



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA

Síntese de catalisador organofuncionalizado a partir do rejeito de caulim

YRVANA PEREIRA DOS SANTOS BRITO

Belém-Pará

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA

Síntese de catalisador organofuncionalizado a partir do rejeito de caulim

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da universidade Federal do Pará - UFPA, em cumprimento às exigências para a obtenção de grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Luis Adriano Santos do Nascimento

Belém-Pará

2018

YRVANA PEREIRA DOS SANTOS BRITO

Síntese de catalisador organofuncionalizado a partir do rejeito de caulim

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da universidade Federal do Pará - UFPA, em cumprimento às exigências para a obtenção de grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Luis Adriano Santos do Nascimento

Data da apresentação: 19 de Dezembro de 2018

Conceito:

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luis Adriano Santos do Nascimento
Faculdade de Biotecnologia – Orientador

Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa
Faculdade de Química – Membro

Msc. Erika Tallyta Leite Lima
Programa de Pós-Graduação em Química – Membro

Aos meus pais, base da minha educação, que ofertaram toda atenção na minha formação pessoal e profissional.

Ao meu irmão, que sempre demonstrou apoio em todas as minhas decisões.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao meu pai Waldir e à minha mãe Ana do Socorro, por sempre estarem presentes em cada passo que foi dado na minha vida e por sempre colocarem minha educação em seus primeiros planos, pois tudo seria muito mais difícil sem o apoio ofertado por eles.

Ao meu irmão Yvan por sempre está ao meu lado me fortalecendo e se dedicando a ser o melhor irmão do mundo.

Ao Ian por cada momento bom vivido durante esse período de graduação, por toda ajuda prestada para a realização de provas e trabalhos e por todo amor e carinho concedido.

Ao Pedro de Oliveira, Gustavo Moraes e Fernanda Bianca, amigos que estão presentes na minha vida desde o ensino médio e sempre forneceram ajuda e suporte para tudo.

À Erika Tallyta por todo apoio, amizade e pelo conhecimento cedido neste trabalho científico, sou muito grata por ter tido a mesma oportunidade que a minha tia (Luciane) teve em poder te conhecer, isso faz eu acreditar ainda mais que “Deus escreve certo por linhas tortas”.

Ao Professor Luís Adriano por toda confiança depositada em mim desde o momento em que entrei no laboratório e por todas as oportunidades oferecidas.

Ao Professor Carlos Emmerson pelos ensinamentos e confiança no ambiente de trabalho.

Aos amigos de Laboratório: Alex, Lucas, Moisés, Deborah, Katiane, Leandro, Dayenne e Rafael pelos momentos de descontração. E um agradecimento especial para Vanessa e Fernanda por fornecerem carinho e apoio no momento mais complicado, pra mim, nesse semestre.

À todos os colegas que conquistei durante os anos de graduação. Em especial: Tomaz, Josélia, Jámille, Arnold e Mere que forneceram a sua ajuda em cada trabalho de classe.

À Universidade Federal do Pará, ao grupo de pesquisa composto pelos laboratórios LCO e LOA por toda ajuda.

“Construí amigos, enfrentei derrotas, venci obstáculos, bati na porta da vida e disse-lhe: Não tenho medo de vivê-la.”

-Augusto Curi

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a síntese de catalisadores funcionalizados com grupos sulfônicos, a partir do rejeito gerado da etapa do beneficiamento do caulim. Para que o rejeito pudesse ser utilizado, foi necessário primeiramente um tratamento térmico no mesmo, a fim de torna-lo mais suscetível ao ataque ácido, e posteriormente uma lixiviação ácida para proporcionar a desaluminação do material, para o rejeito fornecer o maior teor de sílica possível, tornando-o disponível a funcionalização secundária com MTPS. O grupo funcional orgânico ancorado na peneira molecular foi então oxidado ao seu grupo ácido correspondente, para a formação de sítios ácidos mais fortes. O catalisador heterogêneo foi então testado na reação de esterificação do ácido oleico com metanol a 130°C com razão 1:30 (ácido oleico/metanol) e em diferentes tempos (30, 60, 90 e 120 minutos) e porcentagem de catalisador (1%,3% e 5%) em relação a massa de ácido oleico. A conversão da reação foi avaliada por titulação com base e expressa em porcentagem de ácidos graxos livres convertidos em éster metílico. E o melhor resultado foi de 96% de conversão para o teste com catalisador, enquanto que o teste sem catalisador teve apenas 19%. O catalisador foi reutilizado na mesma reação e mesmas condições, visto que, a reutilização de um catalisador apresentando bom desempenho, é um dos conceitos básicos da catálise heterogênea. E o resultado para o ultimo reuso foi de 86%, comprovando a eficácia deste catalisador sintetizado a partir do rejeito de caulim industrial funcionalizado com $-\text{SO}_3\text{H}$.

