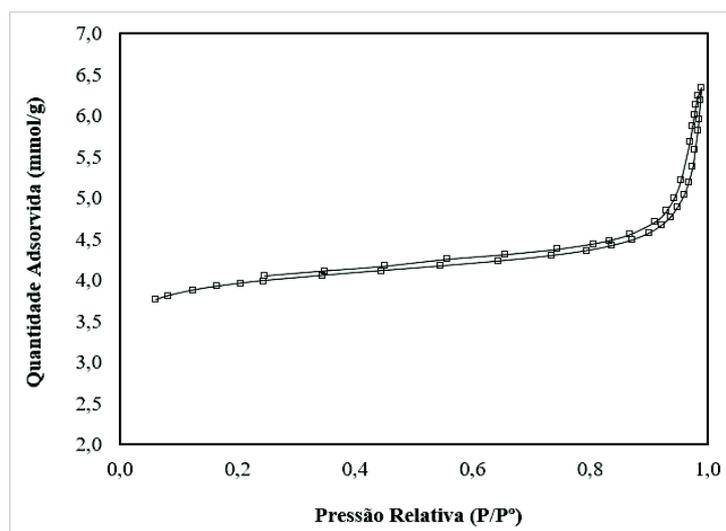


Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção do S700.

4. DISCUSSÕES

4.1. PROCESSO DE FORMAÇÃO DO M700

O processo de calcinação da caulinita promove a sua desidroxilação, no qual as hidroxilas são removidas na forma de vapor. O metacaulim formado possui regularidade bidimensional no plano cristalino a e b e ausência de regularidade no plano c. Contudo, a morfologia da caulinita original (placas pseudo-hexagonais) persiste no metacaulim, mas o fenômeno promovido pela calcinação destrói a periodicidade dos mesmos ao longo do eixo c (Brindley & Nakahira 1959).

Com o processo de calcinação, a folha composta por octaedros de alumínio, oxigênio e hidroxila da caulinita é provavelmente a mais passível de modificações do que a folha tetraédrica (silício e oxigênio) devido à perda de hidroxilas na forma de vapor. Assim, na “estrutura” do metacaulim, as bandas alumínio-oxigênio permanecem, mas, com a redução do número de íons oxigênios, a coordenação do alumínio é quase certamente tetraédrica e não octaédrica.

Brindley e Nakahira relataram (1959) que a estrutura proposta para representar o metacaulim deve permitir que as camadas da caulinita sofram colapso de 7,15 Å para cerca de 6,3 Å, embora de forma irregular, para ser consistente com os seus dados de densidade. Esta teoria está relacionada ao fato de que o aumento da temperatura de calcinação para obtenção do metacaulim proporciona o aumento da sua densidade real. Assim, o aumento da densidade está relacionado à redução do volume. O cálculo do colapso ocorrido ou espaçamento basal do metacaulim pode ser feito com base na sua densidade real ou na sua perda de massa por desidroxilação relacionando-o com a densidade real da caulinita (2,61 g/cm³) ou com a sua perda de massa (14,33%) sabendo que esta apresenta um espaçamento basal equivalente a 7,15 Å. Aplicando-o para o caso em questão, tem-se que para a formação do M700 houve uma redução do espaçamento basal de 7,15 Å (caulinita) para 6,39 Å.

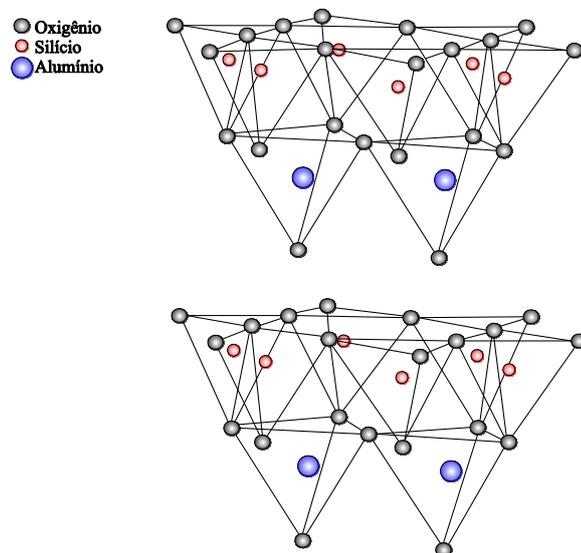
Contudo, de acordo com a literatura e com a interpretação dos dados obtidos, deduziu-se que a remoção das pontes de hidrogênio, que mantinham um elo entre as camadas, promoveu o colapso das mesmas.

