



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**METACAULIM: INVESTIGAÇÃO DA REATIVIDADE E
DA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DO ALUMÍNIO EM
ÁCIDO SULFÚRICO**

Dissertação apresentada por

PAULA ELISSA ANTONIO DE LIMA

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

**BELÉM
2012**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

L732m Lima, Paula Elissa Antonio de

Metacaulim: investigação da reatividade e da cinética de dissolução do alumínio em ácido sulfúrico / Paula Elissa Antonio de Lima; Orientador: Roberto de Freitas Neves – 2012

xxiii, 132 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2012.

1. Caulim – Pará. 2. Metacaulim. 3. Alumínio. 4. Sílica. 5. Geoquímica. I. Neves, Roberto de Freitas, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22º ed.: 553.61098115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**METACAULIM: INVESTIGAÇÃO DA REATIVIDADE E
DA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DO ALUMÍNIO EM
ÁCIDO SULFÚRICO**

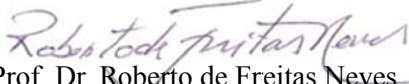
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

PAULA ELISSA ANTONIO DE LIMA


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

Data de Aprovação: 11/12/2012

Banca Examinadora:


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


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


Prof. Dra. Vanda Porpino Lemos
(Membro – UFPA)

A minha amada mãe, Eliete de Nazaré.
A minha irmã e grande amiga, Clarissa Lima.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por tudo. Por toda a coragem, luz, determinação e força na escolha da direção correta a tomar. Por dar-me a oportunidade de conhecer tantas pessoas boas e por todas as conquistas alcançadas durante a minha vida.

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. Agradeço por toda a felicidade, carinho, incentivo e dedicação.

Agradeço ao meu namorado André, que é a melhor companhia que Deus poderia ter me dado nesta vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves pela confiança em mim depositada e por todo o ensinamento que ele me passou durante minha trajetória acadêmica. Por toda a paciência, amizade e importantíssima contribuição no meu crescimento profissional durante esses dois anos de mestrado, o meu mais sincero agradecimento.

Ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica por todo o apoio dado ao meu trabalho, sempre disposto a ajudar. Por ser um profissional tão competente e dedicado, contribuindo sempre com o crescimento do grupo.

Agradeço ao Químico Natalino M. Siqueira e a Prof. Dra. Vanda Porpino. Por todos os ensinamentos analíticos, a mim transmitido, sem o qual a realização deste trabalho não seria

A 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 que de alguma forma contribuíram com a execução deste trabalho bem como para minha formação no mestrado.

A CAPES pela bolsa de estudo.

Agradeço às instituições envolvidas nos projetos que forneceram os recursos financeiros necessários para a realização deste trabalho: “MINOMAT - Dos Minerais aos Novos Materiais”, Edital 02/2007, PRONEX (FAPESPA/CNPq); e “Desenvolvimento de Processo de Síntese de Zeólitas a partir de Rejeito de Caulim da Amazônia e Aplicações industriais”, Edital MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq N ° 12/2009, Processo 550.297/2010-3.

Ao PPGG pela oportunidade da realização do meu mestrado.

Aos técnicos, bolsistas de iniciação científica, mestrandos e doutorandos que fazem parte do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do IG/UFGA. Por todo o apoio concedido a mim nesses dois anos de mestrado. Sempre dispostos a ajudar.

Aos amigos que apareceram na minha vida neste tempo de mestrado. Agradeço por todo o carinho e pelas lembranças maravilhosas que levarei comigo para sempre.

Agradeço a amiga Liliane Nogueira, que me deu a força que só uma grande amiga poderia me dar. Por todo incentivo, compreensão, amizade e carinho. Por estar sempre disposta a me ajudar nos momentos em que mais precisei. Por ter sempre uma palavra para me confortar nos momentos de dificuldades.

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

RESUMO

Um estudo da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim 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 600, 700, 800, 900 e 1000°C por 2 horas para obtenção do metacaulim e, posteriormente, lixiviado com ácido sulfúrico em temperaturas constantes dentro do intervalo de 50-95°C \pm 3°C. Nas lixiviações foram usadas quantidades de ácido sulfúrico correspondentes a 10% acima do valor estequiométrico em relação ao alumínio presente no material. 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. O caulim e os produtos das calcinações e lixiviações foram caracterizados por análises em DRX, FRX, ATD-TG, MEV e BET além da análise granulométrica e de densidade real. Os resultados mostraram que o material de partida tratava-se de um sólido mesoporoso, no qual o processo de calcinação a 700°C elevou o número de mesoporos do material e o processo de lixiviação sulfúrica a 95°C promoveu a formação de um sólido microporoso com elevada área específica (297,13 m²/g) e constituído essencialmente por sílica amorfa. A calcinação a temperaturas superiores a 800°C indicou o início do processo de consolidação de uma estrutura. A reatividade do metacaulim foi reduzida com o aumento da temperatura de calcinação na faixa estudada. A cinética de dissolução do alumínio no metacaulim, obtido por calcinação a 700°C, seguiu os métodos de reação homogênea (Método Integral, Método das Meias-Vidas e Método das Velocidades Iniciais) e heterogênea (Modelo do Núcleo Não Reagido) utilizados. Uma energia de ativação de 96,85 kJ/mol foi encontrada bem como reação de lixiviação de primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim e de primeira ordem em relação à concentração ácida. Pesquisas realizadas anteriormente, utilizando excesso de um dos reagentes acima de 90%, estão em consonância com os dados encontrados neste trabalho desenvolvido com excesso de apenas 10%.

Palavras-chave: Caulim – Pará. Metacaulim. Alumínio. Sílica. Geoquímica.

ABSTRACT

A research about reactivity and dissolution kinetics of metakaolin was carried out using kaolin for paper coating derived from the Rio Capim region (Pará State, Northern Brazil). The kaolin was calcined at 600, 700, 800, 900 and 1000°C during 2 hours in order to obtain metakaolin, followed by leaching with sulfuric acid at constant temperatures within the range of 50-95°C \pm 3°C. In the leachings, amounts of sulfuric acid corresponding to 10% above the stoichiometric values were used with respect to aluminum present in the material. Samples were collected in predetermined intervals every 15 minutes until a total time of 3 hours, which were subjected to aluminum analysis by the EDTA titrimetric method. The kaolin and products of calcinations and leachings were characterized by XRD, XRF, DTA-TG, SEM, BET analysis as well as granulometric and real density analysis. The results showed that the initial material was a mesoporous solid, in which the calcination process at 700°C increased the number of mesopores in the material and sulfuric leaching process at 95°C promoted the formation of a microporous solid with a high specific area (297.13 m²/g) and consisting essentially of amorphous silica. The calcination at temperatures above 800°C indicated the beginning of the structure consolidation process. The reactivity of metakaolin was reduced with the increase of calcination temperatures in the range studied. The dissolution kinetics of aluminum in the metakaolin, obtained by calcination at 700°C, followed the methods of homogeneous (Integral Method, Method of Half-Lives and Method of Initial Rates) and heterogeneous (Shrinking Core Model) reaction used. 96.85 kJ/mol of activation energy was found as well as leaching reaction of the first order with respect to aluminum from metakaolin and the first order with respect to acid concentration. Researches carried out previously, using one of the reagents with excess above 90%, are consistent with the data found in this study developed with only 10% excess.

Keywords: Kaolin – Pará. Metakaolin. Aluminum. Silica. Geochemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 2.1- Depósito de rejeito sólido de uma empresa mineradora de caulim do estado do Pará.....	6
Figura 2.2- Figuras ilustrativas adaptadas da estrutura da caulinita ($Al_4Si_4O_{18}H_8$).....	8
Figura 2.3- Formas geométricas mais comuns dos poros.....	13
Figura 2.4- Tipos de poros.....	14
Figura 2.5- Os quatro tipos de isotermas de adsorção mais comuns encontrados por adsorção de nitrogênio.....	15
Figura 2.6- Os quatro tipos de histereses encontrados por adsorção de nitrogênio.....	16
Figura 2.7- Placas de argila.....	22
Figura 2.8- O Método das Meias-Vidas, no qual a inclinação da reta equivale a tangente (tg) do ângulo α	28
Figura 2.9- Determinação da ordem de reação (α) pelo Método das Velocidades Iniciais.....	29
Figura 2.10- Processo reacional do Modelo do Núcleo Não Reagido.....	31
Figura 2.11- Representação da partícula em reação supondo a difusão na camada limite como estágio controlador.....	32
Figura 2.12- Representação da partícula de reação supondo a difusão na camada de cinza como estágio controlador.....	34
Figura 2.13- Representação da partícula de reação supondo a reação química como estágio controlador.....	37
Figura 2.14- Comportamento da velocidade de reação em função da temperatura de reação para análise da resistência global “versus” resistência individual.....	39

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 3.1- Preenchimento das amostras nos porta-amostras de aço inox para análise de DRX.....	42
Figura 3.2- Figura ilustrativa do reator utilizado nos ensaios de lixiviação.....	45

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 4.1- Difratoograma de raios X do caulim para cobertura de papel utilizado como material de partida (K: Caulinita e A: Anatásio).....	48
Figura 4.2- Refinamento realizado pelo método de Rietveld através do software Fullprof para o caulim de cobertura oriundo da região do Rio Capim.....	49
Figura 4.3- Difratoograma de raios X do caulim para cobertura de papel com respectivo refinamento pelo método de Rietveld.....	50
Figura 4.4- Difratoogramas dos caulins calcinados a 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C (K: Caulinita, A: Anatásio e M: Mullita).....	51
Figura 4.5- Difratoogramas obtidos por análise <i>in situ</i> do caulim a 970°C nos tempos de 15, 30, 45, 60 e 120 min. e 1100°C por 30min (A: Anatásio e M: Mullita).	51
Figura 4.6- Difratoogramas obtidos para os sólidos lixiviados resultantes dos processos de lixiviação a 95°C do caulim e dos M700, M800, M900 e o M1000 (CL: Caulim Lixiviado, K: Caulinita, A: Anatásio e M: Mullita.).....	52
Figura 4.7- Difratoogramas obtidos para o M700 e para a sílica amorfa (S700) resultante do seu processo de lixiviação a 95°C (A: Anatásio).	52
Figura 4.8- Comportamento das concentrações de sílica e alumina nos materiais envolvidos em processos de lixiviações com ácido sulfúrico a 95°C.	54
Figura 4.9- Comportamento das concentrações de óxido de ferro e titânio nos materiais envolvidos em processos de lixiviações com ácido sulfúrico a 95°C.....	55
Figura 4.10- Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do caulim para cobertura.	56
Figura 4.11- Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do caulim lixiviado.....	56
Figura 4.12- Análise térmica diferencial (ATD) do S700, S800, S900 e S1000.....	57
Figura 4.13- Análise termogravimétrica (ATG) do S700, S800, S900 e S1000.	58
Figura 4.14- MEV's obtidos para o caulim de cobertura de papel e caulim lixiviado (CL). ...	59
Figura 4.15- MEV's obtidos para o caulim de cobertura de papel, M700, M800, M900, M1000, Caulim Lixiviado (CL), S700, S800, S900 e S1000.....	60
Figura 4.16- Distribuição granulométrica do caulim, $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula.....	61
Figura 4.17- Distribuição granulométrica do caulim de cobertura não calcinado e do caulim lixiviado (CL), $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula e D_{50} é o diâmetro médio de partícula.	61

Figura 4.18- Distribuição granulométrica do caulim não calcinado e dos materiais obtidos após os processos de calcinação, $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula e D_{50} é o diâmetro médio de partícula.	62
Figura 4.19- Distribuição granulométrica do caulim não calcinado e dos materiais obtidos após os processos de lixiviação, $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula e D_{50} é o diâmetro médio de partícula.	62
Figura 4.20- Suposta “estrutura” herdada da caulinita original presente no metacaulim ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$).	68
Figura 4.21- Ilustração molecular da reação de lixiviação ácida.	70
Figura 4.22- 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.	71
Figura 4.23- Isoterma de adsorção/dessorção do caulim não calcinado.	72
Figura 4.24- Isotermas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado, M700 e o S700.	72
Figura 4.25- Isotermas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado, M800 e o S800.	73
Figura 4.26- Isotermas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado, M900 e o S900.	73
Figura 4.27- Isotermas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado, M1000 e o S1000.	74
Figura 4.28- Isotermas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado e caulim lixiviado (CL).	74
Figura 4.29- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M700 e S700.	75
Figura 4.30- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M800 e S800.	75
Figura 4.31- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M900 e S900.	76
Figura 4.32- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M1000 e S1000.	76
Figura 4.33- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim não calcinado e para o caulim lixiviado (CL).	77
Figura 4.34- Área dos poros (m^2/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M700 e S700.	77
Figura 4.35- Área dos poros (m^2/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M800 e S800.	78

Figura 4.36- Área dos poros (m^2/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M900 e S900.....	78
Figura 4.37- Área dos poros (m^2/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M1000 e S1000.....	79
Figura 4.38- Área dos poros (m^2/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim não calcinado e para o caulim lixiviado (CL).	79
Figura 4.39- Conversão fracional (X) das lixiviações com H_2SO_4 a 95°C para os materiais: caulim e M700-1000.....	81
Figura 4.40- Velocidade média da reação (r) a 95°C	82
Figura 4.41- Conversão fracional (X) das lixiviações com H_2SO_4 a 95°C , 80°C , 70°C e 50°C para o M700.....	84
Figura 4.42- Comportamento da concentração (Mol/L) dos reagentes ($\text{Al}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4) e dos produtos ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, SiO_2 e H_2O) da reação de lixiviação ao longo do tempo para o (a) Caulim e (b) M1000.	85
Figura 4.43- Comportamento da concentração (Mol/L) dos reagentes ($\text{Al}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4) e dos produtos ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, SiO_2 e H_2O) da reação de lixiviação ao longo do tempo para o (a) M700, (b) M800, (c) M900 e (d) M1000.	85
Figura 4.44- Análise gráfica da ordem da reação – ordem zero (Método Integral).	88
Figura 4.45- Análise gráfica da ordem da reação – primeira ordem (Método Integral).....	89
Figura 4.46- Análise gráfica da ordem da reação – segunda ordem (Método Integral).	90
Figura 4.47- Procedimento gráfico para cálculo da energia de ativação – reação homogênea (Método Integral).....	91
Figura 4.48- Análise gráfica da ordem da reação – Método das Meias-Vidas.....	92
Figura 4.49- Procedimento gráfico para cálculo da energia de ativação – reação homogênea (Método Meias-Vidas).....	94
Figura 4.50- Análise gráfica da ordem da reação – Método das Velocidades Iniciais.....	95
Figura 4.51- Gráfico obtido através da equação de difusão através da camada limite como estágio controlador – reação heterogênea (esfera).	97
Figura 4.52- Gráfico obtido através da equação da reação química como estágio controlador – reação heterogênea (esfera).	97
Figura 4.53- Gráfico obtido através da equação da difusão na camada de cinzas como estágio controlador – reação heterogênea (esfera).....	98
Figura 4.54- Comportamento da velocidade de reação com a mudança da temperatura de lixiviação.	99

Figura 4.55- Procedimento gráfico para cálculo da energia de ativação – reação heterogênea (esfera).....	102
Figura 4.56- Gráfico obtido com a equação de difusão através da camada limite e de reação química como estágios controladores – reação heterogênea (placa plana).	103
Figura 4.57- Gráfico obtido através da equação da difusão na camada de cinzas como estágio controlador – reação heterogênea (placa plana).	103
Figura 4.58- Procedimento gráfico para cálculo da energia de ativação – reação heterogênea (placa plana).	106

LISTA DE 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).....	21
Tabela 2.2- Classificação das reações químicas usuais em projetos de reatores.....	23
Tabela 2.3- Expressões do tempo de conversão para partículas “placa plana” com tamanho constante. L: Comprimento da maior partícula e l: comprimento da menor partícula.....	38

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 4.1- Composição química dos materiais envolvidos (%). P.F.: Perda ao Fogo e CL: Caulim Lixiviado.....	53
Tabela 4.2- Valores obtidos para densidade real das amostras de caulim não calcinado (caulinita), calcinado em diferentes temperaturas e seus respectivos sólidos lixiviados (CL: Caulim Lixiviado).	63
Tabela 4.3- Propriedades das áreas e dos poros do Caulim, M700, M800, M900, M1000, caulim lixiviado (CL), S700, S800, S900 e S1000: área específica (S_{BET}), área dos poros (S_P), Diâmetro dos poros (D_P) e volume dos poros (V_P).	64
Tabela 4.4- Médias aritméticas das conversões fracionais (X) obtidas nos testes experimentais das lixiviações a 95°C do caulim não calcinado, M700, M800, M900 e M1000.....	81
Tabela 4.5- Reatividades dos materiais (%) em 20 minutos de reação. r: velocidade média de reação.....	83
Tabela 4.6- Médias aritméticas das conversões fracionais (X) obtidas nos testes experimentais das lixiviações do M700 a 95°C, 80°C, 70°C e 50°C.....	83
Tabela 4.7- Comportamento da concentração (Mol/L) dos reagentes (Al-Al ₂ Si ₂ O ₇ e H ₂ SO ₄) e dos produtos (Al ₂ (SO ₄) ₃ , SiO ₂ e H ₂ O) da reação de lixiviação ao longo do tempo para o M700, M800, M900 e M1000.	86
Tabela 4.8- Comportamento da concentração (Mol/L) dos reagentes (Al-Al ₂ Si ₂ O ₇ e H ₂ SO ₄) e dos produtos (Al ₂ (SO ₄) ₃ , SiO ₂ e H ₂ O) da reação de lixiviação ao longo do tempo para o caulim.	87
Tabela 4.9- Constantes de velocidade (k) obtidas para as temperaturas de lixiviação de 70, 80 e 95°C.....	89

Tabela 4.10- Constantes de velocidade (k) e ordens (n) encontradas para as temperaturas de lixiviação 95, 80 e 70°C pela aplicação do Método Integral – Ordem n.	90
Tabela 4.11- Dados para aplicação da equação de Arrhenius, k é a constante de velocidade.	91
Tabela 4.12- Tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) obtidos com as lixiviações do M700 a 95°C para as determinadas concentrações iniciais de alumínio.	92
Tabela 4.13- Tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) e constantes de velocidade (k) encontradas para as temperaturas de lixiviação 95, 80 e 70°C pela aplicação do Método das Meias-Vidas.	93
Tabela 4.14- Dados para aplicação da equação de Arrhenius, k é a constante de velocidade e K é a temperatura absoluta em kelvin.	93
Tabela 4.15- Velocidades de dissolução para as lixiviações realizadas com 0,21, 0,43 e 0,85 M de alumínio (M700) e 1,5 M H ₂ SO ₄ a 95°C ± 3°C. -r ₀ : velocidade de dissolução do alumínio.	94
Tabela 4.16- Comparação dos resultados obtidos entre os métodos de reação homogênea. ...	95
Tabela 4.17- Valores dos coeficientes de regressão (R ²) e das constantes de velocidades (k) calculados a partir das curvas obtidas nos diferentes mecanismos controladores e temperaturas de reação considerando partículas esféricas.	97
Tabela 4.18- Valores do tempo médio para completa conversão para as temperaturas de lixiviação de 70, 80 e 95°C (esfera).	101
Tabela 4.19- Ordem de reação (n) obtida para as lixiviações realizadas a 70, 80 e 95°C (esfera).	101
Tabela 4.20- Dados para aplicação da equação de Arrhenius, k é a constante de velocidade (esfera).	101
Tabela 4.21- Valores dos coeficientes de regressão (R ²) e das constantes de velocidades (k) calculados a partir das curvas obtidas nos diferentes mecanismos controladores e temperaturas de reação considerando partículas “placa plana”.	102
Tabela 4.22- Valores do tempo médio para completa conversão para as temperaturas de lixiviação de 70, 80 e 95°C (placa plana).	105
Tabela 4.23- Ordem de reação (n) obtida para as lixiviações realizadas a 70, 80°C e 95°C (placa plana).	105
Tabela 4.24- Dados para aplicação da equação de Arrhenius, k é a constante de velocidade.	105
Tabela 4.25- Comparação dos resultados obtidos segundo a abordagem heterogênea (esfera e “placa plana”).	106

Tabela 4.26- Comparação dos resultados obtidos entre os modelos de reação homogênea e heterogênea.....	107
--	-----

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_{As}	Concentração do reagente A no sólido
r	Velocidade de reação
t	Tempo
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida
k	Constante de velocidade
k_f	Coefficiente de transferência de massa
k_s	Constante de velocidade de primeira ordem
n	Ordem da reação
E_a	Energia de ativação
A	Fator de frequência
N_B	Número de mol do reagente sólido B
N_A	Número de mol do reagente fluido A
ρ_B	Densidade molar do reagente B
V	Volume
b	Coefficiente estequiométrico da Al_2O_3
τ	Tempo necessário para completa conversão da partícula
Q_A	Fluxo do reagente A
Q_{As}	Fluxo do reagente A através da superfície externa da partícula sólida
Q_{Ac}	Fluxo do reagente A através da superfície de reação
D_e	Coefficiente de difusão efetivo
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura
P	Pressão
R^2	Coefficiente de regressão
X	Conversão fracional
R	Raio da partícula sólida
r_c	Raio do núcleo não reagido
L	Comprimento (diâmetro) da partícula sólida
D_{50}	Diâmetro médio de partícula

d	Diâmetro de partícula
S_{ex}	Superfície externa
S_{BET}	Área específica
S_P	Área dos poros
D_P	Diâmetro dos poros
V_P	Volume dos poros
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
M600	Metacaulim obtido através da calcinação da caulinita a 600°C
M700	Metacaulim obtido através da calcinação da caulinita a 700°C
M800	Metacaulim obtido através da calcinação da caulinita a 800°C
M900	Metacaulim obtido através da calcinação da caulinita a 900°C
M1000	Metacaulim obtido através da calcinação da caulinita a 1000°C
S700	Sólido obtido através da lixiviação do M700
S800	Sólido obtido através da lixiviação do M800
S900	Sólido obtido através da lixiviação do M900
S1000	Sólido obtido através da lixiviação do M1000
CL	Caulim não calcinado lixiviado
P.F.	Perda ao fogo

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	3
1.1.1. Objetivo geral	3
1.1.2. Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. CAULIM	4
2.1.1. Constituição e aplicações	4
2.1.2. Reservas e processo de beneficiamento	5
2.1.3. Caulinita	7
2.2. METACAULIM	8
2.3. SÍLICA POROSA	11
2.4. ESTUDO DE POROSIDADE	13
2.4.1. Tipos e classificação de poros	13
2.4.2. O fenômeno da adsorção/dessorção	14
2.4.3. Isotermas de adsorção/dessorção	14
2.4.4. Histereses	16
2.5. EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO A PARTIR DE CAULIM “METACAULIM”	17
2.6. ESTUDO CINÉTICO	21
2.6.1. Reação homogênea e heterogênea	22
2.6.2. Métodos de reação homogênea	23
2.6.2.1. Método Integral	23
2.6.2.1.1. <i>Aplicação da equação de ordem zero ($n=0$)</i>	24
2.6.2.1.2. <i>Aplicação da equação de primeira ordem ($n=1$)</i>	24

2.6.2.1.3. <i>Aplicação da equação de segunda ordem (n=2)</i>	25
2.6.2.1.4. <i>Aplicação da equação de ordem n</i>	25
2.6.2.2. Método das Meias-Vidas.....	26
2.6.2.3. Método das Velocidades Iniciais.....	28
2.6.3. Modelo de reação heterogênea	30
2.6.3.1. Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas esféricas de tamanho constante.....	30
2.6.3.1.1. <i>Estágio 1: Difusão do ácido sulfúrico (reagente A) através da camada limite como estágio controlador</i>	31
2.6.3.1.2. <i>Estágio 2: Difusão do ácido sulfúrico (reagente A) através da camada de cinza como estágio controlador</i>	34
2.6.3.1.3. <i>Estágio 3: Reação química do ácido sulfúrico (reagente A) com o metacaulim (sólido B) como estágio controlador</i>	36
2.6.3.2. Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas “placa plana” de tamanho constante.....	37
2.6.4. Combinação dos estágios controladores	38
2.6.5. Determinação do estágio controlador	38
2.6.6. Energia de ativação	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	41
3.1.1. Difração de Raios X (DRX).....	41
3.1.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	42
3.1.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD - TG).....	43
3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.1.5. Análise granulométrica	43
3.1.6. Análise de densidade real.....	44
3.1.7. Análise da porosidade e área específica (BET).....	44
3.2. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	44
3.3. ESTUDO CINÉTICO	46
3.3.1. Métodos de reação homogênea	46
3.3.1.1. Método Integral	46
3.3.1.2. Método das Meias-Vidas.....	47
3.3.1.3. Método das Velocidades Iniciais.....	47
3.3.2. Modelo de reação heterogênea	47

3.3.2.1. Modelo do Núcleo Não Reagido	47
3.3.3. Energia de ativação.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	48
4.1.1. Difração de Raios X (DRX).....	48
4.1.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	53
4.1.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD-TG).....	55
4.1.3.1. Caulim e caulim lixiviado	55
4.1.3.2. Sólidos lixiviados	57
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
4.1.5. Análise granulométrica	60
4.1.6. Análise de densidade real.....	63
4.1.7. Análise de área específica e porosidade (BET).....	64
4.1.7.1. Formação dos metacaulins	66
4.1.7.1.1. <i>M700 e M800</i>	66
4.1.7.1.2. <i>M900 e M1000</i>	68
4.1.7.2. Formação dos sólidos lixiviados	69
4.1.7.2.1. <i>S700 e S800</i>	69
4.1.7.2.2. <i>S900, S1000 e CL</i>	71
4.2. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	80
4.2.1. Lixiviação e reatividade	80
4.2.2. Balanço estequiométrico	84
4.3. ESTUDO CINÉTICO	87
4.3.1. Métodos de reação homogênea.....	88
4.3.1.1. Método Integral	88
4.3.1.1.1. <i>Aplicação da equação de ordem zero (n=0)</i>	88
4.3.1.1.2. <i>Aplicação da equação de primeira ordem (n=1)</i>	88
4.3.1.1.3. <i>Aplicação da equação de segunda ordem (n=2)</i>	90
4.3.1.1.4. <i>Aplicação da equação de ordem n</i>	90
4.3.1.1.5. <i>Energia de ativação</i>	91
4.3.1.2. Método das Meias-Vidas.....	92
4.3.1.2.1. <i>Energia de ativação</i>	93
4.3.1.3. Método das Velocidades Iniciais.....	94

4.3.1.4. Comparação dos métodos de reação homogênea: Método Integral, Método das Meias-Vidas e Método das Velocidades Iniciais.....	95
4.3.2. Modelos de reação heterogênea.....	96
4.3.2.1. Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas esféricas de tamanho constante....	96
4.3.2.1.1. <i>Determinação do estágio controlador.....</i>	<i>96</i>
4.3.2.1.2. <i>Determinação da ordem da reação.....</i>	<i>99</i>
4.3.2.1.3. <i>Determinação da energia de ativação.....</i>	<i>101</i>
4.3.2.2. Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas “placa plana” de tamanho constante.....	102
4.3.2.2.1. <i>Determinação do estágio controlador.....</i>	<i>102</i>
4.3.2.2.2. <i>Determinação da ordem de reação.....</i>	<i>104</i>
4.3.2.2.3. <i>Determinação da energia de ativação.....</i>	<i>105</i>
4.3.2.3. Comparação dos modelos de reação heterogênea: Modelo do Núcleo Não Reagido – Esferas e “Placa Plana”.....	106
4.3.3. Comparação dos modelos de reação: homogêneo x heterogêneo.....	107
4.3.4. Comparação com trabalhos anteriores envolvendo a utilização de excesso de reagente acima de 90%.....	108
5. CONCLUSÕES.....	110
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	110
5.2. LIXIVIAÇÃO E REATIVIDADE.....	111
5.3. ESTUDO CINÉTICO.....	111
5.4. COMPARAÇÃO COM OUTROS TRABALHOS ENVOLVENDO A UTILIZAÇÃO DE 90% DE EXCESSO.....	112
6. SUGESTÕES.....	112
REFERÊNCIAS.....	113
ANEXOS.....	118
ANEXO A – CARTA DE ACEITE DO ARTIGO SUBMETIDO PARA REVISTA CERÂMICA.....	119
ANEXO B – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	120
ANEXO C – ANÁLISE DE DENSIDADE REAL (CL: Caulim Lixiviado).....	125

ANEXO D – DADOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO	126
ANEXO E – DADOS DO ESTUDO DE POROSIDADE.....	130
ANEXO F – EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO (%) NAS LIXIVIAÇÕES	131
ANEXO G – DESVIOS PADRÕES (R²) E CONSTANTES “a” E “b” OBTIDAS NOS AJUSTES.....	132

1. INTRODUÇÃO

Na região amazônica encontram-se três grandes e valiosas minas de caulim: uma mina nas proximidades do Rio Jari, no Estado do Amapá, sendo atualmente explorada pela empresa Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) e duas minas na região do Rio Capim, situada no nordeste do Estado do Pará, com o processo de beneficiamento realizado pela empresa Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). As minas citadas apresentam caulim com alto grau de alvura para indústria de cobertura de papel e baixo teor de contaminantes (Carneiro *et al.* 2003).

O caulim apresenta inúmeras utilidades: como agente de enchimento (filler) no preparo de papel, como agente de cobertura (coating) para papel, na composição de pastas cerâmicas, dentro outros (Maia 2011). No entanto, este minério também se trata de uma possível fonte de alumínio metálico via processo ácido além de poder ser utilizado na produção de sulfato, cloreto e nitrato de alumínio bem como na produção de sílica porosa, também conhecida como microssílica, com elevada área específica.

O minério caulim, constituído essencialmente por caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, para ser manipulado por processos químicos precisa, primeiramente, ser calcinado em temperaturas acima de $550^{\circ}C$, na qual, através do processo de desidroxilação, ocorre a formação do metacaulim ($Al_2Si_2O_7$), um composto amorfo e altamente reativo. O metacaulim também apresenta aplicação industrial, sendo amplamente utilizado na fabricação de zeólitas e como material pozolânico para argamassas em concretos promovendo o aumento da durabilidade dentre outras vantagens (Sabir *et al.* 2001).

Uma das principais características do metacaulim, que lhe confere a maioria das suas aplicações, consiste na sua alta reatividade. A reatividade, por sua vez, depende fortemente da temperatura de obtenção do metacaulim e os efeitos da calcinação na solubilidade do alumínio não são claramente entendidos. Ford, em 1992, relatou que Grim (1968) e Barclay e Peters (1976) sugeriram 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 com ânions de oxigênio. Phillips e Wills em 1982 afirmaram que a caulinita pode ser convertida em metacaulim pelo aquecimento na faixa de temperatura entre $473-900^{\circ}C$ e que o alumínio pode ser extraído muito mais facilmente do metacaulim do que da caulinita. De acordo com Gajam e Raghavam em 1985, a opinião geral é que a calcinação proporciona o aumento da reatividade das partículas além de promover o processo de desidroxilação e a remoção de compostos orgânicos presentes. Belver, Muñoz e Vicente concluíram em 2002 que o metacaulim obtido por calcinação a $900^{\circ}C$ é menos reativo do que

o obtido a 600, 700 e 800°C e explicaram que tal fato se deve à sinterização incipiente a 900°C. A influência da calcinação na reatividade do metacaulim foi e tem sido estudada por diversos autores, no entanto trata de um processo ainda não demonstrado numericamente e o que acontece com o metacaulim ainda é um tema em estudo, visto que do ponto de vista da difração de raios X é apenas um material amorfo.

O estudo cinético do processo de dissolução do alumínio do metacaulim também já foi abordado por alguns pesquisadores, visto que 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. Em 1970, Hulbert e Huff discutiram a cinética da alumina removida do caulim calcinado com ácido nítrico, sulfúrico e clorídrico. Gajam e Raghavan, em 1985, apresentaram um modelo cinético para lixiviação da argila caulinitica com ácido clorídrico na presença de íons fluoreto. Ford, em 1992, estudou a lixiviação de um caulim oriundo da África com ácido sulfúrico. Altiokka e Hoşgün, em 2003, investigaram a cinética de dissolução do caulim com ácido clorídrico. Altiokka, Akalin, Melek e Akyalçin, em 2010, estudaram a cinética de dissolução do metacaulim com ácido sulfúrico, dentre outros.

Contudo, a maioria dessas pesquisas foi desenvolvida com caulins de referência, com excesso de reagente muito elevado, acima de 90%, com aplicação de somente modelos de reação heterogênea e sem caracterização física e química do resíduo sólido obtido com o final do tratamento ácido. Assim, os principais pontos que justificam a realização do trabalho são: a) estudos cinéticos de dissolução do metacaulim ainda não foram desenvolvidos para caulins da região amazônica; b) a utilização de um excesso elevado de um dos reagentes envolvidos, apesar de ser recomendada por muitos autores, não é industrialmente viável devido a fatores econômicos; c) os trabalhos realizados sobre a dissolução do metacaulim utilizam somente modelos de reação heterogênea e não aplicam métodos de reação homogênea a fim de comparação entre as duas abordagens e d) o resíduo sólido obtido no final do tratamento ácido do metacaulim, com a extração do alumínio, pode apresentar características economicamente e industrialmente interessantes, devido ser constituído predominantemente por sílica amorfa e apresentar-se como um possível sólido poroso.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Desenvolver um estudo de reatividade do metacaulim, obtido a partir de um caulim da região amazônica, através do processo de desaluminação promovido por lixiviação sulfúrica com 10% da concentração ácida acima do seu valor estequiométrico e realizar um levantamento cinético deste processo com uma abordagem de reação heterogênea e homogênea.

1.1.2. Objetivos específicos

- Obtenção e caracterização da sílica porosa com alta pureza (SiO_2);
- Análise do processo de formação do metacaulim e da sílica porosa;
- Comparação dos resultados obtidos com excesso de 10% da concentração ácida com os outros trabalhos realizados com excessos acima de 90%;
- Comparação entre modelos de reação heterogênea e entre métodos de reação homogênea.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CAULIM

2.1.1. Constituição e aplicações

Segundo Luz e Damasceno (1993), o termo caulim teve origem na localidade conhecida como “Kau-ling” (significando colina alta), na província de Jiangxi, hoje República Popular da China. O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém caulinita, silicato hidratado de alumínio, quanto o produto resultante do beneficiamento da mesma.

O caulim pode ser definido como uma rocha constituída de material argiloso e, de acordo com Morris e Gunn (1960), o caulim é geralmente constituído por caulinita, argilominerais com composição teórica $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ e proporções de aproximadamente 39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 e 13,9% H_2O de perda ao fogo, contendo concentrações variáveis de impurezas (quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc.).

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). O minério Caulim apresenta cor branca ou quase branca, tal fato depende do teor de impurezas como óxido de ferro e titânio.

Suas principais aplicações atualmente são como agente de enchimento (filler) no preparo de papel, como agente de cobertura (coating) para papel, na composição das pastas cerâmicas, além de outras utilizações como plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, fertilizantes, gessos, dentre outros (Maia 2007, Foo *et al.* 2011).

No entanto, o caulim também trata de uma possível fonte de alumínio metálico via processo ácido (O'Connor 1988). Além disto, pode ser utilizado na produção de: a) sulfato de alumínio, sendo amplamente usado no processo de tratamento de água, mais especificamente na etapa de floculação; b) cloreto de alumínio, com aplicação como catalisador no craqueamento de petróleo; c) nitrato de alumínio, aplicado como catalisador em sínteses orgânicas, inibidor para anticorrosão, dentro outros e d) sílica porosa, também conhecida como microssílica, sendo bastante útil na indústria cimenteira promovendo o aumento da resistência.

2.1.2. Reservas e processo de beneficiamento

Na região amazônica encontram-se grandes e valiosas reservas de caulim. As três principais minas de caulim são: uma mina nas proximidades do Rio Jari, no Estado do Amapá, sendo atualmente explorada pela empresa Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) e duas minas na região do Rio Capim, situada no nordeste do Estado do Pará, com o processo de beneficiamento realizado pela empresa Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). As minas citadas apresentam caulim com alto grau de alvura para indústria de cobertura de papel e baixo teor de contaminantes (Carneiro *et al.* 2003).

O caulim precisa passar por um processo de beneficiamento antes da sua utilização devido à ocorrência de várias impurezas, não atendendo, no seu estado natural, às especificações de mercado (Luz e Damasceno 1993).

O processo de beneficiamento inicia na mina, onde são realizadas a dispersão e o desareamento: a dispersão consiste na transformação do caulim em polpa através do uso de dispersantes, como, por exemplo, hexametáfosfato de sódio e o desareamento, como já sugere o nome, na retirada de areia. Esse processo proporciona uma recuperação em massa em torno de 88%. Em seguida, a polpa é conduzida para a planta onde ocorrerá o processo de beneficiamento que consiste basicamente em centrifugação, separação magnética, alveamento (branqueamento) químico, floculação, filtração, redispersão, separação e secagem (Luz e Damasceno 1993).

A centrifugação é realizada para ajustes granulométricos onde partículas maiores que 2 μm serão removidas. A separação magnética é realizada para remoção de impurezas como os óxidos de ferro e titânio que influenciam diretamente na cor e alvura do caulim. A polpa de caulim com partículas menores que 2 μm é aglomerada através de soluções ácidas para melhorar eficiência da etapa de branqueamento químico. A filtração é realizada em filtros rotativos a vácuo que resulta na torta. Em seguida, redispersa para cerca de 58% de sólidos em um tanque de agitação. A polpa segue para um evaporador contínuo aumentando sua concentração para 68%. Esse material alimenta uma peneira com abertura de 44 μm , para serem removidos resíduos orgânicos. A fração passante é responsável pela alimentação do *Spray Dryer* (secadores do tipo atomizador). No final do processo, o caulim seco e pulverizado é armazenado em silos de concreto ou em “big bags” de uma tonelada para posterior comercialização (Luz e Damasceno 1993, Maia 2007).

Segundo Maia (2007), esse processo gera dois tipos de rejeitos: o primeiro é constituído basicamente por partículas de quartzo, proveniente da etapa de desareamento,

cerca de 10%, e é repostado no próprio local da lavra. No segundo tipo a quantidade é mais significativa, em torno de 26% da produção bruta, devido ser originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, constituído principalmente pelo argilomineral caulinita, sendo armazenado em grandes depósitos de rejeitos sólidos chamados de lagoas de sedimentação. Esse material é considerado como rejeito devido a sua granulometria ($> 2 \mu\text{m}$) que é inadequada para a indústria de cobertura de papel.

O elevado volume de rejeito poluente, que permanece em lagoas de sedimentação para sua deposição, constitui um problema ambiental visto que necessita de longo tempo para apresentar consistência que possibilite o revestimento para recuperação da área. Em contrapartida, apresenta elevado nível de pureza e é superior aos caulins do Sul e Sudeste do Brasil. O rejeito, constituído essencialmente de caulinita, consiste em um material com potencial para ser usado em áreas como construção civil e cerâmica (Maia *et al.* 2007, Maia *et al.* 2008, Paz *et al.* 2010, Barata e Angélica 2012).

Assim, muitos estudos foram realizados para sua aplicação como matéria-prima em vários processos para diferentes aplicações, como: a) como pozolanas para indústria de cimento por Barata (2007), b) na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria por Flores (2000), c) na produção de refratários por Martelli (2006), d) na produção de zeólitas por Maia (2007), e outros.



Figura 2.1- Depósito de rejeito sólido de uma empresa mineradora de caulim do estado do Pará.

Fonte: Serra 2009.

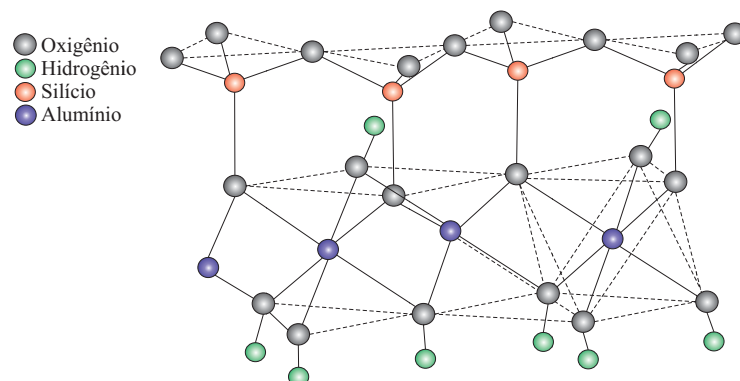
2.1.3. Caulinita

O argilomineral caulinita é classificado como um filossilicato dioctaédrico 1:1 sem ocupação no seu espaço interfoliar. A estrutura cristalina da cela unitária da caulinita consiste de duas folhas superpostas unidas por oxigênios comuns às duas folhas por força de Van der Waals: uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e a outra, octaédrica, composta de alumínio, oxigênio e hidroxila 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 conforme demonstrado na Figura 2.2 (Fernandes e Silva 2011). O seu espaçamento basal, distância interplanar (d_{001}) entre uma folha tetraédrica de uma camada e o início da folha tetraédrica da camada seguinte, corresponde a 7,15 Å ou 0,715 nm. 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 (Ford 1992).

Segundo Grim (1962), a estrutura atômica desses minerais de argila foi elaborada primeiramente por Pauling em 1930. A estrutura atômica foi revista posteriormente por Gruner em 1932 e refinada por Brindley e Robinson em 1946, de acordo com Brindley e Nakahira (1959). Na estrutura da caulinita o Si^{4+} e o Al^{3+} são aparentemente substituíveis por outros íons com número de coordenação 4 e 6, no entanto, o alumínio contido nas argila ocorre na forma de silicatos hidratados, os quais são relativamente insolúveis em ácidos minerais. Assim, a solubilidade em ácidos diluídos pode ser fortemente aumentada por ativação das argilas (Flores 2000).

(a)



(b)

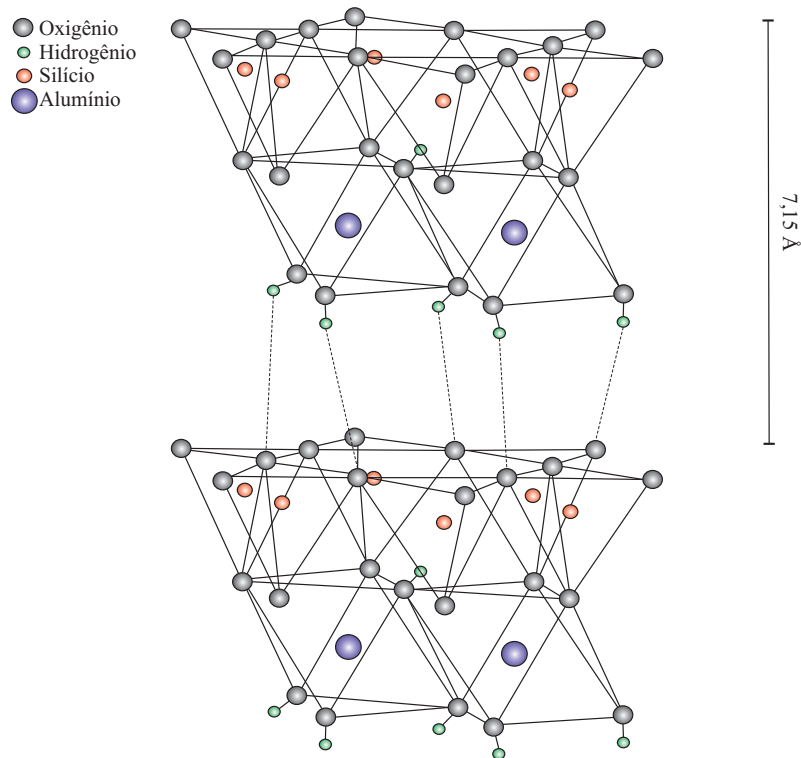


Figura 2.2- Figuras ilustrativas adaptadas da estrutura da caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_8$).

Fonte: (a) disponível em <http://newyorkscienceteacher.com> e (b) sugerida por Cheng *et al.* 2012.

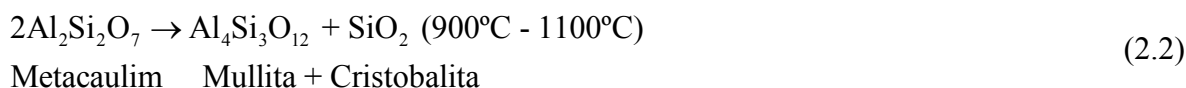
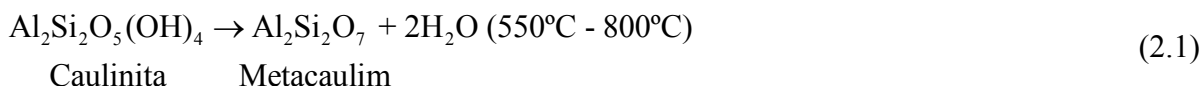
2.2. METACAULIM

A calcinação da caulinita em temperaturas superiores a teoricamente 550°C promove a sua desidroxilação. Este processo torna a rede cristalina da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) mais 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).