Palavra-chave: rejeito de caulim, catálise, grupo sulfônico

ABSTRACT

This work investigated the synthesis of catalysts functionalized with sulfonic groups, from the tailings generated from the kaolin processing step. In order that the reject could be used, it was first necessary to heat it in order to make it more susceptible to acid attack, and further to provide an acid leaching dealumination of the material to provide the waste the silica content as possible, making secondary functionality available with MTPS. The organic functional group anchored in the molecular sieve was then oxidized to its corresponding acid group, to form stronger acid sites. The heterogeneous catalyst was then tested in the esterification reaction of oleic acid with methanol at 130 ° C with ratio 1:30 (oleic acid / methanol) and at different times (30, 60, 90 and 120 minutes) and percentage of catalyst (1 %, 3% and 5%) relative to the mass of oleic acid. The conversion of the reaction was evaluated by titration with base and expressed as percentage of free fatty acids converted to methyl ester. And the best result was 96% conversion to the catalyst test, while that without catalyst test had only 19%. The catalyst was reused in the same reaction and the same conditions, since the reuse of a catalyst with good performance is one of the basic concepts of heterogeneous catalysis. And the result for the last reuse was 86%, proving the efficacy of this catalyst synthesized from -SO₃H functionalized industrial kaolin waste.

Key words: kaolin waste, catalysis, sulfonic group

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: GEOMETRIA TETRAÉDRICA PARA CÁTIOS Si^{+4} A) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS); B) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA TETRAEDRO.....	19
FIGURA 2: A) GEOMETRIA OCTAÉDRICA PARA CÁTIOS Al^{+3} , Fe^{+3} OU Mg^{+2} E B) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS EM DIFERENTES ROTAÇÕES E C) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA OCTAEDRO.....	20
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO DO OXIGÊNIO NA POSIÇÃO APICAL E CONDENSAÇÃO ENTRE AS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA.....	20
FIGURA 4: ESTRUTURA DA CAULINITA	22
FIGURA 5: DESTINAÇÃO DO CAULIM POR SEGMENTO INDUSTRIAL NO ANO DE 2001 ...	23
FIGURA 6: DIFRATOGRAMAS DE DRX DAS AMOSTRAS DE REJEITO DE CAULIM E RC7-2H.....	33
FIGURA 7: ISOTERMAS DAS AMOSTRAS DE REJEITO DE CAULIM, RC7 E RC7-2H.....	34
FIGURA 8: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE REJEITO DE CAULIM E RC7-2H	35
FIGURA 9: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO REJEITO DE CAULIM.....	36
FIGURA 10: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO RC7-2H	37
FIGURA 11: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO RC7-2O.....	38

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO)	32
TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICAS DO REJEITO DE CAULIM, RC7 E RC7-2H	34
TABELA 3: TESTE DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO COM METANOL	38
TABELA 4: TESTE DE REUSO COM 3% DE CATALISADOR	39
TABELA 5: TESTE DE REUSO COM 5% DE CATALISADOR	40
TABELA 6: TESTE DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO COM METANOL EM DIFERENTES TEMPOS.....	40

LISTA DE SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CADAM	Caulim da Amazônia
DRX	Difração de raios-X
EDX	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
IRCC	Imerys Rio Capim Caulim
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada
MTPS	3-mercaptopropiltrimetoxisilano
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Pará
PPSA	Pará Pigmentos
S.A	Sociedade anônima
UFPA	Universidade federal do Pará

