

Estudo cinético do processo de desidroxilação da caulinita

Santos, S.C.A.¹; Torres, P. W. T. S.²; Mercury, J. M. R.³; Angélica, R.S.¹; Neves, R.F.²

¹ Instituto de Geociências (IG) – Universidade Federal do Pará

² Instituto Tecnologia (ITEC) – Universidade Federal do Pará

³ Departamento Acadêmico de Química – Instituto Federal do Maranhão

Campus Universitário, Rua Augusto Correa nº. 01 – CEP: 66075-110 – Belém-PA-Brasil

Telefone: (xx-91) 3201-8007 – Email: scarimatea@gmail.com

Resumo

Neste trabalho realizaram-se estudos da decomposição térmica da caulinita proveniente de alguns caulins da região amazônica e de caulins de referência, com a finalidade de obtenção de dados cinéticos, tais como, ordem de reação e energia de desidroxilação que possibilitem estimar custos de produção de metacaulim com vistas de sua utilização em síntese de zeólitas e em outros processos industriais. Os métodos usados para a caracterização da caulinita foram DRX e MEV e os métodos para a avaliação da energia de desidroxilação foram análise térmica diferencial isotérmica com temperaturas constantes de 470, 490 e 510 °C por 2 horas. Segundo os parâmetros cinéticos e os coeficientes de correlação o modelo de reação de primeira ordem foi o que melhor reproduziu os dados experimentais para o acompanhamento da desidroxilação da caulinita.

Palavras-chave: Caulinita. Desidroxilação. Cinética.

INTRODUÇÃO

Estudos cinéticos referentes à decomposição térmica de sólidos têm provocado inúmeras discussões e debates em torno de aspectos como a variação do valor da energia de ativação que depende do modelo matemático empregado em seu cálculo. No estudo cinético do processo de desidroxilação da caulinita não é diferente.

Nos poucos trabalhos existentes nenhum apresenta a verificação cinética da desidroxilação da caulinita da região Amazônica e/ou uma comparação de desidroxilação com caulins de referência aplicando se equações de ordem de reação e velocidade como os descritos em literatura [1, 2, 3]. Esses estudos são necessários, pois o caulim é de grande importância no mundo todo devido a sua utilização na indústria de papel e em outros seguimentos [4, 5]. Na década de 50 Brindley & Nakahira (1957) deram início aos estudos de desidroxilação e desde então as discussões começaram.

Muitos modelos têm sido desenvolvidos para estudar a cinética da reação de decomposição da caulinita. Os métodos podem ser classificados em isotérmicos e não-isotérmicos e essa classificação depende das condições experimentais utilizadas. Os métodos utilizados isoconversionais podem depender ou não dos modelos matemáticos.

Dos poucos trabalhos que tratam a cinética de desidroxilação do caulinita estão em destaque Brindley & Nakahira (1957) e Brindley & Nakahira (1959) que avaliaram os parâmetros cinéticos e a energia de ativação através do modelo integral de Arrhenius e Hancock & Sharp (1972) que avaliaram a cinética através de equações derivadas do modelo de Avrami, modelo de Johnson & Mehl e ou suas versões modificadas e o modelo de Erofe'ev.

Já Criado *et al.* (1984), avaliaram a cinética através dos mesmos modelos propostos por Hancock & Sharp (1972).

A comparação de diferentes resultados cinéticos de desidroxilação concluí-se que não é fácil avaliar a cinética devido o grande número de parâmetros como vapor d'água residual, forma da amostra, espessura do leito da amostra, grau de compressão da amostra etc [10]. Portanto, o modelo pode variar conforme a origem da caulinita e se faz necessário a utilização do modelo mais adequado para avaliar da sua cinética.

Para modelar o sistema de batelada e determinar a cinética de reação é utilizado método integral. Para este método, supõe-se uma determinada ordem e integra-se a equação diferencial usada. Se a ordem que assumimos estiver correta, o gráfico apropriado dos dados de concentração-tempo deve ser linear [3].

- Concentração vs. tempo (**Ordem zero**);
- Ln (Concentração inicial/Concentração) vs. tempo (**Primeira ordem**);
- 1/ (Concentração) vs. tempo (**Segunda ordem**).

Medindo-se, durante um experimento, os valores de C em diferentes instantes t , nos casos aqui considerados serão obtidos os gráficos *esquemáticamente* representados na Figura 1.

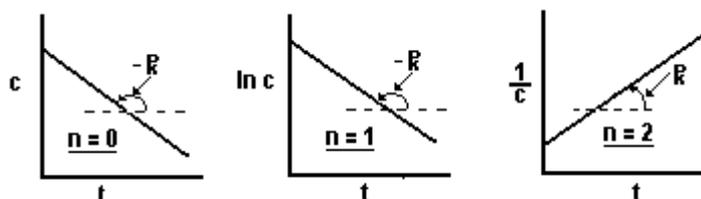


Figura 1 Variação da concentração do reagente (C) em função do tempo (t) para três valores da ordem da reação (n).

Em seguida analisados o R^2 das respectivas linhas de tendência para verificar qual a proposta mais apropriada para representar os dados e determinar a respectiva ordem.

A cinética de desidroxilação da caulinita segue a Reação (A), transformado a mesma, aquecida a altas temperaturas, para uma forma não cristalina que é chamada de metacaulinita e sua temperatura teórica de queima é cerca de 550°C por uma reação endotérmica [4, 11, 12].



A caulinita tem como composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição [4, 13], com esses valores pode-se assumir que sua perda de massa (hidroxila estrutural) varia em torno de 13,96%.