Uma das principais características do metacaulim é a sua elevada reatividade que lhe confere inúmeras aplicações como: produção de sais de alumínio, na fabricação de zeólitas, como material pozolânico para argamassas em concretos promovendo o aumento da durabilidade dentre outras vantagens (Gruber *et al.* 2001, Pera 2001, Sabir *et al.* 2001).

No presente trabalho, o estudo da reatividade e cinético foi realizado mediante a análise do comportamento da solubilidade do alumínio em ambiente ácido. Contudo, para promover o processo de extração do alumínio, primeiramente, foi necessário efetuar a calcinação do caulim para produção do metacaulim, visto que, ocorrendo pouca mudança no

volume, a “rede cristalina” aberta é mais facilmente atacada por ácidos. No entanto, a calcinação a temperaturas elevadas (acima de 800°C) poderá favorecer a formação de compostos, como mullita e cristobalita, tornando-a novamente insolúvel (Flores 2000).



Brindley e Nakahira, em 1959, realizaram um trabalho que trata sobre a série de reação caulinita-mullita: I, um levantamento dos problemas marcantes. Neste, relatasse que Rinne em 1924 estava entre os primeiros a estudar as transformações térmicas de minerais por análise através de raios X e no caso da caulinita ele encontrou que a desidroxilação ocorre em cerca de 550°C, na qual se percebe uma reação endotérmica envolvendo a perda de hidroxila estrutural e formação do metacaulim, uma estrutura desordenada e amorfa. Ainda no trabalho de Brindley e Nakahira, é citado o estudo de Hyslop e Rooksby que em 1928 mostraram que uma segunda fase é formada em cerca de 925°C. Uma reação exotérmica ocorre de 925°C a 950°C e é geralmente considerada uma rápida recristalização. Alumina gama e mullita são formadas nessa fase. Cristobalita pode ser formada nessa faixa ou em mais altas faixas de temperatura. Em cerca de 1200°C, uma segunda reação exotérmica ocorre onde alumina gama desaparece e mullita e cristobalita se tornam mais claramente definidas. Assim, temperaturas acima de 900°C são capazes de tornar o metacaulim novamente insolúvel, devido à formação de fases ordenadas, as quais são mais resistentes ao ataque ácido (Brindley e Nakahira 1959).

Brindley e Nakahira (1959) afirmaram que as séries de reação no qual a caulinita se transforma em mullita é talvez o assunto mais importante do campo da tecnologia cerâmica. Este tem sido estudado por muitos pesquisadores por um período de tempo maior do que para qualquer outra reação, no entanto ainda existem muitos problemas não resolvidos. O primeiro problema encontrado nesse estudo consiste no fato de a caulinita geralmente não ser pura e os investigadores mais antigos tinham pouca chance de saber exatamente o material que eles estavam estudando. O segundo problema é que o metacaulim do ponto de vista da difração de raios X é um composto amorfo. O terceiro problema consiste no fato de a alumina gama parecer sempre ser um material mal cristalizado e o seu desenvolvimento a partir do metacaulim não permite facilmente um estudo preciso. O quarto problema encontrado é que a

mullita ainda não é bem compreendida, a faixa de temperatura entre 1000°C e 1200°C não é definida com clareza suficiente para uma precisa análise com raios X e isso também traz desvantagens para qualquer investigação sobre a maneira pela qual as formas de mullita se formam a partir das fases anteriores. E, finalmente, o quinto problema no qual a natureza de grão fino da caulinita impõe limitações técnicas experimentais, especialmente na análise de difração de raios X, que é restrita ao método do pó.

Contudo, a reatividade do metacaulim depende fortemente da temperatura na qual ocorreu a sua obtenção e os efeitos da calcinação na solubilidade do alumínio não são claramente entendidos. Ford (1992) relatou que Grim em 1968 e Barclay e Peters em 1976 sugeriram que a solubilidade melhorada do alumínio no caulim calcinado surge a partir da ruptura da caulinita na qual cátions de alumínio são convertidos da coordenação octaédrica para tetraédrica com ânions de oxigênio.

Phillips e Wills (1982) afirmaram que a caulinita pode ser convertida em metacaulim pelo aquecimento na faixa de temperatura de 473 - 900°C e que o alumínio pode ser extraído muito mais facilmente do metacaulim do que da caulinita.

Segundo Gajam e Raghavan (1985), a opinião geral é que a calcinação proporciona o aumento da reatividade das partículas além de promover o processo de desidroxilação e a remoção de compostos orgânicos presentes.

Belver, Muñoz e Vicente (2002) concluíram que o metacaulim obtido por calcinação a 900°C é menos reativo do que o obtido a 600, 700 e 800°C e explicaram que tal fato se deve à sinterização incipiente a 900°C.

Segundo Kallai (2006), com o tratamento térmico as folhas tetraédricas de silício persistem de forma distorcida enquanto que as folhas octaédricas são alteradas, o número de coordenação dos átomos de alumínio reduz de 6 para 5 ou 4, sendo a reatividade do metacaulim máxima quando o conteúdo de Al^{VI} for mínima.

Fabbri *et al.* (2012) sugeriram que o tratamento térmico da caulinita possibilita a sua desidroxilação, a agregação das partículas do metacaulim e o início da sua sinterização. Concluiu, com a sua pesquisa, que a intensidade desses três processos influencia na reatividade do metacaulim, dependendo da pureza do material inicial e da temperatura de calcinação.

Assim, compreender o processo “estrutural”, que ocorre com a formação do metacaulim, é de extrema importância para entender a influência da calcinação na reatividade deste. Entretanto, são poucos os trabalhos disponíveis na literatura que tratam sobre este tema.

Na segunda parte (II) do trabalho da série caulinita-mullita de Brindley e Nakahira (1959), é realizada uma excelente abordagem a cerca da possível “estrutura” gerada com a formação do metacaulim. Neste, são listadas as seguintes considerações para estimar essa possível “estrutura”: a) apresenta regularidade bidimensional no plano cristalino a e b e ausência de regularidade no plano c; b) a estrutura sugerida deve permitir o colapso para cerca de 6,3 a.u., embora de maneira irregular, para estar de acordo com sua densidade; c) a folha octaédrica, composta por alumínio, oxigênio e hidroxilas, da caulinita original é provavelmente mais passível de modificações do que a folha tetraédrica, composta por silício e oxigênio, devido a perda de hidroxilas; d) a estrutura deve permitir o desenvolvimento de uma fase orientada, pois o elevado grau de orientação das fases formadas com o aumento da temperatura de calcinação sugere que esta transformação é geometricamente simples e e) as distâncias interatômicas em qualquer estrutura proposta deve ser consistente com o conhecimento atual da química do cristal.

Sperinck *et al.* (2010) realizaram um estudo com o objetivo de fornecer uma base teórica para entender o mecanismo atômico a cerca da perda de cristalinidade com a desidroxilação da caulinita para formação do metacaulim. Nesta pesquisa, os autores afirmam que a desidroxilação resulta em uma forte redução do espaçamento basal, está associada ao colapso do espaço interfoliar e resulta em mudanças estruturais. A perda da cristalinidade foi atribuída à perda dos grupos de hidroxilas na superfície do espaçamento interfoliar que ocasiona a migração do alumínio com a consequente deformação das camadas. Imagens com altas resoluções da superfície do metacaulim mostraram um aumento da sua rugosidade. Esse estudo propôs que ao invés da estrutura uniforme, o metacaulim apresentaria regiões com diferentes concentrações de alumínio, que poderia ocasionar maiores efeitos nas reações químicas nesses sítios, gerando áreas com maior e menor reatividade.

Assim, a influência da calcinação na reatividade do metacaulim foi e tem sido discutida por diversos autores, entretanto este processo ainda não foi demonstrado numericamente e o que acontece com o metacaulim ainda é um tema em estudo, visto que do ponto de vista da difração de raios X é apenas um material amorfo.

2.3. SÍLICA POROSA

Consiste em sílica com baixa granulometria, com baixo grau de cristalização e com elevada área específica. É apresentada com várias denominações diferentes, como microssílica, sílica fume, sílica ativa e outros, neste trabalho foi denominada de sílica porosa.

Segundo Souza (2003), a sílica porosa foi a primeira pozolana altamente reativa usada com o objetivo de alcançar altas resistências na indústria cimenteira. Pode ser aplicada como pozolana de alta reatividade em concretos proporcionando benefícios como: a) aumento da resistência mecânica e a abrasão, b) excepcional durabilidade em ambientes agressivos e c) alta impermeabilidade, dentre outras vantagens.

São vários os processos que podem ser realizados para sua obtenção, como, por exemplo, oriundo do processo de produção das indústrias de ferrosilício ou silício metálico e através da lixiviação ácida de metacaulim. Neste último, a extração do alumínio gera um resíduo sólido constituído basicamente por sílica amorfa com baixa granulometria.

Flores (2000) estudou o aproveitamento 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, apresentado ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. Neste trabalho, obteve-se a sílica porosa, através da lixiviação sulfúrica do metacaulim, com morfologia pseudo-hexagonal herdada do material original e foi denominado de SiOCLAY. A sílica porosa obtida apresentou baixa granulometria, área específica treze vezes superior à sílica comercial utilizada para comparação, composta predominantemente de sílica amorfa com a presença do mineral acessório anatásio e bons resultados referentes à resistência em argamassas.

Belver, Bañares e Vicente (2002) realizaram uma pesquisa a cerca da preparação de sílica porosa por ativação ácida de metacaulins na Universidade de Salamanca. Foi utilizado um caulim proveniente da Espanha com a presença das impurezas: 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.

Contudo, a lixiviação ácida é um método conhecido para preparação de materiais porosos com propriedades peculiares (Lenarda *et al.* 2007). Neste processo, segundo Belver *et al.* (2002), a solução ácida remove o alumínio presente no metacaulim e produz alterações significativas nas folhas tetraédricas (Si - O), no qual os sólidos obtidos têm elevada área específica e melhores propriedades de adsorção que o material original

De acordo com Kallai (2006), a alta área específica obtida neste sólido com o processo de lixiviação 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.

O processo de formação da sílica porosa a partir da lixiviação ácida do metacaulim será mais bem discutido posteriormente com os resultados obtidos na análise de porosidade.

2.4. ESTUDO DE POROSIDADE

2.4.1. Tipos e classificação de poros

Poros são aberturas interiores entre as partículas de um corpo maior no qual se pode armazenar fluido. Esta abertura pode ser grande ou pequena e está diretamente relacionada à sua densidade. Segundo a classificação da IUPAC, os poros são classificados em diferentes classes dependendo do seu tamanho (IUPAC 1994):

- Ultramicroporos (tamanho $< 0,7$ nm ou 7 \AA);
- Microporos (tamanho < 2 nm ou 20 \AA);
- Mesoporos (2 nm ou $20 \text{ \AA} < \text{tamanho} < 50$ nm ou 500 \AA);
- Macroporos (tamanho > 50 nm ou 500 \AA).

Leofanti, Padovan, Tozzola e Venturelli realizaram, em 1998, um excelente trabalho a cerca da área específica e da textura de poros dos catalisadores. Neste, foi relatado que, quanto à forma dos poros, estes podem ser regulares e irregulares e que as formas geométricas mais comuns utilizadas para representa-los são: cilindros (tamanho = diâmetro), fendas ou “placas planas” (tamanho = distância entre as placas) ou esferas (tamanho = distância entre as esferas).

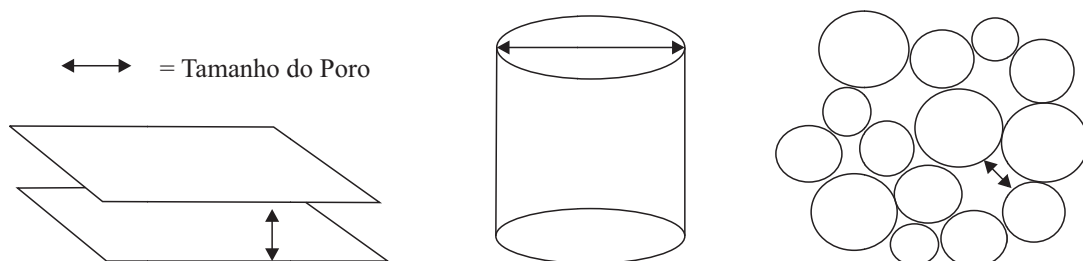


Figura 2.3- Formas geométricas mais comuns dos poros.

Fonte: sugerida por Leofanti *et al.* 1998.

Entretanto, de acordo com Leofanti *et al.* (1998), os poros podem não ser uniformes ao longo do seu comprimento, podendo apresentar forma de “ink bottle shaped” (forma de frasco

de tinta) ou forma de funil. Poros podem ser fechados (sem acesso ao exterior), “blind” (abertas em apenas uma extremidade), “through” (aberto em ambas às extremidades) ou formando uma cadeia de poros.

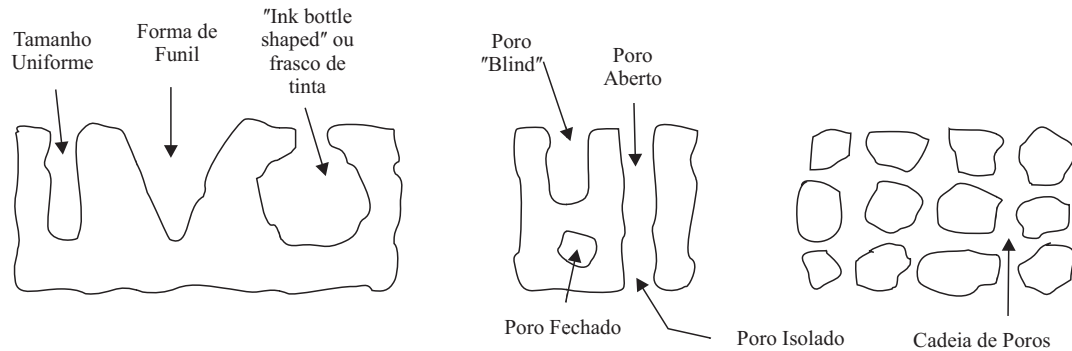


Figura 2.4- Tipos de poros.

Fonte: sugeridos por Leofanti *et al.* 1998.

2.4.2. O fenômeno da adsorção/dessorção

A adsorção, segundo Gomide (1988), é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, no qual se analisa a capacidade de certos sólidos (adsorvente) reterem partículas líquidas ou gasosas (adsorbato).

Este fenômeno ocorre devido a uma atração entre as moléculas da superfície do adsorvente e as do adsorbato.

Os principais tipos de adsorção são: a) Física: na adsorção física as partículas do fluido ficam retidas à superfície do sólido devido à ocorrência de condensação ou atração por forças de Van der Waals (interações moleculares) e b) Química: na adsorção química existem ligações químicas, envolvendo o rearranjo de elétrons, entre átomos ou moléculas da superfície do adsorvente e adsorbato (Pena 2000).

A dessorção é o fenômeno oposto da adsorção, ou seja, a liberação de substâncias adsorvidas por outras. Trata de um processo importante na regeneração de adsorventes e recuperação de adsorbatos.

2.4.3. Isotermas de adsorção/dessorção

Quando um adsorvente (sólido) é colocado em contato com um adsorbato (fluido), é promovido o processo de transferência de massa para a superfície do sólido até o momento

em que o equilíbrio é alcançado, isto é, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção.

Segundo Webb e Orr (1997), a adsorção física de gases em sólidos aumenta com a diminuição da temperatura e com o aumento de pressão. A isoterma de adsorção (dessorção) é uma medida da quantidade molar do gás retido, ou liberado, a uma temperatura constante T pela superfície de um sólido como função de uma pressão P do gás. Assim, a informação da quantidade adsorvida (ou dessorvida) em função da pressão relativa revela muito sobre a estrutura do material de adsorção estudado (adsorvente) simplesmente a partir da sua forma.

Um dos métodos mais utilizados no estudo de porosidade envolvendo a determinação da área específica bem como de sua textura porosa consiste na adsorção de nitrogênio na temperatura de ebulição (77K). Neste processo, a isoterma de adsorção é obtida através da quantidade adsorvida de nitrogênio em relação à pressão relativa.

A forma da isoterma irá depender da textura do sólido poroso. Segundo a classificação da IUPAC (1994), são seis os tipos de isotermas, mas são quatro as formas mais comuns de apresentação destas ilustradas na Figura 2.5.

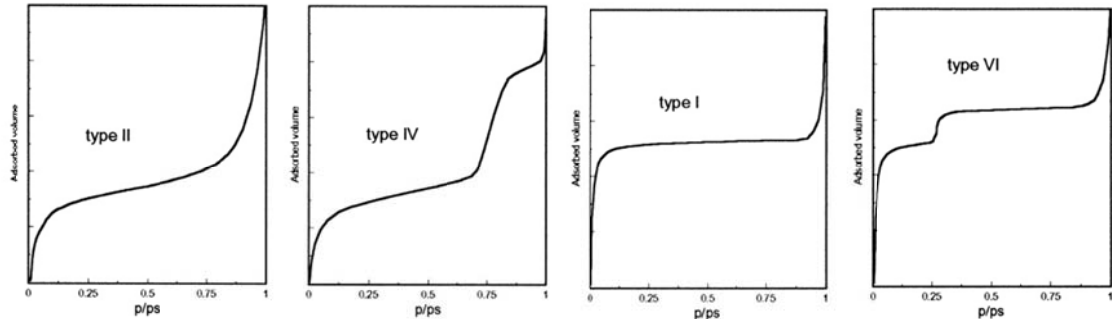


Figura 2.5- Os quatro tipos de isotermas de adsorção mais comuns encontrados por adsorção de nitrogênio.

Fonte: Leofanti *et al.* 1998.

- Isotherma tipo II: típica de adsorventes não-porosos ou macroporosos. Possui forma de sigmoide. Em baixas pressões relativas ocorre a formação de monocamada de moléculas adsorvidas, no qual esta é a etapa dominante. Ao longo do processo, com o aumento da pressão relativa, ocorre a adsorção de multicamadas.
- Isotherma tipo IV: típica de adsorventes mesoporosos. Em baixas pressões relativas o processo é similar ao dos sólidos macroporosos. Em altas pressões relativas à adsorção em mesoporos conduz a formação de multicamadas até ocorrer condensação.

- Isoterma tipo I: é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos, ou seja, adsorventes microporosos. A adsorção ocorre em baixas pressões relativas devido a forte interação entre a parede dos poros e o adsorbato. Caracterizada por sua capacidade de adsorção limitada (monocamada), governada pela acessibilidade dos microporos.
- Isoterma tipo VI: típica de sólidos uniformes ultramicroporosos, por alguns considerado não poroso, com uma superfície quase completamente uniforme, é bastante rara. É identificada pela formação de degraus. A pressão em que a adsorção ocorre irá depender da interação da superfície do sólido e do adsorbato, então se o sólido é energeticamente uniforme todo o processo acontecerá em uma pressão bem definida. Se a superfície contiver poucos grupos de sítios energeticamente uniformes, um degrau deve ser esperado, cada degrau corresponde à adsorção em um grupo de sítios.

2.4.4. Histereses

O efeito da histerese está associado à condensação capilar que ocorre nos mesoporos e é usualmente formada devido às diferenças entre adsorção e dessorção. Segundo Leofanti *et al.* (1998), a dessorção do adsorbato (o oposto da adsorção) ocorre depois que a saturação é alcançada, mas a evaporação nos mesoporos usualmente ocorre em pressões menores do que a de condensação capilar formando uma histerese. Tal fato se deve a forma dos poros.

Segundo a classificação da IUPAC (1994), são quatro os tipos de histerese:

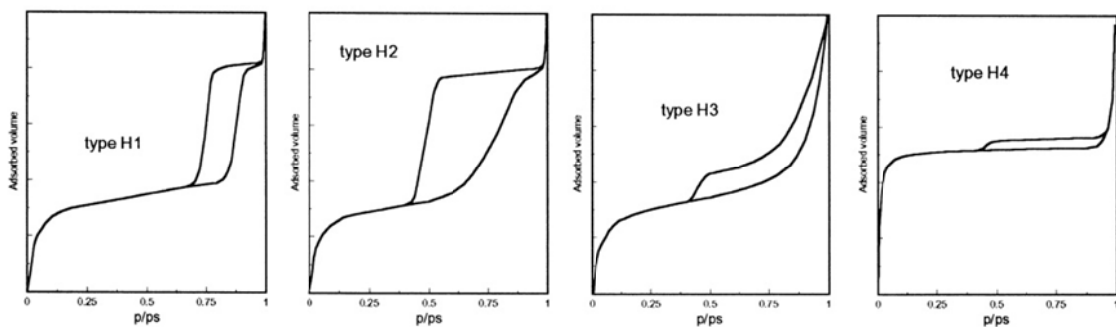


Figura 2.6- Os quatro tipos de histereses encontrados por adsorção de nitrogênio.

Fonte: Leofanti *et al.* 1998.

- Histerese tipo H1: ocorre quase na vertical e paralela sobre uma longa região de adsorção do gás. É comumente associada a materiais porosos com forma de aglomerados ou a uma

forma compactada de esferas uniformes, com arranjos aproximadamente regulares. Apresentam uma estreita distribuição de tamanho de poros.

- Histerese tipo H2: ocorre em adsorventes porosos. Materiais com estas conformações não apresentam distribuição de tamanho de poros e formas bem definidas.
- Histerese tipo H3: É usualmente encontrada em sólidos constituídos de agregados e aglomerados de partículas formando poros com forma de placas, com tamanho e/ou forma não uniforme.
- Histerese tipo H4: Também encontrada em sólidos constituídos de agregados e aglomerados de partículas com pequenos poros na forma de placas, com tamanho e/ou forma uniforme. Neste tipo de histerese, as ramificações se encontram na horizontal e paralelas sobre uma longa faixa de pressões relativas.

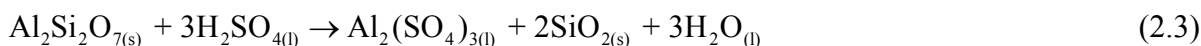
2.5. EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO A PARTIR DE CAULIM “METACAULIM”

A extração de alumínio ou desaluminação do metacaulim pode ser realizada por um processo de lixiviação ácida, consistindo em extração sólido/líquido (Al-Zahrani e Abdul-Majid 2009). Segundo Belver, Muñoz e Vicente (2002), a lixiviação ácida de materiais aluminosos vem sendo cada vez mais estudada e aplicada como um tratamento químico para melhoria da superfície e de propriedades catalíticas de argilas fibrosas e esmectíticas. Além de poder ser aplicado em outros processos como, por exemplo, síntese de zeólitas (Qiang *et al.* 2010).

No presente trabalho, processo de lixiviação ácida permitiu o estudo de reatividade do metacaulim e forneceu subsídios necessários para o estudo cinético. A extração de alumínio é mais bem sucedida quando a partir de compostos reativos, isto é, quanto maior a extração de alumínio maior a reatividade do material.

O processo consiste basicamente na lixiviação ácida de argilas, ocorrendo a desagregação de partículas, eliminação de impurezas minerais e dissolução de camadas externas, alterando a composição química e a estrutura das argilas. A extração de alumínio ou desaluminação do metacaulim irá depender de fatores como: temperatura de calcinação do material inicial e de lixiviação, pressão, ácido utilizado, tempo de extração e outros. Esse processo deve provocar um aumento na área superficial e na porosidade dependendo da intensidade do tratamento (Belver *et al.* 2002).

Um dos ácidos mais utilizados nesse processo é o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Nesse caso, o material de partida (metacaulim) reagirá com uma solução sulfúrica em condições hidrotermais havendo a dissolução de espécies como Al^{3+} , segundo a reação da equação (2.3).



Neste processo, tem-se em solução íons de hidrogênio e de sulfato interagindo com o metacaulim segundo a equação acima, na 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).

Na literatura encontram-se alguns trabalhos envolvendo processos de lixiviação ácida com o objetivo de estudar a cinética de dissolução do alumínio do metacaulim e de algumas argilas.

Em 1970, Hulbert e Huff discutiram a cinética da alumina removida do caulim calcinado com ácido nítrico, sulfúrico e clorídrico. Foi utilizado o caulim Huber CW e este foi calcinado a 732°C por 2h. As concentrações ácidas aplicadas foram de 5,9 e 8,6 N e as quantidades de ácido representaram aproximadamente 100 e 160% das quantidades requeridas estequiometricamente para remoção de alumina e óxido de ferro. As lixiviações ocorreram nas temperaturas de 95°C , 80°C e 60°C . Em relação ao estudo cinético, seus dados foram analisados por um modelo de reação heterogênea de nucleação, no qual encontraram reação de primeira ordem em relação ao alumínio e energia de ativação equivalente a $121,4 \text{ kJ/mol}$ para o ácido sulfúrico. Neste trabalho não foi realizado um estudo de reatividade e das características da sílica porosa obtida com os tratamentos ácidos.

Em 1982, Phillips e Wills realizaram um estudo laboratorial da extração de alumina a partir de resíduos micáceos de processos industriais de argilas indígenas da China com ácido nítrico. Foi realizada lixiviação do resíduo não calcinado e calcinado a 400°C , 700°C e 800°C , sendo a segunda a temperatura ótima de calcinação para extração de alumínio da caulinita. Nas lixiviações realizadas, no ponto de ebulição atmosférico, foram utilizadas várias concentrações ácidas com máxima extração de alumínio a 7M, a quantidade de ácido disponível foi 10% menor que os valores estequiométricos requeridos para reagir com todo o alumínio presente a fim de controlar a 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.

Em 1985, Gajam e Raghavan sugeriram um modelo cinético para a lixiviação com ácido clorídrico de argila caulinitica na presença de íons fluoreto. A caulinita utilizada era do centro de pesquisa Anaconda em Tucson e esta foi calcinada a 425, 540 e 750°C por 3h. Foi utilizado para 4% de sólidos 26% (exceso acima de 100%) de ácido clorídrico e as lixiviações foram realizadas na faixa de temperaturas de 27 - 95°C. Concluiu-se que os íons fluoreto ativaram a argila por lixiviação, promovendo maiores extrações com menores temperaturas de calcinação e de 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 obtido.

Em 1986, Aglietti, López e Pereira promoveram uma pesquisa a cerca dos aspectos cinéticos da caulinita por dissolução ácida. A caulinita usada foi fornecida pelo cientista Fisher (Fair Lawn, NJ, USA) e foi classificada como um caulim coloidal. Na lixiviação da caulinita foi usado o ácido sulfúrico nas concentrações de 0,394, 0,598, 0,777 e 1,197 N para 0,150g de material seco (excessos acima de 100%). As lixiviações ocorreram nas temperaturas de 130°C, 150°C e 170°C e a reação foi realizada em reatores fechados sob pressão de até 1 MPa. Foi aplicado um modelo cinético de reação heterogênea de nucleação e crescimento proposto por Hulbert em 1969. A elevada concentração ácida e o aumento da temperatura de lixiviação favoreceram o processo de extração de alumínio. O aumento da concentração ácida ocasionou o aumento da energia de ativação na faixa de 43,96 – 83,74 kJ/mol. O trabalho não promoveu a calcinação do seu material, se deteve no estudo de dissolução ácida da caulinita, e não descreveu as características do sólido obtido com este processo.

Em 1992, Ford realizou um excelente trabalho a cerca da lixiviação de um caulim oriundo da África com ácido sulfúrico. O caulim foi calcinado a 750°C por 2h. Foi utilizado um grande excesso de ácido em comparação com a massa de metacaulim presente, de modo que até somente 18% do consumo do ácido era suficiente para a dissolução completa do alumínio presente. As lixiviações ocorreram na faixa de temperaturas de 85 - 100°C. Para o estudo cinético de reação heterogênea foi aplicado o Modelo do Núcleo Não Reagido ou Shrinking Core Model (SCM) que descreveu satisfatoriamente as taxas de lixiviação indicando tratar-se de reação de primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim e energia de ativação de 67,4 kJ/mol. Este trabalho descreve minuciosamente o comportamento do processo de extração de alumínio com a variação da granulometria, da quantidade de alumínio não lixiviado presente, da temperatura e da concentração ácida, concluindo-se tratar de um processo quimicamente controlado. No entanto, em relação ao sólido resultante do

processo de lixiviação, foi realizada somente uma rápida análise do aumento da área específica, o qual foi atribuído ao crescimento do volume de micro e macroporos na estrutura do sólido na seguinte ordem: primeiramente, o crescimento de micro e macroporos de forma lenta na superfície das placas e, em seguida, a aceleração do crescimento de microporos nas camadas internas das placas do metacaulim.

Em 2003, Altiokka e Hoşgün desenvolveram uma investigação da cinética de dissolução do caulim em ácido clorídrico. Foi utilizado um caulim de referência oriundo da Sigmal Chemical Co., no qual este foi calcinado a 750°C por 2h. As lixiviações foram realizadas com ácido clorídrico nas concentrações de 3 e 5 M para 1 g de metacaulim (excesso superior a 100%). A faixa de temperatura de reação aplicada foi de 45 – 96°C. Foi aplicado o Modelo de do Núcleo Não Reagido para partículas esféricas de tamanho constante (reação heterogênea), no qual foi determinado tratar-se de um processo quimicamente controlado, independente da concentração da solução e energia de ativação equivalente a 79 kJ/mol.

Em 2010, Altiokka, Akalin, Melek e Akyalçin estudaram a cinética de dissolução do metacaulim com ácido sulfúrico. O caulim utilizado apresentou a mesma origem do trabalho anterior e este foi calcinado a 750°C por 2h. As concentrações ácidas utilizadas foram de 3, 4,5 e 6 N para 1 g de caulim calcinado (excesso acima de 100%). As lixiviações ocorreram a temperaturas constantes dentro da faixa de 55 – 85°C. Foi utilizado o mesmo modelo cinético aplicado no trabalho anterior, no qual se observou tratar de um processo quimicamente controlado (controlado pela reação), com energia de ativação de 98,4 kJ/mol e ordem de reação de 0,75 com respeito à concentração ácida. Neste trabalho não houve discussões a cerca do resíduo sólido formado.

Baseado nos trabalhos relatados acima foi feita a Tabela 2.1 consistindo em um resumo das informações adquiridas.

Logo, como se pode observar, na maioria dos trabalhos, a cerca do estudo cinético da dissolução do metacaulim através de lixiviações ácidas, foram utilizados modelos cinéticos com abordagem de reação heterogênea, não aplicando métodos de reação homogênea a fim de comparação, bem como excesso elevado do reagente ácido (acima de 90%).

Vale ressaltar que o uso de excesso elevado de um dos reagentes, em relação às concentrações estequiométricas requeridas, é recomendado pela literatura. O método do excesso, assim denominado, é útil quando a velocidade de reação é função da concentração de mais de um reagente. Assim, para determinar a ordem de reação com relação a cada um dos componentes individualmente, a concentração dos outros reagentes é excedida de tal forma

que sua concentração permaneça constante durante a reação (Silveira 1996). No entanto, apesar de ser indicado por muitos estudiosos, não é industrialmente viável devido a fatores econômicos.

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	Ordem	Energia de Ativação (kJ/mol)
1970	Hulbert e Huff	Metacaulim (732°C)	Sulfúrico Clorídrico Nítrico	↑ 100%	Het.	Nucleação	1 ^a (Sulfúrico)	121,4 (Sulfúrico)
1982	Phillips e Wills	Resíduo Micáceo (400 - 800°C)	Nítrico	↓ 10%	-	-	-	-
1985	Gajam e Raghavan	Metacaulim (425 - 750°C)	Clorídrico	↑ 100%	Het.	Sugerido	2 ^a	71,0 - 23,0
1986	Aglietti <i>et al.</i>	Caulinita	Sulfúrico	↑ 100%	Het.	Nucleação	1 ^a	43,9 - 83,7
1992	Ford	Metacaulim (750°C)	Sulfúrico	↑ 80%	Het.	SCM	1 ^a	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

2.6. ESTUDO CINÉTICO

Neste item, buscou-se estudar os aspectos cinéticos da reação de dissolução do alumínio presente no metacaulim em ambiente ácido. A análise dos fatores que influenciam a velocidade de uma reação química é de extrema importância para identificar os mecanismos com que ela se processa.

A taxa ou velocidade de reação indica como a concentração de um reagente ou produto varia com o passar do tempo (Tito e Canto 1994). Assim, a velocidade de consumo de um reagente “A” pode ser expressa pela equação:

$$\text{Velocidade} = - \frac{\Delta[C_A]}{\Delta t} = k[C_A]^n \quad (2.4)$$

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.

2.6.1. Reação homogênea e heterogênea

Muitos fatores podem influenciar na velocidade de uma reação química, para analisá-los deve-se levar em consideração a natureza da reação, ou seja, a quantidade de fases envolvidas. Como consequência dessa necessidade, as reações foram divididas em dois grandes grupos: as reações homogêneas e as heterogêneas.

As reações homogêneas ocorrem em uma única fase e as reações heterogêneas ocorrem quando estão presentes pelo menos duas fases. Nas reações homogêneas, a influência da temperatura, pressão e composição é marcante. Nas reações heterogêneas, os reagentes e produtos podem se difundir de uma fase para outra tornando o estudo mais complexo, assim é necessário analisar alguns aspectos adicionais, como os fenômenos de transporte de massa e de calor (Levenspiel 2000).

No trabalho em questão, o material inicial é o caulim. Como já foi dito, o caulim é uma rocha argilosa formada principalmente por caulinita, que, por sua vez, trata-se de um argilomineral. As argilas são classificadas como coloides, ou seja, materiais que podem ser dispersos em fluidos, formando “dispersões ou soluções coloidais” (Santos 1989).

Soluções 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 (Shaw 1975). Rangel (2006) e Santos (1989) restringem esta faixa de 1 nm a 100 nm. Rangel relata que, em um sistema coloidal, normalmente as moléculas têm dimensões menores que 1 nm e quando se fala em uma das dimensões, no caso das argilas, refere-se ao ilustrado na Figura 2.7.

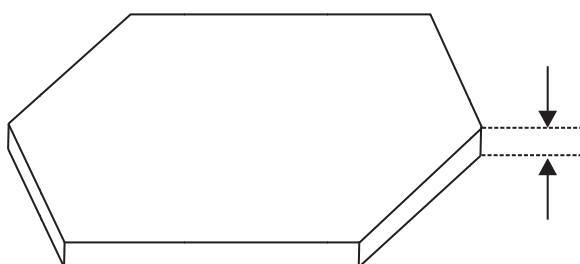


Figura 2.7- Placas de argila.

Fonte: Rangel 2006.

Sabe-se que a reação de dissolução do alumínio do metacaulim em ambiente ácido envolve mais de uma fase, sendo classificada como reação heterogênea. Contudo, de acordo com Levenspiel (2000), as reações químicas em sistemas coloidais podem ser classificadas como homogêneas e heterogêneas, permanecendo na interface entre estas segundo a Tabela

2.2. Desta forma, para estudo cinético da reação em questão, foram aplicados métodos de reação homogênea e de reação heterogênea a fim de comparação entre estes.

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

2.6.2. Métodos de reação homogênea

Os métodos de reação homogênea são métodos simples, de fácil aplicação e devem ser utilizados segundo a consideração de que o tamanho das partículas de caulinita é extremamente baixo (<2 μ m).

Foram utilizados os seguintes métodos: Método Integral, Método das Meias-Vidas e Método das Velocidades Iniciais.

2.6.2.1. Método Integral

Utilizado para determinar a ordem da reação através da integração de uma equação diferencial usada para modelar o sistema em batelada (Fogler 2009). Foram utilizadas equações de função da velocidade considerando $n = 0, 1, 2$ e n .

Neste método, a consistência da equação é avaliada através dos seguintes procedimentos gráficos: a) concentração em função do tempo (ordem zero); b) \ln (concentração inicial/concentração) em função do tempo (primeira ordem); e c) $1/(\text{concentração})$ em função do tempo (segunda ordem).

A dedução das equações que permitem as aplicações gráficas se encontra a seguir.

2.6.2.1.1. Aplicação da equação de ordem zero ($n=0$)

Para a aplicação do Método Integral, primeiramente propôs-se uma equação matemática da função da velocidade de reação de ordem zero, a qual se supôs que fosse aplicável aos dados que estavam sendo estudados:

$$\text{Velocidade} = - \frac{\Delta[C_A]}{\Delta t} = k[C_A]^0 = k \quad (2.5)$$

Onde $[C_A]$ é a concentração do reagente em um instante t e k é a constante de velocidade. Integrando-a obtém-se:

$$[C_A] = [C_A]_0 - kt \quad (2.6)$$

Onde $[C_A]_0$ é a concentração inicial. O gráfico plotado da concentração em função do tempo, considerando um reator de volume constante, deve ser linear para uma reação de ordem zero.

2.6.2.1.2. Aplicação da equação de primeira ordem ($n=1$)

Foi proposta uma equação matemática da função da velocidade de reação onde $n = 1$.

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

Nesta equação, $[C_A]$ é a concentração do reagente em um instante t e k é a constante de velocidade. Considerando a temperatura fixa e com uma única variável C_A , realizou-se a integração para obter a equação integrada da velocidade:

$$\ln \frac{[C_A]_t}{[C_A]_0} = - kt \quad (2.8)$$

Na equação acima, $[C_A]_0$ é a concentração do reagente no instante $t = 0$ e $[C_A]_t$ é a concentração no instante t . O gráfico plotado do $\ln [C_A]_0/[C_A]_t$ em função do tempo deve ser linear para uma reação de primeira ordem.

2.6.2.1.3. Aplicação da equação de segunda ordem ($n=2$)

A equação matemática da função da velocidade proposta para reação de segunda ordem ($n = 2$) foi:

$$\text{Velocidade} = - \frac{\Delta[C_A]}{\Delta t} = k[C_A]^2 \quad (2.9)$$

Cuja forma integrada apresenta-se na equação a seguir:

$$\frac{1}{[C_A]} = \frac{1}{[C_A]_0} + kt \quad (2.10)$$

O gráfico plotado do inverso da concentração do reagente A em função do tempo deve ser linear para uma reação de segunda ordem.

2.6.2.1.4. Aplicação da equação de ordem n

A equação matemática proposta para ordem n foi:

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

Nesta equação, $[C_A]$ é a concentração do reagente em um instante t , k é a constante de velocidade e n é a ordem da reação. Considerando a temperatura fixa, realizou-se a integração obtendo-se a equação (2.12):

$$\frac{1}{n-1} (C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}) = kt \quad (2.12)$$

Na equação acima, C_{A0} é a concentração do reagente no instante $t = 0$, C_A é a concentração no instante t , n é a ordem da reação e k é a constante de velocidade.

Duas variáveis na equação (2.12) são desconhecidas, n e k . Assim, pode-se realizar aplicação de procedimentos matemáticos pelo método da soma dos mínimos quadrados para determina-las.

2.6.2.2. 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 e 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).

Para um reagente com concentração C_A numa reação de primeira ordem, a meia-vida assume a seguinte forma:

$$[C_A]_t = \frac{1}{2} [C_A]_0 \quad (2.13)$$

Na equação (2.13), $[C_A]_0$ é a concentração inicial e $[C_A]_t$ é a concentração depois de metade dos reagentes terem sido consumidos. Substituindo $[C_A]_t/[C_A]_0$ por $1/2$ e t por $t_{1/2}$ na equação (2.8) tem-se a equação (2.14).

$$\ln \left(\frac{1}{2} \right) = -kt_{1/2} \quad (2.14)$$

ou

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.15)$$

Segundo Kotz e Treichel (2002), para as reações de ordem zero e de segunda ordem pode-se definir facilmente a meia-vida, embora, nesses casos, não seja tão usada quanto nas reações de primeira ordem.

Para as reações de ordem zero, substituísse $[C_A]_t$ por $[C_A]_0/2$ e t por $t_{1/2}$ na equação (2.6), obtendo-se:

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

ou

$$t_{1/2} = \frac{[C_A]_0}{2k} \quad (2.17)$$

Nas reações de segunda ordem, o tempo de meia-vida pode ser obtido realizando o mesmo procedimento anterior, substituindo na equação (2.10) obtendo-se a equação (2.18).

$$\frac{1}{1/2[C_A]_0} - \frac{1}{[C_A]_0} = kt_{1/2} \quad (2.18)$$

ou

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

É importante ressaltar que no caso da reação de ordem zero e de segunda ordem o tempo de meia-vida é função da concentração inicial, enquanto que na reação de primeira ordem o tempo de meia-vida deve ser constante.

A dedução das equações do tempo de meia-vida pode ser realizada partindo-se da equação (2.11), no qual, considerando o volume constante, a integração desta equação a partir da condição inicial $t = 0$ e $C_A = C_{A0}$ obtém o seguinte resultado:

$$t = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A_0}^{n-1}} \right) = \frac{1}{(n-1)kC_{A_0}^{n-1}} \left[\left(\frac{C_{A_0}}{C_A} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (2.20)$$

Substituindo-se $[C_A]_t$ por $[C_A]_0/2$ e t por $t_{1/2}$ na equação (2.20) e colocando-a na forma logarítmica, tem-se:

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} + (1-n) \ln (C_{A_0}) \quad (2.21)$$

Contudo, 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.

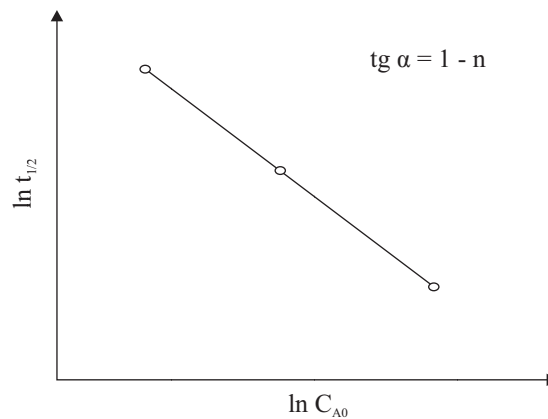


Figura 2.8- O Método das Meias-Vidas, no qual a inclinação da reta equivale a tangente (tg) do ângulo α .

2.6.2.3. 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:

$$-r_0 = kC_{A_0}^{\alpha} C_{B_0}^{\beta} \quad (2.22)$$

Na equação (2.22), $-r_0$ 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 H_2SO_4 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 H_2SO_4 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:

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

$$(-r'_0) = k(C_{B0}^\beta)C'_{A0}^\alpha \quad (2.24)$$

Dividindo a equação (2.23) pela equação (2.24), obtém-se:

$$\frac{-r_0}{-r'_0} = \left(\frac{C_{A0}}{C'_{A0}} \right)^\alpha \quad (2.25)$$

$$\alpha = \frac{\ln(-r_0/-r'_0)}{\ln(C_{A0}/C'_{A0})} \quad (2.26)$$

Graficamente pode-se apresentar a seguinte figura:

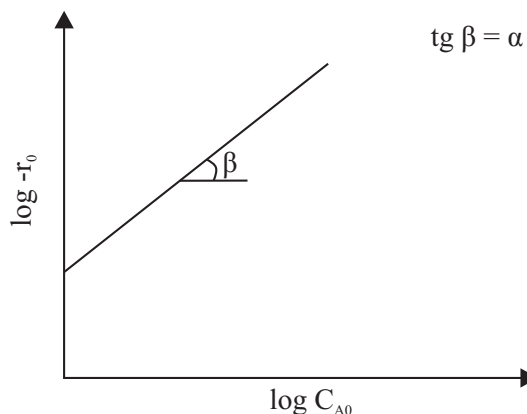


Figura 2.9- Determinação da ordem de reação (α) pelo Método das Velocidades Iniciais.

2.6.3. Modelo de reação heterogênea

Para análise segundo a abordagem de reação heterogênea, um modelo bastante utilizado é o Modelo do Núcleo Não Reagido. Este trabalho envolve a utilização deste modelo considerando partículas esféricas e “placa plana” com tamanho constante.

2.6.3.1. Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas esféricas de tamanho constante

O Modelo do Núcleo Não Reagido ou Shrinking Core Model (SCM) desempenha um papel importante nos sistemas de reação fluido-sólido, sendo um dos modelos que melhor caracteriza a realidade. Desenvolvido por Yagi e Kunii em 1955, o SCM apresenta 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.