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	14
2- OBJETIVO.....	16
3- REFERÊNCIAL TEÓRICO	17
3.1. Argila	17
3.1.1. Definição	17
3.1.2. Argilas como catalisadores	17
3.2. Estrutura dos Argilominerais	19
3.2.1. Grupo Caulinita.....	21
3.3. Caulim	22
3.3.1. Mineradoras e suas reservas	23
3.3.2. Etapa do beneficiamento de caulim	24
3.3.3. O rejeito de caulim derivado da etapa de beneficiamento e os problemas ambientais causados	25
3.4. Catalisadores.....	26
3.5. Ácido Sulfônico	27
3.6. Esterificação	28
4- METODOLOGIA.....	29
4.1. Materiais	29
4.2. Preparo do catalisador.....	29
4.2.1. Tratamento térmico e lixiviação ácida no rejeito de caulim	29
4.2.2. Funcionalização com MTPS	29
4.2.3. Oxidação do grupo mercapto à grupo sulfônico.....	29
4.3. Caracterização dos materiais	30
4.3.1. Análise Termogravimétrica/Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA).....	30
4.3.2. Difração de Raios X (XRD)	30
4.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	30
4.3.4. Medidas de Área Superficial (BET).....	30
4.3.5. Energia Dispersiva de raio X	30
4.3.6. Avaliação da Presença de Sítios Ácidos	31
4.4. Procedimento para as reações de esterificação	31
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	32

5.1. Composição química	32
5.2. Difração de Raios X (DRX)	33
5.3. Medidas de Área Superficial (BET)	33
5.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	35
5.5. Análise Termogravimétrica/Análise Térmica Diferencial (DTG/DTA)	36
5.6. Teste catalítico	38
CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIA	42

1- INTRODUÇÃO

O caulim, constituído principalmente pelo grupo da caulinita, é um dos seis minérios com maior volume em exportação mineral do Pará. O estado é responsável por quase toda a produção nacional de caulim, produção esta dividida por três grandes indústrias mineradoras voltadas para o beneficiamento de caulim: Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC), Pará Pigmentos S.A. e Caulim da Amazônia S/A (CADAM) (LIMA, 2016).

As empresas mineradoras têm uma grande importância socioeconômica no Brasil, porém durante o processo de beneficiamento do minério, essas acabam gerando rejeitos. O processo de beneficiamento de caulim, envolve etapas que geram dois tipos de rejeitos: o primeiro proveniente da etapa de desareamento, e o segundo oriundo de etapas de centrifugação, separação magnética, alveamento químico, floculação seletiva, filtração e secagem (MENEZES et al., 2007).

Esses rejeitos são direcionados a enormes bacias ou barragens para contenção dos resíduos industriais que são construídos à medida que esses rejeitos são gerados. Essas barragens de contenção de rejeito são reconhecidas por gerarem grandes impactos ambientais que já custaram vidas e danos ao meio ambiente. Quando essas bacias de sedimentação sofrem fissuras, levam o vazamento de rejeito para lagoas e rios, outro fator que ocorre é a percolação do efluente pelo solo atingindo o lençol freático, contaminando e agredindo o meio ambiente (CETEM, 2013).

Com a finalidade de minimizar os problemas ambientais gerados pelo beneficiamento de caulim, pesquisas foram desenvolvidas com a intenção de encontrar uma aplicabilidade para o rejeito produzido (FERREIRA, 2010). Devido ao rejeito ser constituído essencialmente de caulinita, o material mostrou potencial para ser empregado como matéria prima em diferentes tipos de aplicação, como fonte de sílica para produção de catalisadores heterogêneos (LIMA, 2016).

Catalisadores heterogêneos, são mais favoráveis por simplificarem, economizarem nas etapas do tratamento do produto e por oferecerem fácil separação dos reagentes e produtos por meio de filtração. Além disso, esses catalisadores permitem a aplicação de sistemas de reação contínua que

melhoram a economia geral do processo (SUWANNAKARN et al., 2009). Com o objetivo aumentar a eficácia desses catalisadores, foi desenvolvido ao longo do tempo outras técnicas visando a modificação da superfície destes materiais, um exemplo disto é o ancoramento de ácidos sulfônicos em peneiras moleculares, gerando um catalisador ácido para ser usado em reações de esterificação (LIMA, A. R. C., 2000).

As reações de esterificação possuem um grande número de aplicações em diferentes ramos da indústria, como na produção de polímeros, agroquímicos, entre outros. Essas reações precisam de um catalisador ácido forte, como o ácido sulfúrico, porém esses ácidos minerais são corrosivos e devem ser neutralizados após a reação. Adicionalmente, a inabilidade para reciclagem e geração de grande quantidade de resíduo torna o uso de catalisadores tradicionais cada vez menos favoráveis (CORDEIRO et al., 2011).