No presente trabalho, o M700 apresentou uma elevação no volume de mesoporos do material, bem como o aumento da área e do volume dos poros e da sua área específica com a permanência da sua granulometria (diâmetro de partícula) e da sua morfologia (placas pseudo-hexagonais). A elevação do volume de mesoporos (M700) pode ser atribuída a um possível estufamento ou expansão entre as placas devido à eliminação abrupta de vapor. Imaginou-se

que nesse processo a pressão fosse extremamente elevada, pois se sabe que a água no seu estado puro apresenta temperatura crítica de 374,15°C com uma pressão crítica de 218,3 atm, valor significativamente elevado, e o processo de desidroxilação é produzido a aproximadamente 550°C.

Na Figura 12 têm-se duas formas de representação da suposta “estrutura” residual presente no metacaulim, no qual o alumínio, com carga (+3), é estabilizado pelos oxigênios disponíveis com carga (-1), mantendo as placas pseudo-hexagonais herdadas da caulinita original. Assim, de acordo com os dados obtidos, esse processo foi considerado coerente para explicar os fenômenos envolvidos na calcinação.

(a)



(b)

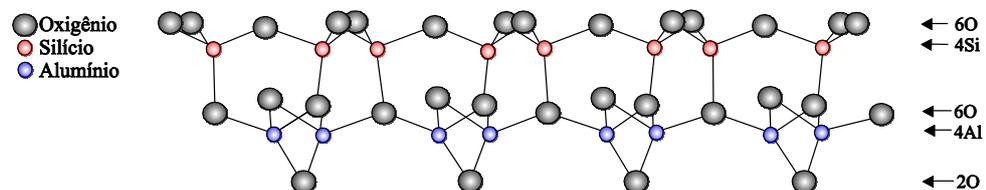


Figura 12 – Suposta “estrutura” herdada da caulinita original presente no metacaulim ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$).

Fonte: (a) figura ilustrativa sugerida por este trabalho e (b) sugerido por Brindley e Nakahira (1959).

4.2. PROCESSO DE FORMAÇÃO DO S700

O S700 foi obtido a partir da lixiviação ácida do M700, no qual ocorreu a remoção do alumínio presente. A “rede cristalina” aberta resultante do processo de calcinação é mais facilmente atacada por ácidos. Na lixiviação ácida realizada com ácido sulfúrico tinha-se em solução íons de hidrogênio e de sulfato interagindo com o metacaulim segundo a equação (1), no qual três moléculas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) reagindo com os alumínio presentes no metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) são suficientes para formar uma molécula de sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], duas de sílica (SiO_2) e três de água (H_2O).

Segundo Hulbert e Huff (1970), no caso do ácido sulfúrico, a difusão de íons de hidrogênio para sítios ativos é a etapa controladora, no qual ocorre o ataque do oxigênio (banda alumínio - oxigênio) pelo íon hidrogênio e a formação de um composto com a interação do ânion sulfato e do cátion alumínio. A Figura 13 representa a ilustração molecular da reação de lixiviação.