Dependendo da situação alguns estágios podem não existir. Quando não há formação de produto gasoso ou no caso de reação irreversível, os estágios 4 e 5 são irrelevantes para a resistência da reação.

Assim, o Modelo do Núcleo Não Reagido pressupõe que a reação ocorre primeiramente na superfície externa da partícula sólida e a zona de reação move-se na direção do sólido como pode ser observado na Figura 2.10. O sólido inerte do material reagido é denominado de cinza.

Nas cinco etapas listadas acima, deve-se ter conhecimento de qual delas apresenta maior resistência, ou seja, é a mais lenta, a fim de saber qual é o estágio controlador do processo, podendo ser uma, duas ou mais. Em geral, as resistências entre os estágios apresentam grandes variações e será considerada como estágio controlador ou controlador de velocidade aquela em que a resistência é maior.

Segundo Levenspiel (2000), um modo de determinar a etapa controladora de uma reação sólido-fluido seria a partir das conversões obtidas ao longo do tempo. A seguir encontram-se as deduções das equações de conversão desconsiderando os estágios 4 e 5. Para

a sua aplicação considerou-se partículas esféricas sem alteração no diâmetro de partícula e foram analisados os estágios 1, 2 e 3 para determinação da etapa controladora. Para a dedução das equações foi usado como diretriz o estudo realizado por Levenspiel, em 2000, aplicado ao caso em questão.

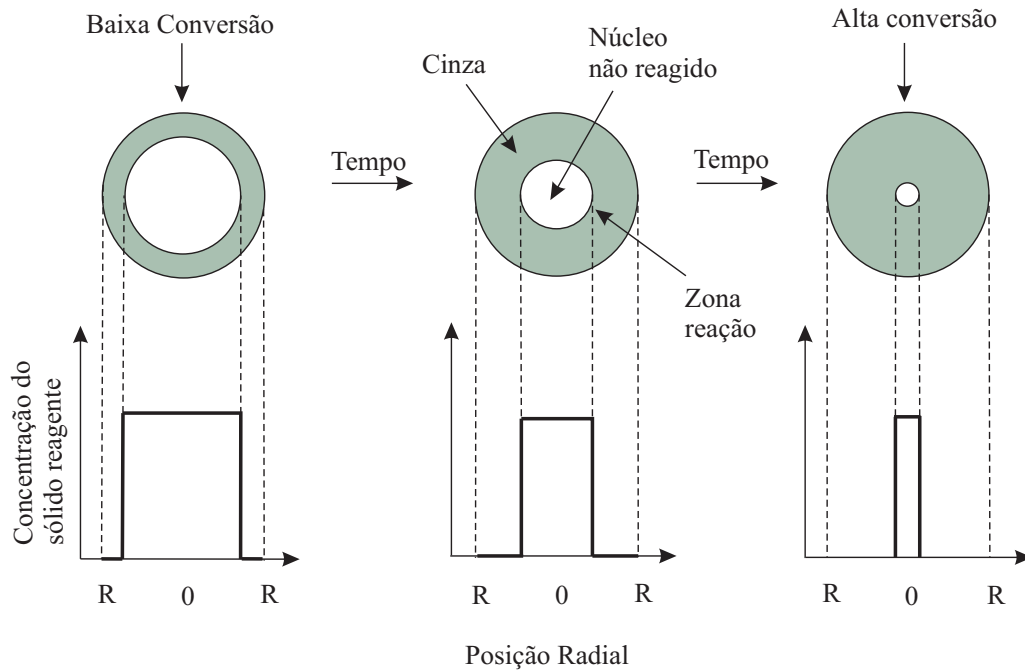


Figura 2.10- Processo reacional do Modelo do Núcleo Não Reagido.

Fonte: Levenspiel 2000.

2.6.3.1.1. Estágio 1: Difusão do ácido sulfúrico (reagente A) através da camada limite como estágio controlador

A lixiviação ácida do metacaulim pode ser representada pela equação (2.27), sendo a fase sólida o metacaulim e a fase fluída o ácido sulfúrico.



Quando a difusão através da camada circundante da partícula é a etapa controladora a concentração agirá como força motora, dada por $C_{Af} - C_{As}$ (Concentração do reagente A no fluído – Concentração do reagente A no sólido), sendo constante durante a reação da partícula (Figura 2.11).

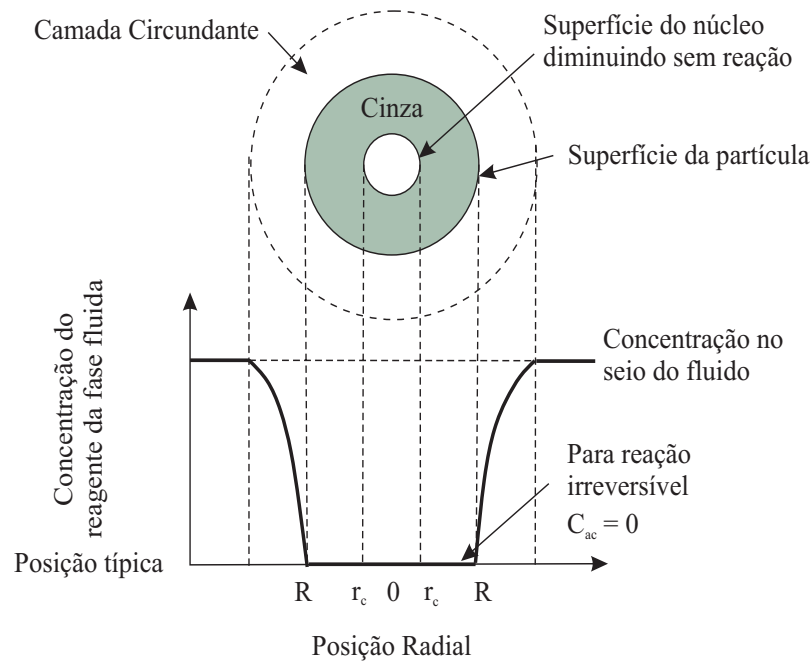


Figura 2.11- Representação da partícula em reação supondo a difusão na camada limite como estágio controlador.

Fonte: Levenspiel 2000.

Da estequiometria sabe-se que o número de mol do reagente sólido B (N_B) equivale ao número de mol do reagente fluido A (N_A) multiplicado pelo coeficiente estequiométrico do primeiro (b), segundo a equação (2.28).

$$dN_B = b dN_A \quad (2.28)$$

Considerando a superfície externa (S_{ex}) constante, tem-se:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_f (C_{Af} - C_{As}) = b k_f C_{Af} = \text{Constante} \quad (2.29)$$

Na equação (2.29), R é o raio da partícula, k_f é o coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula, C_{Af} é a concentração do reagente A no fluido e C_{As} no sólido.

Através da densidade molar (ρ_B) do reagente B no sólido e do volume constante da partícula (V) pode-se determinar a quantidade de B presente na partícula:

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{mol de B}}{\text{cm}^3 \text{ de sólido}} \right) (\text{cm}^3 \text{ de sólido}) \quad (2.30)$$

A redução do raio do núcleo não reagido segundo o consumo de dN_B ou bdN_A pode ser representada como:

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (2.31)$$

No qual r_c é o raio do núcleo sem reação. Relacionando as equações (2.30) e (2.31) tem-se a velocidade de reação segundo a concentração do raio do núcleo que não reagiu:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_f C_{Af} \quad (2.32)$$

Através da integração da equação (2.32) tem-se:

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_f C_{Af}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (2.33)$$

Se denotarmos por τ o tempo necessário para a completa reação da partícula, ou seja, $r_c = 0$, obtém-se:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_f C_{Af}} \quad (2.34)$$

A combinação das equações (2.33) e (2.34) fornece uma equação que relaciona o raio do núcleo que não reagiu, em termos de frações de tempo, com a completa conversão.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (2.35)$$

Sua representação em termos de conversão fracional assume a seguinte forma:

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volume do núcleo sem reação}}{\text{volume total da partícula}} \right) = \frac{\left(\frac{4}{3}\right)\pi r_c^3}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (2.36)$$

Logo,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \quad (2.37)$$

2.6.3.1.2. Estágio 2: Difusão do ácido sulfúrico (reagente A) através da camada de cinza como estágio controlador

Na situação na qual a difusão através da camada de cinza controla a velocidade de reação a resistência devida ao filme é determinante (Figura 2.12). Nesta, tanto o reagente A como o contorno do núcleo que não reagiu movem-se em direção ao centro, entretanto com velocidades diferentes. Segundo Levenspiel (2000), a concentração do núcleo que não reagiu é mais lenta que a velocidade de fluxo de A até o núcleo que não reagiu por um fator de cerca de 1000. Assim, é conveniente considerar que o núcleo que não reagiu é estacionário.

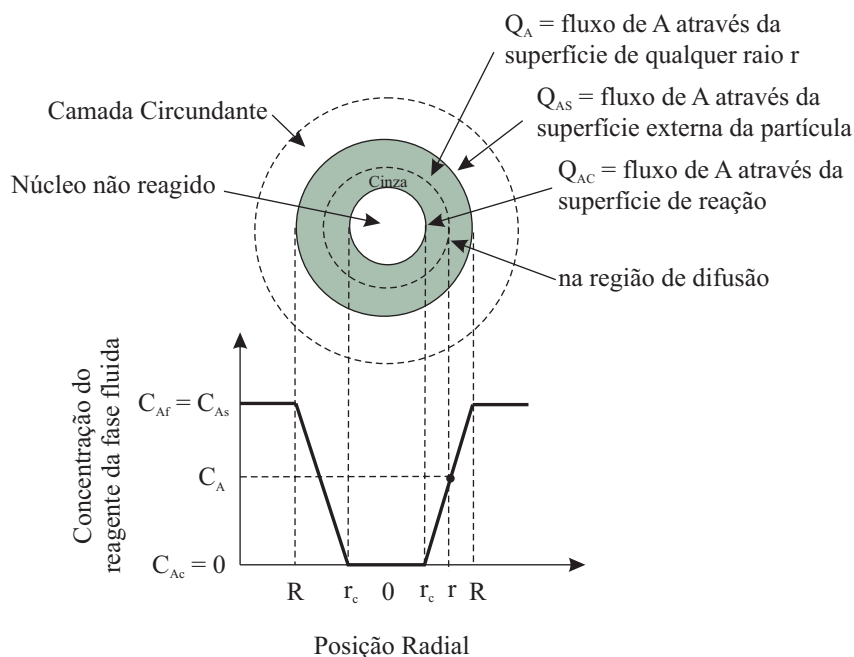


Figura 2.12- Representação da partícula de reação supondo a difusão na camada de cinza como estágio controlador.

Fonte: Levenspiel 2000.

A velocidade de reação de A é calculada pela sua velocidade de difusão para a superfície de reação segundo a equação (2.38).

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{Constante} \quad (2.38)$$

No qual Q_{As} é o fluxo de A através da superfície externa da partícula e Q_{Ac} é o fluxo de A através da superfície de reação. Consideremos o fluxo de A dentro da camada de cinza expresso pela lei de Fick para a contradifusão equimolecular:

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (2.39)$$

Na equação (2.39), D_e é o coeficiente de difusão efetivo do reagente fluido na camada de cinza. Substituindo a equação (2.39) na (2.38) e integrando desde R até r_c obtém-se:

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_e C_{Af} \quad (2.40)$$

A equação (2.40) trata das condições da partícula em reação a qualquer instante.

Considerando que o raio do núcleo sem reação varia com o tempo, através de rearranjos matemáticos e integrações, a equação (2.40) assume a seguinte forma:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Af}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (2.41)$$

Vale ressaltar que é difícil supor um valor para o coeficiente de difusão efetivo para o fluido, pois a cinza é uma região muito sensível a impurezas no sólido e a pequenas variações ao redor das partículas (Levenspiel 2000).

Para $r_c = 0$, ou seja, completa conversão da partícula pode-se calcular o tempo necessário de acordo com a equação (2.42).

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Af}} \quad (2.42)$$

Relacionando a equação (2.41) com a (2.42) tem-se:

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (2.43)$$

Em termos de conversão fracional:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.44)$$

2.6.3.1.3. Estágio 3: Reação química do ácido sulfúrico (reagente A) com o metacaulim (sólido B) como estágio controlador

A Figura 2.13 representa o gradiente de concentração no interior da partícula quando a reação química é o estágio controlador. Nesta situação, a reação não é afetada pela presença da camada de cinza e a quantidade de material reagindo é proporcional à superfície do núcleo sem reação.

Nesse processo, a velocidade de reação assume a seguinte forma:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_s C_{Af} \quad (2.45)$$

No qual k_s é a constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação. Aplicando a densidade molar para N_B , a sua forma integrada pode ser representada por:

$$t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{Af}} (R - r_c) \quad (2.46)$$

Para $r_c = 0$, ou seja, para o tempo de conversão completa (τ) tem-se:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Af}} \quad (2.47)$$

Relacionando as equações (2.46) e (2.47) tem-se:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.48)$$

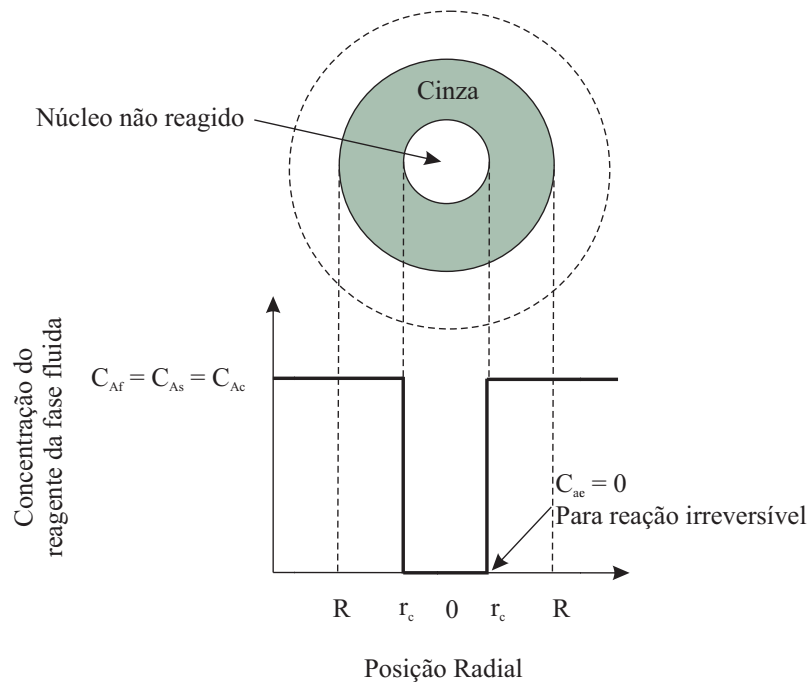


Figura 2.13- Representação da partícula de reação supondo a reação química como estágio controlador.

Fonte: Levenspiel 2000.

2.6.3.2. Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas “placa plana” de tamanho constante

Equações similares às desenvolvidas no item anterior (2.6.3.1) podem ser desenvolvidas, seguindo a mesma linha de raciocínio, para outras formas de partículas, dentre elas o formato de “placa plana” que apresenta as equações finais presentes na Tabela 2.3.

Tabela 2.3- Expressões do tempo de conversão para partículas “placa plana” com tamanho constante. L: Comprimento da maior partícula e l: comprimento da menor partícula.

Fonte: Levenspiel 2000.

	Camada limite	Camada de cinza	Reação Química
Placa plana	$\frac{t}{\tau} = X_B$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$
$X_B = 1 - \frac{l}{L}$	$\tau = \frac{\rho_B L}{bk_l C_{Af}}$	$\tau = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_{Af}}$	$\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{Af}}$

2.6.4. Combinação dos estágios controladores

As deduções realizadas anteriormente admitem apenas um estágio controlador durante a reação da partícula. No entanto, com o desenvolver da reação, a importância dos estágios varia. Tal fato pode ser notado nos seguintes exemplos para uma partícula de tamanho constante: a) a resistência à camada limite é invariável, b) o aumento da resistência à reação química devido à redução da superfície do núcleo sem reação e c) a resistência à camada de cinza é inexistente no início, mas com o passar da reação se torna cada vez mais relevante devido ao aumento da formação da camada de cinza. Assim, é mais coerente para alguns casos considerar que o tempo necessário para se alcançar um determinado estágio de conversão seja a soma dos tempos necessários para cada resistência de acordo com a equação (2.49) (Levenspiel 2000).

$$t_{\text{total}} = t_{\text{camada limite}} + t_{\text{cinza}} + t_{\text{reação}} \quad (2.49)$$

Para a completa conversão:

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{camada limite}} + \tau_{\text{cinza}} + \tau_{\text{reação}} \quad (2.50)$$

2.6.5. Determinação do estágio controlador

Segundo Levenspiel (2000), o estágio controlador da velocidade de uma reação fluido-sólido pode ser determinado através da observação do comportamento da conversão da

partícula com a influência dos parâmetros: temperatura, tamanho das partículas e velocidade de agitação do meio reacional.

O autor afirma que a reação química é usualmente mais sensível à temperatura do que os estágios físicos. Experimentos a diferentes temperaturas podem facilmente distinguir entre cinza ou camada limite, por um lado, e reação química, por outro lado, como estágio controlador.

O tamanho das partículas quando modificado não influencia na velocidade de reação caso a reação química seja o estágio controlador, a difusão na camada de cinza é pouco afetada e a difusão na camada limite é bastante afetada.

A velocidade de agitação, por sua vez, permite determinar quando existe ou não a influência da difusão da camada limite na velocidade de reação, pois esta é bastante afetada com a variação deste parâmetro enquanto que os outros estágios praticamente não são afetados.

Levenspiel (2000) relatou que um gráfico dos coeficientes de velocidades individuais em função da temperatura também pode ser utilizado para determinar o estágio controlador da reação (Figura 2.14).

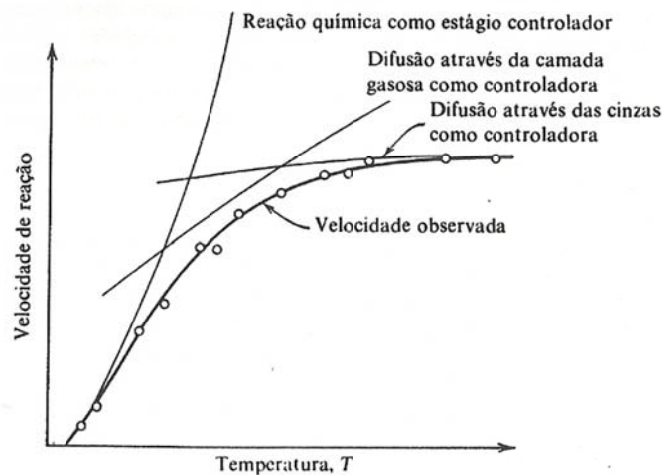


Figura 2.14- Comportamento da velocidade de reação em função da temperatura de reação para análise da resistência global “versus” resistência individual.

Fonte: Levenspiel 2000.

2.6.6. Energia de ativação

A energia de ativação é o valor mínimo de energia que as moléculas dos reagentes devem possuir para formação dos produtos, pode ser calculada segundo a equação de Arrhenius ilustrada na equação (2.51):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.51)$$

Nesta 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). A equação (2.51) permite calcular a energia de ativação a partir da variação da constante de velocidade com a temperatura.

Aplicando o logaritmo neperiano na equação (2.51) tem-se:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.52)$$

Assim, como se pode notar, trata-se de uma equação linear ($y = a + bx$). Desta maneira torna-se possível o cálculo da energia de ativação 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 material de partida foi utilizado o caulim processado para cobertura de papel oriundo da região do Rio Capim, Estado do Pará, e o ácido sulfúrico, com pureza de 95-98%, em concentrações que proporcionassem as relações alumínio/ácido iguais à estequiometria de reação com 10% de excesso.

O caulim foi inicialmente seco em estufa a 110°C, em seguida calcinado em forno mufla a 600, 700, 800, 900 e 1000°C por 2h e as amostras resultantes das calcinações receberam as seguintes denominações: M600, M700, M800, M900 e M1000, respectivamente.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais envolvidos no trabalho foram submetidos às seguintes análises: Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD-TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise da porosidade e área específica (BET) além da análise granulométrica e de densidade real.

Todas as análises foram realizadas em laboratórios pertencentes à Universidade Federal do Pará. As análises de porosidade e área específica (BET) foram realizadas no Instituto de Química e todas as outras análises foram realizadas no Instituto de Geociências.

3.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X consiste em uma das principais técnicas de identificação/caracterização de fases cristalinas. O princípio da técnica se baseia no fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente (Jenkins e Snyder 1996).

As amostras foram pulverizadas em gral de ágata, até textura de pó de talco, e em seguida os porta-amostras de aço inox foram preenchidos.

Os dados difratométricos do caulim, metacaulins e sólidos lixiviados foram obtidos pelo método do pó em Difratômetro de Raios X (DRX), modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), 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° [20], voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de $0,017^\circ$ [20], 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.

Para complementação da análise difratométrica foi realizado estudo *in situ* por DRX. Esse método trata de um procedimento térmico no qual o aquecimento do material é realizado sobre uma lâmina de platina no próprio equipamento e simultaneamente são realizadas análises difratométricas. O estudo da transformação térmica foi realizado nas temperaturas de 970°C e 1100°C , nos tempos de 15, 30, 45, 60 e 120 minutos e com um ângulo de varredura de 10 a 38° [20].

Foi efetuado o refinamento pelo Método de Rietveld da caulinita, com a consequente análise quantitativa das fases, através do software Fullprof (Rodriguez-Carvajal 2000).

3.1.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de análise química qualitativa e quantitativa, envolvendo a identificação dos elementos presentes em uma amostra expressos na forma de óxidos bem como a sua quantificação.

O princípio da técnica de produção de FRX se baseia na excitação da amostra que gera vários saltos quânticos (comprimentos de onda) separados por cristais e um sistema de detecção. A análise quantitativa é realizada a partir da medida das intensidades das linhas dos espectros característicos de cada elemento existente na amostra.

A análise química do caulim, metacaulim e sólidos lixiviados 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), utilizando 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)

Amostras de caulim e dos sólidos lixiviados foram submetidas à decomposição térmica em ATD-TG 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, com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1000°C e alumina calcinada como referência.

Como complementação da análise termogravimétrica, para comparação de valores de adsorção de umidade, foi realizada análise da adsorção da sílica gel ISO FAR 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 até peso constante.

3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através do MEV é feita a análise morfológica e da superfície de um material sólido, para que seja estudada sua microestrutura.

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura no caulim, metacaulim e sólidos lixiviados gerados no processo.

As imagens foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, da marca Zeiss, modelo LEO 1430. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagem de 8 e 10 kV.

3.1.5. Análise granulométrica

Foram realizadas análises granulométricas do caulim, metacaulim e sólidos lixiviados 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 2000 μ m, tempo de agitação 20 min. A concentração do dispersante hexametáfosfato de sódio utilizada foi de 0,05%.

3.1.6. Análise de 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.

3.1.7. Análise da porosidade e área específica (BET)

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

De acordo 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 e aplicação do método BET (Brunauer – Emmett - Teller) e a área e o volume dos poros pelo método BJH (Barrett – Joyner - Halenda). Antes das medidas de adsorção, as amostras passaram por pré-tratamento térmico de 130°C por 2h.

3.2. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

O processo de lixiviação ácida foi realizado para o caulim de cobertura não calcinado e para o caulim calcinado nas diferentes temperaturas anteriormente descritas. Os testes padronizados das lixiviações foram desenvolvidos com tempo de residência de 3h, com 50 g da amostra inicial e ácido sulfúrico 10% acima do seu valor estequiométrico, de acordo com a reação dada abaixo:



O M700 foi lixiviado a 95, 80, 70 e 50°C ± 3°C e o restante das amostras a 95°C ± 3°C. Aliquotas foram coletadas a cada 15 minutos e imediatamente filtradas. Os passantes, livres de sólidos e resfriados, 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).

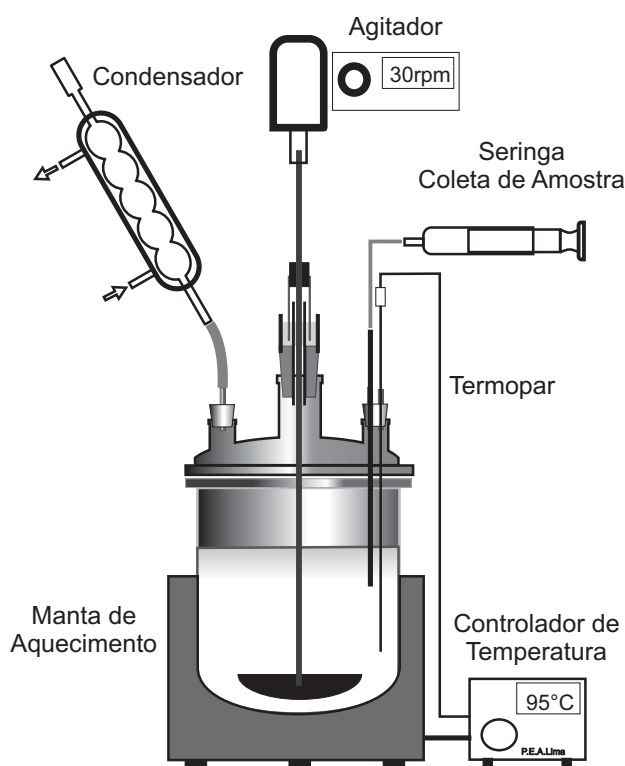


Figura 3.2- Figura ilustrativa do reator utilizado nos ensaios de lixiviação.

As reatividades ou extrações de alumínio foram analisadas através do cálculo das conversões fracionais (X) a fim de acompanhar o progresso das reações, de acordo com a equação:

$$X = \frac{n_0 - n}{n_0} \quad (3.2)$$

Na equação (3.2), 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 (3.3) da hipérbole.

$$y = \frac{a \cdot x}{1 + (b \cdot x)} \quad (3.3)$$

Na qual, y é a concentração de alumínio, x é o tempo, “ a ” e “ b ” são constantes obtidas nos ajustes. Todas as lixiviações foram realizadas em duplicata e o valor considerado no trabalho corresponde à média aritmética dos resultados obtidos nos ajustes.

Uma vez realizadas as lixiviações do caulim não calcinado e dos materiais calcinados nas diferentes temperaturas foi determinado o estudo de reatividade e a cinética das lixiviações.

As lixiviações realizadas resultaram em fração elevada de sólido lixiviado e solução sobrenadante. Estes foram separados por decantação. Os sólidos lixiviados obtidos foram lavados com água destilada até pH próximo a 7,0 e secos em estufa na temperatura de 110°C por 24 horas.

Os sólidos lixiviados obtidos com as lixiviações do caulim não calcinado, M700, M800, M900 e M1000 receberam as seguintes denominações: CL (caulim lixiviado), S700, S800, S900 e S1000, respectivamente.

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

3.3. ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi realizado para o M700, considerando as lixiviações sulfúricas realizadas a 70, 80 e 95°C \pm 3°C, no qual foram aplicados métodos de reação homogênea e heterogênea a fim de comparação entre os seus resultados.

3.3.1. Métodos de reação homogênea

3.3.1.1. Método Integral

A sua aplicação foi realizada segundo o alumínio dissolvido, foi considerado um intervalo de tempo total necessário para converter 50% do reagente limitante 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.

O Método das Meias-Vidas foi aplicado de forma a confirmar a ordem de reação e as constantes de velocidade encontradas pelo Método Integral.

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

Foi aplicado o Modelo do Núcleo Não Reagido a partir da consideração de que o tamanho das partículas era constante e possuíam formato esférico e de “placa plana”. Para aplicação do método foi considerado conversão de 50% do reagente limitante.

3.3.3. Energia de ativação

Para o seu cálculo, foi utilizada a equação de Arrhenius nas temperaturas de 70, 80 e $95^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ considerando consumo de 50% do reagente limitante (Kotz e Treichel 2002).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma obtido para o caulim de cobertura de papel oriundo da região do Rio Capim, caracterizado através do método do pó por DRX, se encontra na Figura 4.1. Neste, foi possível observar a predominância da fase da caulinita com suas principais reflexões basais em 7,15 Å, 3,57 Å e 4,36 Å e a fase do anatásio com seu pico basal mais intenso (baixa intensidade) em 25,3° [2θ] com 3,52 Å, com 1,89 Å sendo o segundo pico mais intenso e o terceiro com 2,37 Å sobreposto pelo primeiro pico do terceiro triplet da caulinita. A identificação da caulinita foi confirmada com a ficha PDF 78-1996 e do anatásio com a ficha PDF 71-1166.



ado como

O gráfico resultante do refinamento através do Método de Rietveld se encontra na Figura 4.3, no qual se buscou que o difratograma calculado a partir de seus dados cristalográficos (preto) se aproximasse o melhor possível do difratograma observado (vermelho). A função analítica da forma do perfil utilizada para a análise da amostra foi a

TCH (função Thompson-Cox-Hastings). As regiões 2 θ de 0 a 10° e de 19,5° a 20° foram excluídas do refinamento para minimizar os efeitos do background. A convergência do refinamento foi acompanhada pelos indicadores estatísticos R-Bragg e GoF (goodness of fit). Durante o refinamento foi ajustado o fundo do difratograma, parâmetros do perfil, simetria dos picos, intensidade e parâmetros da cela unitária. O indicador estatístico GoF assumiu um valor equivalente a 2,1. O R-Bragg para a caulinita apresentou um valor de 0,778% e para o anatásio de 0,810%. Os indicadores R_{wp} e R_{exp} apresentaram os valores 15,5% e 7,2%, respectivamente. Através do método, verificou-se que a amostra era constituída de 99,59% de caulinita e 0,41% de anatásio (Araújo *et al.* 2005).

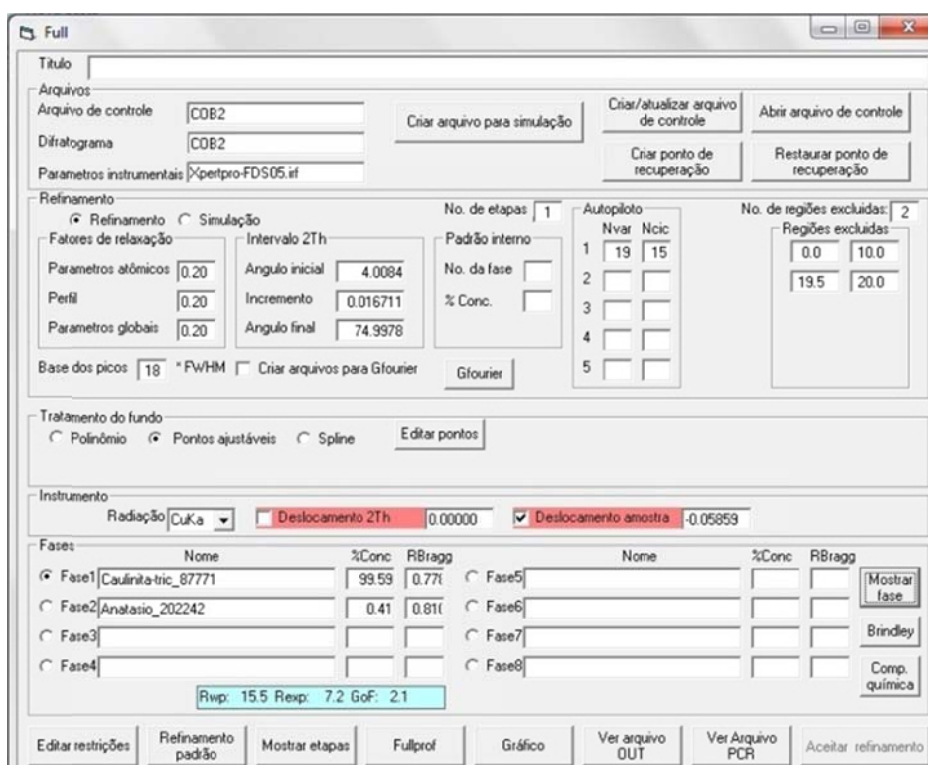


Figura 4.2- Refinamento realizado pelo método de Rietveld através do software Fullprof para o caulim de cobertura oriundo da região do Rio Capim.

Na Figura 4.4 encontram-se os difratogramas dos metacaulins obtidos por calcinação a 600, 700, 800, 900 e 1000°C (M600, M700, M800, M900 e M1000, respectivamente), durante 2h. O processo de calcinação para obtenção do M600 não conseguiu destruir completamente a estrutura da caulinita, para tal seria necessário mais tempo. Assim, este material não foi utilizado nas análises seguintes de lixiviação e cinética.

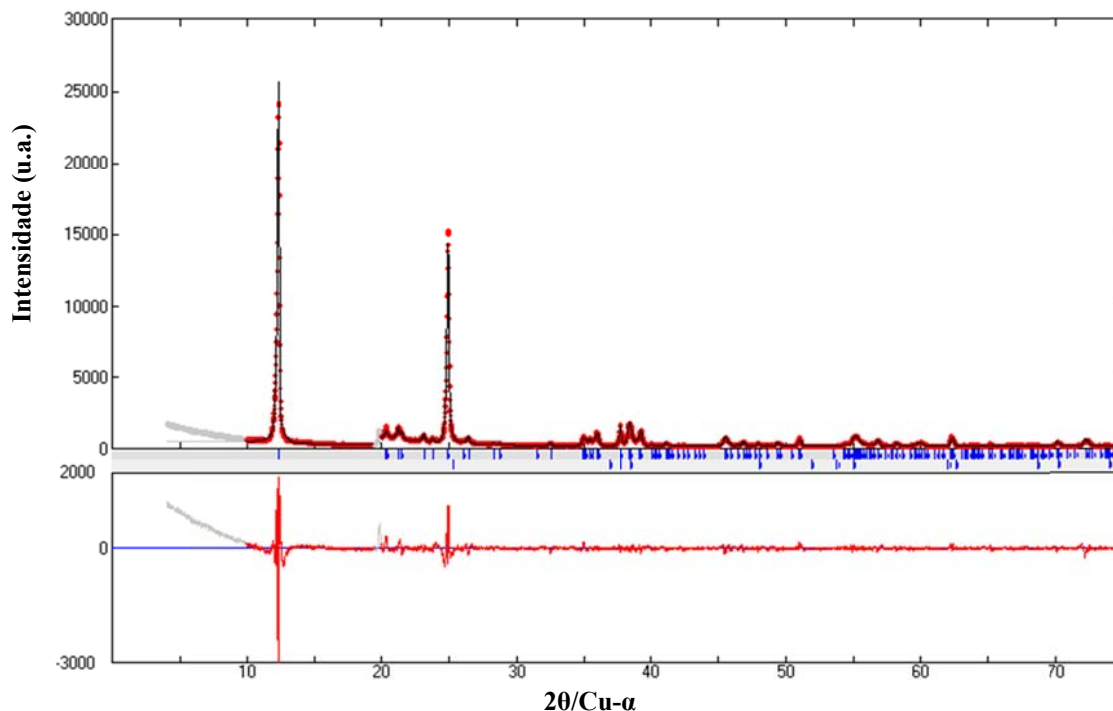


Figura 4.3- Difratoograma de raios X do caulim para cobertura de papel com respectivo refinamento pelo método de Rietveld.

O M700 e o M800 indicaram a formação do metacaulim. O M900 e o M1000 demonstraram o início da formação de uma fase cristalina de difícil caracterização pela pequena intensidade dos picos.

A sua identificação foi realizada através do estudo *in situ* por DRX. Os difratogramas obtidos (Figura 4.5) mostraram que a 970°C, em 15 minutos, existia apenas a presença de uma fase amorfa e do anatásio. Em 30 minutos, iniciava a formação de uma fase cristalina ainda não identificável. Em 45 minutos, os picos se encontravam melhor definidos indicando a presença de mullita com seus picos mais intensos em 3,40 Å, 5,40 Å e 3,43 Å. Em 60 e 120 minutos, confirmou-se que a fase cristalina, cuja formação iniciava, tratava-se de mullita. A identificação da mullita foi confirmada com a ficha PDF 79-1452.

O processo de lixiviação ácida realizado para os materiais envolvidos resultou em uma fração elevada de sólido lixiviado. Os difratogramas obtidos para estes sólidos se encontram na Figura 4.6. Através da sua análise foi possível observar que no caulim lixiviado as fases cristalinas presentes no material de partida se mantiveram. O S700 e o S800 eram constituídos basicamente de sílica amorfa, através da banda de amorfização para o ângulo 2θ entre 14° e 30° , sendo detectado na amostra a presença de anatásio, como já mencionado. O S900 e o

S1000 indicaram a permanência da mullita com o processo de lixiviação, tratando-se de um composto estável e insolúvel em meio ácido.

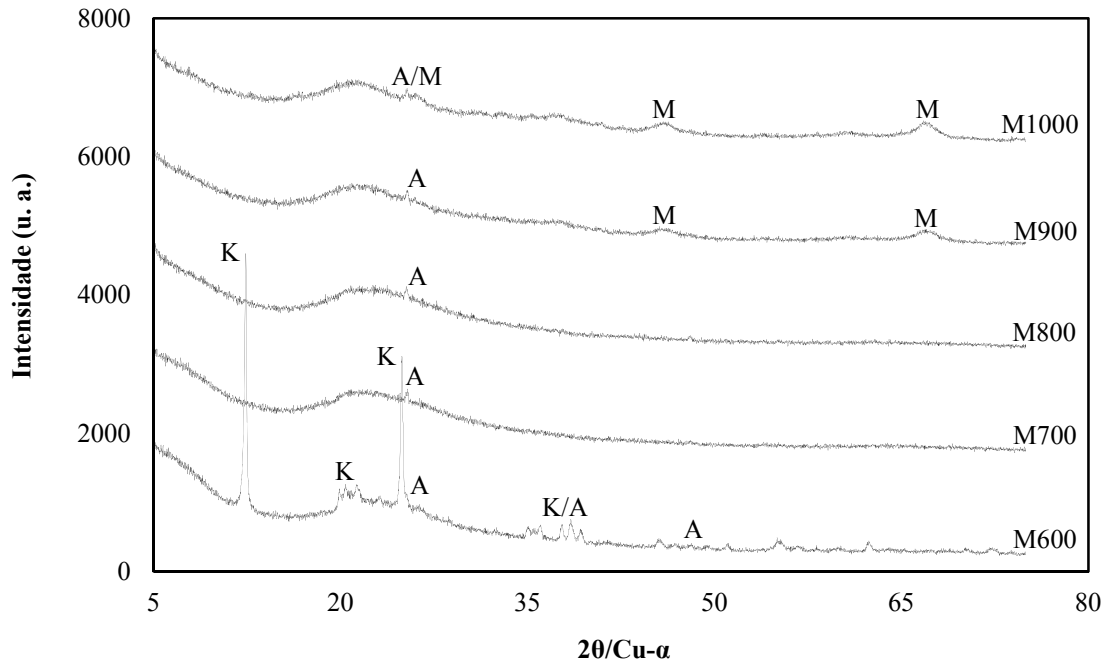


Figura 4.4- Difratomogramas dos caulins calcinados a 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C (K: Caulinita, A: Anatásio e M: Mullita).

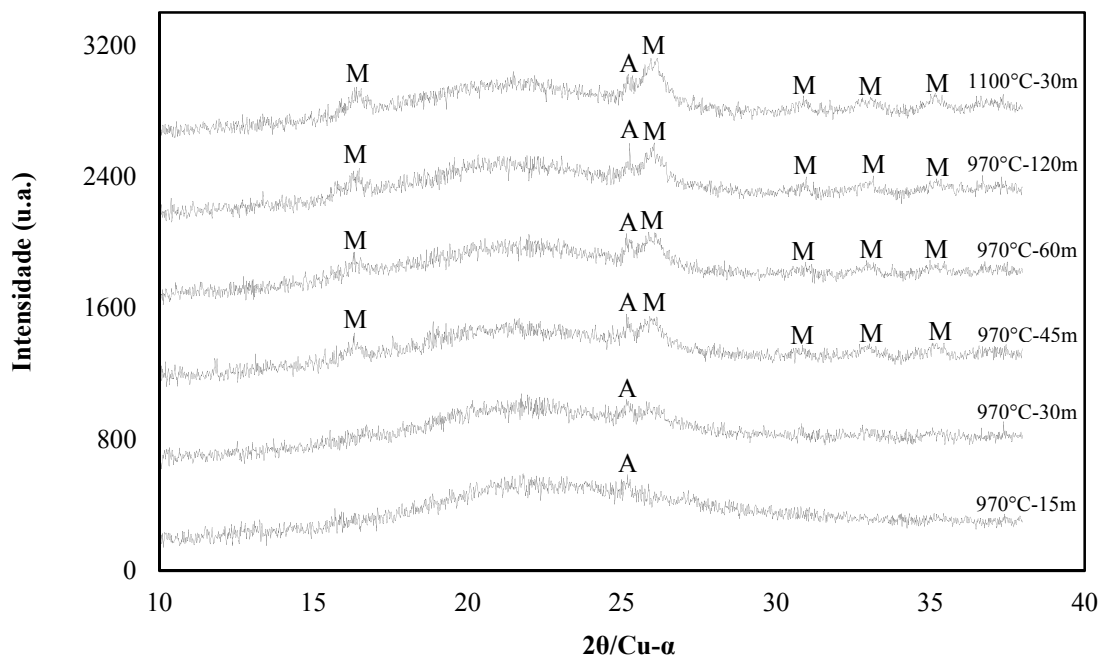


Figura 4.5- Difratomogramas obtidos por análise *in situ* do caulim a 970°C nos tempos de 15, 30, 45, 60 e 120 min. e 1100°C por 30min (A: Anatásio e M: Mullita).

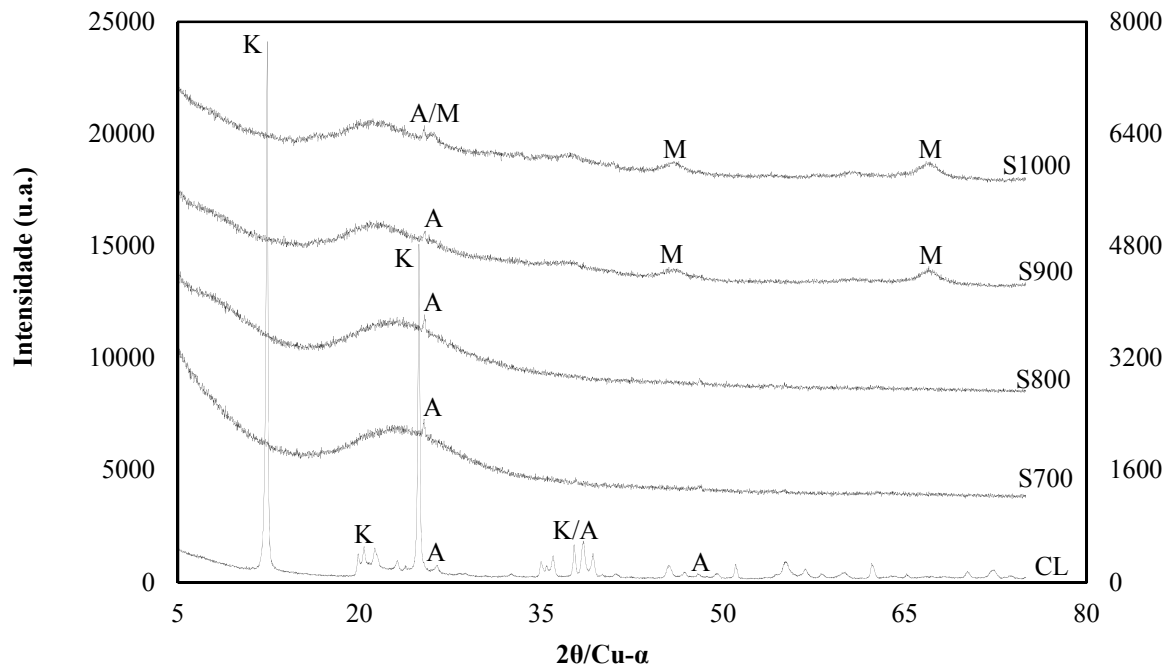


Figura 4.6- Difratoogramas obtidos para os sólidos lixiviados resultantes dos processos de lixiviação a 95°C do caulim e dos M700, M800, M900 e o M1000 (CL: Caulim Lixiviado, K: Caulinita, A: Anatásio e M: Mullita.).