Tendo isso em vista, este estudo visa utilizar o rejeito de caulim como catalisador organofuncionalizado, obtendo, assim, um material com menor custo, além de atribuir uma aplicabilidade ao rejeito gerado durante o beneficiamento de caulim e no ramo da catálise, testando-o em uma reação de esterificação de ácidos graxos.

2- OBJETIVO

Objetivo geral

Produzir catalisadores heterogêneos utilizando como fonte o rejeito do processo de beneficiamento do caulim amazônico funcionalizado com ácidos sulfônicos

Objetivos Específicos

- Transformar o rejeito de caulim em metacaulim utilizando tratamento térmico;
- Realizar lixiviação ácida no metacaulim obtido;
- Preparar o catalisador sólido com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTPS);
- Caracterizar o rejeito, o metacaulim e o metacaulim lixiviado por Difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), Análise Termogravimétrica/Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR), Medidas de Área Superficial (BET), avaliar a presença de Sítios Ácidos;
- Avaliar o potencial dos catalisadores preparados em reações de esterificação;

3- REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1. Argila

3.1.1. Definição

Argila pode ser definida como uma rocha natural de granulação fina, que geralmente quando umedecida com água adquire determinada plasticidade (MEIRA, 2001). O termo argila pode ser usado em vários sentidos: para o ceramista, a argila é um material natural que quando misturado com água, em quantidade adequada, se converte numa pasta plástica; para o mineralogista, a argila designa um mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados argilominerais (ZATTA, 2010).

As argilas possuem diversas características como, alta capacidade de adsorção, alta área de superfície interna e alta capacidade de troca catiônica (MEIRA, 2001). Por conta disso, seu estudo tem sido ampliado em diversas áreas como, biológica (CHOY et al., 2007), farmacêutica (MUNDARGI et al., 2016), ambiental (NIR et al., 2006), catálise (DO NASCIMENTO et al., 2011; MORAES et al., 2011), entre outras.

3.1.2. Argilas como catalisadores

Argilas naturais ou modificadas são empregadas como catalisadores eficientes por apresentarem baixo custo, facilidade de preparo e estabilidade térmica (HART; BROWN, 2004). Zatta, Gardolinski e Wypych (2011), usaram a Haloisita bruta como catalisado numa reação de esterificação etílica e obtiveram rendimentos de 95%, com a reação sendo realizada na razão molar de 12:1 (álcool: óleo), 12% de catalisador a 160°C por 2h. Além do mais, após a exaustão da atividade catalítica, as argilas ainda podem ser usadas como matéria-prima para cimento, cerâmica ou outras indústrias.

As argilas também podem ser usadas para sintetizar outros tipos de materiais que atuam também como catalisadores heterogêneos. A argila de caulim, por exemplo, é uma matéria-prima barata e abundante encontrada em numerosas localizações geográficas e tem sido usado com sucesso na síntese de aluminossilicatos mesoporosos e várias estruturas de zeólitas microporosas (DOYLE et al., 2016). LI et al. (2010) relataram a síntese de peneiras moleculares compostas micro/mesoporosas (Ln-ZSM-5/MCM-41), contendo íons de

lantânídeos ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$), preparado sob condições hidrotérmica usando o caulim como fonte de sílica, a atividade catalítica desse material foi testada na esterificação do ácido acético com álcool n-butílico e demonstrou alta conversão.

Por volta de 1970, foi descoberto modificações de argila utilizando outros processos como intercalações de ânions, complexos e compostos orgânicos. Dentre as reações químicas usadas nas argilas, realiza-se o processo de lixiviação ácida, esse processo é responsável por retirar os íons metálicos da argila e tornar a sua superfície mais ácida. No material resultante após a lixiviação, os sítios ácidos podem ficar em dois tipos de superfície, superfície externa de fácil acesso e nas superfícies em regiões lamelares residuais das argilas (CHOY et al., 2007).