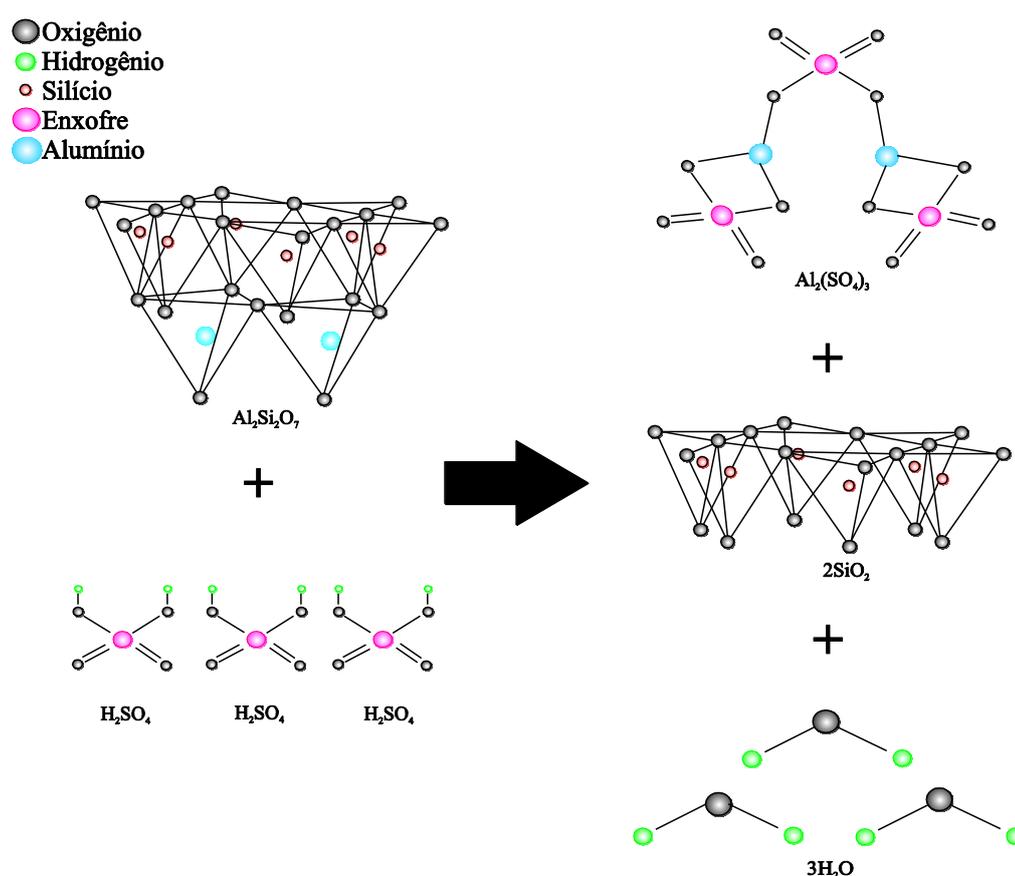


Figura 13 – Ilustração molecular da reação de lixiviação ácida.

Segundo Brindley e Nakahira (1959), a altura de um tetraedro de Si-O e a distância entre faces opostas de um octaedro de Al-O são de cerca de 2,2 Å. Entretanto, duas folhas

tetraédricas, ou uma folha tetraédrica mais uma folha octaédrica, serão responsáveis por uma camada combinada de cerca de 4,4 Å. Restando 1,99 Å para o espaço interfoliar do M700, de acordo com o espaçamento basal calculado para o metacaulim anteriormente.

Assim, a remoção do alumínio promove dois possíveis fenômenos na “estrutura” do metacaulim: a) provável redução de cerca de 2,2 Å, valor referente à altura do tetraedro de alumínio e b) geração do desbalanceamento de cargas, no qual a sua superfície se torna extremamente negativa formando-se possíveis ligações dos oxigênios desbalanceados das camadas com os íons de hidrogênio da água através de pontes de hidrogênio. A existência de moléculas de água fortemente ligadas à superfície das placas pseudo-hexagonais da sílica amorfa através de pontes de hidrogênio pode ser confirmada pela Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD-TG), como mencionado anteriormente.

A redução da altura da camada e a formação de pontes de hidrogênio provocam a provável união das folhas de silício presentes, promovendo uma espécie de colapso envolvendo o rearranjo da estrutura. Esse fenômeno resultaria na produção de um material formado essencialmente por poros pequenos na estrutura do sólido, promovendo um aumento e uma redução significativa na sua área específica e no seu diâmetro de poros, respectivamente.

Com esse processo não haveria mudança na granulometria (diâmetro de partícula) e na sua morfologia (placas pseudo-hexagonais). Assim, os fenômenos descritos anteriormente foram considerados plausíveis dentro dos dados obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas.

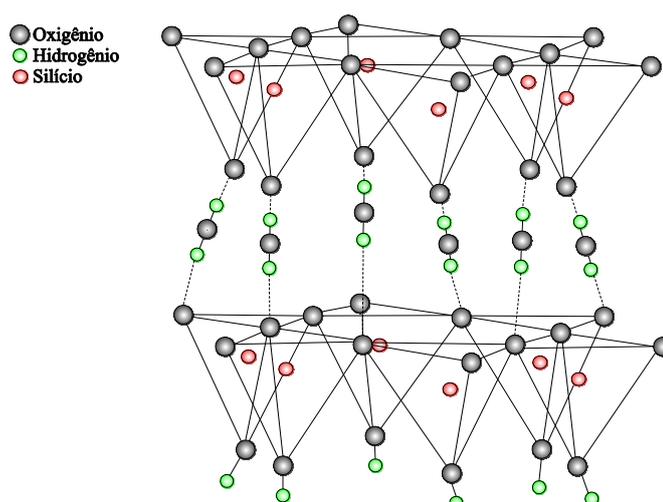


Figura 14 – Suposta “estrutura” gerada com o ataque ácido, no qual as pontes de hidrogênio são responsáveis pela manutenção da união entre as folhas de tetraedros Si-O.