O objetivo do trabalho foi realizar o estudo cinético de desidroxilação da caulinita através da perda de massa utilizando o método isotérmico e, em um

primeiro momento, utilizar o modelo integral de Arrhenius como o descrito em literatura [6].

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os caulins de referências utilizados foram: o IPT-28 (Argila Pará), o IPT-32 (Argila Plástica - Saracaruna) e o IPT-42 (Argila São Simão), do Instituto de Pesquisa e Tecnologia (IPT) que são comercializados em embalagens de 180g com 50g de amostra. O IPT estuda a viabilidade e desenvolve Materiais de Referência Certificados conforme as rigorosas recomendações internacionais, apresentadas pelas Guias ABNT/ISO 30 a 35 [14]; KGa-1b e KGa-2, que são referências bastantes utilizadas da Georgia (EUA) que são comercializados em embalagens de 125 g [15]. Os caulins de referências foram armazenados em ambiente seco, com baixa umidade e mantidos em suas respectivas embalagens.

Os caulins amazônicos utilizados foram fornecidos por duas indústrias paraenses, uma localizada na região Rio Jari (CADAM S.A.), representada pelo Caulim Cobertura Rio Jari (CRJ) e as outras duas localizadas na região Rio Capim (IRCC - Imerys Rio Capim Caulim), representadas pelo Caulim Cobertura Rio Capim (CRC). Os caulins amazônicos do tipo produto de cobertura foram enviados pelas respectivas empresas para o Instituto de Geociências da UFPA em *big bag* (1 Tonelada) e foram armazenados em tambores revestidos de saco plástico. Esses caulins passaram por processos industriais inerentes à indústria do papel que estão descritos de um modo geral em literatura [16, 17].

Dentre os caulins amazônicos também foram utilizados caulins não beneficiados representados pelo Caulim Duro Branco- Rio Capim (CDB), Caulim Duro Ferruginoso- Rio Capim (CDF) e o caulim coletado na praia de Vila do Conde situada no município de Barcarena, cerca de 50 Km de Belém-Pará, que foi denominado de Caulim Vila do Conde (CVC). Os 2 primeiros caulins foram enviados ao Laboratório de Engenharia Química da UFPA em tambores de plástico de 100 L. Os caulins constituíam-se de pedaços de torta agregados de aproximadamente 10 cm. O último citado foi coletado trado na praia de Vila do Conde pelo primeiro autor. Os três caulins foram submetidos a um processo de desagregação em moinho de bolas por 2 horas e posteriormente passados em peneira de 325 Tyler (45 μ m de abertura de malha) para a separação da fração argila.

Caracterização dos materiais

Difratometria de Raios-X (DRX)

As análises para identificação de fases minerais foram feitas por um Difratômetro de Raios-X modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60(θ - θ) e com tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K_{\alpha 1}$ = 1,540598 Å) modelo PW3373/00, foco fino longo, filtro K_{β} de Ni, detector X'Celerator RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning* e com *active length* 2,122°. Foram usadas as seguintes condições instrumentais: varredura 4° a 45° 2 θ , 40 kV, 30 mA, passo 0,02° em 2 θ e tempo/passo de 30 s, fenda divergente 1/4° e anti-espalhamento 1/2°, máscara 10 mm, movimento da amostra spinning, com 1 rps. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o

tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, consultando o banco de dados PDF do ICDD.

Análise Termodiferencial-termogravimétrica (DTA)

As análises térmicas diferenciais (DTA) foram realizadas em equipamento modelo *PL Thermal Sciences* analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltd, equipado com um programador de temperatura e uma microbalança eletrônica que permite a realização simultânea de DTA e análise termogravimétrica (DTG). O cadinho utilizado para as amostras de caulins foi o de alumina com cerca de 16 mg de amostra com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1100 °C, e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera estática.

Análise termogravimétrica Isotérmica (TG)

Foram pesadas cerca de 20 mg de caulim em cadinho de alumínio com balança analítica, em seguida colocadas em um termoanalisador DuPont no qual a massa de caulim foi medida em função de temperaturas constantes de 470, 490 e 510 °C por 2 horas, o que gerou uma curva de TG do tipo massa x tempo.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas pelo microscópio Zeiss modelo LEO 1430. As amostras foram colocadas em um porta-amostra de alumínio de diâmetro 12 mm e em seguida foram levadas a metalização com uma película de platina de espessura média 15 nm feita em equipamento Emitech K550. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários com voltagens de 20 kV e registradas em alta resolução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição mineralógica dos caulins de referências e dos caulins amazônicos pode ser observada através dos difratogramas de raios X das Figuras 4 e 5. Os caulins em estudo são classificados como caulins secundários, pois se formam pela sedimentação de materiais transportados por correntes de água doce, e podem apresentar pequenas concentrações de quartzo, mica, assim como contaminação de óxidos de ferro e titânio [17].