Entretanto, é mais difícil caracterizar as argilas ativadas por ácido, de maneira significativa, para predizer suas atividades catalíticas do que de outros catalisadores sólidos (HART; BROWN, 2004). A partir desta ideia, afim de investigar a ligação entre as acidez de superfície de argilas ativadas por ácido minerais, utilizando microcalorimetria de adsorção a base de amônia, e as atividades catalíticas dos mesmos materiais em solventes de diferentes capacidades de intumescimento e em reações que requerem tanto ácidos Bronsted quanto Lewis, Hart e Brown (2004) usaram a montmorilonita ativada com ácido em três tipos de reações diferentes: a primeira é a alquilação de Friedel-Crafts de tolueno com cloreto de benzila; a segunda reação é o rearranjo catalisado por prótons de α -pinene para canfeno e outros produtos; a terceira reação é a metoxilação de 3,4-di-hidropirano com metanol. DO NASCIMENTO et al.(2011), investigaram a esterificação de ácido oleico usando um catalisador preparado a partir do caulim Flint, que foi convertido em metacaulim e subsequentemente tratado com ácido sulfúrico.

As argilas são constituídas por partículas de até 2 micron de diâmetro e possuem elevada superfície específica Esta partículas pequenas fazem parte de um certo grupo de substância denominadas argilominerais, que possuem a capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos (ADRIANA ALMEIDA SILVA, 2008).

3.2. Estrutura dos Argilominerais

Os argilominerais são essencialmente constituídas de silicato de alumínio, ferro ou magnésio hidratado, onde suas estruturas são dependentes de duas unidades básicas. A primeira parte compreende-se na organização espacial do cátion Si^{4+} coordenada por quatro átomos de oxigênio em uma geometria tetraédrica (Figura 1). A segunda parte, descreve a estrutura para cátions metálicos hexacoordenados (Figura 2), como o alumínio, ferro ou magnésio ligados covalentemente a átomos de oxigênio ou grupamentos hidroxila (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

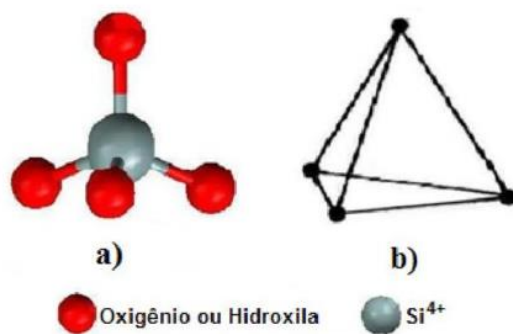


Figura 1: Geometria tetraédrica para cátions Si^{4+} a) representação por traços (ligações covalentes) e bolas (átomos); b) representação da figura geométrica tetraedro. Fonte: ZATTA(2010)

Esse modelo postula que tetraedros de SiO_4 , unidades estruturais extremamente estáveis, encontram-se polimerizados formando folhas bidimensionais, denominado lamelas (LUNA; SCHUCHARDT, 1999). Essas lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatros átomos de oxigênio entre os centros de silício, deste modo a base dos tetraedros compartilhados permanecem em um mesmo plano, resultando em um oxigênio livre para fazer a união entre os cátions metálicos da folha octaédrica e o silício pela ligação covalente (MACUCCI; BETTI; MARCONCINI, 2015).

Os cátions de alumínio, ferro e magnésio também unem-se entre si pelo compartilhamento de átomos de oxigênio e grupamentos hidroxila, formando a folha octaédrica (Figura 3) (MACUCCI; BETTI; MARCONCINI, 2015).

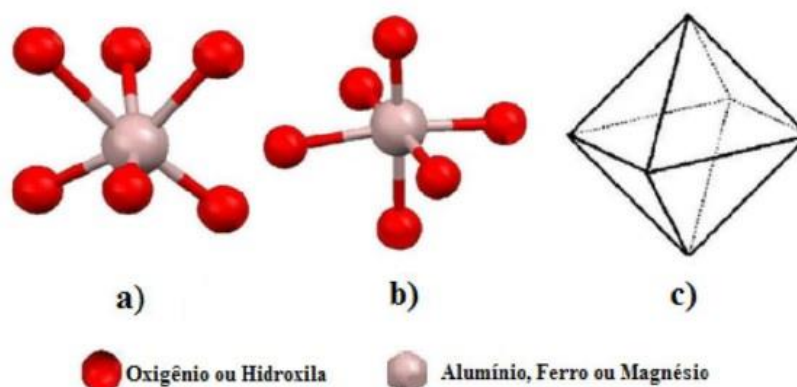


Figura 2: a) geometria octaédrica para cátions Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+} e b) representação por traços em diferentes rotações e c) representação da figura geométrica octaedro. Fonte: ZATTA (2010)