5. CONCLUSÕES

O caulim de cobertura de papel oriundo da região do Rio Capim/PA estudado neste trabalho era constituído essencialmente da fase cristalina caulinita acompanhado de anatásio em baixas proporções. A análise dos seus aspectos micromorfológicos indicou a presença de placas pseudo-hexagonais típicas da caulinita. Identificou-se um diâmetro de partícula médio equivalente a 3 μm e seus dados referentes ao estudo de porosidade demonstraram tratar-se de um material mesoporoso.

Com o processo de calcinação, a morfologia das placas pseudo-hexagonais da caulinita original se manteve e a granulometria praticamente não sofreu alteração. O M700 se apresentou como material mesoporoso, no entanto com volume de mesoporos maior do que o caulim original. A lixiviação deste material com ácido sulfúrico a $95^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ promoveu conversão de alumínio de 97,42%.

De acordo com o estudo realizado acerca do processo de formação do metacaulim verificou-se o colapso das camadas e perda de periodicidade ao longo do eixo c. O aumento do volume de mesoporos do M700 foi atribuído a um possível processo de expansão entre as placas.

O difratograma do material lixiviado S700 era típico de materiais amorfos, indicando a presença de sílica amorfa (86,71%). O processo de lixiviação sulfúrica não promoveu alterações na granulometria do material bem como na sua morfologia pseudo-hexagonal, apesar da remoção das folhas octaédricas. O S700 trata de um material com elevada área específica (297,13 m^2/g), alta capacidade de adsorção de umidade, compatível com sílica gel comercial, e microporoso.

Através do estudo realizado com os dados obtidos admitiu-se que a produção de material poroso por este processo se deve a um provável colapso das camadas devido à redução da altura da camada (remoção das folhas octaédricas) e formação de pontes de hidrogênio entre os oxigênios desbalanceados da superfície da camada e as moléculas de água, promovendo uma espécie de união das folhas de silício.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de doutorado da primeira autora. Recursos financeiros para a realização deste trabalho foram obtidos em projetos relacionados a síntese de zeólitas a partir de caulim da Amazônia: MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq nº 12/2009 (Processo 550.297/2010-3) e nº 01/2010, FAPEMIG/FAPESP/ FAPESPA/VALE (ICAAF nº 027/2011).

REFERÊNCIAS

- Altiookka M.R., Hoşgün H.L. 2003. Investigation of the dissolution kinetics of kaolin in HCl solution. *Hydrometallurgy*, **68**: 77 – 81.
- Altiookka M.R., Akalin H., Melek N., Akyalçın S. 2010. Investigation of the Dissolution Kinetics of Meta-Kaolin in H₂SO₄ Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(24): 12379 – 12382.
- Al-Zahrani A.A., Abdul-Majid M.H. 2009. Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process. *Eng. Sci.*, **20**(2): 29 – 41.
- Barata M.S., Angélica R.S. 2012. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, **58**: 36 – 42.
- Belver C., Bañares M.A., Vicente M.A. 2002a. Preparation of Porous Silica by Acid Activation of Metakaolins. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **144**: 307 – 314.
- Belver C., Muñoz M.A.B., Vicente M.A. 2002b. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem. Mater*, **14**(5): 2033 – 2043.
- Breen C., Taylor S., Burguin E., Centeno M. 2002. Preparation and characterization of dealuminated metakaolin and its use in the transformation of waste plastics to aromatic hydrocarbons. *J. Colloid interface Sci.*, **247** (1): 246 – 250.
- Brindley G.W., Nakahira M. 1959. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin. *Journal of the American Ceramic Society*, **42**(7): 314 – 318.
- Carneiro B.S., Angélica R.S., Scheller T., Castro E.A.S., Neves R.F. 2003. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, **49**: 237 – 244.

Ford K.J.R. 1992. Leaching of fine and pelletised Natal kaolin using sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, **29**: 109 – 130.

Gajam S.Y., Raghavan S. 1985. A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions. *Hydrometallurgy*, **15**: 143 – 158.

Hulbert S.F., Huff D.E. 1970. Kinetics of Alumina Removal from a Calcined Kaolin with Nitric, Sulphuric and Hydrochloric Acids. *J. Clay Minerals*, **8**: 337 – 345.

Kallai H.L. 2006. Thermally Modified Clay Minerals. *Clay Science*, **1**: 289 – 308.