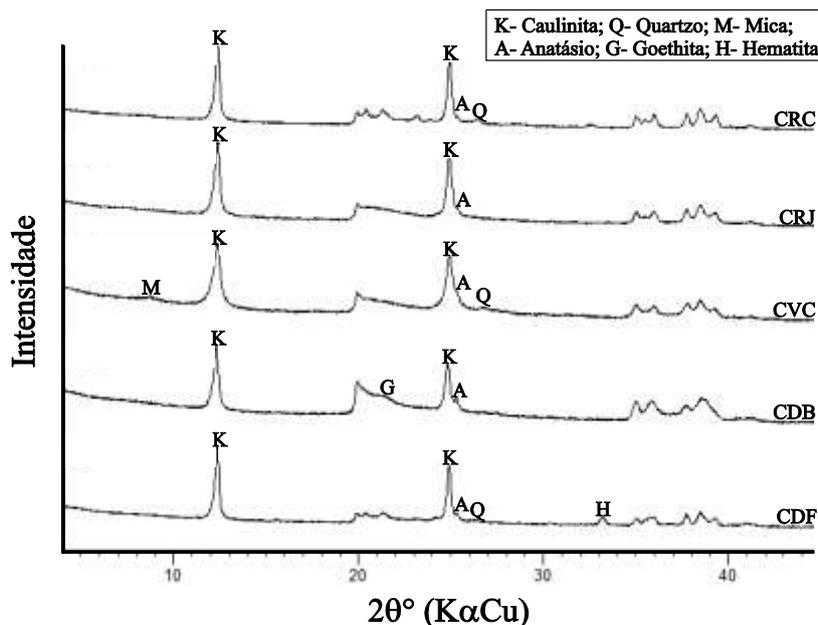


Figura 2 - Difratomogramas dos caulins amazônicos.
 [Figure 2 - diffraction patterns of the Amazon kaolin.]

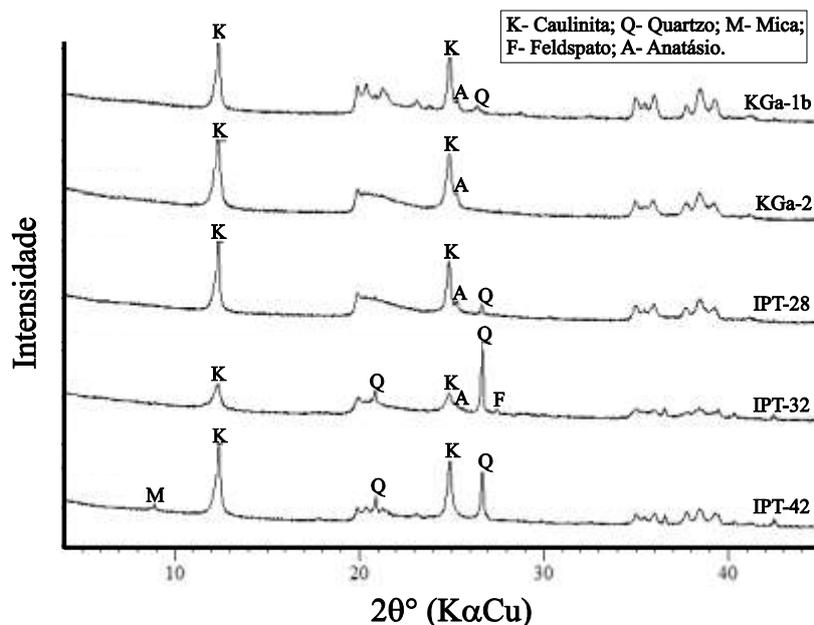


Figura 3 - Difratomogramas dos caulins de referências.
 [Figure 3 - diffraction patterns of the kaolins of references.]

Os resultados da difração de raios X demonstram que as amostras apresentam como mineral predominante o argilomineral caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), no qual suas principais distâncias basais de 7,14 Å, em (001) e 3,57 Å, em (002) estão presentes. Esses materiais também apresentam baixos teores de quartzo e anatásio, representados pelos picos principais de baixa intensidade em 3,34 Å e em 3,52 Å, respectivamente. As amostras IPT-42 e CVC mostram reflexões em 10 Å indicando a presença do mineral do grupo das micas. Em duas amostras observamos ainda minerais de ferro, que normalmente são encontrados em depósitos de caulim na região amazônica [18], em CDB pico de goethita e em CDF pico de hematita como verificado na literatura [19].

As Figuras 8 e 9 demonstram os DTA comparativos entre os caulins amazônicos e os caulins de referência. Observa-se que em todos os casos ocorre um comportamento típico do mineral caulinita que é a presença de pico endotérmico acontecendo aproximadamente entre 430 °C a 650 °C que correspondem a desidroxilação da caulinita [4,11,12], com as intensidades máximas variando de 510 °C a 535 °C, e picos exotérmicos entre aproximadamente 970 °C a 1050 °C que correspondem a recristalização da metacaulinita para a uma fase cristalina denominada de espinélio Al:Si ou mulita [4, 19, 20, 21].

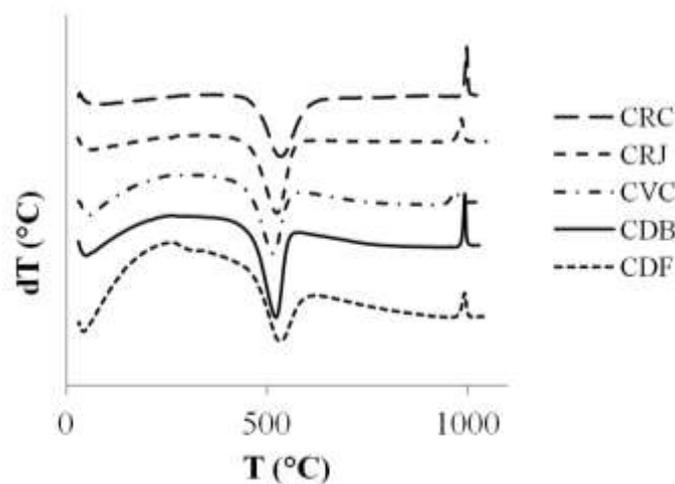


Figura 4 - DTA comparativo entre os caulins amazônicos.
[*Figure 4 - DTA comparison between the Amazon kaolin.*]