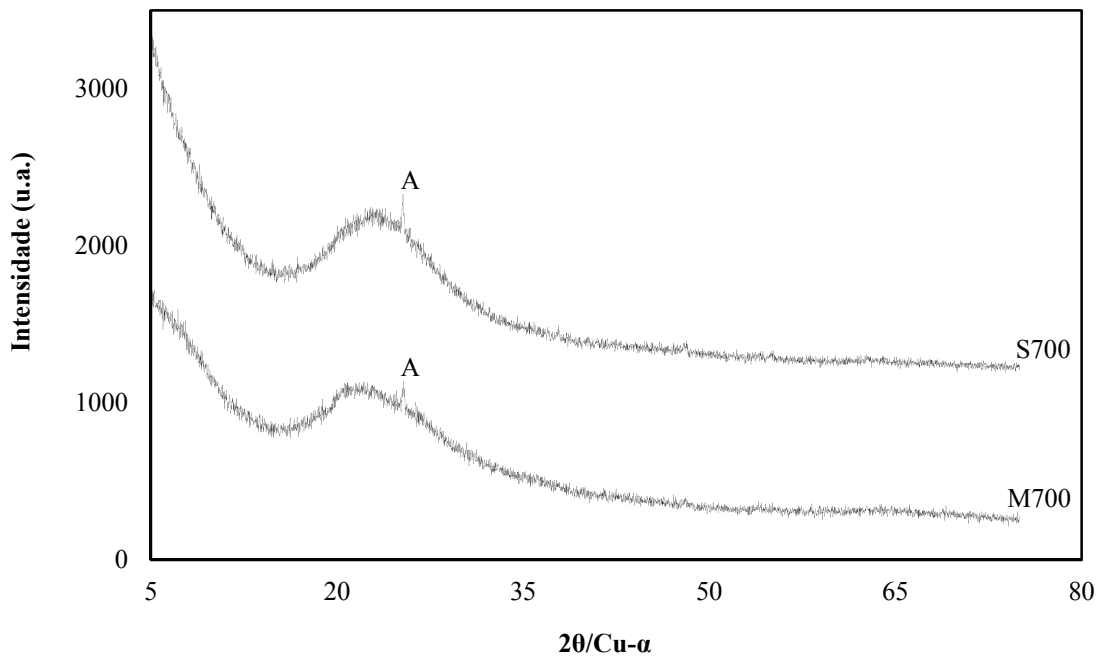


Figura 4.7- Difratoogramas obtidos para o M700 e para a sílica amorfa (S700) resultante do seu processo de lixiviação a 95°C (A: Anatásio).

O material estudado no trabalho indicou alta pureza visto que o único contaminante presente obteve pico de baixa intensidade. O refinamento realizado pelo método de Rietveld apresentou bons resultados dos indicadores estatísticos que se encontravam dentro dos valores admitidos para a aplicação do método (Esteve 2006).

4.1.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Tabela 4.1- Composição química dos materiais envolvidos (%). P.F.: Perda ao Fogo e CL: Caulim Lixiviado.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	P.F.	
Teórico	46,54	39,50	-	-	-	-	13,96	
Caulim	46,64	37,75	0,53	0,23	0,11	0,41	14,33	
Metacaulim	M600	52,01	42,12	0,66	0,34	0,10	0,52	4,17
	M700	53,36	43,58	0,60	0,33	0,13	0,53	1,51
	M800	53,59	44,11	0,65	0,32	0,13	0,53	0,62
	M900	53,59	44,35	0,61	0,33	0,11	0,53	0,53
	M1000	53,29	44,82	0,62	0,36	0,12	0,50	0,30
CL	46,64	38,00	0,50	<0,1	<0,1	0,47	14,37	
Sólido Lixiviado	S700	85,68	3,66	0,26	<0,1	<0,1	0,89	9,51
	S800	84,66	4,68	0,14	<0,1	<0,1	0,81	9,71
	S900	60,01	37,05	0,51	0,23	<0,1	0,59	1,58
	S1000	53,81	44,53	0,59	0,19	<0,1	0,45	0,40

Os resultados da análise química e da perda ao fogo do caulim, dos metacaulins e dos sólidos lixiviados podem ser observados na Tabela 4.1. Os valores encontrados para o caulim estão próximos aos valores estequiométricos teóricos de alumina, sílica e perda ao fogo.

De acordo com a análise da composição química do caulim realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) estimou-se um teor de 98,72% de caulinita e 0,41% de anatásio. Através da comparação dos dados encontrados por FRX com os valores obtidos pelo refinamento segundo o Método de Rietveld, cujos resultados indicaram tratar-se de uma amostra constituída por 99,59% de caulinita e 0,41% de anatásio, foi verificado desvio de 0,88% para a caulinita enquanto que para o anatásio a quantificação apresentou o mesmo valor encontrado por FRX.

Os valores correspondentes aos metacaulins obtidos por calcinação a 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C apresentaram um pequeno aumento, fato que se deve a um comportamento de “concentração” em consequência da perda de umidade.

Com a análise da composição química dos sólidos resultantes dos processos de lixiviações foi possível verificar que o caulim lixiviado apresentou composição semelhante à do seu material de partida envolvendo apenas a dissolução do óxido de sódio.

O S700 e o S800 eram predominantemente constituídos por sílica amorfa e o aumento observado nos valores de sílica em relação aos respectivos materiais de partida (Figura 4.8) se deve a remoção de alumina durante o processo de lixiviação.

O S900 apresentou uma pequena redução nos teores de alumina e o S1000 praticamente não sofreu alteração em relação ao seu material de partida, fato que pode ser atribuído ao início da sinterização do material e a formação de mullita, um composto estável e insolúvel em meio ácido que dificulta ou impossibilita o processo de lixiviação.

Além das alterações nas concentrações de alumina e sílica, foi observado que nas lixiviações do M700 e do M800 ocorreu a dissolução parcial do óxido de ferro bem como o “aumento” da concentração do óxido de titânio devido ao efeito de concentração gerado (Figura 4.9).

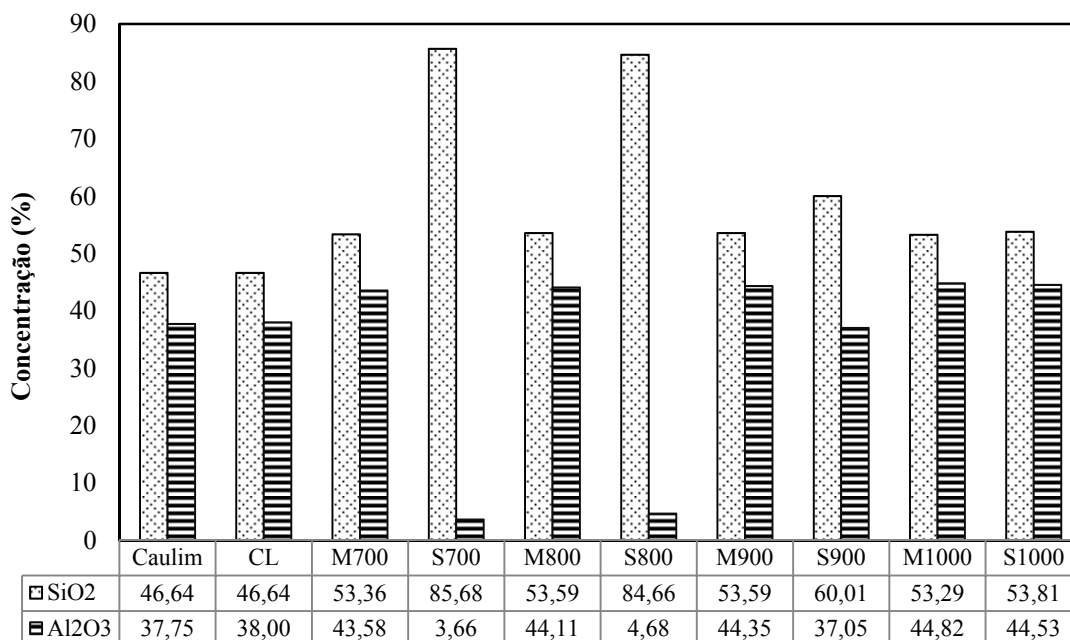


Figura 4.8- Comportamento das concentrações de sílica e alumina nos materiais envolvidos em processos de lixiviações com ácido sulfúrico a 95°C.

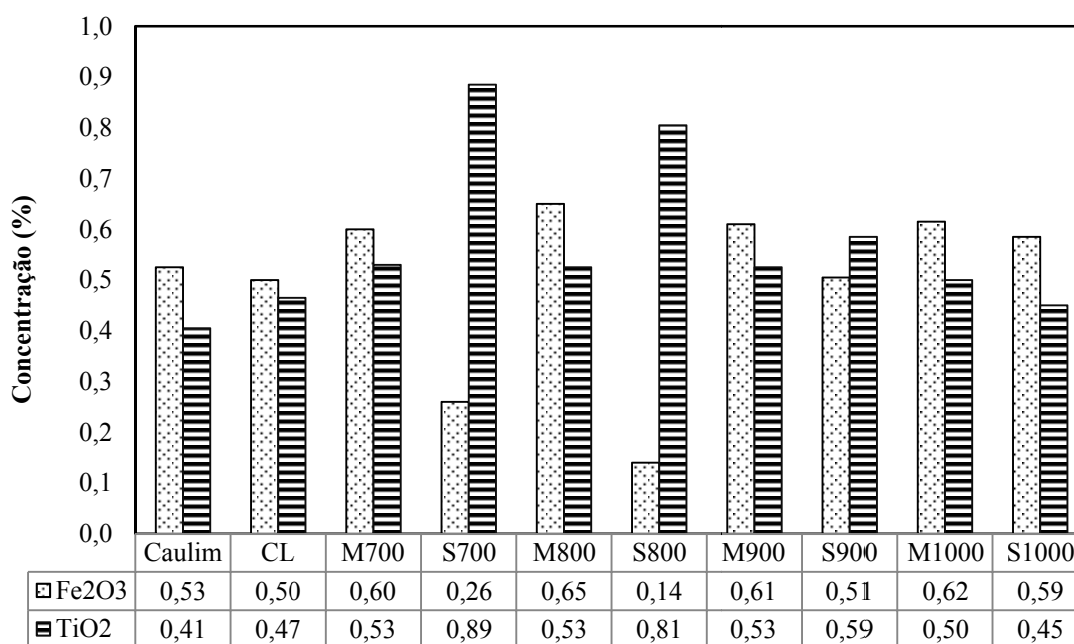


Figura 4.9- Comportamento das concentrações de óxido de ferro e titânio nos materiais envolvidos em processos de lixiviações com ácido sulfúrico a 95°C.

4.1.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD-TG)

4.1.3.1. Caulim e caulim lixiviado

Na Figura 4.10 são apresentadas as curvas da análise térmica diferencial e termogravimétrica do material estudado neste trabalho, no qual se pode observar serem típicos da caulinita. Os dados termoanalíticos demonstraram efeito endotérmico inicial (400°C) e o máximo da reação endotérmica de desidroxilação a aproximadamente 512°C, que corresponde à temperatura de formação do metacaulim, com perda de massa de 15,6%, estando próximo ao valor obtido para a perda ao fogo (P.F.) da caulinita presente na Tabela 4.1 (14,3%). A reação exotérmica a cerca de 997°C se deve à nucleação de uma fase cristalina que, de acordo com os dados difratométricos discutidos anteriormente, diz respeito à mullita.

Na maioria dos trabalhos científicos existem controvérsias sobre as fases formadas na faixa de temperatura de 900°C a 1000°C. Brindley e Nakahira (1959) afirmaram que a reação exotérmica que ocorre nessa faixa é geralmente considerada uma rápida recristalização, sendo que alumina gama e mullita se formam nesse estágio. Santos relatou em 1989 que existem três interpretações principais para a reação exotérmica nessa faixa de temperatura: a) interferência de picos de pequena intensidade de mullita, b) diz respeito à formação de alumina-gama e c) a

própria nucleação de mullita, principalmente quando a partir da caulinitas “bem cristalizadas” devido a melhor organização da direção do eixo c.

Na lixiviação do caulim não calcinado nas condições relatadas foi verificada a permanência da caulinita no sólido lixiviado através da análise difratométrica, assim como pela análise térmica do material como pode ser visto na Figura 4.11.

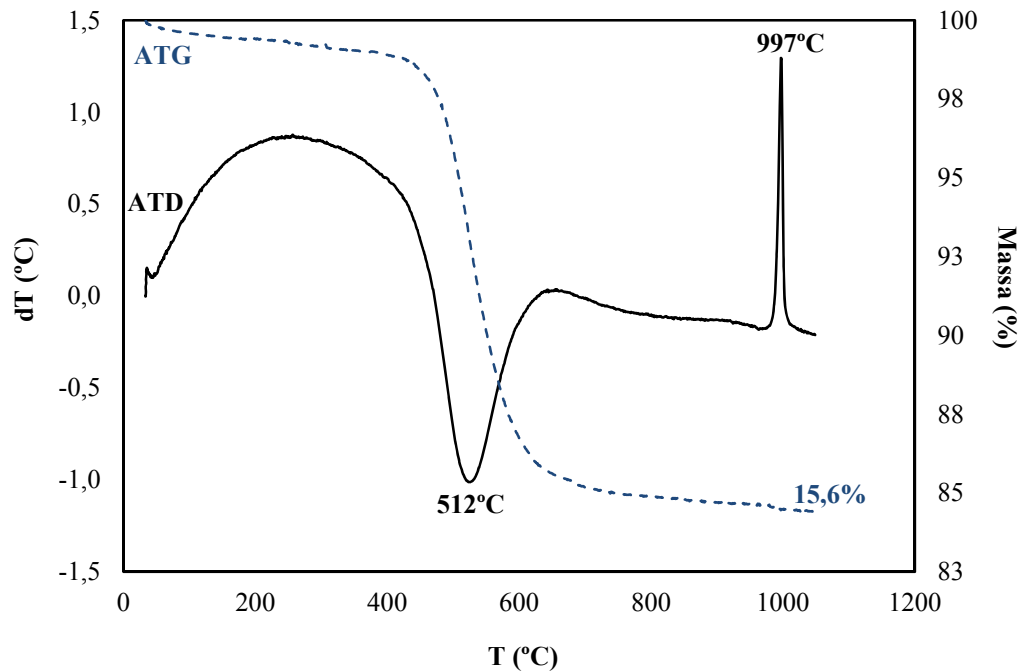


Figura 4.10- Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do caulim para cobertura.

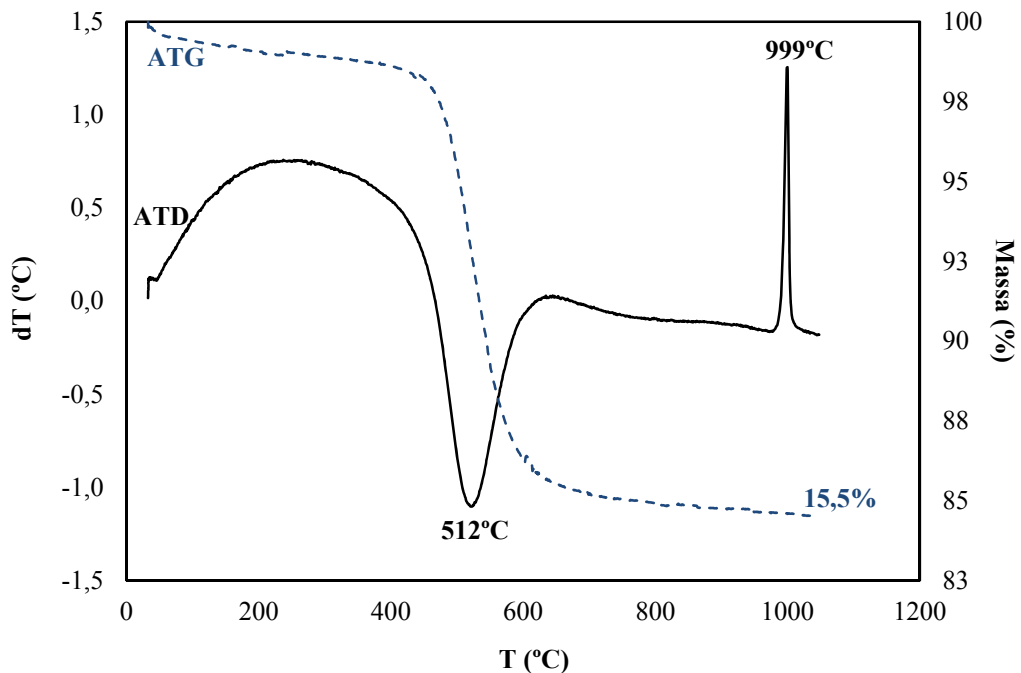


Figura 4.11- Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do caulim lixiviado.

4.1.3.2. Sólidos lixiviados

Na análise térmica do S700 e do S800 (Figura 4.12) verificou-se um efeito endotérmico a cerca de 100°C, devido à temperatura de desidratação. A grande banda endotérmica a partir de 200°C pode ser atribuída à perda de água fortemente ligada, por pontes de hidrogênio, à superfície das placas pseudo-hexagonais da sílica amorfa em diferentes sítios. Nas ATD's obtidas para o S900 e para o S1000 não foi observada perda de água referente à desidratação (~100°C) e o efeito endotérmico a partir de 200°C é menor devido à presença de menos sítios ativos para formação de pontes de hidrogênio.

Na análise termogravimétrica do S700 e do S800 (Figura 4.13) pode-se verificar que ocorreu uma perda de massa total de 17,98% e 19,03%, respectivamente. É importante ressaltar que após 200°C ainda houve perda de massa de aproximadamente 6% confirmando a hipótese da existência de pontes de hidrogênio que mantém as moléculas de água fortemente ligadas à superfície das placas pseudo-hexagonais.

As perdas de massa total obtidas para o S700 e S800 indicaram que esses materiais apresentaram uma boa capacidade de adsorção de umidade compatível com a sílica gel, com perda de massa, segundo o teste experimental realizado, de aproximadamente 18,53%. A capacidade de adsorção inicial da sílica gel utilizada neste trabalho era de 20-25% do seu peso, com perda de 2% por dessecação. A perda se deve ao fato de que, além de umidade, ela também retém partículas de poeira, que obstruem os poros e impedem que a adsorção ocorra.

O S900 e o S1000 apresentaram perda de massa de 4,70% e 2,06%, respectivamente, indicando que estes materiais tem baixa capacidade de adsorção.

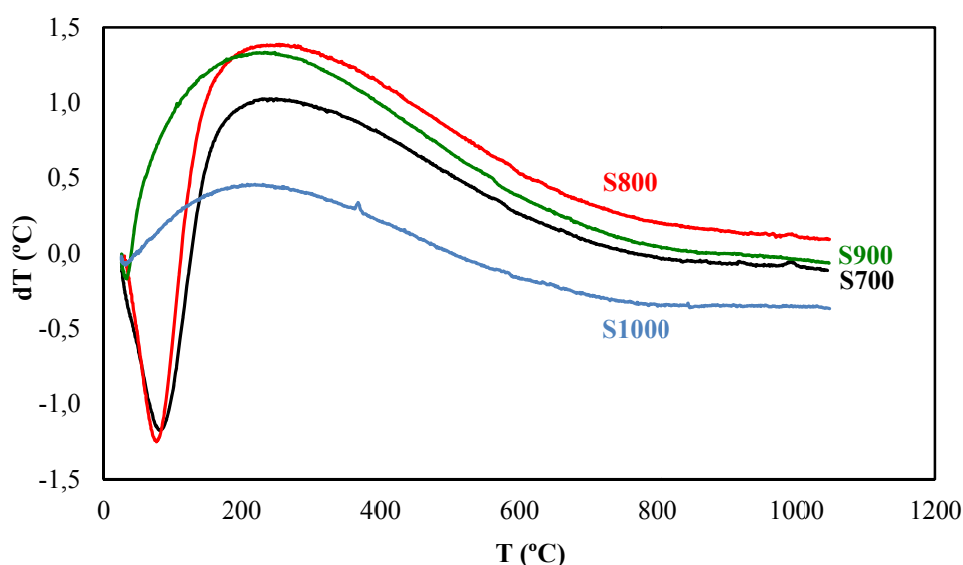


Figura 4.12- Análise térmica diferencial (ATD) do S700, S800, S900 e S1000.

0

Figura 4.13- Análise termogravimétrica (ATG) do S700, S800, S900 e S1000.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi realizada análise dos aspectos micromorfológicos dos materiais envolvidos através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 4.14 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.

Com a interpretação dos MEV's obtidos para os materiais calcinados nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C (Figura 4.15), podem-se verificar semelhanças com o caulim não calcinado, no qual também foi possível observar as placas pseudo-hexagonais da caulinita preservadas da sua morfologia. Esta observação está de acordo com o relatado por Santos (1989) no qual o processo de ativação térmica da caulinita torna a sua rede cristalina mais desordenada, formando o metacaulim, mas que este mantém a forma das placas hexagonais da caulinita original.

Sabe-se que a estrutura da caulinita é formada por folhas tetraédricas constituídas por silício e oxigênio e de folhas octaédricas de alumínio, oxigênio e hidroxila, no qual o processo de calcinação e lixiviação promove a remoção das folhas octaédricas. Contudo, os MEV's dos sólidos lixiviados obtidos com os tratamentos ácidos indicaram a permanência da morfologia da caulinita original apesar da remoção das folhas octaédricas.

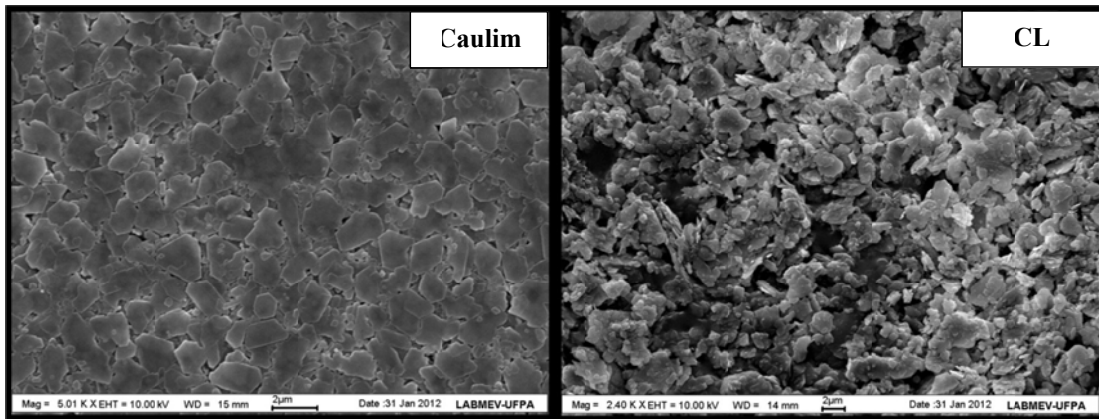
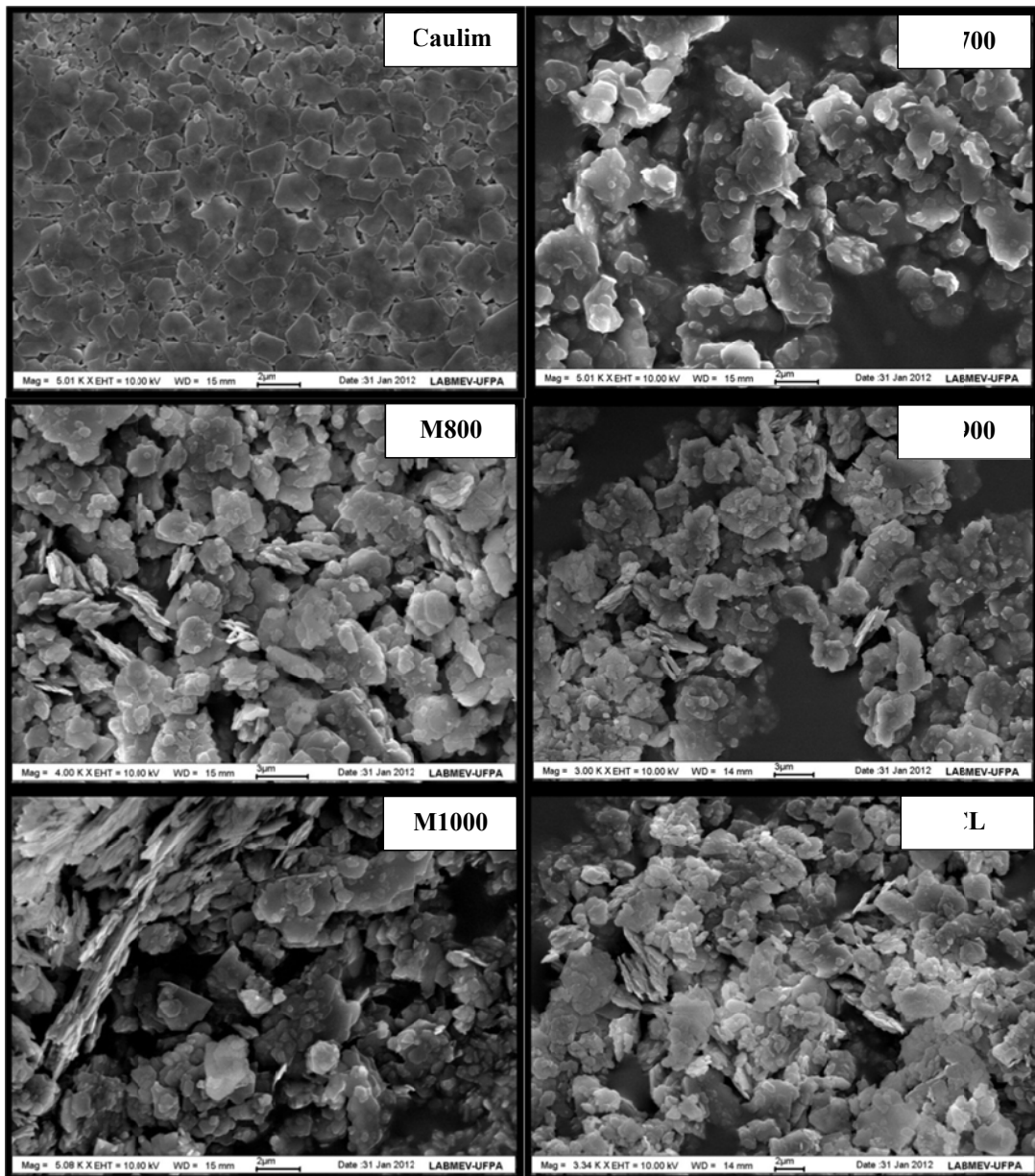


Figura 4.14- MEV's obtidos para o caulim de cobertura de papel e caulim lixiviado (CL).



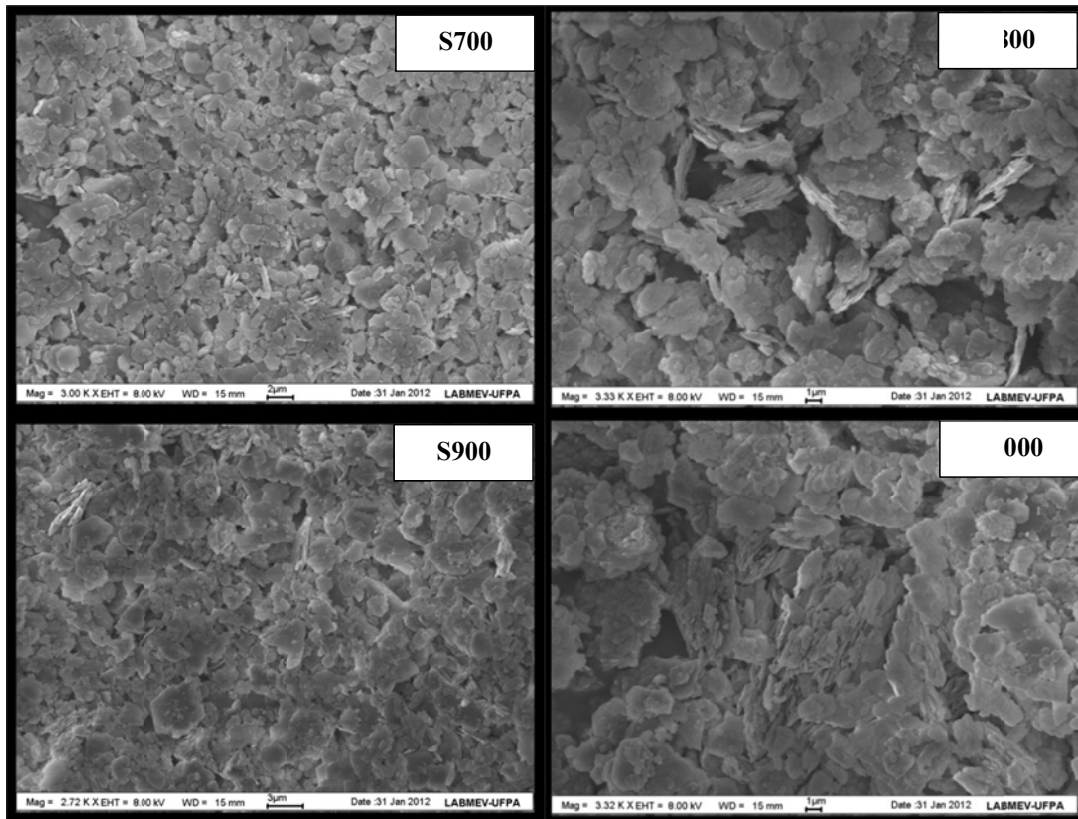


Figura 4.15- MEV's obtidos para o caulim de cobertura de papel, M700, M800, M900, M1000, Caulim Lixiviado (CL), S700, S800, S900 e S1000.

4.1.5. Análise granulométrica

O caulim usado no trabalho apresentou a distribuição granulométrica apresentada na Figura 4.16, no qual nota-se tratar de um material fino com diâmetro médio de partícula (D_{50}) de 3 μm e uma frequência relativa acumulada de mais de 60% abaixo de 4 μm . Após o processo de lixiviação ácida do caulim não calcinado, não ocorreu mudança significativa na sua granulometria (Figura 4.17).

A Figura 4.18 apresenta a distribuição granulométrica do caulim e dos metacaulins obtidos nas diferentes temperaturas. O M700, M800, M900 e o M1000 eram materiais muito finos, com diâmetro médio de partícula (D_{50}) de 4,3 μm , 4,6 μm , 4,8 μm e 5,3 μm , respectivamente. O processo de calcinação do caulim nas diferentes temperaturas não provocou alterações significativas nas distribuições granulométricas dos materiais quando comparado com a matéria prima original, o caulim.

As análises granulométricas do caulim não calcinado e dos sólidos obtidos após as calcinações e lixiviações ácidas se encontram na Figura 4.19. Como se pode observar também

se tratavam de materiais finos, com diâmetro médio de partícula (D_{50}) equivalente a $5,4\mu\text{m}$, $5,2\mu\text{m}$, $4,8\mu\text{m}$ e $4,4\mu\text{m}$ para os materiais S700, S800, S900 e S1000, respectivamente.

Assim, conclui-se que a granulometria praticamente não se alterou após os processos de calcinação e lixiviação ácida, mesmo tendo sido retiradas as folhas octaédricas (alumínio) da caulinita original.

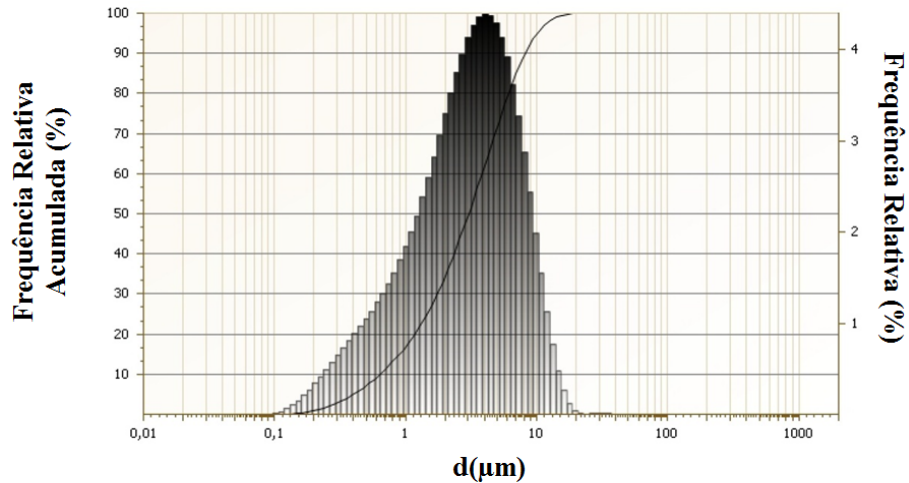


Figura 4.16- Distribuição granulométrica do caulim, $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula.

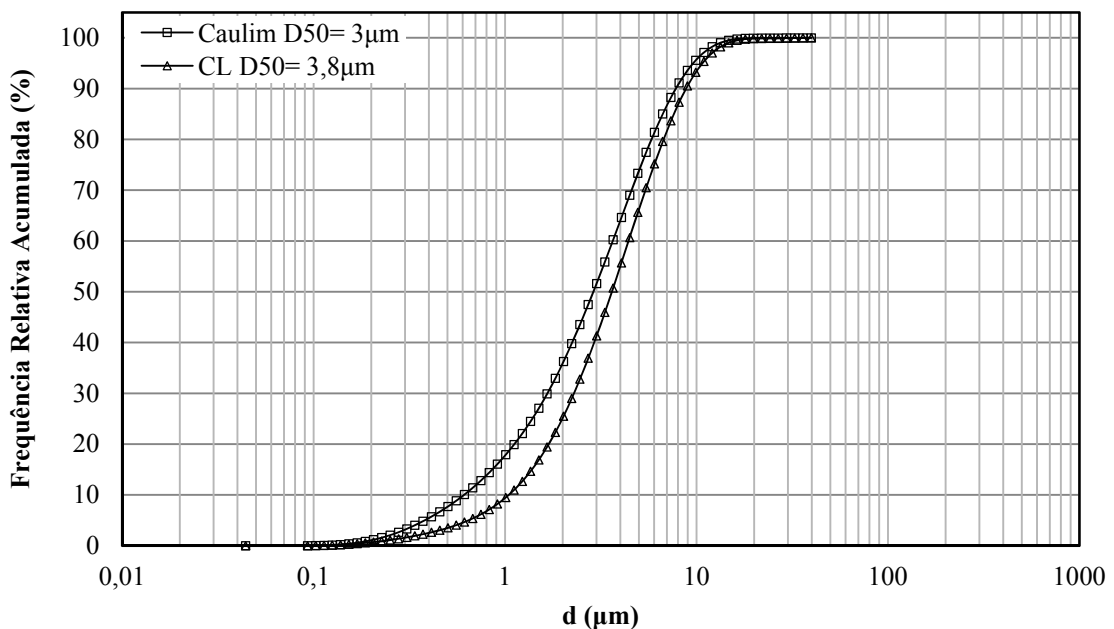


Figura 4.17- Distribuição granulométrica do caulim de cobertura não calcinado e do caulim lixiviado (CL), $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula e D_{50} é o diâmetro médio de partícula.

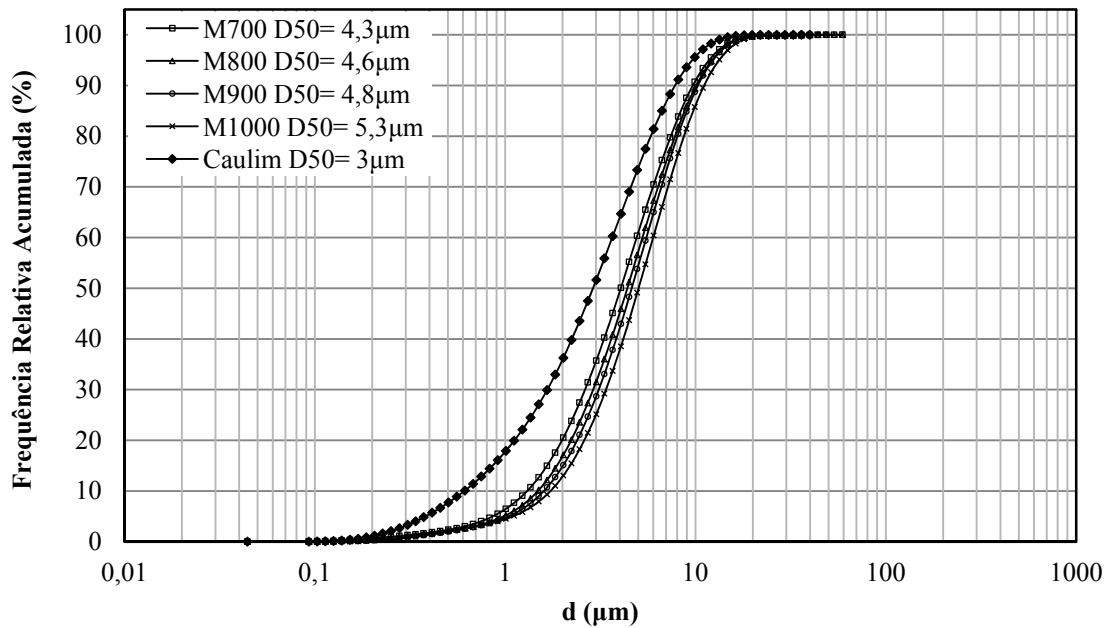


Figura 4.18- Distribuição granulométrica do caulim não calcinado e dos materiais obtidos após os processos de calcinação, $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula e D_{50} é o diâmetro médio de partícula.

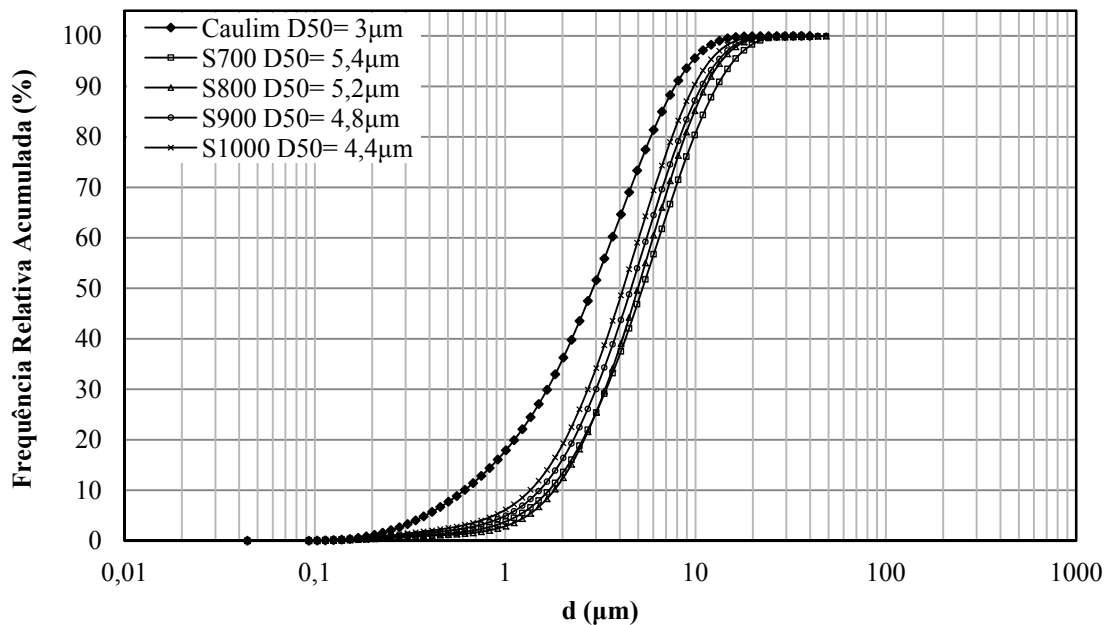


Figura 4.19- Distribuição granulométrica do caulim não calcinado e dos materiais obtidos após os processos de lixiviação, $d(\mu\text{m})$ é o diâmetro de partícula e D_{50} é o diâmetro médio de partícula.

4.1.6. Análise de densidade real

A densidade real é uma propriedade importante no estudo de qualquer análise estrutural, visto que, combinado com o volume da unidade celular e a composição química, pode-se determinar o número de átomos por célula unitária.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de densidade real obtidos para o caulim não calcinado (caulinita) e calcinado nas diferentes temperaturas anteriormente descritas, bem como para os sólidos lixiviados obtidos no final das suas respectivas lixiviações a 95°C.

Tabela 4.2- Valores obtidos para densidade real das amostras de caulim não calcinado (caulinita), calcinado em diferentes temperaturas e seus respectivos sólidos lixiviados (CL: Caulim Lixiviado).

Material		Densidade real (g/cm ³)
Caulim		2,61
Metacaulim	M700	2,35
	M800	2,49
	M900	2,56
	M1000	2,59
CL		2,54
Sólido Lixiviado	S700	1,87
	S800	1,85
	S900	2,46
	S1000	2,54

Segundo Klein (2002), o valor típico desta propriedade para caulinita é 2,6 g/cm³. Assim, o resultado de densidade real obtido para o caulim está de acordo com o encontrado na literatura.

O valor obtido para os M700 é inferior ao do seu material de partida (caulim), fato que está relacionado ao processo de desidroxilação promovido. No entanto, o aumento da temperatura de calcinação para obtenção do metacaulim promoveu o aumento da sua densidade real.

O S700 e o S800 apresentaram valores menores quando comparados aos seus materiais originais (M700 e M800), devido ao processo de lixiviação ácida que ocasiona a extração do alumínio presente e a produção de material poroso.

O S900 apresentou uma redução pouco significativa e o S1000 bem como o caulim lixiviado (CL) praticamente não apresentaram alterações em relação aos seus materiais de partida, M1000 e caulim, respectivamente.

4.1.7. Análise de área específica e porosidade (BET)

Na Tabela 4.3 estão apresentados 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: Caulim, M700, M800, M900, M1000, CL, S700, S800, S900 e S1000.

Tabela 4.3- Propriedades das áreas e dos poros do Caulim, M700, M800, M900, M1000, caulim lixiviado (CL), S700, S800, S900 e S1000: 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
Metacaulim	M700	60,83	59,27	194,33	0,29
	M800	8,99	8,08	165,86	0,04
	M900	8,20	7,73	172,01	0,04
	M1000	7,45	6,83	175,26	0,03
Sólido Lixiviado	CL	14,73	11,21	117,11	0,04
	S700	297,13	24,86	27,16	0,20
	S800	100,06	17,93	40,74	0,10
	S900	57,97	45,68	54,65	0,08
	S1000	8,83	7,73	154,14	0,03

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 (60,83m²/g) e quando calcinado a 800, 900 e 1000°C a sua área específica não sofreu alterações significativas.

O processo de lixiviação ácida a 95°C promoveu o aumento da área específica para o S700 e para o S800 apresentando os valores de 297,13 e 100,06 m²/g, respectivamente. O S900 apresentou um pequeno aumento na sua área específica (57,97 m²/g). O S1000 e o caulim lixiviado (CL) praticamente não sofreram alterações.

Na Tabela 4.3, assim como nas Figuras de 4.29 – 4.38, é possível verificar o comportamento do volume e da área dos poros em função dos seus diâmetros, ambos

referentes ao processo de adsorção. No processo de transformação do caulim em M700 foi possível observar que, além do aumento na área específica, ocorreu o aumento da área dos poros e do volume dos poros, cerca de sete vezes maior do que os valores obtidos para o seu material de partida, o diâmetro dos poros permaneceu praticamente constante. Na produção do M800, M900 e do M1000 não houve mudanças significativas dos parâmetros citados em relação ao material original (caulim).

Nos sólidos lixiviados foram observados os seguintes comportamentos: o S700, além do aumento significativo na área específica, o valor do diâmetro dos poros reduziu para 27,16Å, valor sete vezes menor em relação ao seu material inicial, a área e o volume dos poros reduziram em relação ao M700; o S800 apresentou o aumento da área específica, como já mencionado anteriormente, o diâmetro médio dos poros reduziu para 40,74 Å, valor quatro vezes menor em relação ao M800, a área e o volume de poros aumentaram; o S900 além do pequeno aumento na área específica obteve valor do diâmetro médio dos poros equivalente a 54,65 Å, sendo este valor três vezes menor em relação ao M900, com aumento da área e do volume dos poros; o S1000 e o caulim lixiviado (CL) praticamente não apresentaram alterações dos parâmetros citados em relação aos seus materiais de partida.

Nas Figuras de 4.23 a 4.28 encontram-se as isotermas de adsorção/dessorção obtidas para o caulim, M700, M800, M900, M1000, CL, S700, S800, S900 e S1000. As isotermas obtidas para o caulim não calcinado, caulim lixiviado (CL), metacaulins, S900 e S1000 são isotermas do tipo II que é 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 (Tabela 4.3) indicaram tratar-se de materiais mesoporosos de acordo com a classificação dos tamanhos de poros encontrados na literatura (Webb e Orr 1997, Leofanti *et al.* 1998).