Klein C. 2002. *Mineral Science*. Canadá, John Wiley & Sons, 641 p.

Lima P.E.A., Angélica R.S., Scheller T., Neves R.F. 2013. Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico. *Cerâmica*, **59**: 317 – 325.

Lima P.E.A., Angélica R.S., Neves R.F. 2014. Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods. *Applied Clay Science*, **88 – 89**: 159 – 162.

Lenarda M., Storaro L., Talon A., Moretti E., Riello P. 2007. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**: 537 – 543.

Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, **41**: 207 – 219.

Lussier R.J. 1991. A novel clay-based catalytic material—preparation and properties. *Journal of Catalysis*, **129**: 225 – 237.

Maia A.A.B., Saldanha E., Angélica R.S., Souza C.A.G., Neves R.F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese de zeólita A. *Cerâmica*, **53**: 319 – 324.

Maia A.A.B., Angélica R.S., Neves R.F. 2008. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, **54**: 345 – 350.

Morris H.H., Gunn F.A. 1960. Kaolin. *Industrial and Engineering Chemistry*, **52**(5): 370 – 376.

Nascimento L.A.S., Angélica R.S., Costa C.E.F., Zamian J.R., Filho G.N.R.F. 2011. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science*, **51**: 267 – 273.

Paz S.P.A., Angélica R.S., Neves R.F. 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Quim. Nova*, **33**(3): 579 – 583.

Perissinotto M., Lenarda M., Storaro L., Ganzerla R. 1997. Solid acid catalysts from clays: acid leached metakaolin as isopropanol dehydration and 1-butene isomerization catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **121**: 103–109.

Phillips C.V., Wills K.J. 1982. A laboratory study of the extraction of alumina of smelter grade from China clay micaceous residues by a nitric acid route. *Hydrometallurgy*, **9**: 15 – 28.

Sabu K.R., Sukumar R., Rekha R., Lalithambika M. 1999. A comparative study on H₂SO₄, HNO₃ and HClO₄ treated metakaolinite of a natural kaolinite as Friedel-Crafts alkylation catalyst. *Catal. Today*, **49**: 321–326.

Webb P.A., Orr C. 1997. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Norcross, Micromeritics Instrument Corporation, 301 p.

5. CONCLUSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O caulim de cobertura de papel oriundo da região do Rio Capim/PA estudado neste trabalho era constituído essencialmente da fase cristalina caulinita acompanhado de anatásio em baixas proporções. A análise dos seus aspectos micromorfológicos indicou a presença de placas pseudo-hexagonais típicas da caulinita. Identificou-se um diâmetro de partícula médio equivalente a 3 μm e seus dados referentes ao estudo de porosidade demonstraram tratar-se de um material mesoporoso.

O material calcinado (M700) apresentou difratograma típico de material amorfo. Com o processo de calcinação, a morfologia das placas pseudo-hexagonais da caulinita original se manteve e a granulometria praticamente não sofreu alteração. O M700 se apresentou como material mesoporoso, no entanto com volume de mesoporos maior do que o caulim original.

De acordo com a análise dos difratogramas, os sólidos lixiviados com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico tratam de materiais amorfos com teor de silício equivalente a 86,71%, 79,69% e 78,52%, respectivamente. O processo de lixiviação não promoveu alterações significativas na granulometria bem como na sua morfologia pseudo-hexagonal, apesar da remoção das folhas octaédricas. O sólido obtido por lixiviação com ácido sulfúrico apresentou elevada área específica (297,13 m^2/g), alta capacidade de adsorção de umidade, compatível com sílica gel comercial, e trata-se de um sólido microporoso.

5.2. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

O caulim calcinado a 700°C (M700) por 2h e lixiviado com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico a 95°C \pm 3°C por 3h apresentou máxima conversão de alumínio: 97,42%, 97,99% e 95,9%, respectivamente. As curvas de velocidade média de reação demonstraram que o ácido clorídrico é mais rápido que o ácido nítrico que, por sua vez, apresentou um comportamento semelhante ao do ácido sulfúrico.

5.3. ESTUDO CINÉTICO

Concluiu-se tratar de um processo quimicamente controlado para ambos os ácidos utilizados, com reação de primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim e de primeira ordem em relação à concentração do ácido sulfúrico, clorídrico ou nítrico e energias de ativação equivalentes a 87,78 kJ/mol, 90,60 kJ/mol e 91,58 kJ/mol, respectivamente.