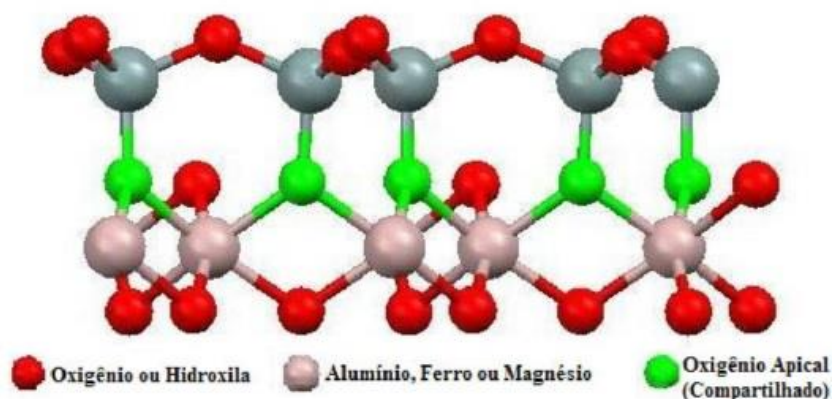


Figura 3: Representação do oxigênio na posição apical e condensação entre as folhas tetraédrica e octaédrica. Fonte: ZATTA (2010)

A folha octaédrica, pode se apresentar de duas formas distintas, a qual depende do estado de oxidação do metal (ZATTA, 2010). Uma das formas ocorre quando o centro metálico é formado por cátions trivalentes como Al^{3+} ou Fe^{3+} e apenas parte dos sítios octaédrico disponíveis são ocupados, essa estruturação é denominada de dioctaedral. Quando há presença de cátions divalente como

Mg^{2+} , todos os sítios octaédricos disponíveis são ocupados, este é classificado como trioctaedral (MADEJOVÁ et al., 1998).

Em função da composição química ou das características da estrutura cristalina, os argilominerais são classificados em grupos: grupo da caulinita, grupo da ilita, grupo da montmorilonita, grupo da clorita, grupo da vermiculita, grupo dos interestratificados e grupo da paligorskita e sepiolita (MEIRA, 2001). Os argilominerais do grupo da caulinita possuem quatro variedades polimórfica, a Caulinita, a Haloisita, a Diquita e a Nacrita. A estrutura de suas lamelas é do tipo 1:1, onde apresentam a mesma unidade estrutural de fórmula mínima $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, com exceção a Haloisita (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

3.2.1. Grupo Caulinita

A estrutura da caulinita pode ser descrita como uma sequência dioctaédrica de empilhamento do tipo 1:1 formada pela superposição de uma folha tetraédrica, constituída por um átomo de silício central ligado a quatro oxigênios, e uma folha octaédrica, constituída por um átomo de alumínio central e seis átomos oxigênios ou hidroxilas (Figura 4) (FERREIRA, 2010).

Uma das mais importantes características físicas da caulinita são: índice de refração 1,56; dureza 2; temperatura de fusão cerca de 1850°C. A composição química da caulinita é de aproximadamente 39,8% de alumina, 46,3% de sílica e cerca de 13,9% de água (ARAÚJO et al., 2006).

Algumas variações na composição podem ser observadas, sendo o ferro e o titânio os principais elementos contaminantes dos caulins comerciais. O ferro está presente em mineirais como goethita e hematita, já o titânio nos minerais como rutilo e anatásio. As possíveis diferenças composicionais podem ocasionar um aumento no número de defeitos estruturais, variações de densidade e cristalinidade, e assim influenciar na superfície química e nas propriedades físicas do material (ARAÚJO et al., 2006).

