



**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**

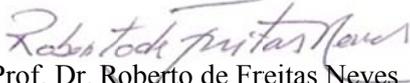
**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**

**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 m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup>/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.