O Método Integral demonstrou ser uma ferramenta prática e apropriada para a determinação da ordem de reação e energia de ativação apenas para o ácido sulfúrico. Para os outros ácidos ou se o foco for a determinação das constantes de velocidade, devem-se aplicar modelos de reação heterogênea visto que tratam de modelos mais precisos nos quais o formato da partícula é considerado.

O modelo heterogêneo que melhor se adequou ao caso em questão, levando-se em consideração os coeficientes de regressão obtidos, foi o Modelo de Núcleo Não Reagido para partículas esféricas de tamanho constante.

A cinética de dissolução do metacaulim foi estudada com excesso ácido de apenas 5% e os resultados obtidos se encontram na mesma ordem de grandeza dos obtidos em diferentes estudos realizados sobre o tema, utilizando excessos elevados (acima de 50%), para os três ácidos utilizados.

5.4. FORMAÇÃO DA SÍLICA POROSA

De acordo com o estudo realizado a cerca do processo de formação do metacaulim verificou-se o colapso das camadas e perda de periodicidade ao longo do eixo c. O aumento do volume de mesoporos do M700 foi atribuído a um possível processo de expansão entre as placas.

Através do estudo realizado com os dados obtidos admitiu-se que a produção de material poroso por este processo se deve a um provável colapso das camadas devido à redução da altura da camada (remoção das folhas octaédricas) e formação de pontes de hidrogênio entre os oxigênios desbalanceados da superfície da camada e as moléculas de água, promovendo uma espécie de união das folhas de silício

REFERÊNCIAS

- Aglietti E.F., López J.M.P., Pereira E. 1986. Kinetic aspects of kaolinite acid dissolution: I. well crystallized mineral. *Reactivity of Solids*, **2**: 23 – 33.
- Ajemba R.O., Onukwuli O.D. 2012a. Dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in nitric acid solution. *American Journal of Scientific and Industrial Research*, **3**(3): 115 – 121.
- Ajemba R.O., Onukwuli O.D. 2012b. Kinetic Model for Ukpok Clay dissolution in Hydrochloric acid solution. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, **3**: 448 – 454.
- Altioikka M.R., Hoşgün H.L. 2003. Investigation of the dissolution kinetics of kaolin in HCl solution. *Hydrometallurgy*, **68**: 77 – 81.
- Altioikka M.R., Akalin H., Melek N., Akyalçın S. 2010. Investigation of the Dissolution Kinetics of Meta-Kaolin in H₂SO₄ Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(24): 12379 – 12382.
- Al-Zahrani A.A., Abdul-Majid M.H. 2009. Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process. *Eng. Sci.*, **20**(2): 29 – 41.
- Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. 2004. *Handbook of Layered Materials*. New York, Marcel Dekker, 646 p.
- Barata M.S. 2007. *Aproveitamento dos resíduos caulínicos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para fabricação de um material de construção (Pozolonas)*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 396 p.
- Barata M.S., Angélica R.S. 2012. Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, **58**: 36 – 42.
- Belver C., Bañares M.A., Vicente M.A. 2002a. Preparation of Porous Silica by Acid Activation of Metakaolins. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **144**: 307 – 314.
- Belver C., Muñoz M.A.B., Vicente M.A. 2002b. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem. Mater*, **14**(5): 2033 – 2043.
- Bergaya F., Dion P., Alcover J.F., Clinard C., Tchoubar D. 1996. TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *Journal of Materials Science*, **31**: 5069 – 5075.
- Breen C., Taylor S., Burguin E., Centeno M. 2002. Preparation and characterization of dealuminated metakaolin and its use in the transformation of waste plastics to aromatic hydrocarbons. *J. Colloid interface Sci.*, **247** (1): 246 – 250.