As isotermas de adsorção/dessorção obtidas para o S700 e para o S800 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 e Orr 1997, Leofanti *et al.* 1998). Assim, de acordo com as isotermas obtidas e os dados da Tabela 4.3, concluiu-se que o S700 e o S800 tratam de sólidos microporosos, com elevada área específica, apesar da

semelhança granulométrica (diâmetro de partícula) e morfológica (placas pseudo-hexagonais) com o seu material de partida.

Para explicar o aumento da área específica com este processo pode-se recorrer a três explicações: aumento da porosidade, colapso das placas pseudo-hexagonais herdadas da caulinita original ou a um fenômeno de delaminação do material. O aumento da área específica do sólido final obtido após os processos de calcinação e lixiviação poderia ser atribuído a delaminação, visto que neste processo a remoção das folhas compostas por octaedros de alumínio provocaria uma separação das folhas de tetraedros de silício sem que as mesmas sofressem processo de ruptura, ou seja, o diâmetro de partícula permaneceria constante. Apesar de o estudo granulométrico realizado ter comprovado que o diâmetro das partículas permaneceu praticamente constante, os dados obtidos pelo BET referente à porosidade do S700 e do S800 indicaram que estes materiais tornaram-se microporosos e não mesoporosos. Contudo, baseado nos dados obtidos foi possível interpretar os prováveis fenômenos envolvidos nestes processos que se encontram melhor detalhados a seguir.

4.1.7.1. Formação dos metacaulins

4.1.7.1.1. M700 e M800

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 e 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 (Maia 2011).

Brindley e Nakahira relataram em 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, como já relatado anteriormente. 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 ($2,61 \text{ g/cm}^3$) ou com a sua perda de massa (14,33%) sabendo que esta apresenta um espaçamento basal equivalente a $7,15 \text{ \AA}$. Aplicando-o para o caso em questão, tem-se que para a formação do M700 houve uma redução do espaçamento basal de $7,15 \text{ \AA}$ (caulinita) para $6,39 \text{ \AA}$ e do M800 diminuiu para $6,84 \text{ \AA}$.

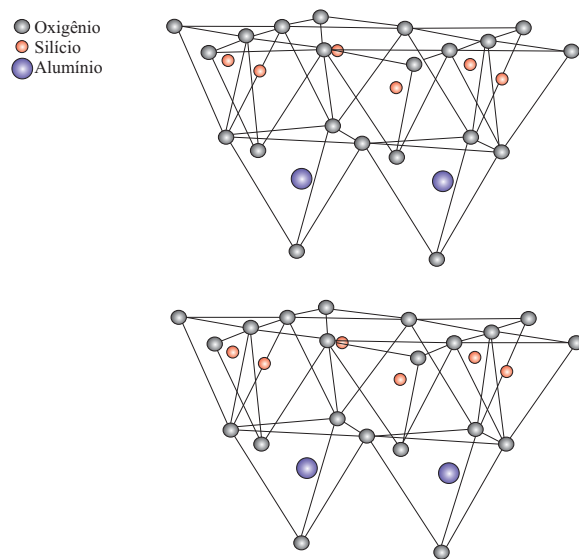
Contudo, de acordo com a literatura e com a interpretação dos dados obtidos, deduziu-se que a remoção das pontes de hidrogênio, que mantinham um elo entre as camadas, promoveu o colapso das mesmas, com maior acentuação para o M700.

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 $374,15^\circ\text{C}$ com uma pressão crítica de $218,3 \text{ atm}$, valor significativamente elevado, e o processo de desidroxilação é produzido a aproximadamente 550°C . Este processo pode ser comparado ao processo de produção de vermiculita expandida. Nesta, quando submetida a um aquecimento adequado, a água presente se transforma em vapor provocando uma espécie de explosão nas partículas, expandindo-se abruptamente e transformando-as em flocos sanfonados (Santos 1989, Ugarte e Monte 2005).

Contudo, o M700 representa o metacaulim com menor densidade entre estes, pois com a eliminação das hidroxilas na forma de vapor e com o estufamento gerado é esperada a redução da mesma (Tabela 4.2). O M800 caracterizou-se como um material mais denso que o anterior, apresentou suas características referentes à porosidade semelhantes a do material original, o caulim, e constituiu-se como uma “estrutura” menos porosa que o M700, fato que pode ser atribuído a um provável processo de aglomeração dos poros ou início da consolidação de uma estrutura. Assim, para análise estrutural dos prováveis fenômenos envolvidos no processo de calcinação foi de significativa relevância a análise da densidade dos materiais.

Na Figura 4.20 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. Contudo, de acordo com os dados obtidos, esse processo foi considerado coerente para explicar os fenômenos envolvidos na calcinação.

(a)



(b)

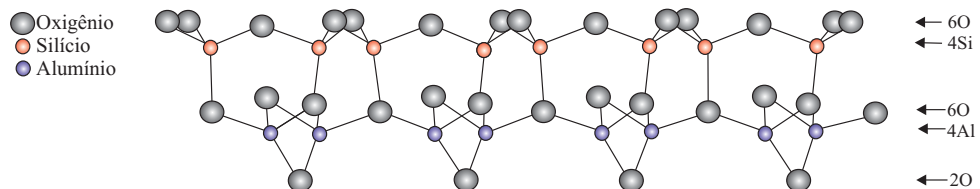


Figura 4.20- Suposta “estrutura” herdada da caulinita original presente no metacaulim ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$).

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

4.1.7.1.2. M900 e M1000

A análise difratométrica anteriormente descrita indicou o início da formação de mullita nas temperaturas de calcinação do caulim de 900 e 1000°C, bem como o provável início do processo de sinterização do material. Assim, o início da formação de uma fase estável e ordenada.

Segundo Brindley e Nakahira (1959), sabe-se que a mullita é estruturalmente similar a silimanita, que se trata de uma estrutura ortorrômbica com cadeias de octaedros de alumínio e oxigênio paralelos ao eixo c reticulado por íons de alumínio e silício em posições tetraédricas. O octaedro de alumínio e oxigênio compartilha vértices e os grupos de tetraedros são ocupados alternadamente por íons de alumínio e silício.

A discussão detalhada da formação desta estrutura foge ao escopo deste trabalho cujo foco é o metacaulim obtido a 700°C, visto que o mesmo apresentou a maior porcentagem de extração de alumínio (maior reatividade) no processo de lixiviação que será mais bem detalhado posteriormente.

4.1.7.2. Formação dos sólidos lixiviados

4.1.7.2.1. S700 e S800

O S700 e o S800 foram obtidos a partir das lixiviações ácida do M700 e do M800, respectivamente, 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 (3.1), no qual três moléculas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) reagindo com os alumínios 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 4.21 representa a ilustração molecular da reação de lixiviação.

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 e 2,44 Å para o M800, 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 a 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.

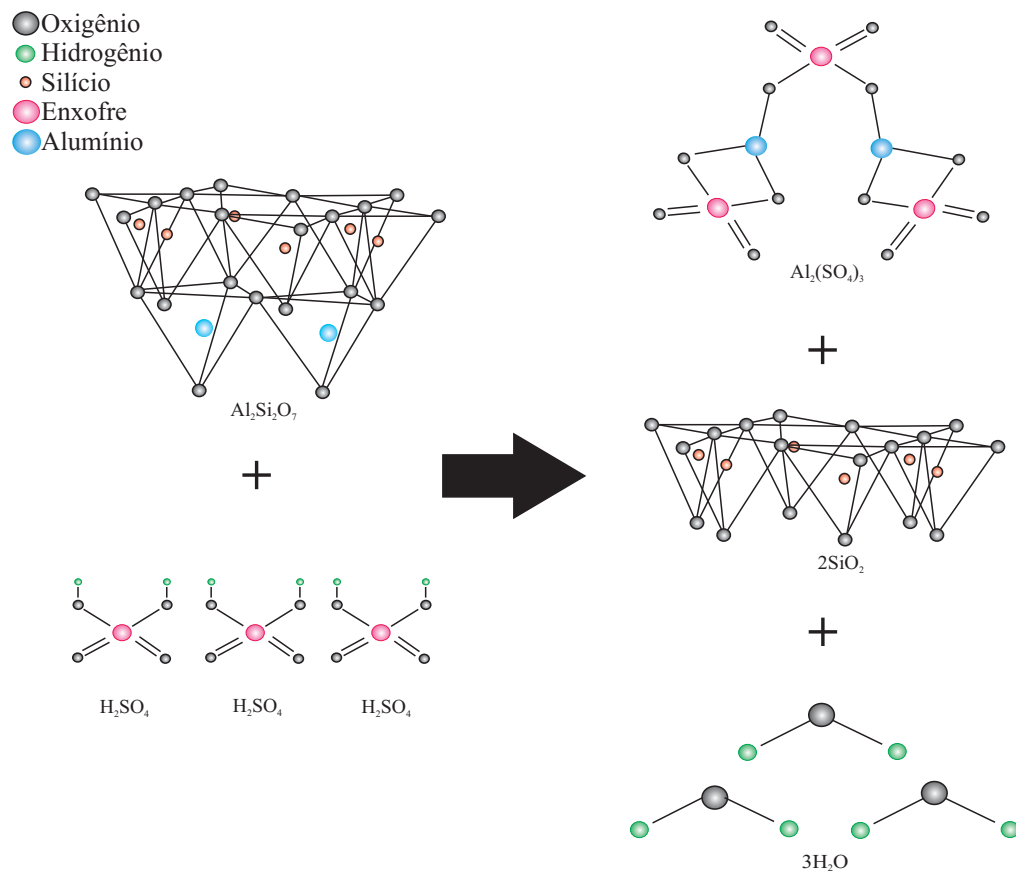


Figura 4.21- Ilustração molecular da reação de lixiviação ácida.

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. As ligações ou pontes de hidrogênio são interações que ocorrem entre o átomo de hidrogênio e dois ou mais átomos de elementos altamente eletronegativos, no caso o oxigênio, de modo que o hidrogênio serve como elo entre os átomos com os quais interage.

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. O aumento da área específica e no volume de microporos é maior para o S700 (diâmetro de poros equivalente a 27,16 Å), o qual foi originado de um material com maior volume de mesoporos (M700). O S800 parte de um material com menor volume de mesoporos (M800), apresenta acréscimo na área específica e no volume de microporos (diâmetro de poros equivalente a 40,74 Å), contudo não é tão significativo quanto para o S700.

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.

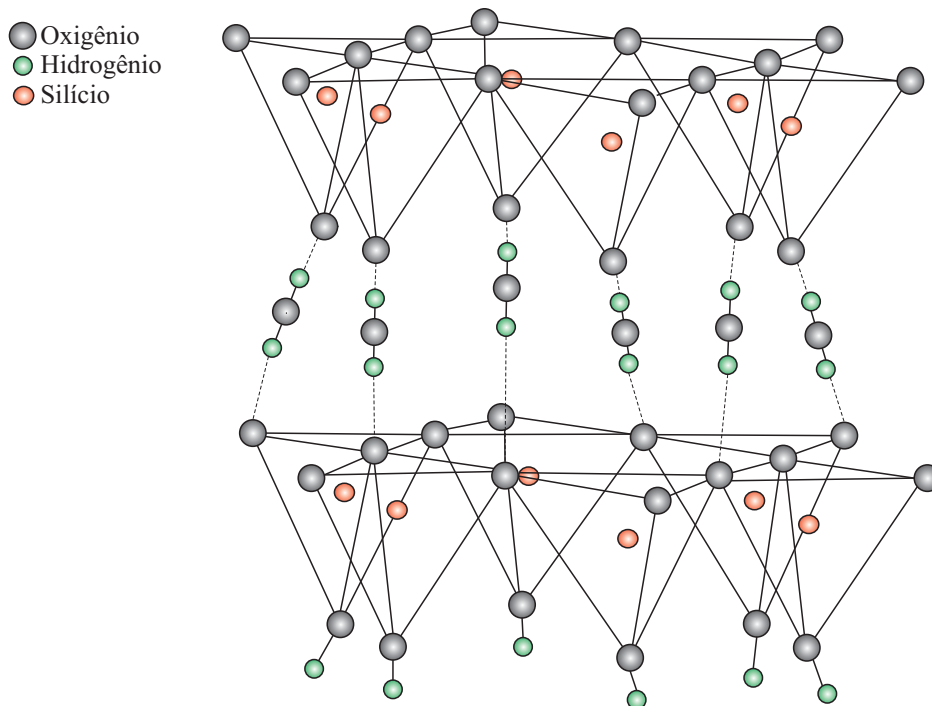


Figura 4.22- Suposta “estrutura” gerada com o ataque ácido, no qual as pontes de hidrogênio são responsáveis pela manutenção da união entre as folhas de tetraedros Si-O.

4.1.7.2.2. S900, S1000 e CL

No S900 ainda se pode notar algum resquício do processo relatado anteriormente, no entanto, a presença de uma determinada quantidade de fase estável torna este processo menos significativo. O S1000 permanece praticamente inalterado em relação ao seu material de partida, fato que se deve a presença, agora mais determinante, de mullita. O caulim lixiviado

apresentou praticamente nenhuma alteração nos parâmetros de porosidade com a lixiviação ácida, fato que se deve a existência de uma estrutura estável (caulinita) dificultando este processo.

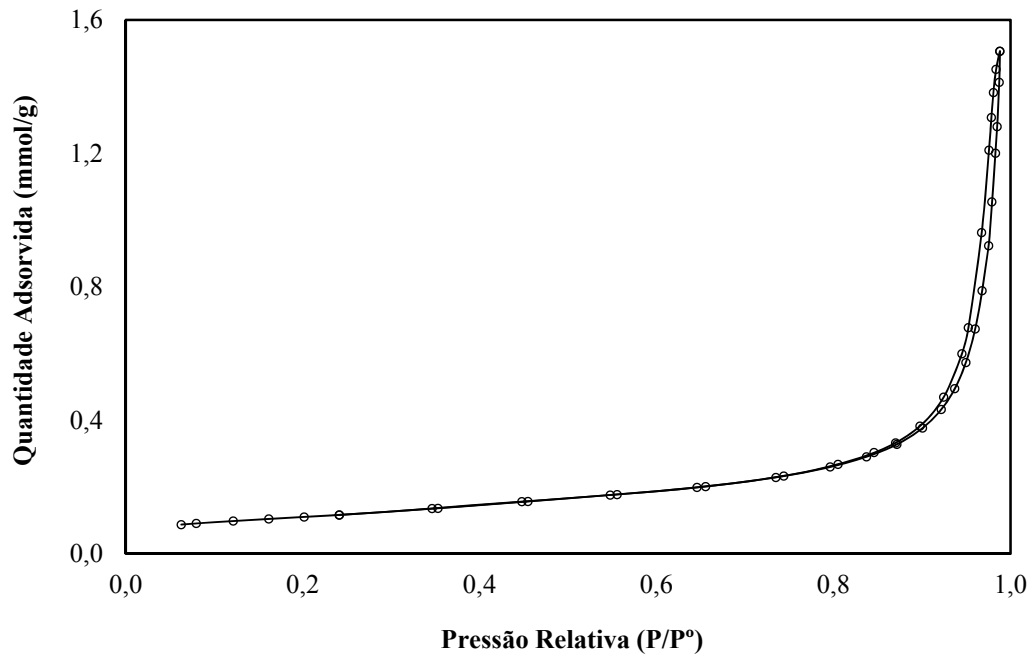


Figura 4.23- Isoterma de adsorção/dessorção do caulim não calcinado.

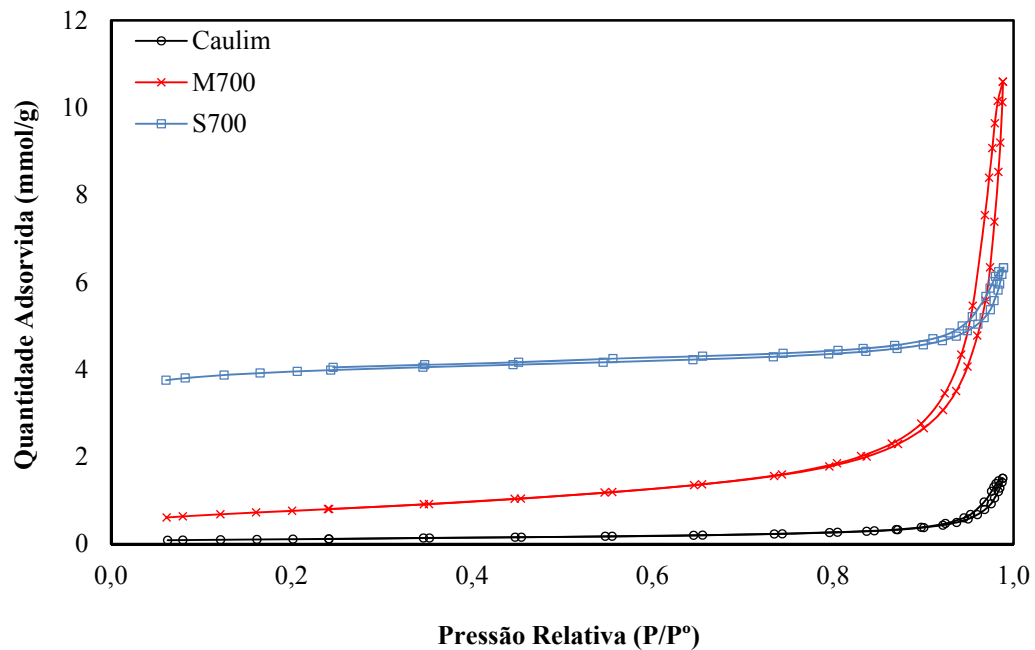


Figura 4.24- Isortemas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado, M700 e o S700.

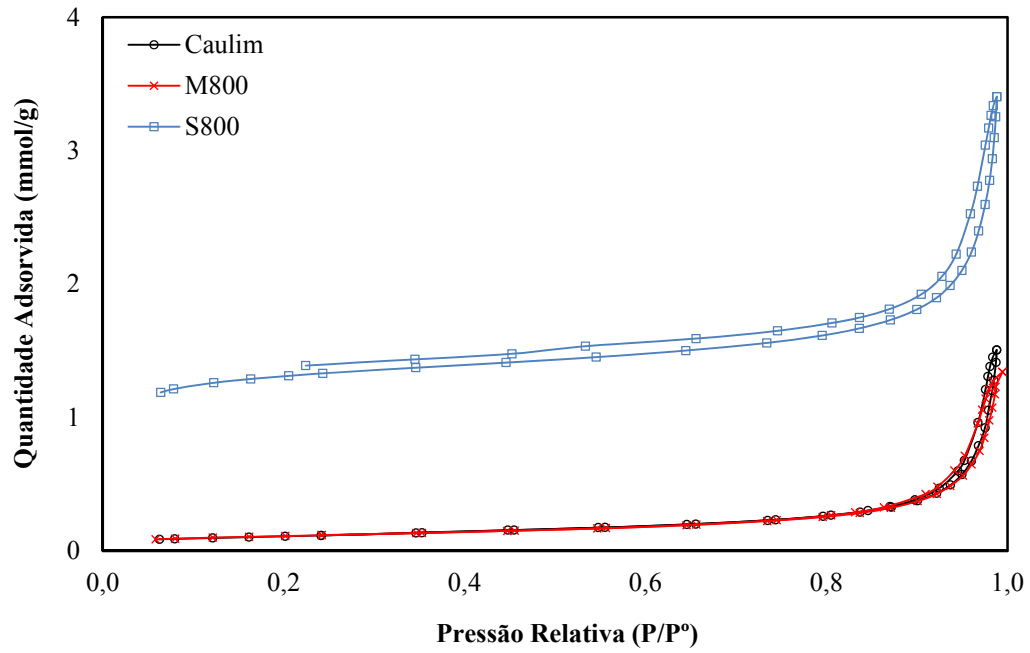


Figura 4.25- Isortemas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado, M800 e o S800.

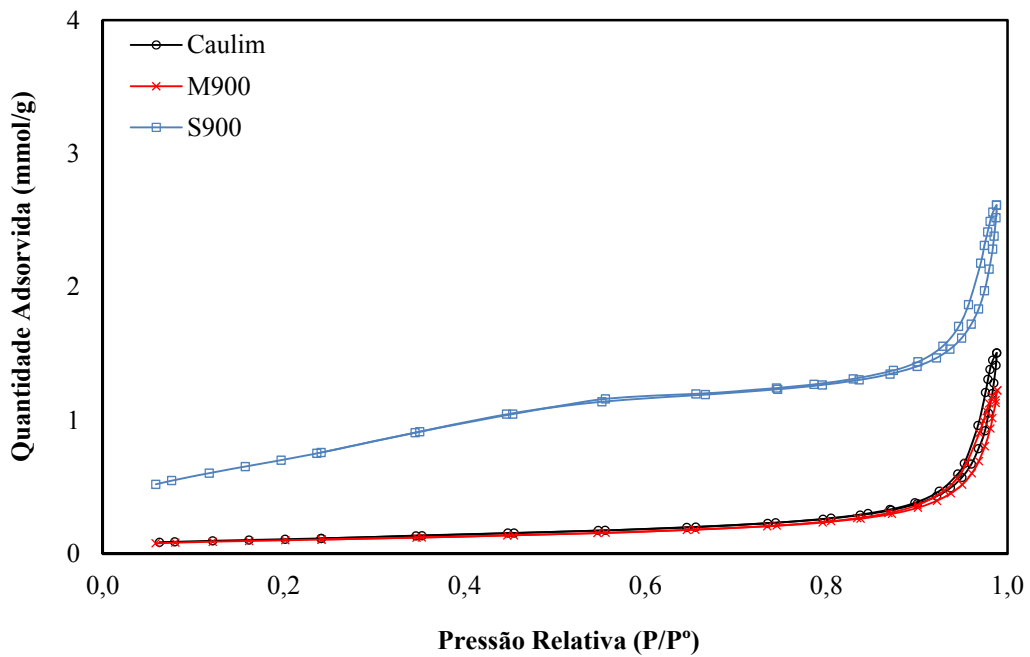


Figura 4.26- Isortemas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado, M900 e o S900.

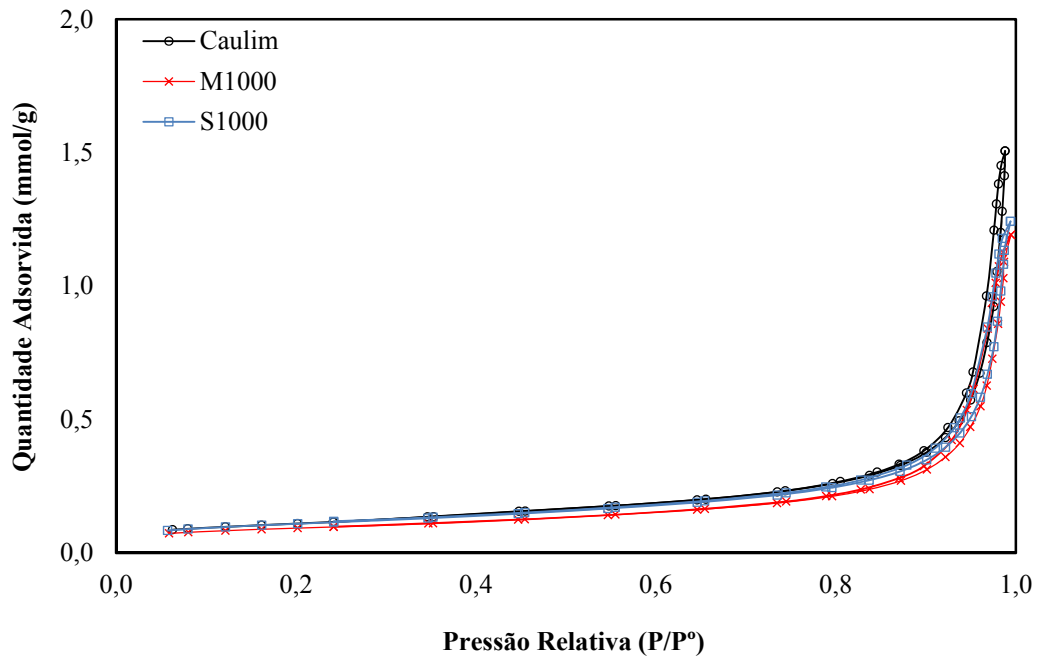


Figura 4.27- Isortemas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado, M1000 e o S1000.

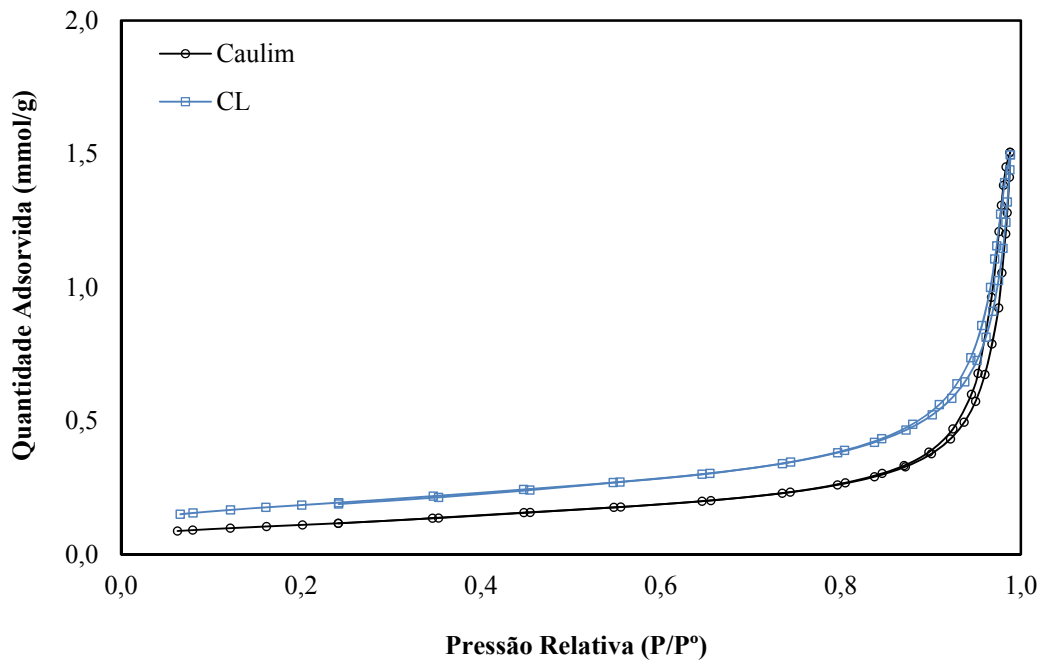


Figura 4.28- Isortemas de adsorção/dessorção para o caulim não calcinado e caulim lixiviado (CL).

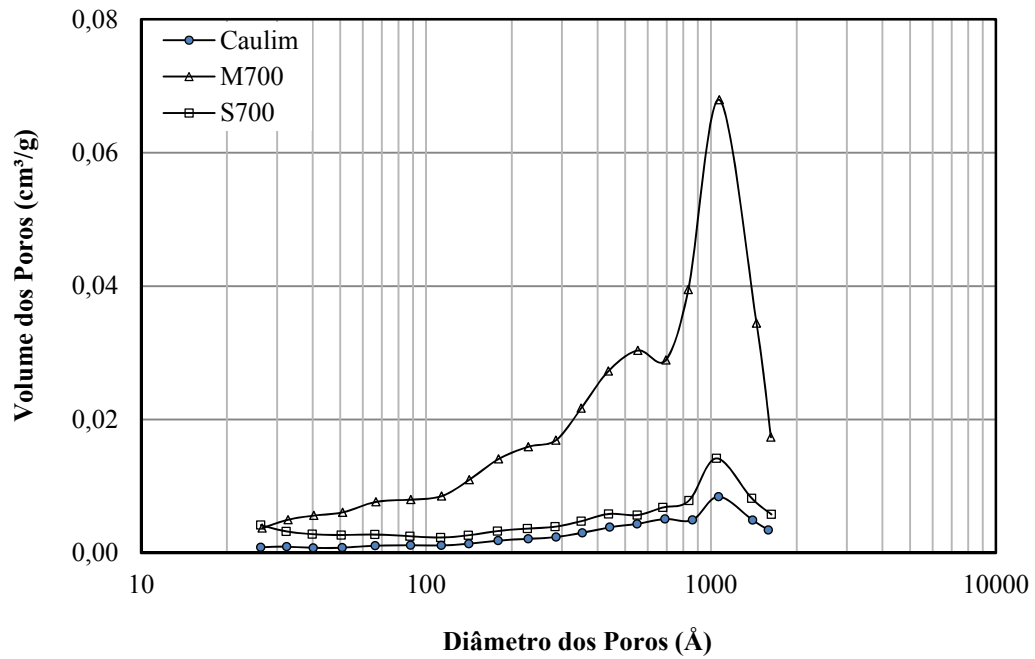


Figura 4.29- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M700 e S700.

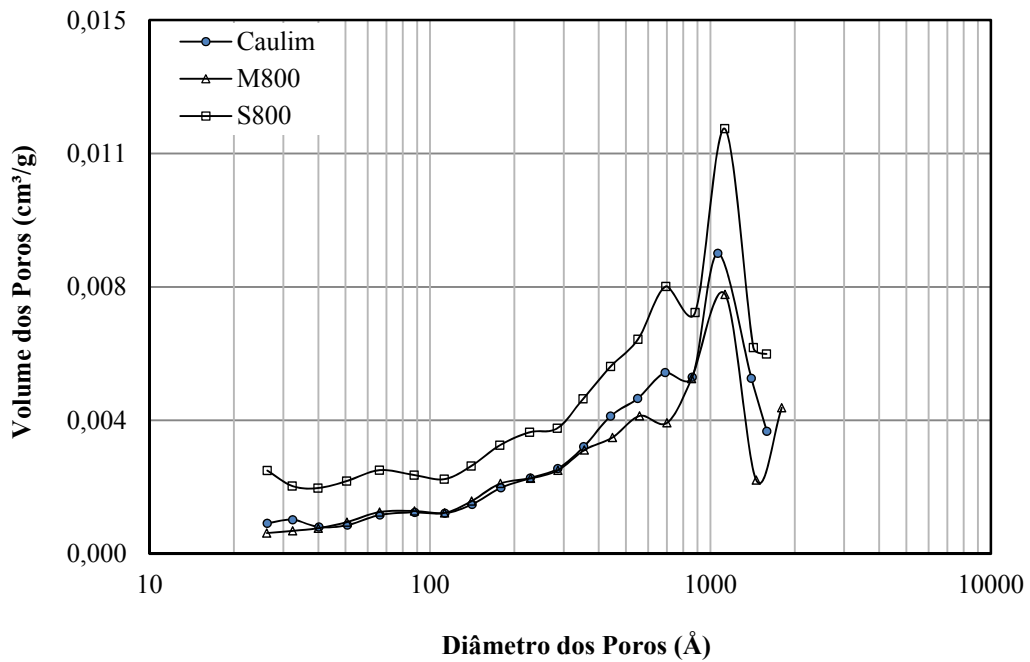


Figura 4.30- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M800 e S800.

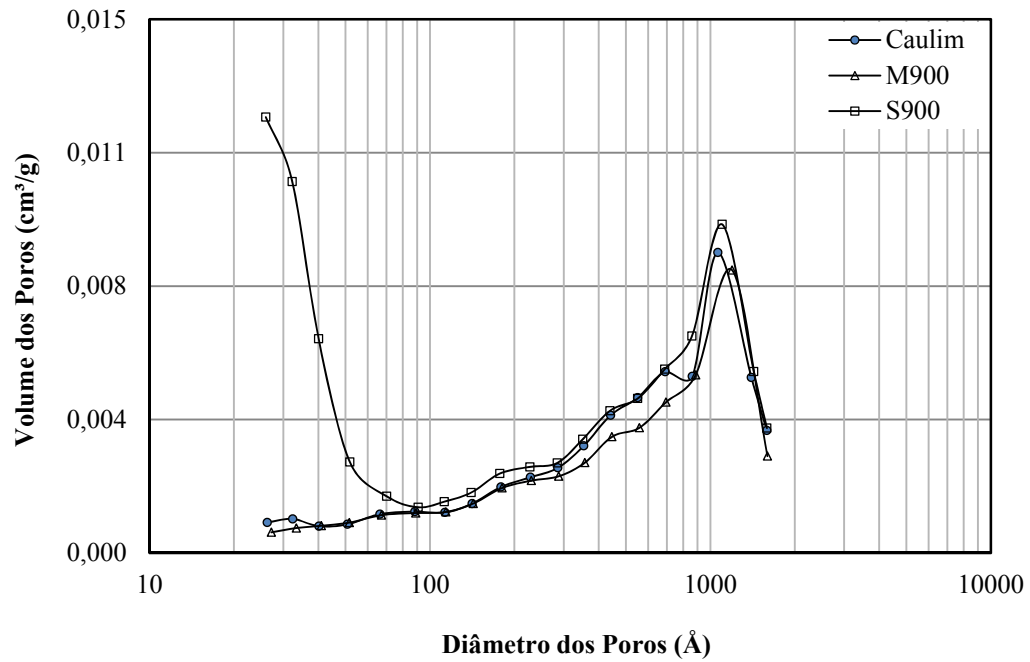


Figura 4.31- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M900 e S900.

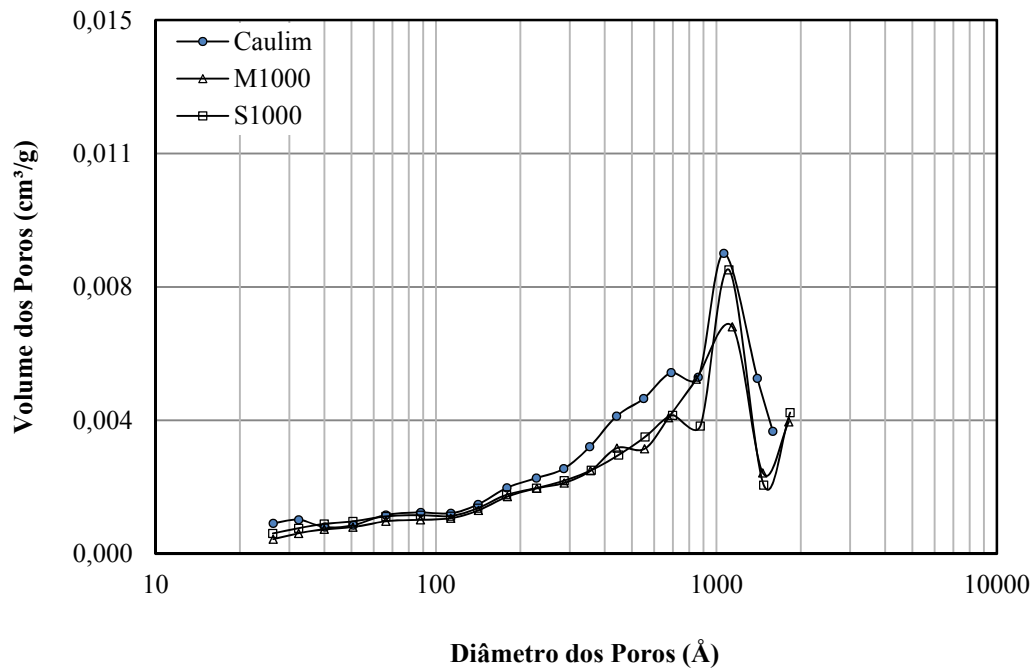


Figura 4.32- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M1000 e S1000.

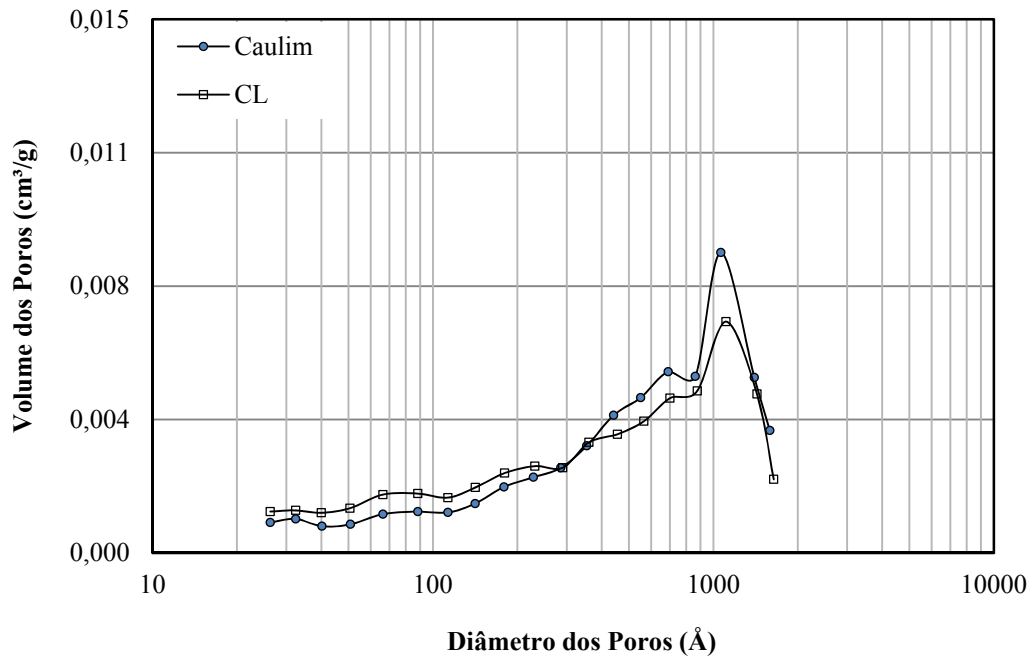


Figura 4.33- Volume dos poros (cm^3/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim não calcinado e para o caulim lixiviado (CL).

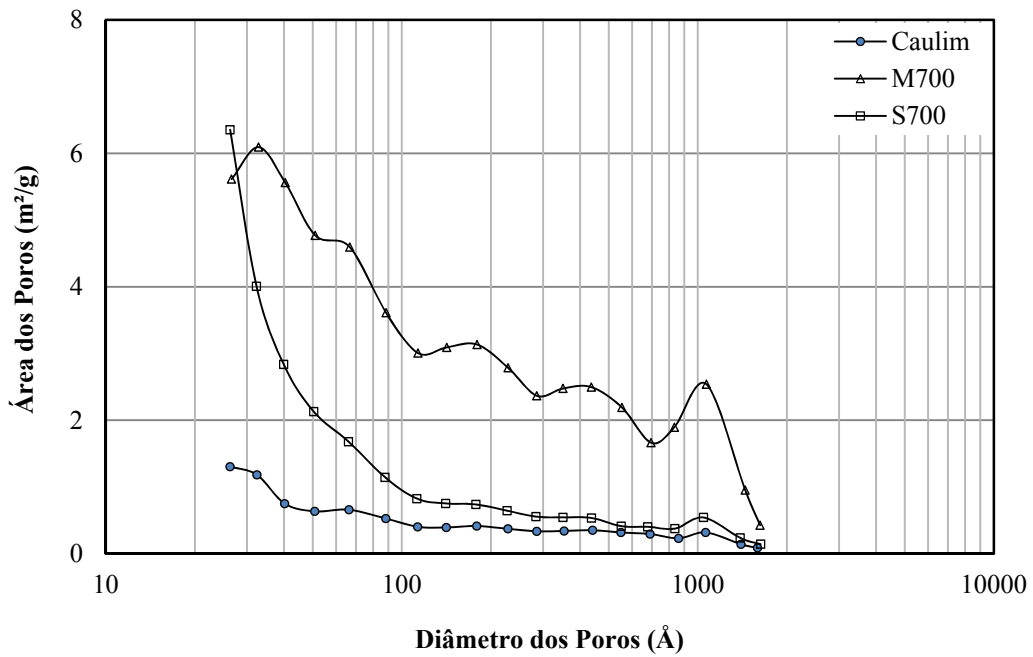


Figura 4.34- Área dos poros (m^2/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M700 e S700.

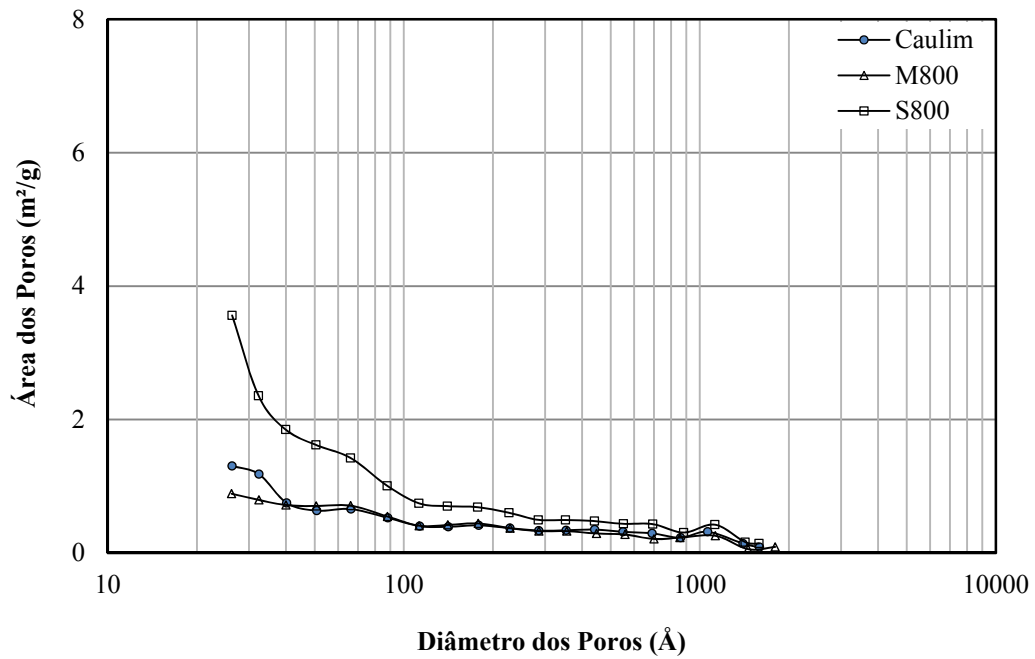


Figura 4.35- Área dos poros (m²/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M800 e S800.

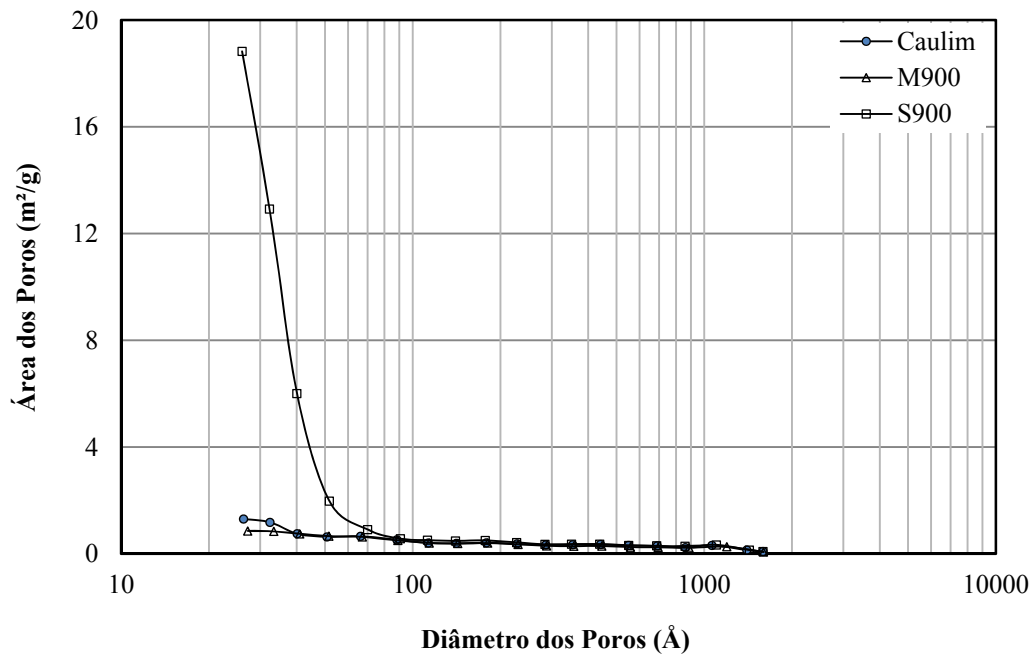


Figura 4.36- Área dos poros (m²/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M900 e S900.