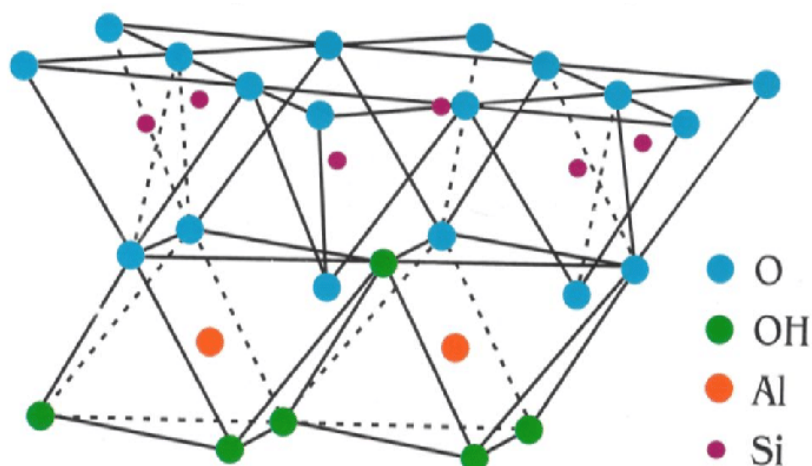


Figura 4: Estrutura da caulinita. Fonte: SCHACKOW (2018)

O caulim é formado essencialmente pelo grupo caulinita, provavelmente é um dos seis minerais mais abundante da crosta terrestre e no Brasil, o estado do Pará (região amazônica) destaca-se por ter um dos mais importantes depósitos internacionais de caulim para as indústrias, principalmente, a de papel (SCHACKOW, 2015).

3.3. Caulim

O caulim é um mineral não metálico; uma rocha de granulometria fina, geralmente de cor branca e boa inércia química. Devido a estas características, ele pode ser usado como carga ou cobertura na indústria de papel, na produção de tintas, de cerâmica, de produtos farmacêuticos e veterinários, de borracha, de plásticos e de fertilizantes (FERREIRA, 2010) (Figura 5).

O Brasil é o 5º maior produtor mundial de caulim, suas reservas são da ordem de 5 bilhões de toneladas e centralizam-se, quase totalmente, nos depósitos sedimentares dos distritos caulíniferos do país (FARIAS, 2010). O Brasil é um dos maiores exportadores de caulim do mundo, de um total comercializado para o exterior, 99% deste é de caulim beneficiado. O caulim exportado pelo país é utilizado em diversos setores industriais, sendo que 45% destes está relacionado a indústria de papel (FARIAS, 2010).

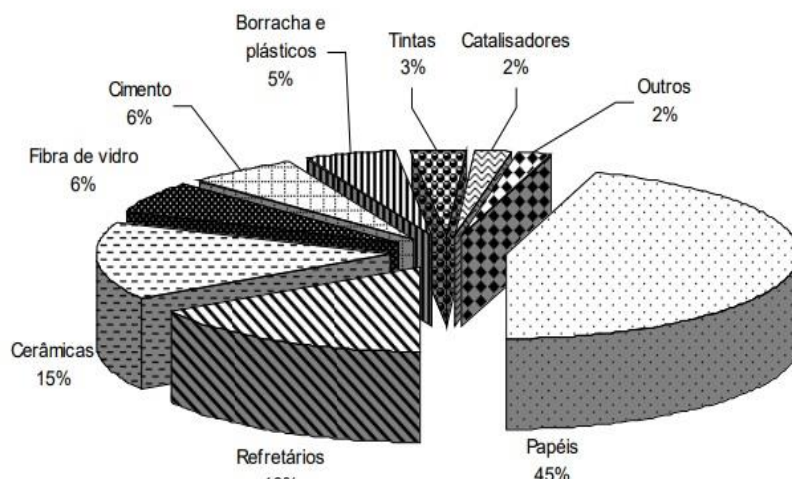


Figura 5: Destinação do caulim por segmento industrial no ano de 2001.

Fonte: MONTEIRO (2005)

A Amazônia brasileira concentra as reservas brasileiras e pode oferecer algo em torno de 14,2 bilhões de toneladas de caulim, das quais, 0,76 bilhões de toneladas estão em subsolo paraense; 0,36 milhões de toneladas, no Amapá; e 3 bilhões, no Amazonas (MONTEIRO, 2005). A produção brasileira de caulim destina-se em mais de 90% ao mercado externo, amparada nas três grandes minas da Região Norte, controladas pela Vale (CADAM) e Imerys (IRCC). No consumo interno há uma grande busca pelo caulim nas indústrias de cimentos, cerâmicas brancas e de papel. Os estados do Pará e Maranhão utilizam parte deste caulim na fabricação de cimento, já as outras produções são fornecidas pelos estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do sul e outros (SOUSA, 2014).