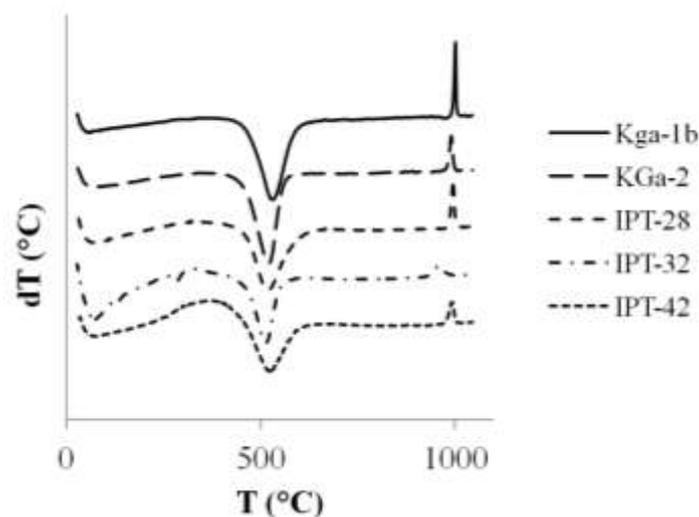


Figura 5 - DTA comparativo entre os caulins de referência.
[*Figure 5 - DTA comparison between the reference kaolins.*]

Nas Figuras 6 e 7 apresentam-se as curvas termogravimétricas realizadas à temperaturas constantes dos caulins amazônicos e de referência, respectivamente. Nas isotermas de desidroxilação (perda de massa) da caulinita realizadas nas temperaturas de 470, 490 e 510 °C por 2 horas, foram determinados os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação referentes aos modelos de ordem de reação de desidroxilação considerando-se um sistema homogêneo de reação. A energia envolvida no processo de desidroxilação foi calculada através do modelo de Arrhenius [6].

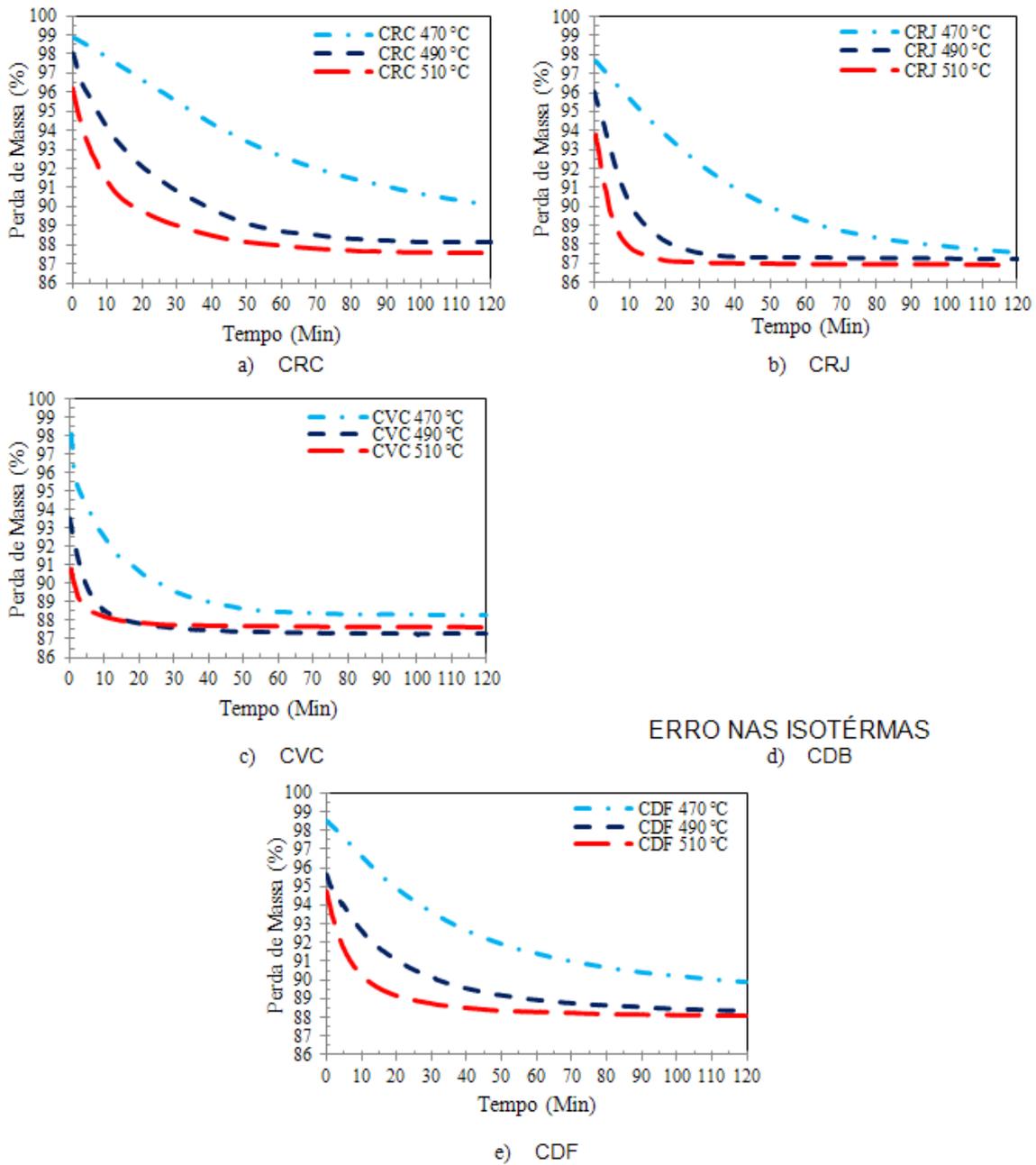


Figura 6 - DTA comparativo entre os caulins de referência.
[*Figure 6* - DTA comparison between the reference kaolins.]