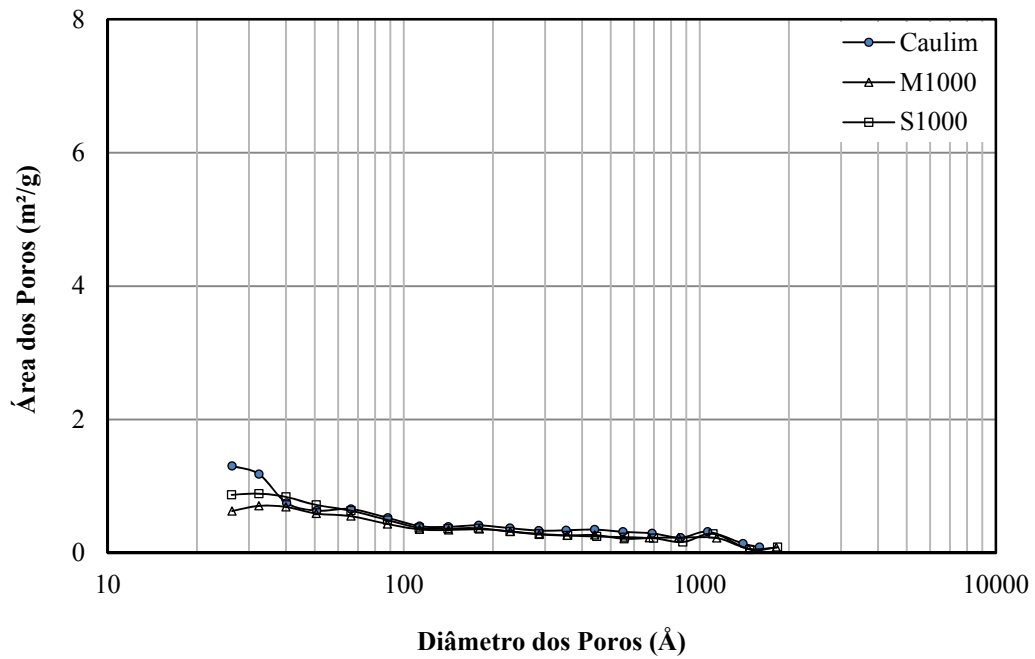


Figura 4.37- Área dos poros (m²/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim, M1000 e S1000.

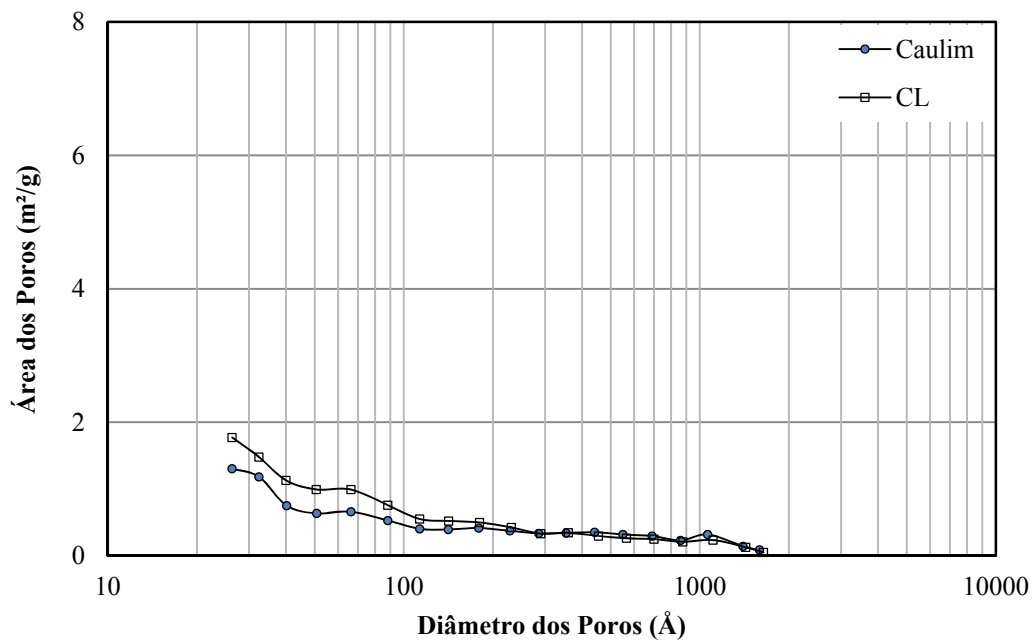


Figura 4.38- Área dos poros (m²/g) em função do diâmetro dos poros (Å) para o Caulim não calcinado e para o caulim lixiviado (CL).

4.2. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

4.2.1. Lixiviação e reatividade

A lixiviação ácida dos materiais, como já mencionado anteriormente, promove a extração do alumínio presente consistindo em extração sólido/líquido. A extração do alumínio é mais bem sucedida quando a partir de compostos reativos, isto é, quanto maior a extração do alumínio maior a reatividade do material. Assim, o estudo da reatividade dos materiais envolvidos foi realizado de acordo com o teor de alumínio extraído em termos de conversões fracionais.

O estudo de reatividade foi realizado para o caulim não calcinado e para os metacaulins obtidos nas diferentes temperaturas (M700, M800, M900 e M1000), no qual todos os materiais foram lixiviados a $95^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ nas condições relatadas no item 3.2 do capítulo 3. Na Tabela 4.4 estão apresentadas as médias das conversões fracionais obtidas nos testes experimentais das lixiviações e na Figura 4.39 a representação gráfica destas com os seus respectivos ajustes. Os valores dos desvios padrões (R^2) e das constantes “a” e “b” se encontram no Anexo G.

Com a análise das conversões fracionais (Figura 4.39) foi possível interpretar que, com 3h de lixiviação, a conversão para o M700 foi máxima, cerca de 0,9956 (99,56%), confirmando a sua alta reatividade, enquanto que a obtida para o M1000 foi o equivalente a 0,0659 indicando a formação de um composto estável e com baixa reatividade, no caso a mullita, bem como o início do processo de sinterização.

O valor final da conversão do alumínio para o caulim (0,0842) foi ainda maior do que o obtido para o M1000 e diminuiu significativamente do M800 (0,9165) para o M900 (0,3506).

A quantificação da reatividade foi realizada através da velocidade média de reação (Figura 4.40). Foi considerado um tempo de 20 minutos de lixiviação e o valor obtido para o M700, neste tempo, foi dado como máximo (100%) apenas para efeito de comparação. Com os dados encontrados (Tabela 4.5) foi possível verificar que a reatividade do metacaulim diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação e com redução mais significativa entre o M800 e o M900, sendo a reatividade do último a metade da encontrada para o M700 em um mesmo tempo.

Sabe-se que a “rede cristalina” aberta resultante do processo de calcinação da caulinita é mais facilmente atacada por ácido. No entanto, a temperatura no qual ocorreu o processo de

calcinação influencia fortemente na reatividade dos sólidos obtidos visto que o metacaulim obtido em temperaturas elevadas ($>800^{\circ}\text{C}$) poderá favorecer a formação de compostos, como mullita, tornando-se novamente insolúvel em meio ácido.

Tabela 4.4- Médias aritméticas das conversões fracionais (X) obtidas nos testes experimentais das lixiviações a 95°C do caulim não calcinado, M700, M800, M900 e M1000.

Tempo (min.)	Extrações de Alumínio – H_2SO_4 95°C (Conversão, X)				
	Caulim	M700	M800	M900	M1000
15	0,0622	0,4133	0,3215	0,1794	0,0410
30	0,0757	0,5655	0,5296	0,2944	0,0523
45	0,0824	0,7177	0,6452	0,3174	0,0637
60	0,0824	0,7470	0,7146	0,3174	0,0637
75	0,0824	0,8524	0,7724	0,3289	0,0637
90	0,0824	0,8992	0,7955	0,3289	0,0637
105	0,0824	0,9226	0,8187	0,3404	0,0637
120	0,0824	0,9461	0,8649	0,3404	0,0637
135	0,0824	0,9578	0,8649	0,3404	0,0637
150	0,0824	0,9695	0,8765	0,3404	0,0637
165	0,0824	0,9695	0,9112	0,3404	0,0637
180	0,0824	0,9695	0,9112	0,3404	0,0637

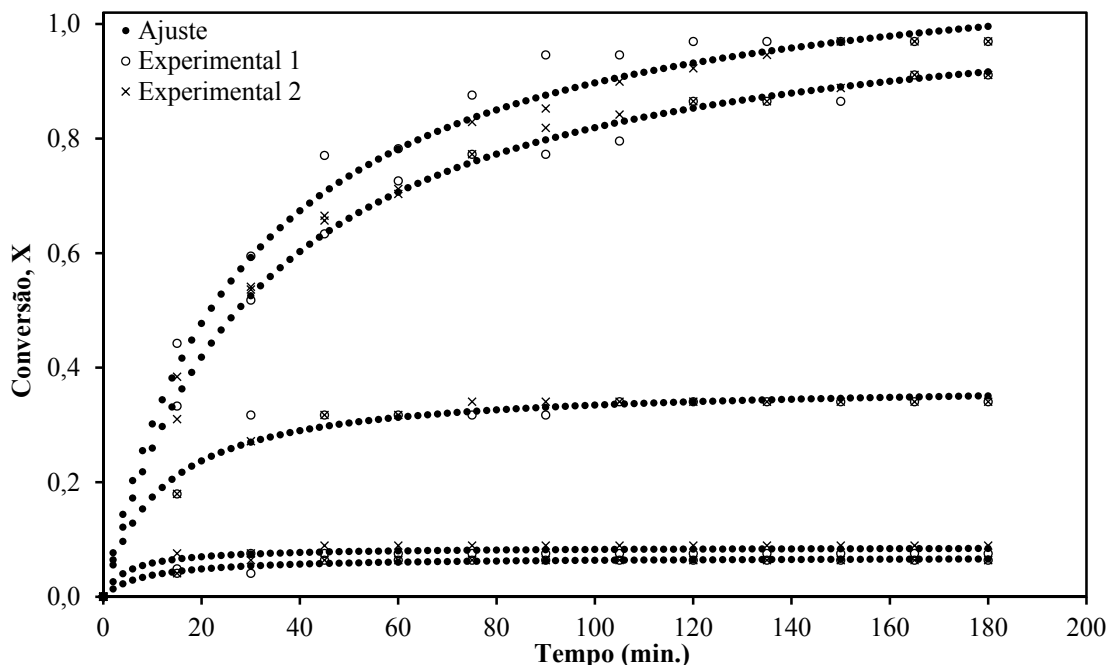


Figura 4.39- Conversão fracional (X) das lixiviações com H_2SO_4 a 95°C para os materiais: caulim e M700-1000.

No estudo de porosidade e área específica realizado para o M700, foi visto que o metacaulim é composto pela alternância de camadas de tetraedros de silício e alumínio. Em

macro escala, as partículas de metacaulim consistem de agregados de placas, cada placa composta por pares de camadas de silício e alumínio empilhados um sobre os outros (Ford 1992).

Foi dito que o mesmo apresentou um espaçamento basal de $6,39\text{\AA}$: $4,4\text{\AA}$ referente à altura da camada e $1,99\text{\AA}$ ao espaçamento interfoliar. Entretanto, foi verificado que o processo de calcinação aumentou o volume de mesoporos do material, com diâmetro de poros obtido experimentalmente equivalente a $194,33\text{\AA}$ ($19,43\text{ nm}$). Este aumento foi atribuído a um possível processo de estufamento ou expansão entre as placas, provocado pela possível eliminação abrupta das hidroxilas na forma de vapor.

Além disso, o M700 apresentou área específica com valor considerável ($60,83\text{ m}^2/\text{g}$), o que conduziu a uma elevada disponibilidade de sítios de alumínio para lixiviação. Assim, esse material mesoporoso em um ambiente de lixiviação ácida permitiu a passagem fácil do ácido para sítios ativos da superfície do alumínio obtendo um valor significativo para extração de alumínio neste tratamento (Ford 1992).

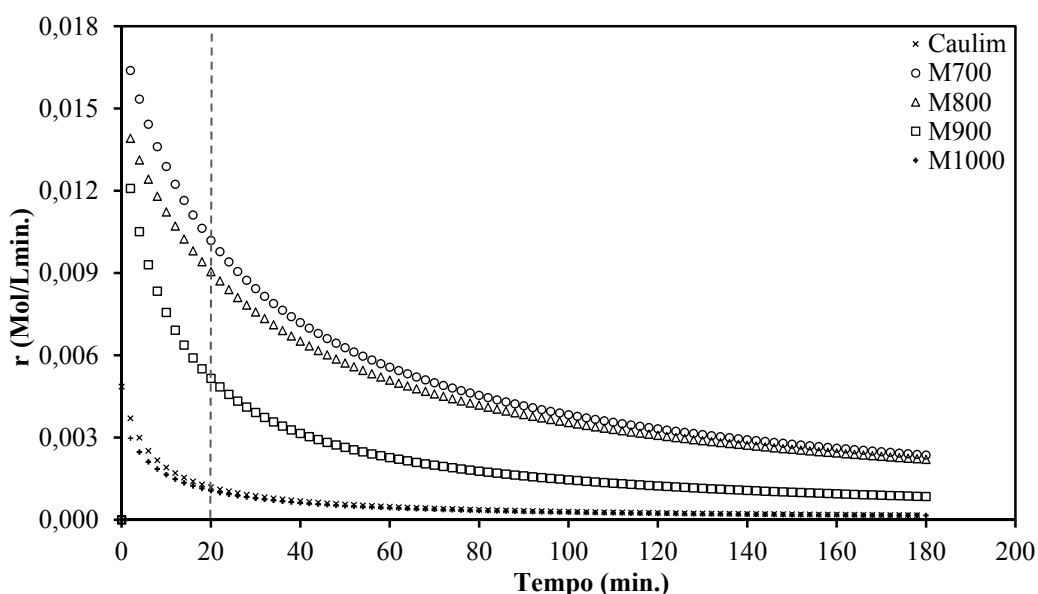


Figura 4.40- Velocidade média da reação (r) a 95°C .

Como a reatividade máxima obtida foi do M700, o estudo cinético do processo de lixiviação foi realizado para este material que será mais bem detalhado posteriormente. Como complementação desse estudo, foram realizadas lixiviações destes materiais nas temperaturas de $95, 80, 70$ e $50^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Na Tabela 4.6 estão presentes os valores das médias das conversões fracionais obtidas para esses processos de lixiviação e na Figura 4.41 a sua representação gráfica com seus respectivos ajustes. Os valores dos desvios padrões (R^2) e das constantes “a” e “b” se encontram no Anexo G.

Tabela 4.5- Reatividades dos materiais (%) em 20 minutos de reação. r: velocidade média de reação.

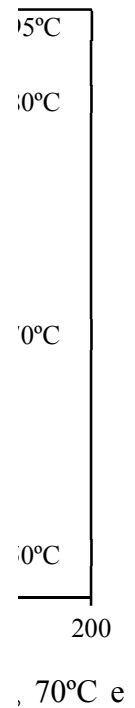
Material	r (mol/Lmin.)	Reatividade (%)
M700	0,0102	100
M800	0,0090	88
M900	0,0052	51
M1000	0,0011	11
Caulim	0,0013	13

Segundo Ford (1992), a recuperação do alumínio é independente da granulometria do material analisado, é diretamente proporcional ao alumínio não-lixiviado presente, aumenta com a concentração do ácido e é extremamente dependente da temperatura. Este autor afirma ainda que um aumento da temperatura de 85°C a 100°C aumenta a dissolução do alumínio em 30% após 20 minutos e recuperações finais de alumínio de 87% a 85°C e 97% a 100°C.

Na presente pesquisa, o aumento da temperatura de 80°C a 95°C foi suficiente para aumentar a conversão em 30% e de 70°C a 95°C ocorreu um acréscimo de 40% em um mesmo tempo de 20 minutos. Foram obtidas recuperações finais de alumínio, em termos de porcentagem de conversão, de 7% (50°C), 45% (70°C), 85% (80°C) e 99% (95°C). Devido ao baixo nível de conversão obtido a 50°C, seus dados não foram utilizados para o levantamento cinético.

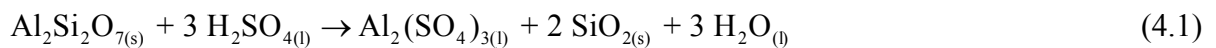
Tabela 4.6- Médias aritméticas das conversões fracionais (X) obtidas nos testes experimentais das lixiviações do M700 a 95°C, 80°C, 70°C e 50°C.

Tempo (min.)	Extrações de Alumínio – H ₂ SO ₄ M700 (Conversão, X)			
	95°C	80°C	70°C	50°C
15	0,4133	0,1351	0,0960	0,0492
30	0,5655	0,2124	0,1194	0,0726
45	0,7177	0,2674	0,1428	0,0726
60	0,7470	0,3728	0,1780	0,0726
75	0,8524	0,4548	0,2248	0,0726
90	0,8992	0,5402	0,2482	0,0726
105	0,9226	0,6011	0,2951	0,0726
120	0,9461	0,6538	0,3302	0,0726
135	0,9578	0,7334	0,3653	0,0726
150	0,9695	0,7592	0,3770	0,0726
165	0,9695	0,8119	0,4473	0,0726
180	0,9695	0,8411	0,4590	0,0726



4.2.2. Balanço estequiométrico

O processo de lixiviação envolveu a reação do metacaulim com uma solução ácida, para o caso em questão foi o ácido sulfúrico, em condições hidrotermais para dissolver o Al^{+3} de acordo com a reação:



A equação (4.1) também pode ser representada da seguinte forma:



Através da Equação (4.1), foi realizado o balanço estequiométrico para ambas as lixiviações para observar o consumo dos reagentes e a formação dos produtos ao longo do tempo (Figura 4.43). Para o M700 foi verificado consumo máximo dos reagentes com redução para o M800 e para o M900, enquanto que para o M1000 praticamente não houve reação.

Na Figura 4.42, tem-se o comportamento da reação ao longo do tempo para o caulim e para o M1000, no qual se verificou que praticamente não houve reação, onde os reagentes se

mantiveram e com formação mínima de produtos. Isso indica que a caulinita apresenta-se como um composto estável sendo pouco atacado pelo ácido sulfúrico e o M1000, com a formação de um composto estável (mullita), obteve praticamente o mesmo comportamento.

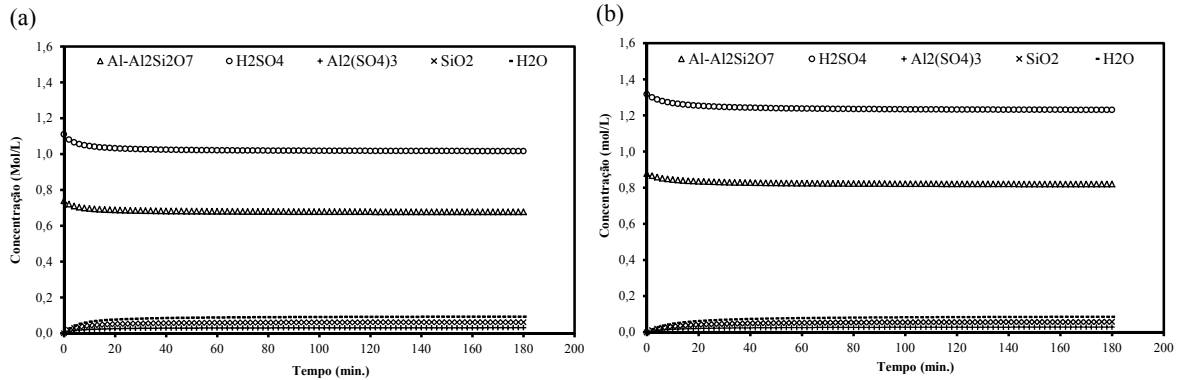


Figura 4.42- Comportamento da concentração (Mol/L) dos reagentes (Al-Al₂Si₂O₇ e H₂SO₄) e dos produtos (Al₂(SO₄)₃, SiO₂ e H₂O) da reação de lixiviação ao longo do tempo para o (a) Caullim e (b) M1000.

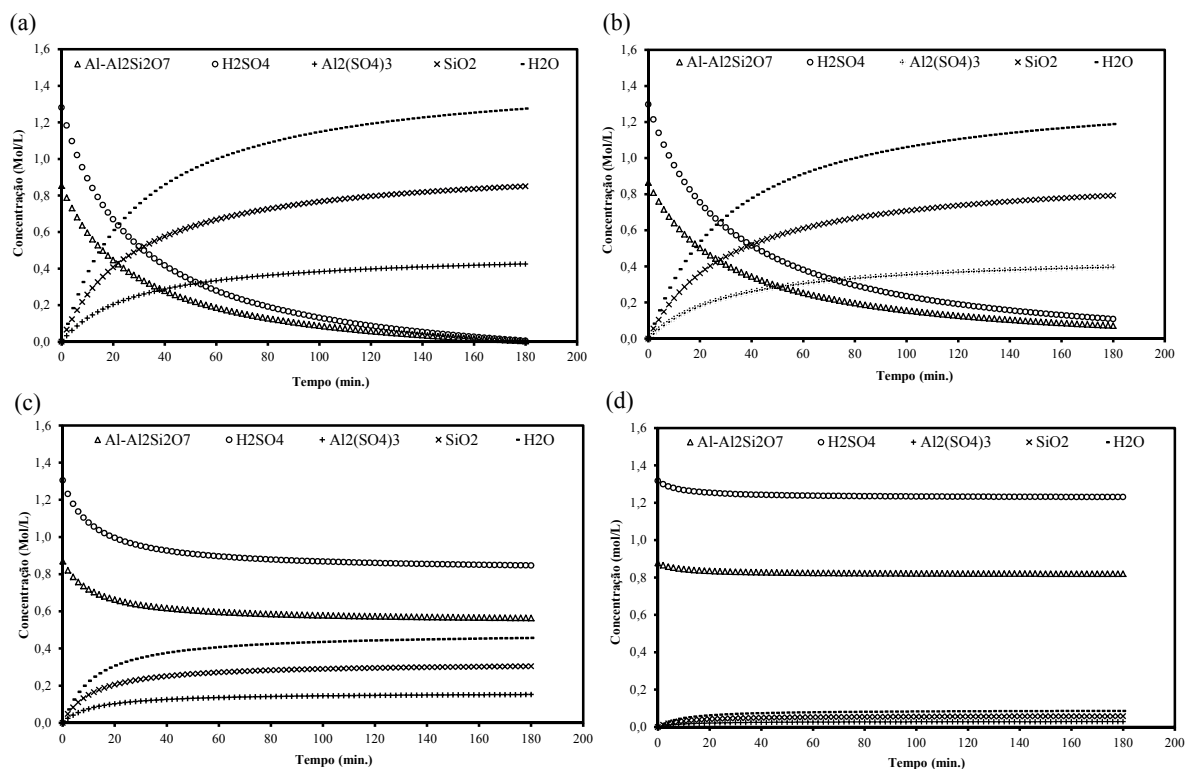


Figura 4.43- Comportamento da concentração (Mol/L) dos reagentes (Al-Al₂Si₂O₇ e H₂SO₄) e dos produtos (Al₂(SO₄)₃, SiO₂ e H₂O) da reação de lixiviação ao longo do tempo para o (a) M700, (b) M800, (c) M900 e (d) M1000.

Tabela 4.7- Comportamento da concentração (Mol/L) dos reagentes (Al-Al₂Si₂O₇ e H₂SO₄) e dos produtos (Al₂(SO₄)₃, SiO₂ e H₂O) da reação de lixiviação ao longo do tempo para o M700, M800, M900 e M1000.

Tempo (min.)	Concentração (Mol/L) - H ₂ SO ₄ 95°C									
	M700					M800				
	Al- Al ₂ Si ₂ O ₇	H ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	SiO ₂	H ₂ O	Al- Al ₂ Si ₂ O ₇	H ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	SiO ₂	H ₂ O
0	0,85	1,28	0	0	0	0,87	1,30	0	0	0
10	0,60	0,89	0,13	0,26	0,39	0,64	0,96	0,11	0,22	0,34
20	0,45	0,67	0,20	0,41	0,61	0,50	0,76	0,18	0,36	0,54
30	0,35	0,52	0,25	0,51	0,76	0,41	0,62	0,23	0,45	0,68
40	0,28	0,42	0,29	0,58	0,86	0,34	0,52	0,26	0,52	0,78
50	0,23	0,34	0,31	0,63	0,94	0,29	0,44	0,29	0,57	0,86
60	0,19	0,28	0,33	0,67	1,00	0,25	0,38	0,31	0,61	0,92
70	0,15	0,23	0,35	0,70	1,05	0,22	0,33	0,32	0,64	0,96
80	0,13	0,19	0,36	0,73	1,09	0,20	0,30	0,33	0,67	1,00
90	0,11	0,16	0,37	0,75	1,12	0,18	0,26	0,35	0,69	1,04
100	0,09	0,13	0,38	0,77	1,15	0,16	0,23	0,35	0,71	1,06
110	0,07	0,11	0,39	0,78	1,17	0,14	0,21	0,36	0,72	1,09
120	0,06	0,09	0,40	0,80	1,19	0,13	0,19	0,37	0,74	1,11
130	0,05	0,07	0,40	0,81	1,21	0,12	0,17	0,37	0,75	1,12
140	0,04	0,05	0,41	0,82	1,23	0,10	0,16	0,38	0,76	1,14
150	0,03	0,04	0,41	0,83	1,24	0,10	0,14	0,39	0,77	1,16
160	0,02	0,03	0,42	0,84	1,25	0,09	0,13	0,39	0,78	1,17
170	0,01	0,02	0,42	0,84	1,27	0,08	0,12	0,39	0,79	1,18
180	0,00	0,01	0,43	0,85	1,28	0,07	0,11	0,40	0,79	1,19
	M900					M1000				
0	0,87	1,30	0	0	0	0,88	1,32	0	0	0
10	0,72	1,08	0,08	0,15	0,23	0,85	1,27	0,02	0,03	0,05
20	0,66	1,00	0,10	0,21	0,31	0,84	1,25	0,02	0,04	0,06
30	0,64	0,95	0,12	0,23	0,35	0,83	1,25	0,02	0,05	0,07
40	0,62	0,93	0,13	0,25	0,38	0,83	1,24	0,02	0,05	0,07
50	0,61	0,91	0,13	0,26	0,40	0,83	1,24	0,03	0,05	0,08
60	0,60	0,90	0,14	0,27	0,41	0,83	1,24	0,03	0,05	0,08
70	0,59	0,89	0,14	0,28	0,42	0,82	1,24	0,03	0,05	0,08
80	0,59	0,88	0,14	0,28	0,43	0,82	1,24	0,03	0,05	0,08
90	0,58	0,87	0,14	0,29	0,43	0,82	1,23	0,03	0,06	0,08
100	0,58	0,87	0,15	0,29	0,44	0,82	1,23	0,03	0,06	0,08
110	0,58	0,86	0,15	0,29	0,44	0,82	1,23	0,03	0,06	0,08
120	0,57	0,86	0,15	0,30	0,44	0,82	1,23	0,03	0,06	0,08
130	0,57	0,86	0,15	0,30	0,45	0,82	1,23	0,03	0,06	0,09
140	0,57	0,85	0,15	0,30	0,45	0,82	1,23	0,03	0,06	0,09
150	0,57	0,85	0,15	0,30	0,45	0,82	1,23	0,03	0,06	0,09
160	0,57	0,85	0,15	0,30	0,45	0,82	1,23	0,03	0,06	0,09
170	0,57	0,85	0,15	0,30	0,46	0,82	1,23	0,03	0,06	0,09
180	0,56	0,85	0,15	0,30	0,46	0,82	1,23	0,03	0,06	0,09

Tabela 4.8- Comportamento da concentração (Mol/L) dos reagentes ($\text{Al-Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4) e dos produtos ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, SiO_2 e H_2O) da reação de lixiviação ao longo do tempo para o caulim.

Tempo (min.)	Concentração (Mol/L) - H_2SO_4 95°C				
	Al- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	H_2SO_4	Caulim		
			$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	SiO_2	H_2O
0	0,74	1,11	0	0	0
10	0,70	1,04	0,02	0,04	0,07
20	0,69	1,03	0,03	0,05	0,08
30	0,68	1,03	0,03	0,06	0,08
40	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
50	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
60	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
70	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
80	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
90	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
100	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
110	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
120	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
130	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
140	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
150	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
160	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
170	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09
180	0,68	1,02	0,03	0,06	0,09

4.3. ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi realizado para o M700, considerando as lixiviações sulfúricas realizadas a 70, 80 e 95°C, no qual foram aplicados métodos de reação homogênea e heterogênea a fim de comparação entre os seus resultados.

A abordagem cinética de reação homogênea foi realizada a partir da consideração de que o tamanho das partículas de caulinita é extremamente baixo ($< 2 \mu\text{m}$). Foram aplicados os seguintes métodos: Método Integral, Método das Meias-Vidas e Método das Velocidades Iniciais.

Na abordagem de reação heterogênea foi aplicado o Modelo do Núcleo Não Reagido (SCM) para partículas esféricas e “placas planas” segundo a consideração que o seu tamanho era constante.

4.3.1. Métodos de reação homogênea

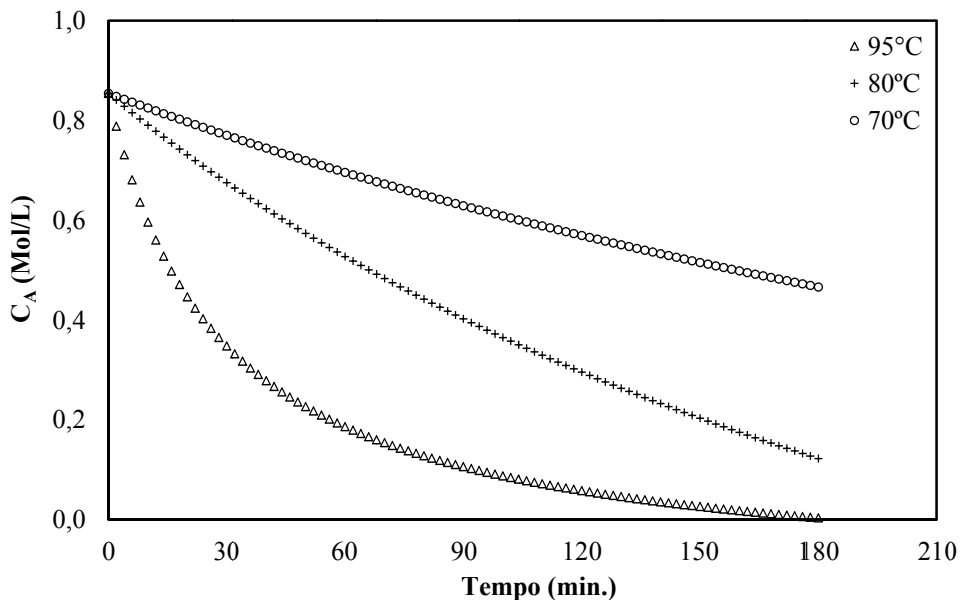
4.3.1.1. Método Integral

Foram aplicadas equações de velocidade da reação com ordens 0, 1, 2 e “n” a fim de identificar a ordem da reação que se aplicava ao caso estudado, considerando todas as possibilidades. Com as equações integradas obtidas realizou-se a aplicação dos procedimentos gráficos.

4.3.1.1.1. Aplicação da equação de ordem zero ($n=0$)

Através da equação (2.6), obtida a partir da equação de velocidade de reação com ordem zero, foi plotado o gráfico da Figura 4.44.

Segundo o gráfico obtido através dos dados experimentais da concentração do reagente limitante (alumínio) para as lixiviações do M700 nas temperaturas de 95, 80 e 70°C, observou-se não se tratar de uma reação de ordem zero, apresentando-se segundo uma curva com acentuação maior com o aumento da temperatura.



4.3.1.1.2. Aplicação da equação de primeira ordem ($n=1$)

A partir da equação (2.8) realizou-se a aplicação dos procedimentos gráficos, no qual plotando-se $\ln(\text{Concentração Inicial/Concentração})$ em função do tempo obtiveram-se retas indicando tratar-se de primeira ordem.

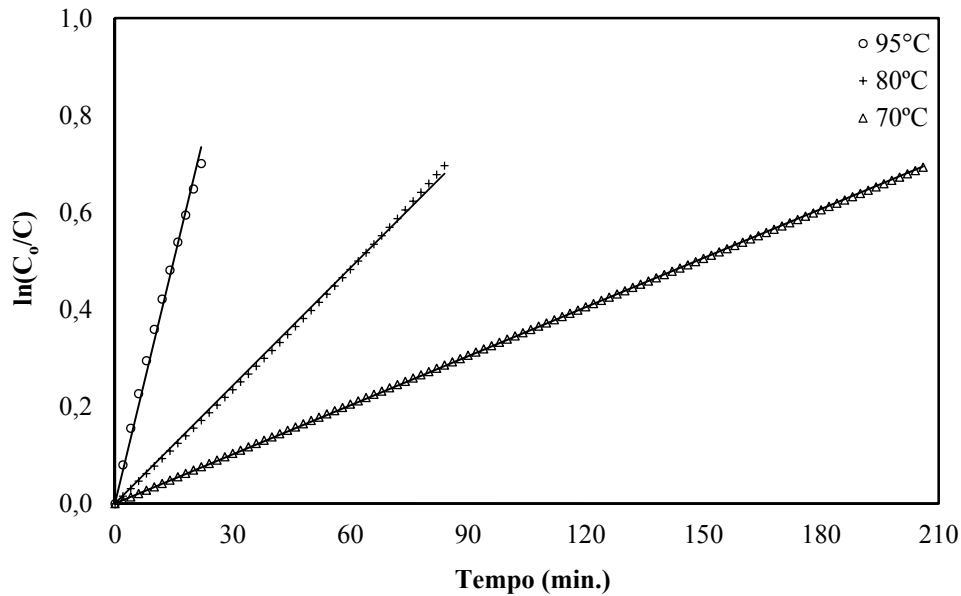


Figura 4.45- Análise gráfica da ordem da reação – primeira ordem (Método Integral).

Foram encontrados os desvios padrão (R^2) de 0,9999, 0,9989 e 0,9915 para as lixiviações realizadas a 70, 80 e 95°C, respectivamente. Com isso, foi confirmada a expressão da velocidade de reação proposta na equação (2.7), sendo consistente com os dados cinéticos analisados. Tratando-se de uma reação de primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim, de primeira ordem em relação à concentração de ácido sulfúrico e de segunda ordem global, de acordo com a equação (4.3). As constantes de velocidades obtidas constam na Tabela 4.9.

$$V = k.[Al_2Si_2O_7].[H_2SO_4] \quad (4.3)$$

Tabela 4.9- Constantes de velocidade (k) obtidas para as temperaturas de lixiviação de 70, 80 e 95°C.

T (°C)	k (min ⁻¹)
70	0,0034
80	0,0081
95	0,0334

4.3.1.1.3. Aplicação da equação de segunda ordem ($n=2$)

De acordo com a equação (2.10), o gráfico do inverso da concentração em função do tempo deveria ser linear para uma reação de segunda ordem. De acordo com o gráfico da Figura 4.46, verificou-se que foram obtidas curvas, com acentuação maior com o aumento da temperatura de lixiviação, indicando não se tratar de segunda ordem.

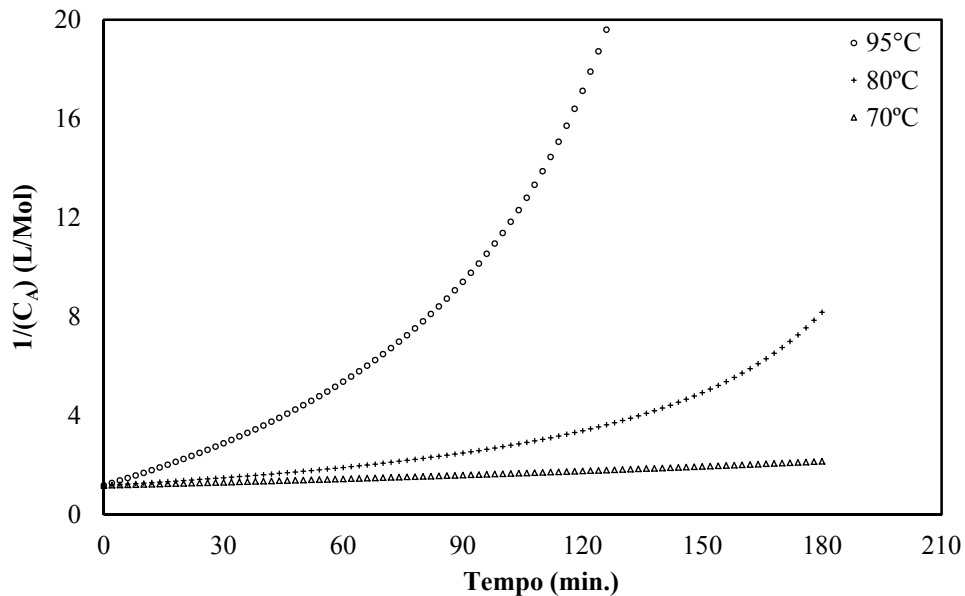


Figura 4.46- Análise gráfica da ordem da reação – segunda ordem (Método Integral).

4.3.1.1.4. Aplicação da equação de ordem n

A partir da equação (2.12) realizou-se a aplicação do procedimento matemático pelo método da soma dos mínimos quadrados (Ferramenta Solver, Microsoft Excel), no qual se tinham duas variáveis: n e k . Foram encontrados os resultados da Tabela 4.10.

Tabela 4.10- Constantes de velocidade (k) e ordens (n) encontradas para as temperaturas de lixiviação 95, 80 e 70°C pela aplicação do Método Integral – Ordem n .

T (°C)	k (min^{-1})	n
70	0,0036	1,19
80	0,0075	0,87
95	0,0353	1,00

Foram encontrados os desvios padrão (R^2) de 0,9999, 0,9999 e 0,9923 para as lixiviações realizadas a 70, 80 e 95°C, respectivamente. Com isso, foi confirmado que o caso

em questão trata de reação de primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim, de primeira ordem em relação à concentração de ácido sulfúrico e de segunda ordem global nas condições estudadas, de acordo com a equação (4.3).

4.3.1.1.5. Energia de ativação

Para o cálculo da Energia de Ativação foi considerada a média aritmética das constantes de velocidade (k) obtidas com a aplicação da equação de primeira ordem e de ordem n pelo Método Integral.

Os resultados obtidos nos cálculos de energia de ativação, segundo a equação (2.52), se encontram na Tabela 4.11 e plotados graficamente na Figura 4.47, T é a temperatura absoluta em kelvin (K).

Com um desvio padrão (R^2) de 0,9946, a energia de ativação encontrada foi de 96,61 kJ/mol de acordo com os dados obtidos pelo Método Integral.

Tabela 4.11- Dados para aplicação da equação de Arrhenius, k é a constante de velocidade.

T (°C)	T (K)	k (min ⁻¹)	k (s ⁻¹)	(1/T) K ⁻¹ x 10 ⁴	-lnk
95	368	0,0344	0,000573	27,17	7,46
80	353	0,0078	0,000130	28,33	8,95
70	343	0,0035	0,000058	29,15	9,75

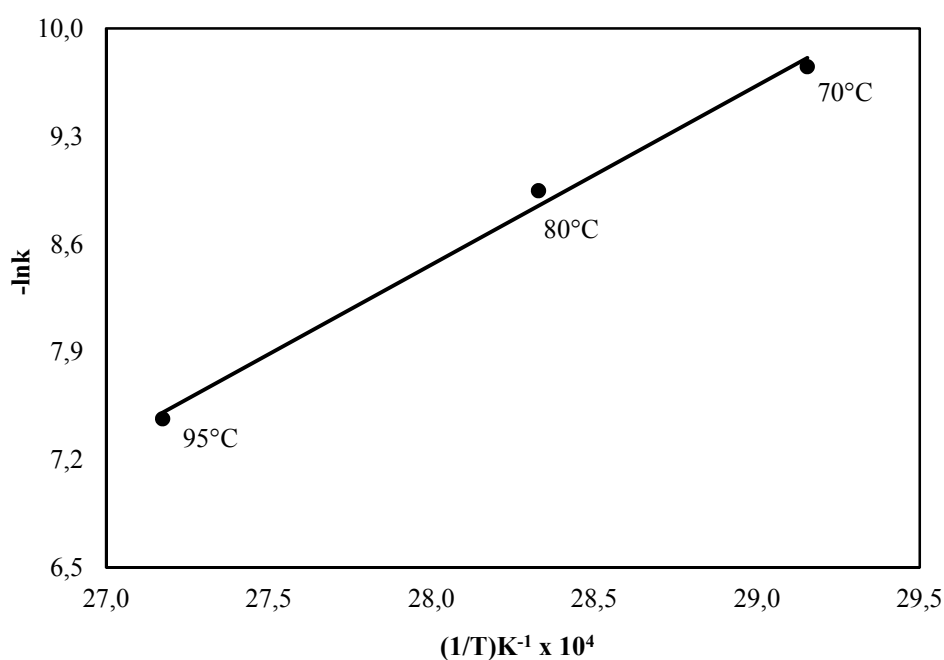


Figura 4.47- Procedimento gráfico para cálculo da energia de ativação – reação homogênea (Método Integral).

4.3.1.2. Método das Meias-Vidas

Com a aplicação do Método das Meias-Vidas, para as concentrações iniciais do reagente limitante (alumínio do metacaulim) utilizadas obtiveram-se os seguintes valores correspondentes ao tempo necessário para conversão de 50%:

Tabela 4.12- Tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) obtidos com as lixiviações do M700 a 95°C para as determinadas concentrações iniciais de alumínio.

C_{A0} (Mol/L)	t (min)
0,85	21,70
0,43	20,25

De posse destes dados, foi realizada a análise gráfica para determinação da ordem da reação.

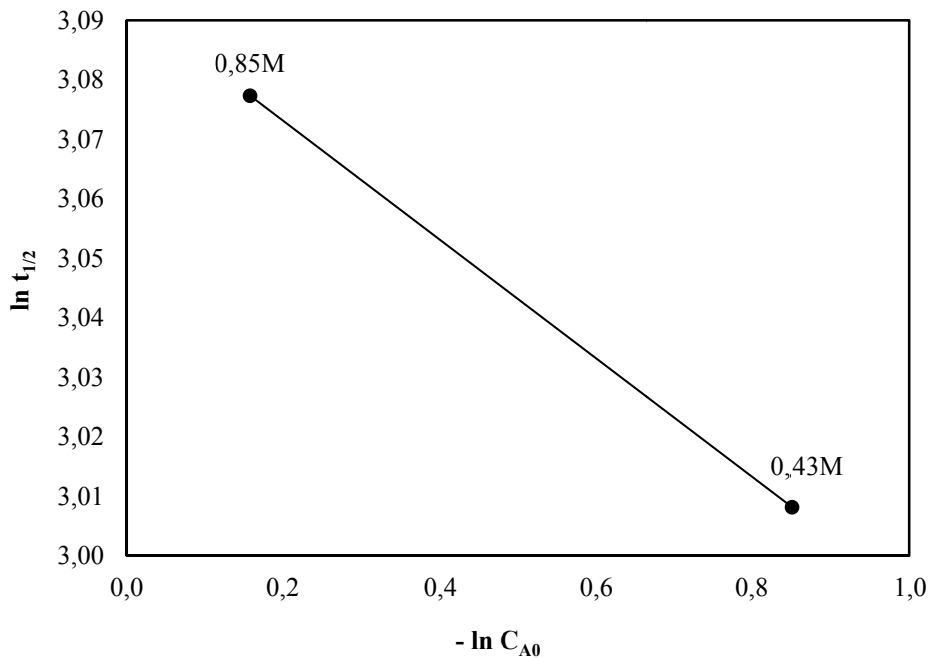


Figura 4.48- Análise gráfica da ordem da reação – Método das Meias-Vidas.

Assim, com um coeficiente de regressão equivalente a 1, a ordem da reação encontrada para o alumínio do metacaulim a 95°C nas condições relatadas anteriormente foi de 0,90.

O cálculo das constantes de velocidade foi realizado através da equação (2.15), segundo o conhecimento dos tempos de meia-vida e se encontram na Tabela 4.13. As lixiviações realizadas a 70°C e a 80°C foram consideradas de primeira ordem com base na

aplicação do método anterior e seus tempos de meia-vida foram determinados com base nos dados obtidos nos seus respectivos experimentos de lixiviação.

Tabela 4.13- Tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) e constantes de velocidade (k) encontradas para as temperaturas de lixiviação 95, 80 e 70°C pela aplicação do Método das Meias-Vidas.

T (°C)	$t_{1/2}$ (min.)	k (min ⁻¹)
70	206	0,0034
80	84	0,0083
95	21	0,0331

Contudo, a aplicação do método das meias-vidas confirmou tratar-se de uma reação de primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim bem como em relação à concentração ácida.

