



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

TESE DE DOUTORADO N°122

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

Tese apresentada por:

PAULA ELISSA ANTONIO DE LIMA

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

**BELÉM
2016**

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

Lima, Paula Elissa Antonio de, 1987-

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

xii, 113 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

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

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

CDD 22. ed.: 553.61



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

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

TESE APRESENTADA POR:

PAULA ELISSA ANTONIO DE LIMA

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

Data de Aprovação: 19 / 12 / 2016

Banca Examinadora:

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

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

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

Aos professores do Instituto de Geociências.

Ao CNPq pela bolsa de estudo.

Ao Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica.

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

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

À Capes pela bolsa concedida para realização do doutorado sanduíche.

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

Keywords: Kaolin. Leaching. Aluminum. Silica.



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



PARECER

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

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

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

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

Belém, 19 de dezembro de 2016.

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

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz (USP)

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

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)