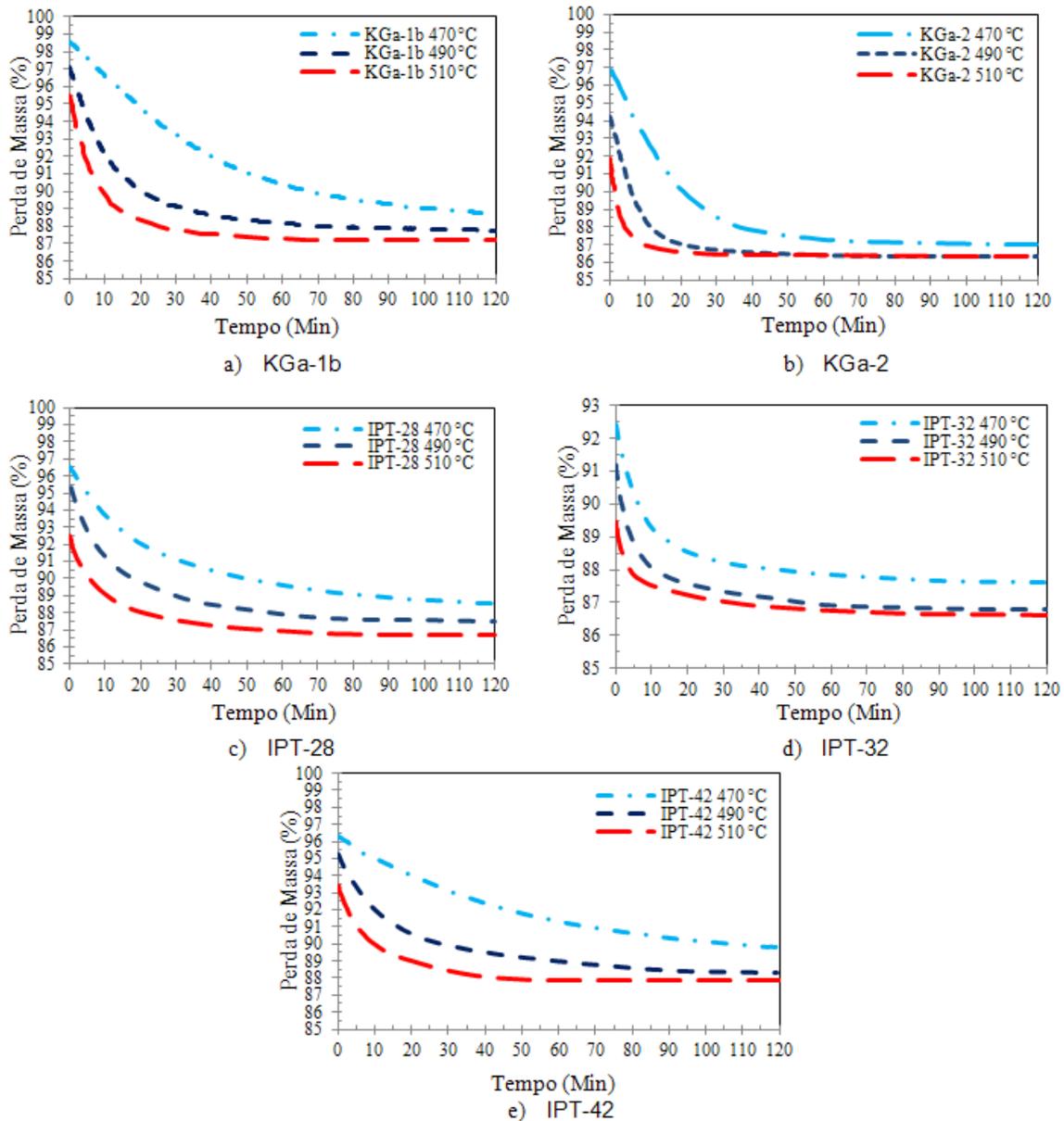


Figura 7 - DTA comparativo entre os caulins de referência.
[**Figure 7** - DTA comparison between the reference kaolins.]

Através dos resultados das isotermas construídas nas temperaturas de 470, 490 e 510 °C obtiveram-se os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação apresentados na Tabela 1. Segundo os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação o modelo de reação de primeira ordem foi o que melhor reproduziu os dados experimentais para a desidroxilação da caulinita, estes resultados estão de acordo com literatura (Brindley & Nakahira 1957).

Deve ser ressaltado que apesar das corridas serem realizadas para um tempo total de 120 minutos, nos cálculos o tempo adotado para obtenção dos parâmetros foram reduzidos para menos de 10% do tempo total de reação, ou seja, adotou-se os primeiros 7 minutos de reação. Este tempo foi adotado uma vez que segundo a literatura a formação dos produtos interfere diretamente no cálculo de cinética da reação (Kotz 2002).

Tabela 1 Parâmetros cinéticos referente a desidroxilação da caulinita dos caulins amazônicos e dos caulins de referência a temperaturas constantes.