- Brindley G.W., Nakahira M. 1959a. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems. *Journal of the American Ceramic Society*, **42**(7): 311 – 313.
- Brindley G.W., Nakahira M. 1959b. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin. *Journal of the American Ceramic Society*, **42**(7): 314 – 318.
- Brindley G.W., Nakahira M. 1959c. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases. *Journal of the American Ceramic Society*, **42**(7): 319 – 323.
- Brindley G.W., Nakahira M. 1961. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: IV, The Coordination of Aluminum. *Journal of the American Ceramic Society*, **44**(10): 506 – 507
- Carneiro B.S., Angélica R.S., Scheller T., Castro E.A.S., Neves R.F. 2003. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, **49**: 237 – 244.
- Chakraborty A.K. 2014. *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. Berlin, Springer, 342 p.
- Cheng H., Liu Q., Yang J., Ma S., Frost R.L. 2012. The thermal behavior of kaolinite intercalation complex – A review. *Thermochimica Acta*, **545**: 1 – 3.
- Colina F.G., Esplugas S., Costa J. 2002. High- Temperature Reaction of Kaolin with Sulfuric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**: 4168 – 4173.
- Costa M.L., Sousa D.J.L., Angelica R.S. 2009. The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *J. S. Am. Earth Sci.*, **27** (2–3): 219–234.
- Fabbri B., Gualtieri S., Leonardi C. 2013. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science*, **73**: 2 – 10.
- Fernandes M.V.S., Silva L.R.D. 2011. Estudo da intercalação de compostos orgânicos em caulins na forma ácida. *Cerâmica*, **57**: 219 – 224.
- Flores S.M.P. 2000. *Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 191 p.
- Fogler H.S. 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey, Prentice Hall International Editions, 1080 p.
- Fogler H.S. 2009. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. Rio de Janeiro, LTC editora, 853 p.
- Foo C.T., Mahmood C.S., Salleh M.A.M. 2011. The study of aluminum loss and consequent phase transformation in heat-treated acid-leached kaolin. *Materials Characterization*, **62**: 373 – 377.
- Ford K.J.R. 1992. Leaching of fine and pelletised Natal kaolin using sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, **29**: 109 – 130.

- Gajam S.Y., Raghavan S. 1985. A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions. *Hydrometallurgy*, **15**: 143 – 158.
- Grim R.E. 1962. Clay Mineralogy. *Science*, **135**: 890 – 898.
- Gruber K.A., Ramlochan T., Boddy A., Hooton R.D., Thomas M.D.A. 2001. Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin. *Cement & Concrete Composites*, **23**: 479 – 484.
- Hulbert S.F., Huff D.E. 1970. Kinetics of Alumina Removal from a Calcined Kaolin with Nitric, Sulphuric and Hydrochloric Acids. *J. Clay Minerals*, **8**: 337 – 345.
- Jenkins R., Snyder R.L. 1996. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. New York, John Wiley & Sons, 403 p.
- Kallai H.L. 2006. Thermally Modified Clay Minerals. *Clay Science*, **1**: 289 – 308.
- Klein C. 2002. *Mineral Science*. Canadá, John Wiley & Sons, 641 p.
- Kotz J.C., Treichel P. 2002. *Química e reações químicas*. Rio de Janeiro, LTC editora, 100 p.
- Lenarda M., Storaro L., Talon A., Moretti E., Riello P. 2007. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**: 537 – 543.
- Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, **41**: 207 – 219.
- Levenspiel O. 1972. *Chemical reaction engineering*, New York, John Wiley, 578 p.
- Levenspiel O. 2000. *Engenharia das reações química*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 584 p.
- Lima P.E.A. 2012. *Metacaulim: Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do alumínio em ácido sulfúrico*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 132 p.
- Lima P.E.A., Angélica R.S., Scheller T., Neves R.F. 2013. Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico. *Cerâmica*, **59**: 317 – 325.
- Lima P.E.A., Angélica R.S., Neves R.F. 2014. Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods. *Applied Clay Science*, **88 – 89**: 159 – 162.
- Lussier R.J. 1991. A novel clay-based catalytic material—preparation and properties. *Journal of Catalysis*, **129**: 225 – 237.
- Luz A.B., Damasceno E.C. 1993. Caulim: Um Mineral Industrial Importante. In: Série Tecnologia Mineral. N° 65. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. 29p.

- Maia A.A.B. 2007. *Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente*. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 93 p.
- Maia A.A.B., Saldanha E., Angélica R.S., Souza C.A.G., Neves R.F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese de zeólita A. *Cerâmica*, **53**: 319 – 324.
- Maia A.A.B., Angélica R.S., Neves R.F. 2008. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, **54**: 345 – 350.
- Maia A.A.B. 2011. *Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita A a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Pará, 127 p.
- Martelli M.C. 2006. *Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulins das Regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 148 p.
- Meunier A. 2005. *Clays*. New York, Springer, 472 p.
- Morris H.H., Gunn F.A. 1960. Kaolin. *Industrial and Engineering Chemistry*, **52**(5): 370 – 376.
- Murray H.H. 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite and Common Clays*. Holanda, Elsevier, 180 p.
- Murray H.H., Alves C.A., Bastos C.H. 2007. Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay Minerals*, **42**: 145 – 151.
- Mussel W.N., Murad E., Criscuolo P.S.R., Pinheiro P.G., Fabris J.D. 2008. Variation of mineralogy during the beneficiation of Capim kaolin from Para, Brazil. *Clay Miner.*, **43** (3): 381 – 391.
- Nascimento L.A.S., Angélica R.S., Costa C.E.F, Zamian J.R., Filho G.N.R. 2011. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science*, **51**: 267 – 273.
- O'Connor D.J. 1988. *Alumina extraction from non bauxitic materials*. Düsseldorf, Aluminium-Verlag, 370 p.
- Olsen R.S., Gruzensky W.G., Bullard S.J., Beyer R.P., Henry J.L. 1983. *Leaching aluminum from calcined kaolinitic clay with nitric acid*. Bureau of Mines Report of Investigations RI8834, 14 p.
- Paz S.P.A., Angélica R.S., Neves R.F. 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Quim. Nova*, **33**(3): 579 – 583.
- Pera J. 2001. Metakaolin and Calcined Clays. *Cement & Concretes Composites*, **23**.