4.3.1.2.1. Energia de ativação

O cálculo da energia de ativação foi realizado pelo mesmo procedimento utilizado para o Método Integral. Através da equação (2.52) e das constantes de velocidades presentes na Tabela 4.13, foram obtidos os resultados presentes na Tabela 4.14 e plotados graficamente na Figura 4.49.

Com um desvio padrão (R^2) de 0,9992, a energia de ativação encontrada foi de 96,16 kJ/mol de acordo com os dados obtidos pelo Método das Meias-Vidas.

Tabela 4.14- Dados para aplicação da equação de Arrhenius, k é a constante de velocidade e K é a temperatura absoluta em kelvin.

T (°C)	T (K)	k (min ⁻¹)	k (s ⁻¹)	(1/T) K ⁻¹ x 10 ⁴	-lnk
95	368	0,0331	0,000551	27,17	7,50
80	353	0,0083	0,000138	28,33	8,89
70	343	0,0034	0,000056	29,15	9,79

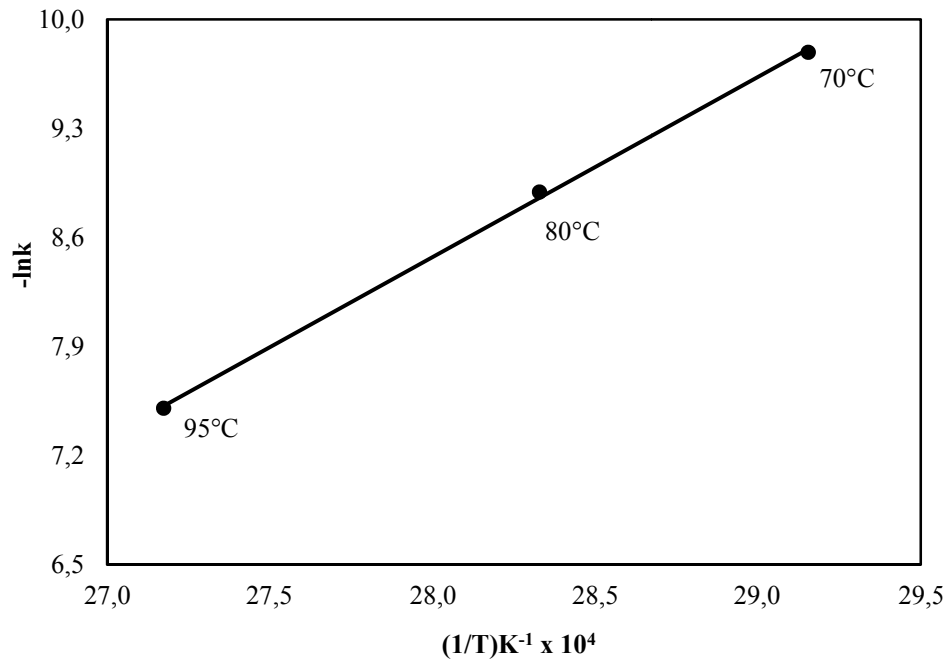


Figura 4.49- Procedimento gráfico para cálculo da energia de ativação – reação homogênea (Método Meias-Vidas).

4.3.1.3. Método das Velocidades Iniciais

A partir da equação (2.26) e dos dados obtidos (Tabela 4.15) encontrou-se uma ordem de reação média equivalente a 0,97 em relação ao alumínio do metacaulim para a lixiviação a 95°C.

A constante de velocidade foi calculada segundo a equação (2.8) a partir do coeficiente angular da reta ajustada do gráfico $\ln(\text{concentração inicial}/ \text{concentração})$ em função do tempo. Foi encontrado um valor médio de $0,0342 \text{ min}^{-1}$.

Tabela 4.15- Velocidades de dissolução para as lixiviações realizadas com 0,21, 0,43 e 0,85 M de alumínio (M700) e 1,5 M H_2SO_4 a $95^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$. $-r_0$: velocidade de dissolução do alumínio.

$-r_0$ (mol/L.s.) x $10^{-4} - t$ min.	C_{A0} (mol/L)		
	0,21	0,43	0,85
15min.	0,60	1,04	1,90
20min.	0,46	0,89	1,70
25min.	0,38	0,77	1,54
30min.	0,32	0,68	1,40

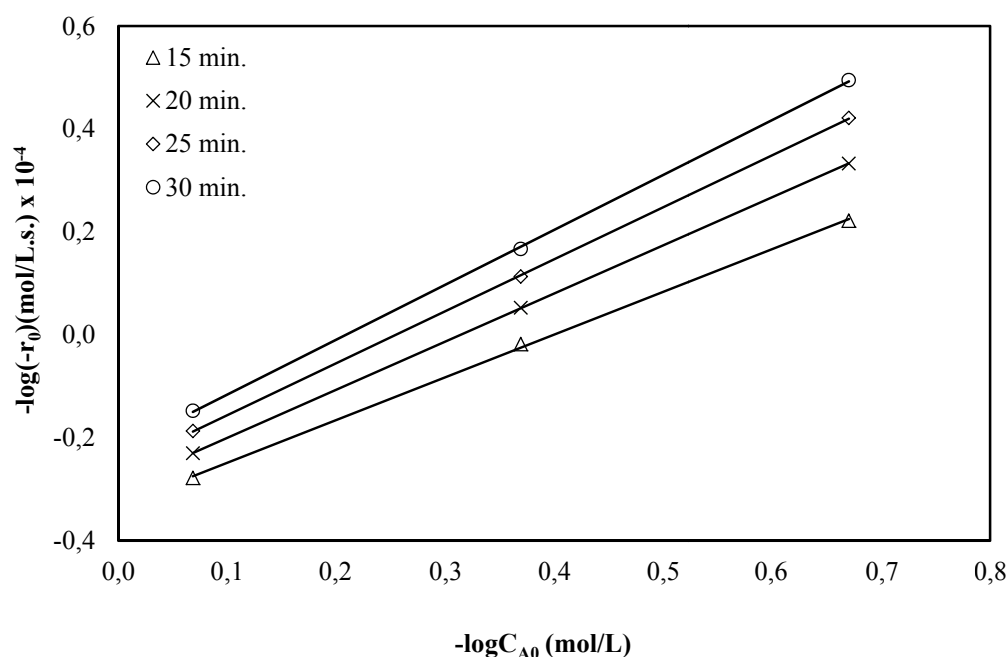


Figura 4.50- Análise gráfica da ordem da reação – Método das Velocidades Iniciais.

O cálculo da energia de ativação não pode ser realizado para o método das velocidades iniciais, pois foi utilizada apenas uma temperatura de lixiviação (95°C).

4.3.1.4. Comparação dos métodos de reação homogênea: Método Integral, Método das Meias-Vidas e Método das Velocidades Iniciais

Foi realizado um estudo comparativo entre os métodos de reação homogênea utilizados através dos resultados presentes na Tabela 4.16, na qual são apresentados os dados referentes à ordem de reação (n), constante de velocidade (k) e energia de ativação (E_a).

Efetuuou-se o cálculo da média aritmética dos resultados de ordem de reação e constantes de velocidade entre os métodos utilizados, de posse das médias obtidas foi calculada a energia de ativação média.

Tabela 4.16- Comparação dos resultados obtidos entre os métodos de reação homogênea.

Métodos	Integral			Meias-Vidas			Vel. Iniciais		Média		
	n	k (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	n	k (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	n	k (min^{-1})	n	k (min^{-1})	E_a (kJ/mol)
70	1,19	0,0035	-	-	0,0034	-	-	-	1,19	0,0034	-
80	0,87	0,0078	96,61	-	0,0083	96,16	-	-	0,87	0,0080	96,59
95	1,00	0,0344	-	0,90	0,0331	-	0,97	0,0342	0,96	0,0339	-

Com a análise dos métodos de reação homogênea observaram-se os seguintes comportamentos:

- Energia de ativação (E_a): as energias de ativação obtidas pelos Métodos Integral e Meias-Vidas se encontram próximas, apresentando um desvio de 0,47%.
- Ordem de reação (n): As ordens de reação obtidas para a lixiviação a 95°C apresentaram valores similares com diferença média de $\pm 0,03$.
- Constante de velocidade (k): As constantes de velocidade também apresentaram valores semelhantes, com diferenças médias de $\pm 0,0003$.

O Método Integral apresentou-se como uma ferramenta prática e bastante útil no cálculo dos parâmetros cinéticos, visto que ele requer apenas um experimento.

O Método das Meias-Vidas depende da realização de experimentos com diferentes concentrações iniciais, mas mostrou-se bastante adequado para se fazer uma estimativa preliminar da ordem da reação. No entanto, trata-se de um método não muito preciso e deve-se recorrer a outros métodos para avaliar tais parâmetros (Silveira 1996).

O Método das Velocidades Iniciais trata de um método com boa precisão de análise, porém bastante trabalhoso, visto que envolve a realização de uma série de medidas em diversas concentrações iniciais de um dado reagente.

Através da comparação dos resultados obtidos dos métodos de reação homogênea, o método que melhor se adequou ao caso em questão, levando-se em consideração a praticidade bem como a precisão, corresponde ao Método Integral.

4.3.2. Modelos de reação heterogênea

4.3.2.1. Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas esféricas de tamanho constante

4.3.2.1.1. Determinação do estágio controlador

Na determinação do estágio controlador da reação foram utilizadas as equações do Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas esféricas de tamanho constante. Através destas equações e dos valores ajustados de conversão da Tabela 4.6, foram plotados os gráficos referentes a cada mecanismo controlador nas diferentes temperaturas de lixiviação. Através dos coeficientes de regressão (R^2) obtidos foi possível evidenciar em qual estágio os valores melhor se ajustaram e com as curvas obtidas foi possível calcular os valores das constantes de velocidade (k). Os valores de R^2 e k se encontram na Tabela 4.17.

Tabela 4.17- Valores dos coeficientes de regressão (R^2) e das constantes de velocidades (k) calculados a partir das curvas obtidas nos diferentes mecanismos controladores e temperaturas de reação considerando partículas esféricas.

T (°C)	Camada Limite		Reação Química		Cinzas	
	R^2	k_{CL} (min ⁻¹)	R^2	k_{RO} (min ⁻¹)	R^2	k_{CC} (min ⁻¹)
70	0,9782	0,0026	0,9971	0,0010	0,9043	0,0004
80	0,9896	0,0063	0,9999	0,0025	0,8838	0,0010
95	0,9446	0,0256	0,9805	0,0102	0,9488	0,0045

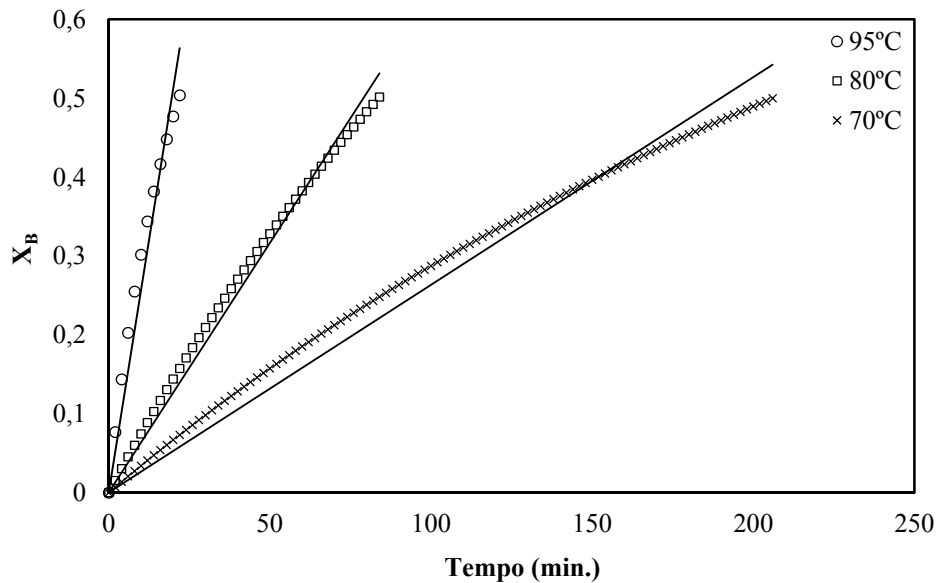


Figura 4.51- Gráfico obtido através da equação de difusão através da camada limite como estágio controlador – reação heterogênea (esfera).

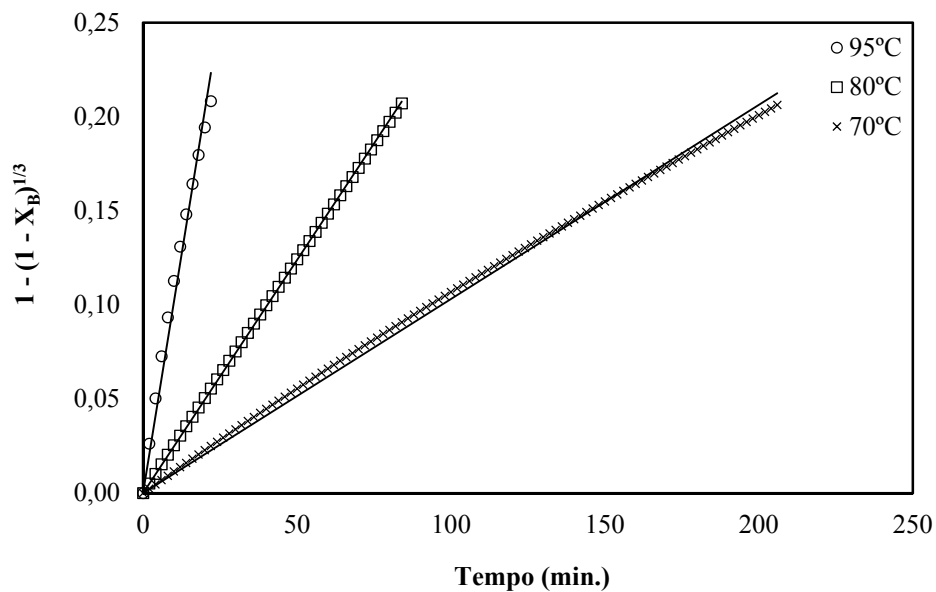


Figura 4.52- Gráfico obtido através da equação da reação química como estágio controlador – reação heterogênea (esfera).

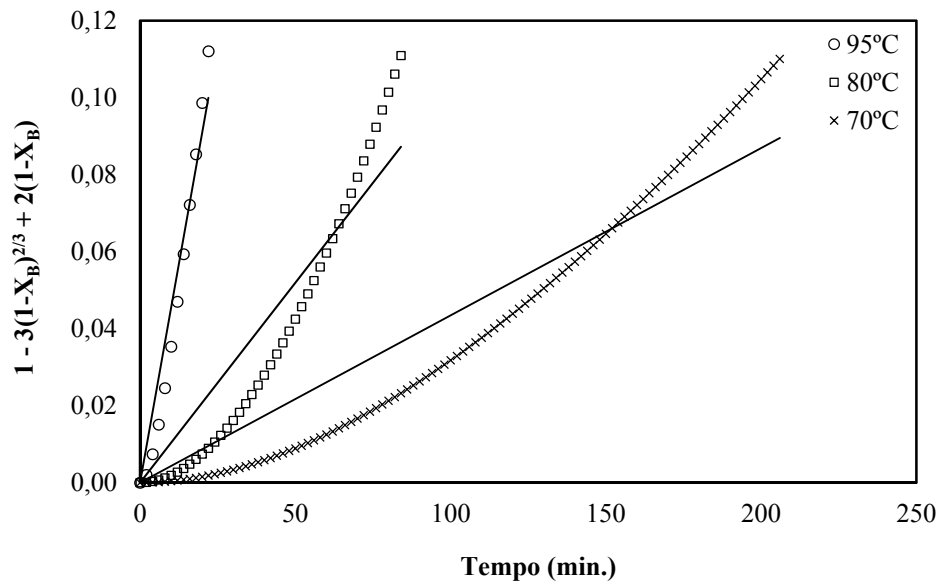


Figura 4.53- Gráfico obtido através da equação da difusão na camada de cinzas como estágio controlador – reação heterogênea (esfera).

As Figuras 4.51, 4.52 e 4.53 apresentam as curvas obtidas segundo as equações de difusão na camada limite, reação química e difusão na camada de cinzas, respectivamente, como estágio controlador. A Figura 4.53 permite deduzir que a difusão na camada de cinzas não controla a reação, pois seus pontos não estão bem ajustados à reta, além dos valores de seus coeficientes de regressão serem inferiores aos outros dois estágios.

A Figura 4.52 prova que para ambas as temperaturas a reação química é o estágio controlador do processo de lixiviação. Os valores dos coeficientes de regressão próximos a um confirmam esta interpretação. Os resultados dos coeficientes de regressão obtidos para o mecanismo da difusão da camada limite foram menores do que os obtidos para o mecanismo de reação química e maiores do que os obtidos para difusão na camada de cinzas.

Os resultados comprovam que o estágio controlador para ambas as temperaturas é a reação química.

Através da observação do comportamento da conversão da partícula com a influência de alguns parâmetros pode-se deduzir de antemão qual era o estágio controlador do processo em questão. O mecanismo desenvolvido na lixiviação era bastante sensível à mudança de temperatura, o que indicou que a reação química era o estágio controlador, além da recuperação do alumínio ser independente da granulometria do material na faixa estudada (Ford 1992).

A Figura 4.54 apresenta o comportamento da velocidade de reação com a temperatura de lixiviação, no qual foi considerado um tempo equivalente a 20 minutos de reação para efeito de comparação. Com a análise deste pode-se verificar a forte dependência da reação com a temperatura. Assim, a sensibilidade com a variação na temperatura aliada a permanência do tamanho da partícula (como já demonstrado anteriormente) e a ausência de controle de difusão devida ao filme (camada de cinzas) indicaram que o processo de lixiviação é uma taxa quimicamente controlada.

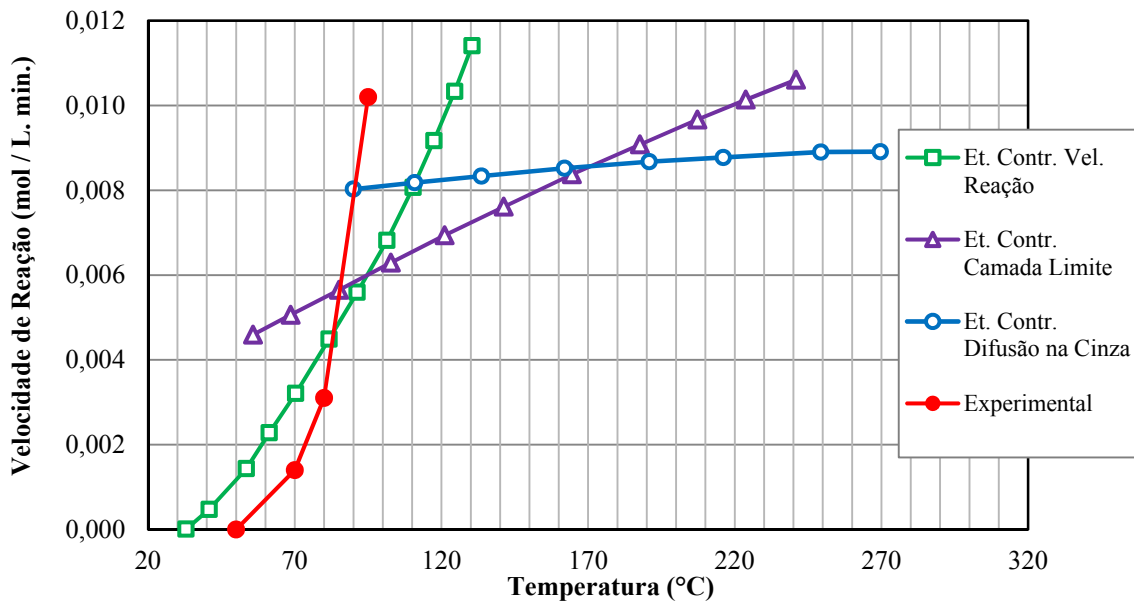


Figura 4.54- Comportamento da velocidade de reação com a mudança da temperatura de lixiviação.

4.3.2.1.2. Determinação da ordem da reação

De acordo com as deduções realizadas para o Modelo do Núcleo Não Reagido, identificou-se que o caso em questão é controlado pela reação química representada pela seguinte equação:

$$1 - (1 - X_B)^{1/3} = \frac{1}{\tau} \cdot t = k_{RQ} \cdot t \quad (4.4)$$

A equação do tempo para completa conversão (τ) pode ser representada da seguinte forma:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_{Af}^n} = \frac{\rho_B R_0}{k_s C_{Bs}^n} \quad (4.5)$$

No qual ρ_B é a densidade molar do caulim calcinado, R_0 é o raio da maior partícula completamente convertida no reator, b é o coeficiente estequiométrico, k_s é a constante de velocidade, C_{Af}^n é a concentração do reagente A no fluido com ordem n e C_{Bs}^n é a concentração do reagente B no sólido com ordem n .

Relacionando a equação (4.4) com a (4.5) tem-se:

$$k_{RQ} = \frac{1}{\tau} = \frac{bk_s C_{Af}}{\rho_B R_0} = \frac{k_s C_{Bs}}{\rho_B R_0} \quad (4.6)$$

Na equação (4.6), ρ_B (densidade molar do caulim calcinado a 700°C) é conhecido através da análise de densidade realizada (Capítulo 4 Item 4.1.6) assumindo um valor equivalente a 10563,96 mol Al_2O_3/m^3 , o R_0 é $1,5 \times 10^{-6}$ m (análise granulométrica item 4.1.5), b é o coeficiente estequiométrico (1/3) da equação 4.2, as constantes de velocidade (K_{RQ}) estão presentes na Tabela 4.17 e o C_{Af} (1500 mol/ m^3) ou C_{Bs} (854,1 mol/ m^3) são valores conhecidos, podendo-se então calcular os valores das constantes de velocidade (k_s) em m/s ou m/min.

Aplicando-se o logaritmo neperiano na equação (4.5) esta assume a seguinte forma:

$$\ln \tau = \ln (0,048/k_s) - n \ln C_{Af} \quad (4.7)$$

O cálculo do valor de τ foi realizado através da equação (4.4). A média dos valores de τ foi calculada a partir da equação (4.8) e foram obtidos os resultados presentes na Tabela 4.18.

$$\tau_{\text{média}} = \frac{\sum t_i \tau_i}{\sum t_i} \quad (4.8)$$

No qual $\tau_{\text{média}}$ é o tempo para completa conversão da partícula com diâmetro médio de 3 μm ou raio de 1,5 μm .

Tabela 4.18- Valores do tempo médio para completa conversão para as temperaturas de lixiviação de 70, 80 e 95°C (esfera).

T (°C)	τ (min)
70	958,9
80	397,0
95	195,2

Através das constantes de velocidade obtidas, das concentrações do ácido sulfúrico ou do alumínio, pode-se calcular as ordens de reação (n), em relação ao alumínio presente no metacaulim ou em relação à concentração de ácido sulfúrico, apresentadas na Tabela 4.19.

Tabela 4.19- Ordem de reação (n) obtida para as lixiviações realizadas a 70, 80 e 95°C (esfera).

T (°C)	n
70	1,01
80	1,00
95	0,91

4.3.2.1.3. Determinação da energia de ativação

A energia de ativação foi calculada segundo a equação (2.52), pelo mesmo procedimento realizado para os métodos homogêneos. Foram considerados os valores das constantes de velocidade (k_{RQ}) presentes na Tabela 4.17 quando a reação química é o estágio controlador.

Os resultados obtidos nos cálculos se encontram na Tabela 4.20 e plotados graficamente na Figura 4.55. T é a temperatura absoluta em kelvin (K).

Com um coeficiente de correlação de regressão (R^2) de 0,9993, a energia de ativação encontrada foi de 97,68 kJ/mol.

Tabela 4.20- Dados para aplicação da equação de Arrhenius, k é a constante de velocidade (esfera).

T (°C)	T (K)	k (min ⁻¹)	k (s ⁻¹)	(1/T) K ⁻¹ x 10 ⁴	-lnk
95	368	0,0102	0,000170	27,17	8,68
80	353	0,0025	0,000042	28,33	10,09
70	343	0,0010	0,000017	29,15	11,00

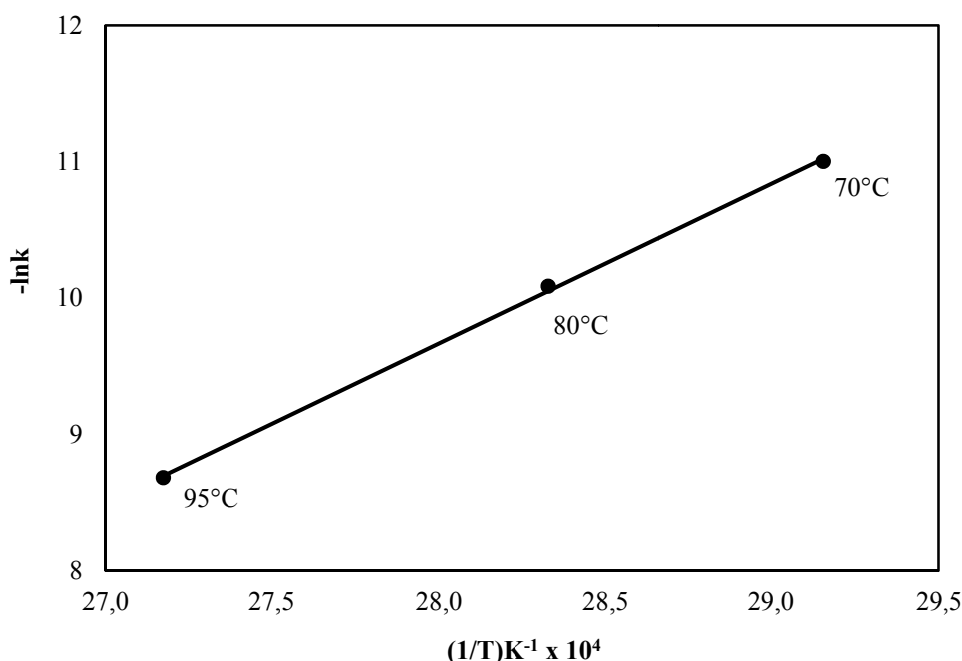


Figura 4.55- Procedimento gráfico para cálculo da energia de ativação – reação heterogênea (esfera).

4.3.2.2. Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas “placa plana” de tamanho constante

4.3.2.2.1. Determinação do estágio controlador

Considerando que a caulinita constitui-se de placas pseudo-hexagonais e que, após os processos de calcinação e lixiviação, essa morfologia se mantém, foi aplicado o Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas “placa plana” de tamanho constante a fim de proporcionar um estudo mais próximo do real possível.

A determinação do estágio controlador da reação foi realizada pelo mesmo procedimento realizado para partículas esféricas de tamanho constante, no entanto foram utilizadas as equações da Tabela (2.3). Os valores dos coeficientes de regressão (R^2) e das constantes de velocidade (k) costumam na Tabela 4.21.

Tabela 4.21- Valores dos coeficientes de regressão (R^2) e das constantes de velocidades (k) calculados a partir das curvas obtidas nos diferentes mecanismos controladores e temperaturas de reação considerando partículas “placa plana”.

T (°C)	Camada Limite		Reação Química		Cinzas	
	R^2	$k_{CL} (\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{RO} (\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{CC} (\text{min}^{-1})$
70	0,9782	0,0026	0,9782	0,0026	0,9318	0,0010
80	0,9896	0,0063	0,9896	0,0063	0,9139	0,0025
95	0,9446	0,0256	0,9446	0,0256	0,9692	0,0107

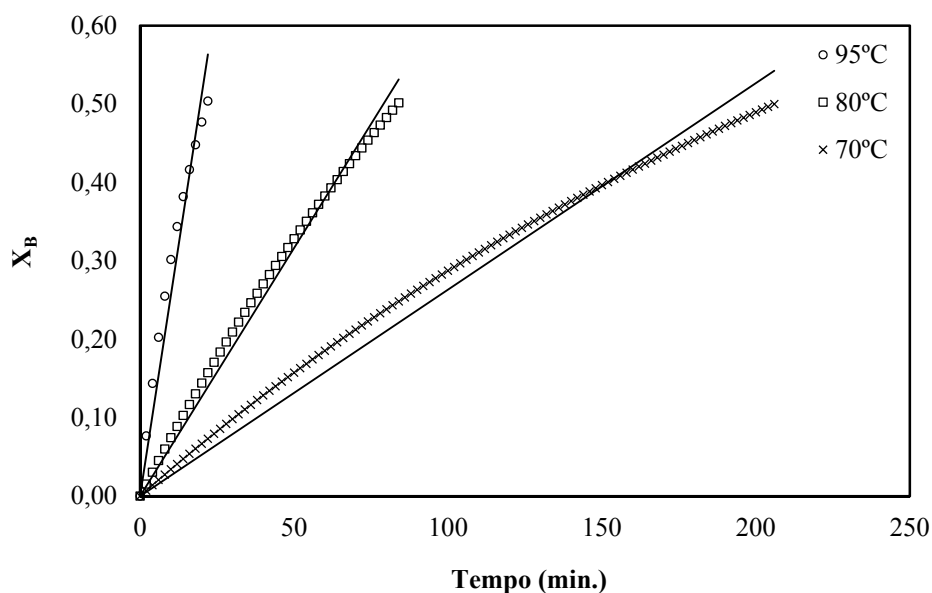


Figura 4.56- Gráfico obtido com a equação de difusão através da camada limite e de reação química como estágios controladores – reação heterogênea (placa plana).

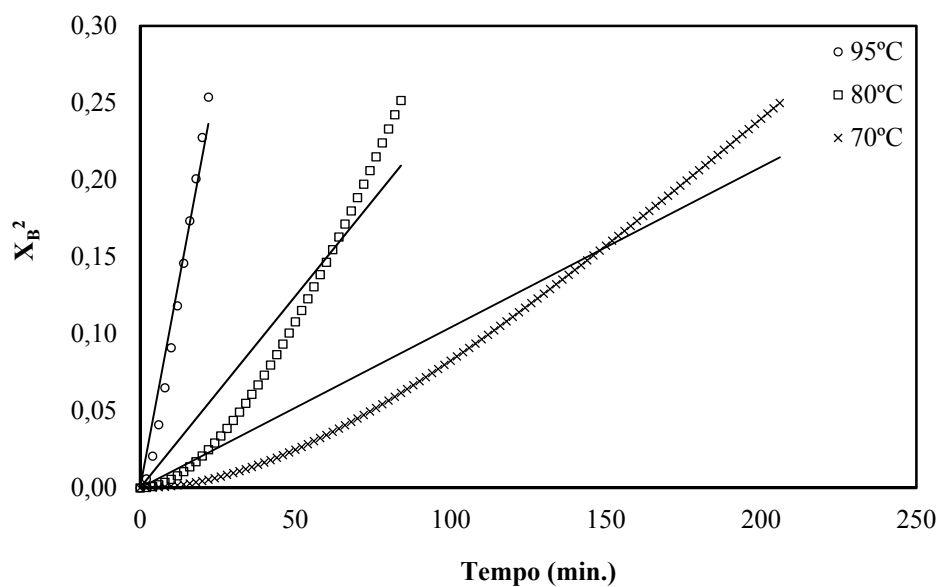


Figura 4.57- Gráfico obtido através da equação da difusão na camada de cinzas como estágio controlador – reação heterogênea (placa plana).

As Figuras 4.56 e 4.57 apresentam as curvas obtidas segundo as equações de difusão na camada limite, reação química e difusão na camada de cinzas, respectivamente, como estágio controlador para partículas com formato de “placa plana”. Contudo, através dos resultados experimentais obtidos, da sua análise matemática e dos estudos presentes na literatura, chega-se a conclusão que o estágio controlador do processo a 70, 80 e 95°C é a reação química.

4.3.2.2.2. Determinação da ordem de reação

Para as lixiviações realizadas a 70 e 80 e 95°C, considerando a reação química como a etapa controladora da velocidade de reação, tem-se a seguinte equação:

$$X_B = \frac{1}{\tau} \cdot t = k_{RQ} \cdot t \quad (4.9)$$

A equação do tempo para completa conversão (τ) pode ser representada da seguinte forma:

$$\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{Af}^n} \quad (4.10)$$

No qual ρ_B é a densidade molar do caulim calcinado, L é o comprimento da partícula completamente convertida no reator, b é o coeficiente estequiométrico, k_s é a constante de velocidade e C_{Af}^n é a concentração do reagente A no fluido com ordem n.

Relacionando a equação (4.9) com a (4.10) tem-se:

$$k_{RQ} = \frac{1}{\tau} = \frac{bk_s C_{Af}^n}{\rho_B L} \quad (4.11)$$

No qual a densidade molar do caulim calcinado a 700°C é conhecida, o L é 3×10^{-6} m, b é o coeficiente estequiométrico da alumina (Al_2O_3) e os valores de k_{RQ} (Tabela 4.21) e C_{Af} (1500 mol/m^3) são conhecidos, podendo-se calcular o valor de k_s .

Aplicando o logaritmo neperiano na equação (4.10) esta assume a seguinte forma:

$$\ln \tau = \ln (0,095/k_s) - n \ln C_{Af} \quad (4.12)$$

O cálculo do valor de τ foi realizado pelo mesmo procedimento realizado para o estudo do Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas esféricas de tamanho constante. Os resultados obtidos constam na Tabela 4.22.

Tabela 4.22- Valores do tempo médio para completa conversão para as temperaturas de lixiviação de 70, 80 e 95°C (placa plana).

T (°C)	τ (min ⁻¹)
70	370,9
80	183,8
95	129,4

Através das constantes de velocidade (k_s), da concentração do ácido sulfúrico ($C_{Af} = 1500 \text{ mol/m}^3$) ou em termos de alumínio ($C_{Bs} = 854,1 \text{ mol/m}^3$), pode-se calcular as ordens de reação (n), em relação ao alumínio presente no metacaulim e em relação à concentração de ácido sulfúrico, apresentadas na Tabela 4.23.

Tabela 4.23- Ordem de reação (n) obtida para as lixiviações realizadas a 70, 80°C e 95°C (placa plana).

T (°C)	n
70	1,00
80	0,98
95	0,84

4.3.2.2.3. Determinação da energia de ativação

A energia de ativação foi calculada segundo a equação (2.52), pelo mesmo procedimento realizado para os métodos homogêneos. Foram considerados os valores das constantes de velocidade (k_{RQ}) presentes na Tabela 4.21 quando a reação química é o estágio controlador.

Os resultados obtidos nos cálculos se encontram na Tabela 4.24 e plotados graficamente na Figura 4.58. T é a temperatura absoluta em kelvin (K).

Com um coeficiente de correlação de regressão (R^2) de 0,9988, a energia de ativação encontrada foi de 96,27 kJ/mol.

Tabela 4.24- Dados para aplicação da equação de Arrhenius, k é a constante de velocidade.

T (°C)	T (K)	k (min ⁻¹)	k (s ⁻¹)	(1/T) K ⁻¹ x 10 ⁴	-lnk
95	368	0,0256	0,000427	27,17	7,76
80	353	0,0063	0,000105	28,33	9,16
70	343	0,0026	0,000043	29,15	10,05

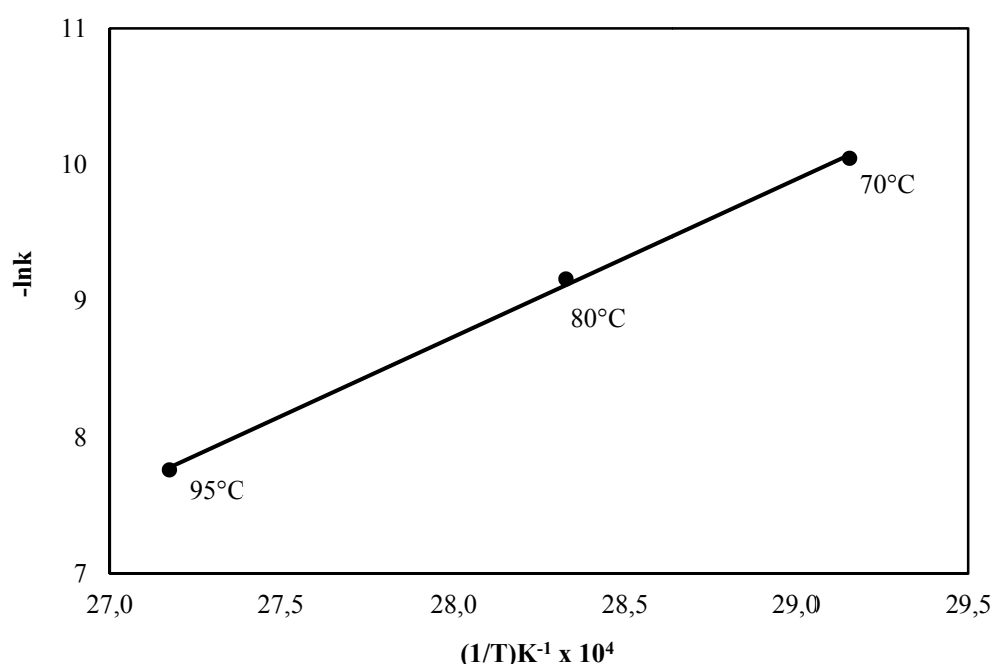


Figura 4.58- Procedimento gráfico para cálculo da energia de ativação – reação heterogênea (placa plana).

4.3.2.3. Comparação dos modelos de reação heterogênea: Modelo do Núcleo Não Reagido – Esferas e “Placa Plana”

Para realização de um estudo comparativo da aplicação do Modelo do Núcleo Não Reagido (SCM) considerando partículas esféricas e “placa plana” com tamanho constante, construiu-se a Tabela 4.25 no qual são apresentados os resultados referentes à ordem de reação (n), constante de velocidade (k) e energia de ativação (Ea).

Tabela 4.25- Comparação dos resultados obtidos segundo a abordagem heterogênea (esfera e “placa plana”).

Modelo	SCM					
	Esfera			Placa Plana		
T. (°C)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
70	1,01	0,0010		1,00	0,0026	
80	1,00	0,0025	97,68	0,98	0,0063	96,27
95	0,91	0,0102		0,84	0,0256	

Com a análise do modelo de reação heterogênea adotando-se o tamanho da partícula constante com formato de esfera e “placa plana”, observaram-se os seguintes comportamentos:

- Energia de ativação (Ea): Com desvio de 1,4%, os resultados obtidos para energia de ativação apresentaram-se similares.
- Ordem de reação (n): As ordens de reação apresentam valores similares com diferença média de $\pm 0,03$.
- Constante de velocidade (k): A variação com relação às constantes de velocidade obtidas pode ser atribuída à mudança na área de reação considerada.

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.

4.3.3. Comparação dos modelos de reação: homogêneo x heterogêneo

O estudo comparativo da aplicação dos métodos e modelos de reação homogênea e heterogênea foi realizado através dos dados da Tabela 4.26, na qual são apresentados os resultados referentes à ordem de reação (n), constante de velocidade (k) e energia de ativação (Ea).

Para análise do método de reação homogênea foi considerado a média dos valores obtidos com a aplicação dos métodos.

Tabela 4.26- Comparação dos resultados obtidos entre os modelos de reação homogênea e heterogênea.

T. (°C)	Reação Homogênea			Reação Heterogênea					
	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	Esfera			Placa Plana		
				n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	n	k (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
70	1,19	0,0034		1,01	0,0010		1,00	0,0026	
80	0,87	0,0080	96,59	1,00	0,0025	97,68	0,98	0,0063	96,27
95	0,96	0,0339		0,91	0,0102		0,84	0,0256	

Através da comparação dos resultados obtidos dos métodos de reação homogênea com os modelos de reação heterogênea verificaram-se os seguintes comportamentos:

- Energia de ativação (Ea): Com desvios mínimos de 1,11% e 0,33% considerando formato de esfera e “placa plana”, respectivamente. Assim, os valores encontrados de energia de ativação para as duas abordagens apresentaram-se similares.

- Ordem de reação (n): As ordens obtidas para ambos os métodos (homogêneo e heterogêneo) se encontraram muito próximas de 1 com diferenças médias de $\pm 0,13$.
- Constante de velocidade (k): As constantes de velocidades obtidas variaram bastante entre os modelos. Tal fato pode ser atribuído às considerações realizadas em relação ao tamanho e formato das partículas envolvidas. Contudo, as constantes de velocidade obtidas pelo método homogêneo apresentaram diferenças menores em comparação com o modelo heterogêneo admitindo formato de “placa plana”.

Assim, através da comparação entre os diferentes métodos utilizados, pode-se concluir que para conhecer a ordem da reação envolvida bem como a sua energia de ativação, os métodos de reação homogênea são apropriados. No entanto, se o objetivo do trabalho for determinar a constante de velocidade, devem-se aplicar modelos de reação heterogênea e determinar qual o formato da partícula que melhor se adequa ao caso estudado.

Para os objetivos do trabalho em questão, os métodos homogêneos apresentaram resultados bastante satisfatórios.

4.3.4. Comparação com trabalhos anteriores envolvendo a utilização de excesso de reagente acima de 90%

O cálculo da ordem de reação e da energia de ativação pode ser encontrado em alguns trabalhos sobre processos de lixiviação do alumínio utilizando caulim calcinado a 700-750°C, ácido sulfúrico com excesso superior a 90% e envolvendo somente a aplicação de modelos de reação heterogênea.

Por exemplo, Hulbert e Huff (1970) compararam taxas de lixiviações do caulim calcinado em vários ácidos, testaram os dados com um modelo de reação heterogênea de nucleação, encontraram reação de primeira ordem em relação ao alumínio e energia de ativação equivalente a 121,4 kJ/mol para o ácido sulfúrico.

Ford (1992) utilizou o Modelo do Núcleo Não Reagido para o estudo cinético de um processo de lixiviação ácida de um caulim africano, tendo encontrado uma reação de lixiviação de primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim e energia de ativação de 67,4 kJ/mol.

Altioikka, Akalin, Melek e Akyalçin (2010) aplicaram o mesmo modelo utilizado por Ford no estudo da cinética de dissolução do metacaulim e encontraram uma reação de ordem 0,75 com respeito à concentração ácida e energia de ativação equivalente a 98,4 kJ/mol.

Assim, as ordens de reação encontradas neste trabalho (primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim e de primeira ordem em relação à concentração ácida) bem como as energias de ativação obtidas (96,59 kJ/mol com os métodos de reação homogênea, 97,68 kJ/mol e 96,27 kJ/mol com o modelo de reação heterogênea para partículas esféricas e “placa plana”, respectivamente) encontram-se na mesma ordem de grandeza das relatadas em trabalhos anteriores.

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. Através da Difração de Raios X e da aplicação do método de Rietveld pode-se confirmar que o caulim utilizado apresentou alta pureza, visto que o objetivo do trabalho visava à utilização de um caulim com o menor teor de interferentes para não haver influência no estudo de reatividade e cinético realizado.

Os difratogramas dos materiais calcinados a 700°C e a 800°C (M700 e M800, respectivamente) foram característicos de material não cristalino e a calcinação a temperaturas superiores a 900°C indicaram a presença de mullita. 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, M800, M900 e M1000 se apresentaram como materiais mesoporosos. No entanto, o M700 demonstrou um aumento no seu volume de mesoporos em relação ao caulim original.

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. O M800 indicou o início de um processo de aglomeração dos poros ou da consolidação de uma estrutura. O M900 e o M1000 indicaram a presença de uma fase estável e ordenada, a mullita.

Os difratogramas dos materiais lixiviados S700 e S800 eram característicos de materiais amorfos, indicando a presença de sílica amorfa (85,68% e 84,66% de SiO_2 , respectivamente). Os sólidos lixiviados S900 e S1000 indicaram a presença de mullita com maior intensificação dos picos. 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 e o S800 apresentaram-se como materiais com alta capacidade de adsorção de umidade compatível com a sílica gel, enquanto que o S900 e o S1000 possuíram baixa capacidade. O S700 e o S800 apresentaram-se como materiais microporosos,

visto que o S700 apresentou área específica máxima (297,13 m²/g). O S900 e o S1000 tratavam de materiais mesoporosos.

Através do estudo realizado com os dados obtidos admitiu-se que a produção de materiais microporosos (S700 e S800) 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. O S900 apresentou menos efeito deste processo devido à presença de uma fase estável. O S1000 e o caulim lixiviado (CL) praticamente não sofreram alterações com o processo de lixiviação ácida.