Caulins	Temperaturas de Calcinação	1ºOrdem		Energia de Arrhenius		
		K	R ²	E _a (Kcal/mol)		
				Experimental	Brindley & Nakahira (1957)	
CRC	470 °C	0,0110	0,9962	67,09	65,00	
	490 °C	0,0362	0,9980			
	510 °C	0,0671	0,9953			
CRJ	470 °C	0,0209	0,9925	81,29		
	490 °C	0,0885	0,9982			
	510 °C	0,0494	0,6599*			
CVC	470 °C	0,0487	0,8846	57,88		
	490 °C	0,1361	0,9979			
	510 °C	0,1336	0,9774*			
CDB	470 °C	ERRO NAS ISOTÉRMAS				
	490 °C					
	510 °C					
CDF	470 °C	0,0172	0,9993	40,97		
	490 °C	0,0356	0,9963			
	510 °C	0,0053	0,9752*			
KGa-1b	470 °C	0,0021	0,9990	184,32		
	490 °C	0,0554	0,9934			
	510 °C	0,0736	0,9648*			
KGa-2	470 °C	0,0005	0,9979	173,37		
	490 °C	0,1086	0,9826			
	510 °C	0,0521	0,7329*			
IPT-28	470 °C	0,0294	0,9975	39,23		
	490 °C	0,0590	0,9965			
	510 °C	0,0785	0,9908			
IPT-32	470 °C	0,0734	0,9981	21,59		
	490 °C	0,1077	0,9920			
	510 °C	0,1077	0,9777*			
IPT-42	470 °C	0,0121	0,9972	62,80		
	490 °C	0,0369	0,9866			
	510 °C	0,0442	0,9570*			

* = Valor descartado nos cálculos de energia

O valores da energia de Arrhenius calculados para os caulins (Tabela 1), foram diferentes do valor encontrado por Brindley & Nakahira (1957) (Tabela 1). A diferença pode estar relacionada com a origem dos caulins estudados, já que o caulim estudado por Brindley & Nakahira (1957) é um caulim haloisítico. Entretanto, deve-se ressaltar que a energia de ativação encontrado na literatura varia muito dependendo do modelo adotado e do tempo de reação estipulado para os cálculos como foi observado por Criado *et. al.* (1984) que encontrou energias em torno de 37 Kcal/mol adotando o modelo de ordem zero para tempos de reação de 0,6 do total da reação. No entanto, o modelo de ordem zero trata-se apenas de um modelo que não é em função de concentração, já o modelo de primeira ordem lida com uma equação integrada de velocidade onde se utilizam todas as concentrações em função de todos os intervalos de tempo.

As imagens ao microscópico eletrônico de varredura dos caulins amazônicos e caulins de referências estão apresentadas nas Figuras 8 e 9, respectivamente. Nas Figuras 8(a), 8(e), 9(a) e 9(e), observa-se a morfologia típica da caulinita com placas pseudo-hexagonais de espessura e diâmetros variáveis, empilhadas ou não.

Nas Figuras 8(b-d) e 9(b-d) observou-se que o material constituiu-se de partículas muito finas aglomeradas que se mantiveram mesmo após o processo de defloculação. Estas partículas apresentaram-se sem formas definidas de perfis irregulares com espessuras variáveis e placas mais finas com diâmetros abaixo de 1 μm .