- Perissinotto M., Lenarda M., Storaro L., Ganzerla R. 1997. Solid acid catalysts from clays: acid leached metakaolin as isopropanol dehydration and 1-butene isomerization catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **121**: 103–109.
- Phillips C.V., Wills K.J. 1982. A laboratory study of the extraction of alumina of smelter grade from China clay micaceous residues by a nitric acid route. *Hydrometallurgy*, **9**: 15 – 28.
- Popescu C. 1996. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions—a variant on the Ozawa–Flynn–Wall method. *Thermochim. Acta*, **285**: 309–323.
- Qiang L., Ying Z., Zhijun C., Wei G., Lishan C. 2010. Crystallization behavior of zeolite beta from acid-leached metakaolin. *Pet. Sci.*, **7**: 541 – 546.
- Rangel R.N. 2006. *Colóides: Um estudo introdutório*. São Paulo, Ed. LCTE, 168 p.
- Sabir B.B., Wild S., Bai J. 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement & Concretes Composites*, **23**: 441 – 454.
- Sabu K.R., Sukumar R., Rekha R., Lalithambika M. 1999. A comparative study on H₂SO₄, HNO₃ and HClO₄ treated metakaolinite of a natural kaolinite as Friedel-Crafts alkylation catalyst. *Catal. Today*, **49**: 321–326.
- Safari V., Arzpeyma G., Rashchi F., Mostoufi N. 2009. A shrinking particle—shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica. *Int. J. Miner. Process.*, **93**: 79–83.
- Santos P.S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo, Edgar Blücher, 408p.
- Santos E., Scorzelli R.B., Bertolino L.C., Alves O.C., Munayco P. 2012. Characterization of kaolin from the Capim River region—Brazil. *Appl. Clay Sci.*, **55**: 164–167.
- Shaw D.J. 1975. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo, Editora Edgard Blücher, 128 p.
- Shaw D.J. 1992. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Oxford, Butterworth Heinemann, 306 p.
- Silveira B.I. 1996. *Cinética química das reações homogêneas*. São Paulo, Edgard Blücher, 172 p.
- Souza P.S.L. 2003. *Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 203 p;
- Sperinck S., Raiteri P., Marks N., Wright K. 2010. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin – a molecular dynamics study. *J. Mater. Chem.*, **21**: 2118 – 2125.
- Tito M.P., Canto. E.L. 1994. *Química na abordagem do cotidiano*. São Paulo, Moderna, 470 p.

Webb P.A., Orr C. 1997. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Norcross, Micromeritics Instrument Corporation, 301 p.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA



PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de PAULA ELISSA ANTONIO DE LIMA

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **PAULA ELISSA ANTONIO DE LIMA** orientanda do Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA), composta pelos professores doutores Francisco Rolando Valenzuela Diaz (USP), Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA), José Augusto Martins Corrêa (UFPA), e Rômulo Simões Angélica (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada **“CAULIM CALCINADO: ESTUDO CINÉTICO DA DISSOLUÇÃO DO ALUMÍNIO EM MEIO ÁCIDO E APLICAÇÃO COMO PRECURSOR NA PRODUÇÃO DE SÍLICA POROSA”**, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma de cinco artigos, sendo um já publicado, um aceito e dois submetidos a periódicos de impacto internacional, sendo que o quinto artigo ainda não foi submetido. Dessa forma, todos os artigos atendem às exigências básicas para uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado com distinção.

Belém, 19 de dezembro de 2016.

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz (USP)

Prof.ª Dr.ª Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA)

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)