5.2. LIXIVIAÇÃO E REATIVIDADE

O caulim calcinado a 700°C (M700) por 2h e lixiviado com ácido sulfúrico a 95°C ± 3°C por 3h apresentou máxima conversão de alumínio, cerca de 99,56%. As curvas de velocidade média de reação demonstraram que o aumento da temperatura de calcinação do caulim diminuiu a reatividade do metacaulim obtido na faixa de temperatura de 700-1000°C.

5.3. ESTUDO CINÉTICO

Segundo os métodos e modelos de reação homogênea e heterogênea aplicados, concluiu-se tratar de uma reação de primeira ordem em relação ao alumínio do metacaulim e de primeira ordem em relação à concentração do ácido sulfúrico com uma energia de ativação média equivalente a 96,85 kJ/mol.

A aplicação de métodos segundo abordagem homogênea indicaram interpretações similares dos parâmetros cinéticos. O Método Integral demonstrou-se como uma ferramenta prática e bastante útil no cálculo dos parâmetros cinéticos. O Método das Meias-Vidas é útil para fazer uma estimativa preliminar dos dados cinéticos, no entanto deve-se recorrer a outros métodos para avaliar tais parâmetros. O Método das Velocidades Iniciais trata de um método com boa precisão de análise, porém bastante trabalhoso. Assim, o método de reação homogênea que melhor se adequou ao trabalho, levando-se em consideração a praticidade bem como a precisão, corresponde ao Método Integral.

De acordo com a abordagem heterogênea, através da comparação da aplicação do Modelo do Núcleo Não Reagido para esferas e “placas planas”, ambas com tamanho constante, verificou-se que a energia de ativação e a ordem de reação apresentaram valores

com variações pouco significativas. No entanto, os resultados das constantes de velocidade demonstraram-se sensíveis a área de reação considerada. Levando-se em consideração os coeficientes de regressão obtidos, o método heterogêneo que melhor se adequou ao caso em questão foi o Modelo do Núcleo Não Reagido para partículas esféricas de tamanho constante.

Comparando os resultados obtidos pela aplicação dos métodos de reação homogênea e heterogênea, chegou-se a conclusão que: a) a aplicação de métodos de reação homogênea, envolvendo a utilização de cálculos simples e de fácil aplicação, é apropriada quando se deseja conhecer a ordem de reação bem como a energia de ativação e b) No entanto, se o objetivo do trabalho for determinar a constante de velocidade, devem-se aplicar os modelos de reação heterogênea e determinar qual o formato da partícula que melhor se adequa ao caso estudado.

Para os objetivos do trabalho em questão, os métodos de reação homogênea apresentaram resultados bastante satisfatórios e suficientes para análise cinética.

5.4. COMPARAÇÃO COM OUTROS TRABALHOS ENVOLVENDO A UTILIZAÇÃO DE 90% DE EXCESSO

Finalmente, uma das principais contribuições deste trabalho, do ponto de vista de aplicação industrial, pode estar relacionada ao custo final do processo: a cinética de dissolução do metacaulim foi estudada com excesso de um dos reagentes de apenas 10% e métodos de reação homogênea e heterogênea, no entanto a aplicação de métodos simples de reação homogênea já foi suficiente para determinação da maioria dos parâmetros cinéticos, cujos resultados se encontram na mesma ordem de grandeza dos obtidos em diferentes estudos realizados sobre o tema, utilizando excesso elevado (acima de 90%) e somente modelos complexos de reação heterogênea.

6. SUGESTÕES

Cabe por fim lembrar, em trabalhos futuros, a realização do estudo cinético de lixiviações do metacaulim com outros ácidos, como o ácido clorídrico e nítrico, com o objetivo de comparar velocidades de extrações de alumínio bem como a aplicação de modelos cinéticos para determinação de parâmetros essenciais (ordem de reação, constante de velocidade e energia de ativação), além do estudo das características físicas e químicas das sílicas porosas obtidas.

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.
- Al-Zahrani A. A. e Abdul-Majid M. H. 2009. Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process. *Eng. Sci.*, **20**(2): 29 – 41.
- Altiokka M. R. e Hoşgün H. L. 2003. Investigation of the dissolution kinetics of kaolin in HCl solution. *Hydrometallurgy*, **68**: 77 – 81.
- Altiokka 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**(24): 12379 – 12382.
- Araújo J. C., Assis J. T., Monin V. I., Bertolino L. C. 2005. Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios X. *REM: R. Esc. Minas*, **58**(4): 299 – 307.
- Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. 2004. *Handbook of Layered Materials*. New York, Marcel Dekker, 646 p.
- Barata M. S. e 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.
- Barata M. S. 2007. *Aproveitamento dos resíduos caulíníticos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para fabricação de um material de construção (Pozolonas)*. Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 396 p.
- Belver C., Bañares M. A., Vicente M. A. 2002. 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. 2002. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem. Mater*, **14**(5): 2033 – 2043.
- Brindley G. W. e Nakahira M. 1959. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems. *Journal of the American Ceramic Society*, **42**(7): 311 – 313.
- Brindley G. W. e Nakahira M. 1959. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin. *Journal of the American Ceramic Society*, **42**(7): 314 – 318.
- Brindley G. W. e Nakahira M. 1959. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases. *Journal of the American Ceramic Society*, **42**(7): 319 – 323.
- Brindley G. W. e 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.

Cheng H., Liu Q., Yang J., Ma S., Frost R. L. 2012. The thermal behavior of kaolinite intercalation complex – A review. Part I. *Thermochimica Acta*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.005>.

Esteve V. 2006. *El Método de Rietveld*. Castelló de la Plana, Publicação de La Universidad Jaume I, 194 p.

Fabbri B., Gualtieri S., Leonardi C. 2012. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.019>.

Fernandes M. V. S. e 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 em Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 191 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. e Raghavan S. 1985. A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions. *Hydrometallurgy*, **15**: 143 – 158.

Gomide R. 1988. *Operações unitárias*. São Paulo, edição do autor, 444 p.

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.

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

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

- IUPAC. 1994. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure & Appl. Chem.*, **66**(8): 1739 – 1758.
- Jenkins R. e 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.
- Kline W. E. e Fogler H. S. 1981. Dissolution Kinetics: The nature of the particle attack of layered silicates in HF. *Chemical Engineering Science*, **36**: 871 – 884.
- Kotz J. C. e 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. 2000. *Engenharia das reações química*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 584 p.
- Luz A. B. e Damasceno E. C. 1993. Caulim: Um Mineral Industrial Importante. *Série Tecnologia Mineral*. Rio de Janeiro, RJ, n.65.
- 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. 2007. *Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 93 p.
- 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 em Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 148 p.
- Meunier A. 2005. *Clays*. New York, Springer, 472 p.

- Murray H. H. 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite and Common Clays*. Holanda, Elsevier, 180 p.
- O'Connor D. J. 1988. *Alumina extraction from non bauxitic materials*. Düsseldorf, Aluminium-Verlag, 370 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.
- Pena R. S. 2000. *Contribuição ao estudo da adsorção de cátions por alumina ativada*. Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 159 p.
- Pera J. 2001. Metakaolin and Calcined Clays. *Cement & Concretes Composites*, **23**.
- Phillips C. V. e 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.
- 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.
- Rodriguez-Carvajal J. J., FULLPROF 2000. Laboratoire Léon Brillouin Saclay, France, <http://www.llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>.
- Sabir B. B., Wild S., Bai J. 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement & Concretes Composites*, **23**: 441 – 454.
- Santos P. S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, v. 1.
- Serra M. S. 2009. *Influência da temperatura de calcinação do rejeito de Caulim e da concentração do íon Na⁺ na síntese de zeólitas cuja razão Si/Al é 1,3; via processo hidrotermal*. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 62 p.
- Shaw D. J. 1975. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo, Editora Edgard Blücher, 128 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. e Canto. E. L. 1994. *Química na abordagem do cotidiano*. São Paulo, Moderna, 470 p.

Ugarte J. F. O. e Monte M. B. M. 2005. *Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado*. Série Tecnologia Ambiental, CETEM/MCT.

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

Figura da estrutura da caulinita disponível em:
<http://newyorkscienceteacher.com>

ANEXOS

ANEXO A – CARTA DE ACEITE DO ARTIGO SUBMETIDO PARA REVISTA CERÂMICA

S. Paulo, 11 de Novembro de 2012

Referência: 1676

Título: Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico

Autores: P. E. A. de Lima, R. S. Angélica, T. Scheller, R. F. Neves

Recebido ...07/05/2012... Revisado ..29/08/2012... Aceito ...10/11/2012...

Este artigo foi **aceito** para publicação. Após edição do texto, será programado para um dos próximos números da revista **Cerâmica**.

Agradecemos a colaboração

Atenciosamente

R. Muccillo

Editor

Cerâmica

ANEXO B – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Distribuição Granulométrica do Caulim e Caulim Lixiviado (CL)

Caulim			Caulim Lixiviado (CL)		
Tamanho (µm)	Frequência relativa (%)	Frequência Relativa Acumulada (%)	Tamanho (µm)	Frequência relativa (%)	Frequência Relativa Acumulada (%)
0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
0,09	0,00	0,01	0,09	0,01	0,01
0,10	0,01	0,02	0,10	0,02	0,04
0,11	0,03	0,05	0,11	0,04	0,07
0,13	0,06	0,11	0,13	0,05	0,13
0,14	0,10	0,22	0,14	0,07	0,20
0,15	0,15	0,37	0,15	0,09	0,30
0,17	0,21	0,57	0,17	0,12	0,41
0,19	0,27	0,84	0,19	0,14	0,55
0,21	0,34	1,18	0,21	0,17	0,72
0,23	0,41	1,60	0,23	0,19	0,91
0,25	0,49	2,09	0,25	0,22	1,13
0,28	0,57	2,66	0,28	0,24	1,37
0,31	0,65	3,30	0,31	0,27	1,64
0,34	0,73	4,03	0,34	0,30	1,94
0,37	0,80	4,83	0,37	0,33	2,27
0,41	0,88	5,71	0,41	0,37	2,64
0,46	0,96	6,68	0,46	0,42	3,06
0,50	1,05	7,73	0,50	0,47	3,53
0,56	1,13	8,86	0,56	0,53	4,06
0,61	1,23	10,09	0,61	0,61	4,66
0,68	1,32	11,41	0,68	0,70	5,36
0,75	1,43	12,84	0,75	0,81	6,17
0,83	1,55	14,39	0,83	0,94	7,11
0,91	1,69	16,08	0,91	1,10	8,21
1,01	1,84	17,92	1,01	1,28	9,49
1,11	2,00	19,92	1,11	1,48	10,97
1,23	2,18	22,10	1,23	1,71	12,68
1,36	2,38	24,48	1,36	1,97	14,65
1,50	2,60	27,08	1,50	2,25	16,90
1,66	2,82	29,90	1,66	2,55	19,45
1,83	3,06	32,96	1,83	2,86	22,31
2,02	3,30	36,26	2,02	3,18	25,49
2,23	3,53	39,79	2,23	3,50	28,99
2,46	3,75	43,54	2,46	3,82	32,81
2,72	3,95	47,49	2,72	4,12	36,93
3,01	4,13	51,62	3,01	4,39	41,32
3,32	4,27	55,89	3,32	4,62	45,94
3,67	4,36	60,25	3,67	4,80	50,74

4,06	4,40	64,65	4,06	4,93	55,67
4,48	4,38	69,03	4,48	4,99	60,66
4,94	4,30	73,33	4,94	4,97	65,63
5,46	4,14	77,47	5,46	4,87	70,50
6,03	3,92	81,39	6,03	4,68	75,18
6,66	3,62	85,01	6,66	4,42	79,60
7,36	3,27	88,28	7,36	4,07	83,67
8,12	2,87	91,15	8,12	3,66	87,33
8,97	2,44	93,59	8,97	3,19	90,52
9,91	1,99	95,58	9,91	2,68	93,20
10,94	1,55	97,13	10,94	2,17	95,37
12,08	1,13	98,26	12,08	1,66	97,03
13,35	0,77	99,03	13,35	1,20	98,23
14,75	0,48	99,51	14,75	0,80	99,03
16,29	0,26	99,77	16,29	0,48	99,50
17,99	0,12	99,89	17,99	0,24	99,75
19,84	0,04	99,94	19,84	0,10	99,85
21,90	0,01	99,95	21,90	0,03	99,88
24,20	0,01	99,95	24,20	0,01	99,89
26,70	0,01	99,96	26,70	0,02	99,90
29,50	0,01	99,98	29,50	0,03	99,93
32,60	0,01	99,99	32,60	0,03	99,96
36,00	0,01	99,99	36,00	0,03	99,99
39,80	0,00	100,00	39,80	0,02	100,01

Distribuição Granulométrica dos Metacaulins

Tam. (μm)	Frequência relativa (%)				Frequência Relativa Acumulada (%)			
	M700	M800	M900	M1000	M700	M800	M900	M1000
0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
0,09	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
0,10	0,03	0,02	0,00	0,00	0,05	0,03	0,01	0,00
0,11	0,05	0,03	0,00	0,00	0,10	0,06	0,01	0,00
0,13	0,06	0,05	0,01	0,00	0,17	0,11	0,02	0,01
0,14	0,08	0,06	0,01	0,01	0,24	0,18	0,03	0,02
0,15	0,09	0,08	0,03	0,02	0,33	0,26	0,06	0,04
0,17	0,11	0,10	0,04	0,04	0,44	0,36	0,10	0,07
0,19	0,12	0,12	0,06	0,06	0,56	0,48	0,17	0,13
0,21	0,13	0,13	0,09	0,08	0,68	0,61	0,26	0,21
0,23	0,14	0,15	0,11	0,11	0,82	0,76	0,37	0,32
0,25	0,15	0,16	0,14	0,14	0,97	0,91	0,50	0,46
0,28	0,16	0,17	0,16	0,16	1,12	1,08	0,66	0,62
0,31	0,16	0,17	0,18	0,19	1,29	1,25	0,84	0,81
0,34	0,18	0,18	0,20	0,21	1,46	1,43	1,04	1,02
0,37	0,19	0,18	0,22	0,23	1,65	1,61	1,26	1,25
0,41	0,21	0,19	0,23	0,25	1,86	1,80	1,49	1,50
0,46	0,23	0,20	0,24	0,26	2,09	1,99	1,73	1,76
0,50	0,27	0,21	0,25	0,27	2,36	2,20	1,98	2,03

0,56	0,31	0,23	0,27	0,28	2,67	2,43	2,25	2,30
0,61	0,37	0,27	0,29	0,29	3,04	2,70	2,54	2,59
0,68	0,45	0,32	0,32	0,30	3,48	3,02	2,86	2,89
0,75	0,54	0,38	0,36	0,33	4,03	3,40	3,22	3,22
0,83	0,66	0,47	0,42	0,36	4,69	3,87	3,64	3,58
0,91	0,81	0,59	0,51	0,42	5,50	4,45	4,15	4,00
1,01	0,98	0,73	0,62	0,50	6,48	5,18	4,76	4,50
1,11	1,18	0,91	0,76	0,61	7,66	6,09	5,52	5,11
1,23	1,41	1,12	0,94	0,75	9,07	7,21	6,46	5,86
1,36	1,67	1,36	1,15	0,92	10,74	8,57	7,61	6,78
1,50	1,96	1,64	1,40	1,14	12,70	10,21	9,01	7,92
1,66	2,27	1,95	1,69	1,40	14,97	12,16	10,70	9,32
1,83	2,60	2,29	2,02	1,70	17,57	14,45	12,72	11,02
2,02	2,94	2,65	2,38	2,03	20,51	17,10	15,10	13,05
2,23	3,29	3,03	2,77	2,40	23,80	20,13	17,87	15,45
2,46	3,64	3,42	3,18	2,80	27,44	23,55	21,05	18,25
2,72	3,97	3,80	3,60	3,22	31,41	27,35	24,65	21,47
3,01	4,29	4,17	4,01	3,65	35,70	31,52	28,66	25,12
3,32	4,57	4,52	4,41	4,08	40,27	36,04	33,07	29,20
3,67	4,81	4,82	4,77	4,48	45,08	40,86	37,84	33,68
4,06	5,00	5,08	5,09	4,85	50,08	45,94	42,93	38,53
4,48	5,11	5,26	5,35	5,18	55,19	51,20	48,28	43,71
4,94	5,16	5,37	5,52	5,43	60,35	56,57	53,80	49,14
5,46	5,12	5,39	5,60	5,59	65,47	61,96	59,40	54,73
6,03	5,00	5,32	5,58	5,66	70,47	67,28	64,98	60,39
6,66	4,79	5,15	5,45	5,62	75,26	72,43	70,43	66,01
7,36	4,49	4,87	5,20	5,46	79,75	77,30	75,63	71,47
8,12	4,12	4,51	4,84	5,19	83,87	81,81	80,47	76,66
8,97	3,67	4,06	4,38	4,80	87,54	85,87	84,85	81,46
9,91	3,18	3,54	3,84	4,30	90,72	89,41	88,69	85,76
10,94	2,66	2,99	3,24	3,74	93,38	92,40	91,93	89,50
12,08	2,13	2,41	2,61	3,12	95,51	94,81	94,54	92,62
13,35	1,62	1,85	2,00	2,48	97,13	96,66	96,54	95,10
14,75	1,15	1,34	1,43	1,86	98,28	98,00	97,97	96,96
16,29	0,76	0,89	0,94	1,31	99,04	98,89	98,90	98,27
17,99	0,45	0,53	0,55	0,84	99,49	99,42	99,45	99,11
19,84	0,23	0,27	0,27	0,48	99,71	99,69	99,72	99,59
21,90	0,09	0,11	0,11	0,23	99,80	99,80	99,83	99,82
24,20	0,03	0,03	0,03	0,09	99,83	99,84	99,86	99,90
26,70	0,01	0,01	0,01	0,02	99,84	99,85	99,87	99,93
29,50	0,02	0,02	0,01	0,01	99,86	99,87	99,88	99,94
32,60	0,03	0,03	0,02	0,01	99,88	99,90	99,91	99,95
36,00	0,04	0,04	0,02	0,01	99,92	99,94	99,93	99,96
39,80	0,04	0,04	0,02	0,01	99,96	99,97	99,95	99,97
44,00	0,03	0,03	0,01	0,01	99,98	100	99,96	99,98
48,60	0,02	0,01	0,00	0,00	100	100	99,96	99,99
53,60	0,01	0,01	-	-	100	100	-	-
59,20	0,00	0,00	-	-	100	100	-	-

Distribuição Granulométrica dos Sólidos Lixiviados

Tam. (μm)	Frequência relativa (%)				Frequência Relativa Acumulada (%)			
	S700	S800	S900	S1000	S700	S800	S900	S1000
0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
0,09	0,03	0,01	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01	0,02
0,10	0,04	0,01	0,02	0,03	0,08	0,02	0,04	0,06
0,11	0,05	0,02	0,04	0,05	0,13	0,04	0,07	0,11
0,13	0,07	0,03	0,05	0,07	0,20	0,07	0,12	0,17
0,14	0,07	0,04	0,06	0,09	0,27	0,11	0,19	0,26
0,15	0,08	0,05	0,08	0,10	0,35	0,16	0,27	0,36
0,17	0,09	0,06	0,09	0,12	0,44	0,23	0,36	0,48
0,19	0,09	0,08	0,11	0,13	0,53	0,30	0,47	0,62
0,21	0,09	0,08	0,12	0,15	0,62	0,38	0,58	0,76
0,23	0,09	0,09	0,13	0,16	0,71	0,47	0,71	0,92
0,25	0,09	0,09	0,14	0,17	0,80	0,57	0,85	1,09
0,28	0,09	0,10	0,14	0,18	0,88	0,66	0,99	1,26
0,31	0,09	0,09	0,15	0,18	0,97	0,76	1,14	1,45
0,34	0,08	0,09	0,16	0,19	1,05	0,85	1,30	1,64
0,37	0,09	0,09	0,16	0,20	1,14	0,94	1,46	1,83
0,41	0,09	0,09	0,17	0,21	1,23	1,02	1,63	2,04
0,46	0,10	0,08	0,18	0,23	1,34	1,11	1,81	2,27
0,50	0,12	0,09	0,20	0,25	1,45	1,20	2,01	2,52
0,56	0,15	0,10	0,22	0,29	1,60	1,29	2,23	2,81
0,61	0,18	0,12	0,26	0,33	1,78	1,41	2,49	3,14
0,68	0,23	0,15	0,31	0,40	2,02	1,57	2,80	3,53
0,75	0,30	0,20	0,38	0,48	2,32	1,77	3,19	4,01
0,83	0,38	0,27	0,47	0,58	2,70	2,04	3,66	4,59
0,91	0,48	0,37	0,58	0,71	3,18	2,41	4,24	5,31
1,01	0,61	0,49	0,72	0,87	3,79	2,90	4,96	6,18
1,11	0,76	0,64	0,89	1,06	4,55	3,54	5,85	7,24
1,23	0,93	0,83	1,09	1,29	5,48	4,37	6,94	8,53
1,36	1,12	1,05	1,32	1,54	6,61	5,42	8,26	10,07
1,50	1,35	1,30	1,58	1,82	7,96	6,72	9,84	11,89
1,66	1,61	1,59	1,86	2,13	9,56	8,31	11,70	14,02
1,83	1,87	1,92	2,18	2,47	11,43	10,23	13,88	16,49
2,02	2,16	2,27	2,51	2,82	13,59	12,50	16,39	19,31
2,23	2,46	2,64	2,87	3,18	16,06	15,14	19,26	22,49
2,46	2,79	3,03	3,23	3,55	18,85	18,17	22,49	26,04
2,72	3,11	3,43	3,59	3,91	21,96	21,60	26,08	29,95
3,01	3,44	3,82	3,95	4,24	25,39	25,42	30,03	34,19
3,32	3,75	4,21	4,28	4,55	29,15	29,63	34,31	38,74
3,67	4,05	4,56	4,58	4,82	33,20	34,19	38,89	43,56
4,06	4,33	4,88	4,84	5,03	37,52	39,07	43,73	48,59
4,48	4,56	5,15	5,05	5,18	42,08	44,22	48,78	53,77
4,94	4,77	5,35	5,19	5,25	46,85	49,57	53,97	59,02
5,46	4,91	5,48	5,26	5,24	51,76	55,05	59,23	64,26
6,03	4,99	5,51	5,24	5,13	56,75	60,56	64,47	69,39

6,66	5,00	5,45	5,13	4,93	61,75	66,01	69,60	74,32
7,36	4,94	5,29	4,92	4,64	66,69	71,30	74,52	78,96
8,12	4,81	5,02	4,63	4,27	71,49	76,32	79,15	83,23
8,97	4,59	4,66	4,25	3,82	76,09	80,98	83,40	87,05
9,91	4,30	4,21	3,80	3,31	80,38	85,19	87,20	90,36
10,94	3,94	3,68	3,29	2,77	84,32	88,87	90,49	93,13
12,08	3,52	3,11	2,75	2,22	87,84	91,98	93,24	95,35
13,35	3,06	2,52	2,20	1,69	90,89	94,50	95,44	97,04
14,75	2,57	1,94	1,67	1,20	93,46	96,44	97,11	98,24
16,29	2,08	1,40	1,19	0,79	95,54	97,84	98,30	99,03
17,99	1,61	0,93	0,78	0,46	97,14	98,77	99,08	99,49
19,84	1,17	0,55	0,46	0,23	98,31	99,33	99,53	99,73
21,90	0,79	0,28	0,23	0,09	99,10	99,61	99,76	99,82
24,20	0,48	0,12	0,09	0,03	99,58	99,72	99,85	99,84
26,70	0,26	0,03	0,03	0,01	99,84	99,76	99,88	99,85
29,50	0,11	0,01	0,01	0,01	99,95	99,77	99,89	99,87
32,60	0,03	0,02	0,02	0,02	99,98	99,79	99,90	99,89
36,00	0,02	0,04	0,03	0,03	100,0	99,83	99,93	99,92
39,80	-	0,05	0,03	0,03	-	99,88	99,96	99,95
44,00	-	0,05	0,03	0,01	-	99,92	99,99	99,96
48,60	-	0,04	0,02	0,00	-	99,96	100,0	99,97
53,60	-	0,02	0,01	0,00	-	99,98	100,0	99,97
59,20	-	0,01	0,00	-	-	99,99	100,0	-

ANEXO C – ANÁLISE DE DENSIDADE REAL (CL: CAULIM LIXIVIADO)

Material	Densidade 1 (g/cm ³)	Densidade 2 (g/cm ³)	Média (g/cm ³)
Caulim	2,56	2,65	2,61
M700	2,34	2,35	2,35
M800	2,49	2,49	2,49
M900	2,55	2,56	2,56
M1000	2,57	2,60	2,59
CL	2,47	2,61	2,54
S700	1,87	1,87	1,87
S800	1,84	1,86	1,85
S900	2,54	2,38	2,46
S1000	2,60	2,48	2,54

ANEXO D – DADOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Isotermas de Adsorção/Dessorção Caulim e Caulim Lixiviado (CL)

Adsorção				Dessorção			
Caulim		CL		Caulim		CL	
Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)
0,063	0,087	0,066	0,150	0,988	1,506	0,988	1,497
0,080	0,091	0,080	0,155	0,984	1,452	0,982	1,393
0,121	0,098	0,122	0,167	0,981	1,383	0,978	1,275
0,162	0,104	0,161	0,176	0,978	1,308	0,973	1,156
0,202	0,110	0,201	0,185	0,976	1,210	0,971	1,107
0,241	0,116	0,242	0,194	0,967	0,963	0,966	1,000
0,346	0,135	0,347	0,218	0,952	0,678	0,957	0,857
0,448	0,156	0,447	0,243	0,945	0,600	0,944	0,737
0,548	0,176	0,547	0,269	0,925	0,470	0,929	0,639
0,646	0,199	0,646	0,300	0,898	0,383	0,909	0,561
0,735	0,229	0,735	0,340	0,870	0,332	0,880	0,488
0,796	0,260	0,796	0,381	0,846	0,303	0,845	0,434
0,837	0,291	0,837	0,420	0,805	0,268	0,804	0,390
0,872	0,328	0,872	0,466	0,744	0,233	0,744	0,346
0,901	0,377	0,902	0,522	0,655	0,201	0,655	0,303
0,922	0,432	0,923	0,585	0,555	0,178	0,554	0,271
0,937	0,495	0,938	0,646	0,455	0,157	0,454	0,241
0,950	0,573	0,951	0,727	0,353	0,136	0,353	0,213
0,960	0,674	0,961	0,814	0,241	0,116	0,242	0,189
0,968	0,788	0,969	0,911	-	-	-	-
0,975	0,923	0,975	1,026	-	-	-	-
0,979	1,055	0,980	1,147	-	-	-	-
0,983	1,201	0,983	1,244	-	-	-	-
0,985	1,280	0,985	1,321	-	-	-	-
0,987	1,413	0,988	1,441	-	-	-	-
0,988	1,506	0,988	1,497	-	-	-	-

Isotermas de Adsorção/Dessorção Metacaulins – M700 e M800

Adsorção				Dessorção			
M700		M800		M700		M800	
Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)
0,062	0,608	0,058	0,087	0,988	10,594	0,994	1,341
0,080	0,634	0,080	0,092	0,983	10,154	0,984	1,273
0,121	0,682	0,122	0,100	0,979	9,642	0,980	1,213
0,161	0,722	0,162	0,106	0,977	9,073	0,976	1,141
0,201	0,761	0,202	0,112	0,973	8,392	0,972	1,058

0,240	0,799	0,242	0,118	0,968	7,535	0,967	0,956
0,347	0,910	0,347	0,133	0,955	5,461	0,953	0,713
0,447	1,035	0,447	0,150	0,942	4,340	0,941	0,603
0,547	1,179	0,547	0,169	0,924	3,453	0,923	0,482
0,646	1,347	0,645	0,193	0,898	2,758	0,909	0,427
0,735	1,558	0,735	0,223	0,865	2,300	0,864	0,327
0,796	1,776	0,796	0,255	0,831	2,015	0,832	0,289
0,837	2,003	0,837	0,285	0,804	1,849	0,805	0,266
0,872	2,289	0,871	0,323	0,743	1,595	0,745	0,231
0,901	2,654	0,901	0,374	0,655	1,367	0,656	0,198
0,922	3,067	0,922	0,428	0,555	1,191	0,556	0,172
0,936	3,504	0,937	0,488	0,454	1,040	0,455	0,152
0,949	4,066	0,951	0,564	0,352	0,913	0,353	0,135
0,960	4,776	0,960	0,649	0,242	0,802	0,242	0,119
0,969	5,577	0,969	0,751	-	-	-	-
0,974	6,339	0,974	0,848	-	-	-	-
0,979	7,385	0,980	0,979	-	-	-	-
0,983	8,524	0,983	1,075	-	-	-	-
0,985	9,198	0,986	1,174	-	-	-	-
0,988	10,125	0,987	1,230	-	-	-	-
0,988	10,594	0,994	1,341	-	-	-	-

Isotermas de Adsorção/Dessorção Metacaulins – M900 e M1000

Adsorção				Dessorção			
M900		M1000		M900		M1000	
Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)
0,059	0,0798	0,059	0,0735	0,989	1,226	0,995	1,192
0,080	0,0844	0,080	0,0776	0,983	1,181	0,986	1,126
0,122	0,0912	0,122	0,0836	0,980	1,128	0,981	1,074
0,162	0,0969	0,162	0,0886	0,977	1,069	0,978	1,012
0,202	0,1022	0,202	0,0932	0,973	0,998	0,974	0,937
0,242	0,1076	0,242	0,0978	0,969	0,905	0,969	0,841
0,347	0,1223	0,347	0,1104	0,955	0,683	0,953	0,615
0,447	0,1385	0,447	0,1249	0,944	0,566	0,946	0,535
0,547	0,1570	0,547	0,1420	0,930	0,474	0,929	0,423
0,646	0,1789	0,646	0,1621	0,901	0,366	0,898	0,326
0,735	0,2064	0,735	0,1868	0,868	0,306	0,871	0,281
0,796	0,2353	0,796	0,2125	0,834	0,268	0,828	0,238
0,838	0,2647	0,838	0,2388	0,805	0,245	0,789	0,213
0,872	0,3002	0,872	0,2709	0,745	0,213	0,745	0,193
0,901	0,3465	0,901	0,3125	0,655	0,182	0,654	0,165
0,922	0,3982	0,922	0,3599	0,556	0,159	0,555	0,144
0,937	0,4535	0,938	0,4117	0,455	0,139	0,454	0,126
0,950	0,5191	0,949	0,4721	0,353	0,123	0,352	0,111
0,961	0,6037	0,961	0,5499	0,242	0,108	0,242	0,098

0,968	0,6955	0,968	0,6274	-	-	-	-
0,975	0,8069	0,974	0,7280	-	-	-	-
0,981	0,9398	0,980	0,8585	-	-	-	-
0,983	1,0174	0,983	0,9416	-	-	-	-
0,987	1,1314	0,986	1,0297	-	-	-	-
0,987	1,1522	0,987	1,0910	-	-	-	-
0,989	1,2257	0,995	1,1920	-	-	-	-

Isotermas de Adsorção/Dessorção Sólidos Lixiviados – S700 e S800

Adsorção				Dessorção			
S700		S800		S700		S800	
Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)
0,061	3,754	0,064	1,189	0,989	6,333	0,988	3,405
0,082	3,804	0,078	1,214	0,984	6,240	0,984	3,338
0,125	3,872	0,123	1,261	0,980	6,132	0,982	3,264
0,165	3,918	0,163	1,289	0,977	6,011	0,979	3,170
0,206	3,956	0,205	1,313	0,974	5,864	0,976	3,041
0,243	3,986	0,243	1,331	0,969	5,672	0,967	2,733
0,346	4,051	0,346	1,374	0,954	5,211	0,959	2,527
0,445	4,108	0,446	1,412	0,943	4,996	0,943	2,225
0,545	4,165	0,545	1,453	0,930	4,835	0,928	2,058
0,645	4,224	0,645	1,502	0,911	4,704	0,905	1,923
0,734	4,291	0,734	1,559	0,868	4,551	0,869	1,812
0,795	4,354	0,795	1,615	0,833	4,479	0,837	1,750
0,836	4,413	0,836	1,668	0,806	4,437	0,806	1,709
0,871	4,481	0,871	1,731	0,745	4,371	0,746	1,650
0,900	4,565	0,900	1,810	0,656	4,305	0,656	1,591
0,921	4,660	0,922	1,898	0,556	4,249	0,534	1,535
0,937	4,762	0,937	1,989	0,452	4,165	0,452	1,477
0,949	4,885	0,950	2,102	0,348	4,107	0,345	1,437
0,961	5,038	0,960	2,240	0,246	4,047	0,224	1,390
0,968	5,188	0,968	2,398	-	-	-	-
0,974	5,369	0,975	2,597	-	-	-	-
0,979	5,577	0,980	2,777	-	-	-	-
0,983	5,819	0,983	2,939	-	-	-	-
0,985	5,956	0,985	3,097	-	-	-	-
0,987	6,177	0,987	3,254	-	-	-	-
0,989	6,333	0,988	3,405	-	-	-	-

Isotermas de Adsorção/Dessorção Sólidos Lixiviados – S900 e S1000

Adsorção				Dessorção			
S900		S1000		S900		S1000	
Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)	Pressão Relativa	Quantid. Adsorvida (mmol/g)
0,059	0,522	0,057	0,084	0,988	2,614	0,994	1,242
0,076	0,550	0,080	0,090	0,984	2,561	0,985	1,179
0,118	0,605	0,122	0,098	0,981	2,492	0,981	1,120
0,158	0,654	0,162	0,104	0,978	2,413	0,978	1,049
0,197	0,703	0,202	0,110	0,974	2,312	0,974	0,960
0,237	0,753	0,242	0,115	0,970	2,179	0,968	0,847
0,345	0,908	0,347	0,130	0,957	1,868	0,950	0,597
0,446	1,047	0,447	0,147	0,946	1,705	0,938	0,506
0,552	1,141	0,547	0,167	0,929	1,556	0,932	0,469
0,666	1,194	0,646	0,190	0,901	1,439	0,910	0,393
0,746	1,234	0,735	0,217	0,874	1,375	0,879	0,329
0,795	1,267	0,796	0,245	0,829	1,311	0,828	0,273
0,836	1,304	0,837	0,273	0,786	1,271	0,789	0,247
0,870	1,348	0,871	0,306	0,745	1,243	0,745	0,225
0,900	1,406	0,901	0,349	0,656	1,199	0,654	0,195
0,922	1,469	0,922	0,396	0,556	1,162	0,555	0,171
0,936	1,534	0,938	0,449	0,453	1,047	0,454	0,151
0,949	1,617	0,951	0,511	0,350	0,916	0,352	0,134
0,960	1,722	0,961	0,583	0,241	0,760	0,242	0,119
0,968	1,836	0,968	0,670	-	-	-	-
0,975	1,973	0,976	0,773	-	-	-	-
0,980	2,135	0,980	0,868	-	-	-	-
0,984	2,285	0,983	0,982	-	-	-	-
0,985	2,382	0,986	1,082	-	-	-	-
0,987	2,519	0,987	1,134	-	-	-	-
0,988	2,614	0,994	1,242	-	-	-	-

ANEXO E – DADOS DO ESTUDO DE POROSIDADE

Caulim			CL			M700			M800		
Diâmetro (Å)	Vol. de Poros (cm ³ /g)	Área Poros (m ² /g)	Diâmetro (Å)	Vol. de Poros (cm ³ /g)	Área Poros (m ² /g)	Diâmetro (Å)	Vol. de Poros (cm ³ /g)	Área Poros (m ² /g)	Diâmetro (Å)	Vol. de Poros (cm ³ /g)	Área Poros (m ² /g)
1590,5	0,0034	0,087	1641,9	0,002	0,050	1624,4	0,017	0,427	1797,5	0,004	0,091
1400,4	0,0049	0,141	1430,6	0,004	0,125	1445,5	0,034	0,953	1457,3	0,002	0,057
1063,6	0,0084	0,318	1109,3	0,007	0,234	1070,2	0,068	2,539	1129,1	0,007	0,258
861,8	0,0050	0,230	876,2	0,005	0,208	833,4	0,039	1,895	857,2	0,005	0,230
689,9	0,0051	0,295	700,6	0,004	0,248	695,4	0,029	1,663	700,5	0,004	0,210
550,2	0,0044	0,317	565,3	0,004	0,262	554,3	0,030	2,191	559,4	0,004	0,277
441,1	0,0039	0,351	455,0	0,003	0,293	436,9	0,027	2,497	447,8	0,003	0,292
353,7	0,0030	0,340	360,0	0,003	0,345	350,5	0,022	2,476	355,2	0,003	0,328
285,9	0,0024	0,335	290,3	0,002	0,330	285,7	0,017	2,366	286,0	0,002	0,328
228,3	0,0021	0,373	231,0	0,002	0,423	228,8	0,016	2,786	228,6	0,002	0,371
179,1	0,0019	0,414	180,2	0,002	0,498	179,7	0,014	3,135	178,5	0,002	0,443
141,4	0,0014	0,393	141,7	0,002	0,520	141,9	0,011	3,092	140,9	0,001	0,421
113,1	0,0011	0,403	113,1	0,002	0,550	113,4	0,009	3,007	112,8	0,001	0,408
88,3	0,0012	0,527	88,3	0,002	0,757	88,5	0,008	3,611	88,1	0,001	0,547
66,3	0,0011	0,658	66,3	0,002	0,991	66,7	0,008	4,595	66,2	0,001	0,709
50,8	0,0008	0,635	50,6	0,001	0,993	51,0	0,006	4,771	50,6	0,001	0,704
40,2	0,0008	0,751	40,0	0,001	1,129	40,4	0,006	5,562	40,0	0,001	0,718
32,4	0,0010	1,182	32,4	0,001	1,479	32,8	0,005	6,094	32,4	0,001	0,796
26,3	0,0009	1,305	26,3	0,001	1,773	26,6	0,004	5,614	26,2	0,001	0,888
M900			M1000			S700			S800		
1598,1	0,003	0,068	1814,6	0,004	0,082	1630,9	0,006	0,142	1585,6	0,006	0,142
1195,6	0,008	0,266	1464,3	0,002	0,062	1390,4	0,008	0,236	1423,1	0,006	0,163
886,8	0,005	0,226	1141,0	0,006	0,224	1045,4	0,014	0,543	1124,8	0,012	0,425
695,1	0,004	0,244	848,9	0,005	0,231	837,5	0,008	0,375	882,3	0,007	0,307
558,4	0,004	0,252	675,4	0,004	0,226	677,7	0,007	0,403	693,4	0,008	0,433
445,6	0,003	0,293	554,9	0,003	0,213	551,5	0,006	0,412	552,1	0,006	0,437
357,0	0,003	0,285	441,8	0,003	0,269	437,4	0,006	0,535	441,0	0,005	0,478
288,0	0,002	0,300	356,1	0,002	0,262	350,5	0,005	0,544	351,9	0,004	0,495
230,0	0,002	0,354	287,0	0,002	0,278	284,0	0,004	0,555	284,7	0,004	0,496
180,8	0,002	0,404	229,1	0,002	0,321	227,0	0,004	0,644	226,8	0,003	0,603
142,8	0,001	0,389	180,0	0,002	0,358	178,1	0,003	0,738	177,6	0,003	0,687
114,0	0,001	0,404	141,8	0,001	0,345	140,7	0,003	0,753	140,4	0,002	0,702
89,0	0,001	0,504	113,0	0,001	0,354	112,5	0,002	0,824	112,5	0,002	0,745
67,2	0,001	0,634	88,1	0,001	0,434	87,8	0,003	1,144	87,9	0,002	1,007
51,6	0,001	0,662	66,3	0,001	0,552	66,1	0,003	1,679	66,1	0,002	1,424
41,0	0,001	0,748	50,6	0,001	0,591	50,4	0,003	2,129	50,5	0,002	1,620
33,4	0,001	0,841	40,0	0,001	0,690	39,9	0,003	2,837	39,9	0,002	1,850
27,2	0,001	0,856	32,4	0,001	0,707	32,3	0,003	4,007	32,3	0,002	2,357
-	-	-	-	-	-	26,3	0,004	6,355	26,3	0,002	3,562
S900			S1000								
1591,1	0,004	0,088	1832,8	0,004	0,087						
1428,2	0,005	0,143	1475,6	0,002	0,052						
1101,5	0,009	0,335	1108,7	0,008	0,288						
860,1	0,006	0,284	876,4	0,004	0,164						
687,5	0,005	0,301	698,0	0,004	0,223						
550,7	0,004	0,315	557,2	0,003	0,236						
438,4	0,004	0,365	448,3	0,003	0,248						
350,6	0,003	0,364	358,1	0,002	0,262						
284,5	0,003	0,356	286,7	0,002	0,287						
227,4	0,002	0,426	228,6	0,002	0,323						
177,5	0,002	0,503	178,8	0,002	0,372						
140,3	0,002	0,484	141,1	0,001	0,364						
112,5	0,001	0,513	112,8	0,001	0,376						
90,8	0,001	0,566	88,1	0,001	0,494						
70,1	0,002	0,908	66,3	0,001	0,634						
51,8	0,003	1,974	50,6	0,001	0,720						
40,1	0,006	6,005	40,0	0,001	0,841						
32,3	0,010	12,92	32,4	0,001	0,890						
26,0	0,012	18,82	26,2	0,001	0,872						

ANEXO F – EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO (%) NAS LIXIVIAÇÕES

Tempo (min.)	Alumínio extraído (%) – 95°C									
	Caulim		M700		M800		M900		M1000	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	4,86	7,57	44,26	38,40	33,30	30,99	17,94	17,94	4,10	4,10
30	7,57	7,57	59,48	53,63	51,80	54,12	31,74	27,14	4,10	6,37
45	7,57	8,92	77,04	66,50	63,37	65,68	31,74	31,74	6,37	6,37
60	7,57	8,92	78,21	71,19	72,62	70,30	31,74	31,74	6,37	6,37
75	7,57	8,92	87,58	82,90	77,24	77,24	31,74	34,04	6,37	6,37
90	7,57	8,92	94,61	85,24	77,24	81,87	31,74	34,04	6,37	6,37
105	7,57	8,92	94,61	89,92	79,55	84,18	34,04	34,04	6,37	6,37
120	7,57	8,92	96,95	92,26	86,49	86,49	34,04	34,04	6,37	6,37
135	7,57	8,92	96,95	94,61	86,49	86,49	34,04	34,04	6,37	6,37
150	7,57	8,92	96,95	96,95	86,49	88,81	34,04	34,04	6,37	6,37
165	7,57	8,92	96,95	96,95	91,12	91,12	34,04	34,04	6,37	6,37
180	7,57	8,92	96,95	96,95	91,12	91,12	34,04	34,04	6,37	6,37

Tempo (min.)	Alumínio Extraído (%) – M700					
	50°C		70°C		80°C	
0	0	0	0	0	0	0
15	6,09	3,75	8,43	10,77	13,28	13,75
30	8,43	6,09	10,77	13,11	20,30	22,18
45	8,43	6,09	13,11	15,46	23,82	29,67
60	8,43	6,09	17,80	17,80	35,52	39,04
75	8,43	6,09	22,48	22,48	43,72	47,23
90	8,43	6,09	24,82	24,82	53,09	54,96
105	8,43	6,09	29,51	29,51	60,11	60,11
120	8,43	6,09	31,85	34,19	63,62	67,14
135	8,43	6,09	34,19	38,87	72,99	73,69
150	8,43	6,09	36,53	38,87	75,33	76,50
165	8,43	6,09	43,56	45,90	81,19	81,19
180	8,43	6,09	45,90	45,90	83,53	84,70

ANEXO G – DESVIOS PADRÕES (R²) E CONSTANTES “A” E “B” OBTIDAS NOS AJUSTES

	Lixiviações a 95°C									
	Caulim		M700		M800		M900		M1000	
R ²	0,9825	0,9951	0,9958	0,9983	0,9982	0,9983	0,9822	0,9917	0,9754	0,9825
a	1,2848	2,5715	4,7909	3,4471	3,4080	3,4297	3,5582	2,9825	0,6288	1,0818
b	0,1590	0,2794	0,0422	0,0293	0,0319	0,0316	0,0967	0,0789	0,0897	0,1590
	Lixiviações a 50, 70 e 80°C – M700									
	50°C		70°C		80°C					
R ²	0,9898	0,9795	0,9938	0,9879	0,9970	0,9992				
a	1,8813	0,9532	0,3317	0,3645	0,7147	0,8263				
b	0,2122	0,1459	0,0019	0,0023	0,0028	0,0041				