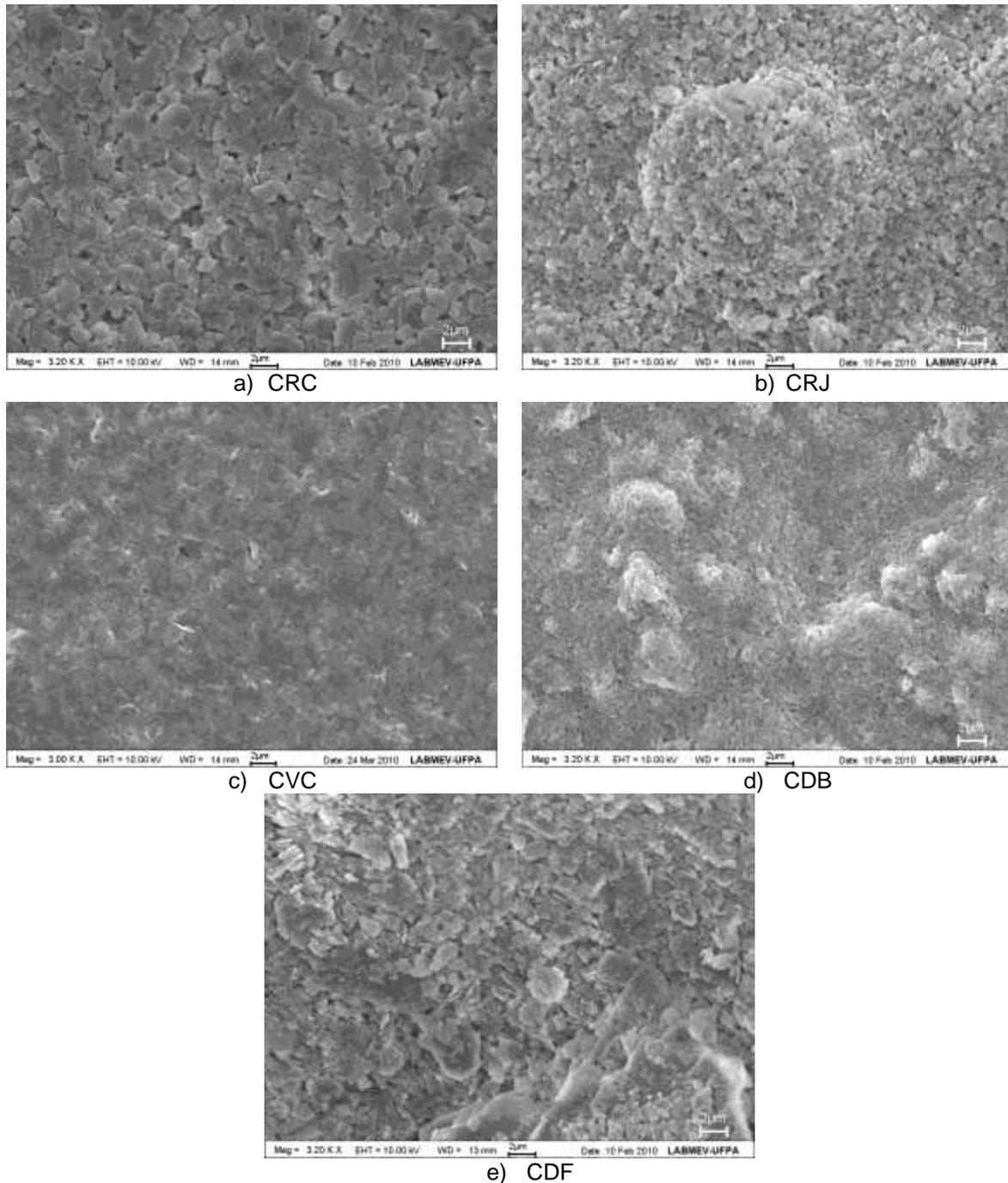


Figura 10 - (a), (b), (c), (d) e (e) são imagens ao microscópio eletrônico de varredura dos Caulins Amazônicos.

[Figure 10 - (a), (b), (c), (d) and (e) are the pictures of scanning electron microscopy Amazon kaolin.]

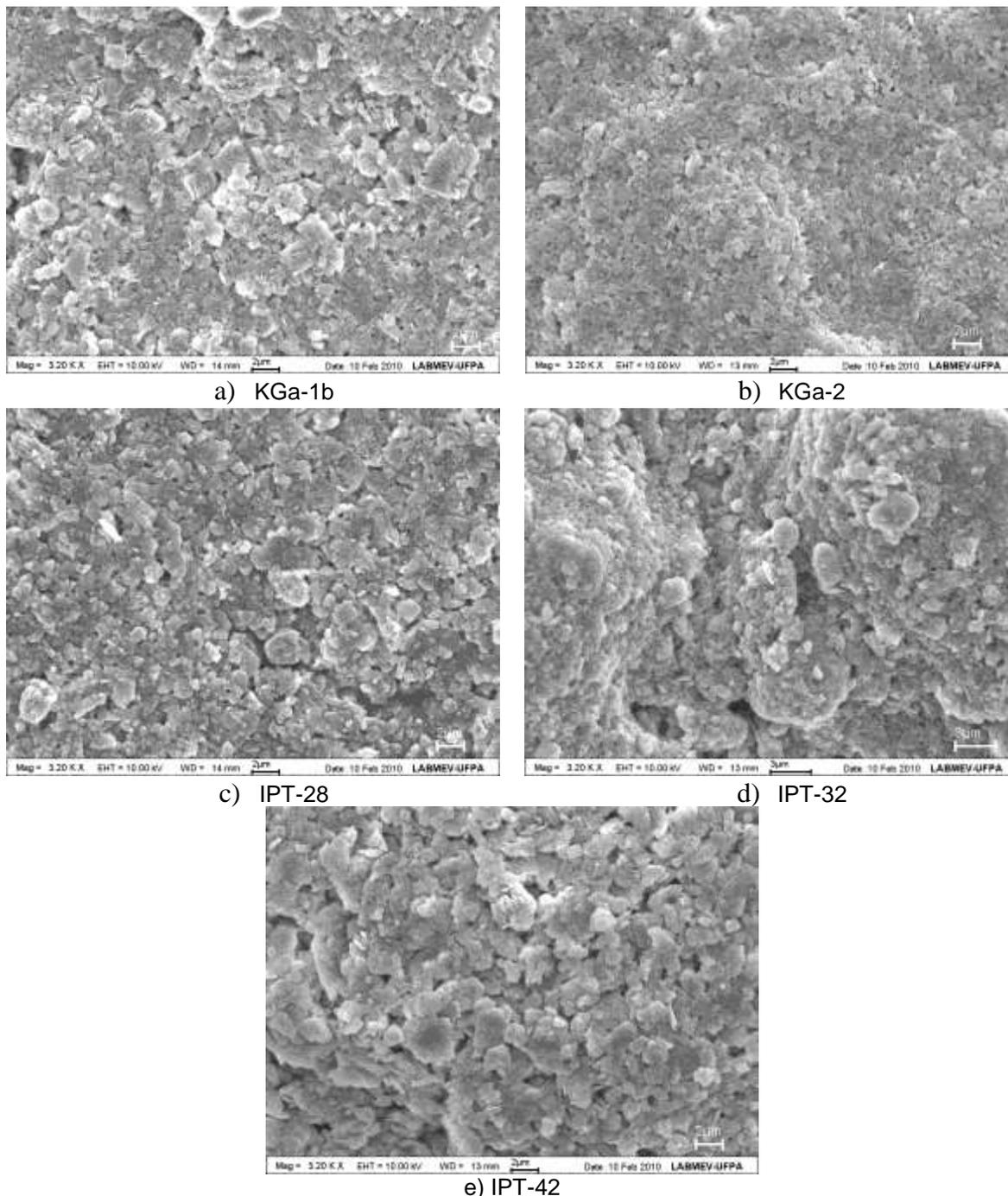


Figura 111 - (a), (b), (c), (d) e (e) são imagens ao microscópio eletrônico de varredura dos Caulins de referência.

[Figure 11 - (a), (b), (c), (d) and (e) are the pictures of scanning electron microscopy kaolin reference.]

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que os caulins amazônicos (Região Rio Capim e Região Rio Jarí) são essencialmente caulíníticos com basicamente ausência de quartzo e anatásio, como pode ser constatado pelo pico principal do quartzo ($3,34 \text{ \AA}$) e em $3,52 \text{ \AA}$ anatásio, ambos de baixíssima intensidade em todos os difratogramas, bem como pelas análises das micrografias eletrônicas de varredura. No que diz respeito aos caulins utilizados como materiais de referência, observou-se três tipos de materiais: um grupo de materiais com a

presença significativa de quartzo (pico intenso a 3,34 Å) IPT-28, IPT-32 e IPT-42; outro grupo com ausência de quartzo KGa-2; e o caulim KGa-1b com a presença de quartzo em níveis equivalentes aos amazônicos. Referente ao MEV, também observa-se que os mesmos são essencialmente caulíníticos e de morfologia típica pseudo-hexagonal e de diâmetros que correspondem a uma caulinita de alto grau de ordem estrutural.

No caso dos resultados dos parâmetros cinéticos obtidos e a correlação alta alcançada para a reação homogênea de primeira ordem simplificam a proposta cinética de transformação de caulinita em metacaulinita em um primeiro momento, o que já satisfaz como uma primeira discussão a respeito de um problema tão complexo que é o cálculo de energia mínima necessária para a desidroxilação de um caulim e a previsão de eventuais gastos ao utilizá-lo em processos industriais.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor. Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), onde este trabalho foi desenvolvido e ao Instituto de Geociências (IG) pelo suporte laboratorial para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] O. Levenspiel, Engenharia das Reações Químicas, 3ª edição, Ed. Edgard Blucher, (2000).
- [2] J. C. Kotz, P. M. Treichel Jr., Química e Reações Químicas, Vol.1 e 2, editora: LTC, 4ª ed.: (2002)
- [3] H. S. Fogler, Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Tradução Flávio Faria de Moraes. 3. Ed. RJ: LTC (2002).
- [4] P. S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Ed, vol. 1, São Paulo: Edgar Blücher, 397p. (1989).
- [5] S. C. A. Santos, C. A. F. Rocha Junior, L. N. da Silva, R. S. Angélica, R. F. Neves, Cerâmica **59**, (2013) 351.
- [6] G. W. Brindley, M. Nakahira, Journal of the American Ceramic Society **40**, (1957) 10.
- [7] G. W. Brindley, M. Nakahira, Journal of the American Ceramic Society **42**, (1959) 2.
- [8] J. D. Hancock, J. H. Sharp, Journal of the American Ceramic Society, **55** (1972) 2.
- [9] J. M. Criado, A. Ortega, C. Real, E. T. Torres, *Clay Minerals*, **19** (1984) 653.
- [10] P. Dion, J. F. Alcover, F. Bergaya, A. Ortega P. L. Llewellyn, F. Rouquerol, *Clay Minerals* **33**, (1998) 269-276.
- [11] R. E. Grim, Applied Clay Mineralogy (International Series in the Earth Planetary Sciences), McGraw Hill, New York, 422p. (1962).
- [12] A. A. B. Maia, R. F. Neves, R. S. Angélica, *Clay Minerals* **46**, (2011) 127-136.
- [13] K. Cornelis, B. Dutrow, Mineral Science, John Wiley & Sons, USA, p (2007).
- [14] Instituto de Pesquisa e Tecnologia (IPT). Disponível em: <<http://www.ipt.br/nmr.htm>> Acesso em: 11 de Dezembro 2012.
- [15] The Clay Minerals Society. Disponível em: <<https://cms.clays.org/sourceclayproforma.html>> Acesso em: 30 de Agosto 2012.
- [16] A. B. Luz, A. R. Campos, E. A. Carvalho, L. C. Bertolino, "Rochas & Minerais: usos e especificações",

- [17] A. B. Luz, E. C. Damasceno, "Caulim: um mineral industrial importante", CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brasil (1994) 4.
- [18] M.L. Costa, D.J.L. Sousa, R.S. Angélica, "The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern amazon. Journal of South American Earth Sciences **27**, (2009) 219-234.
- [19] B. S. Carneiro, R. S. Angélica, T. Scheller, E. A. S. de Castro, R. F. Neves, Cerâmica **49**, (2003) 237-244.
- [20] A. A. B. Maia, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, Cerâmica **54**, (2008) 345- 350.
- [21] G. W. Brindley, D. L. Gibbon, Science **162**, (1968) 1390- 1391.

Kinetic Study of the Process of Kaolinite dehydroxylation

ABSTRACT

In this work, studies were conducted thermal decomposition of kaolinite from some of the Amazon kaolin and kaolin reference for the purpose of obtaining kinetic data such as order dehydroxylation reaction and enabling energy estimate production costs of metakaolin with a view to its use in the synthesis of zeolites and other industrial processes. The methods used for the characterization of XRD and SEM were kaolinite and methods for evaluating the energy dehydroxylation out isothermal differential thermal analysis at constant temperatures of 470, 490 and 510 ° C for 2 hours. According to the kinetic parameters and the correlation coefficients of the model first-order reaction was the best reproduced the experimental data for monitoring the dehydroxylation of kaolinite.

Keywords: *Kaolinite. Dehydroxylation. Kinetics.*