3.3.1. Mineradoras e suas reservas

Apenas três empresas foram responsáveis pelo caulim produzido no país, com isso percebe-se que a indústria de caulim no Brasil é bastante concentrada quando se considera as dimensões dos parques industriais de produção instalados, capacidade tecnológica, capacidade de investir em inovações tecnológicas e nas ampliações da capacidade de produção. Segundo o Departamento Nacional na Produção Mineral-DNPM, foram construídas 33 minas de caulim no Brasil. Destas, uma está localizada no estado do Amapá e duas delas estão localizadas no estado do Pará. Apenas dois grupos de

empresas- Cia Vale do Rio Doce-Vale e Imerys Rio Capim Caulim (IRCC)- possuem cerca de 92,5% do caulim produzido no país. Em 2010, grupo Imerys adquiriu a Pará Pigmentos S.A. (PSSA), que pertencia ao Grupo Vale. Com sua estrutura duplicada, a Imerys passou a ter a maior planta de beneficiamento de caulim do mundo e 71% de participação na produção de caulim no Brasil (IMERYYS, 2018) .

As reservas de caulim no Amapá foram descobertas devido a necessidade de calcário para realizar a correção de acidez do solo em áreas do Projeto Jari. Essa necessidade determinou que se iniciasse as pesquisas geológicas naquela região, com a finalidade de verificar a existência daquele minério. Essas pesquisas trouxeram descobertas da existência das jazidas de caulim numa região conhecida como morro do Felipe. Atualmente, o conjunto destas áreas de lavra encontra-se localizado em terrenos de propriedade da Companhia Florestal Monte Dourado, abrangendo parte da margem esquerda do rio Jari, no extremo sul do Amapá, e para explorar essas jazidas foi criado então a Caulim Amazônia-CADAM (MONTEIRO, 2005).

A empresa CADAM S/A fica localizada no morro do Felipe, na divisa do Estado do Pará e Amapá, para viabilizar a exploração das minas de caulim, a empresa edificou instalações de minério, constituídas das estações de misturas e de desareamento, localizadas próxima a área de lavra, situada na margem esquerda do Rio Jari, no Pará. A Pará Pigmentos S/A e a Imerys Rio Capim Caulim S/A ficam localizada na bacia do Rio Capim, no Estado do Pará. A PSSA faz o beneficiamento do caulim próximo a mina, já a IRCC faz o pré-beneficiamento na mina e depois envia o produto via por mineroduto até Barcarena (FARIAS, 2010).

3.3.2. Etapa do beneficiamento de caulim

O caulim coletado está associado a diversas impurezas e, geralmente, no seu estado natural não atendem às especificações do mercado, sendo necessário fazer um beneficiamento eficiente para adequá-lo ao uso industrial. O processo por via úmida envolve as etapas de dispersão, granulometria, separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico, filtragem e secagem. A primeira etapa do beneficiamento, consiste na classificação

granulométrica, onde a polpa do minério é submetida, inicialmente, a várias etapas de classificação (BERTOLINO; TOREM, 2012).

A próxima etapa é a separação magnética, é normalmente utilizada pelas empresas produtoras de caulim que destinam sua produção para papel tipo *coating*. Essa operação submete a poupa de caulim a um campo magnético, de alta intensidade, afim de remover parte dos óxidos e hidróxidos de ferro e titânio associados ao caulim. Baseado nesse fato, os minerais podem ser divididos em 3 grupos, de acordo com o seu comportamento quando submetidos a um campo magnético (natural ou induzido): ferromagnéticos (forte atração), paramagnéticos (média e fraca atração) e diamagnéticos (nenhuma atração). Os processos podem ser desenvolvidos via seca ou via úmida (FARIAS, 2010).

A quantidade total de ferro presente no caulim beneficiado pode variar de 0,2 a 1,0%, sem afetar significativamente a qualidade do caulim para revestimento. A partir desse nível, utiliza-se hidrossulfito de zinco ou zinco metálico, para realizar a operação de alvejamento químico, que visa reduzir o teor de ferro presente no minério através da redução do Fe^{+3} , insolúvel, à Fe^{+2} , solúvel (ENERGIA, 2010).

O caulim após a etapa de alvejamento, segue para a etapa de floculação mediante a adição de sulfato de alumínio, que além de diminuir o pH, favorece a coagulação do caulim para que os flocos sedimentem. Em cada etapa do processo de beneficiamento do caulim, com exceção da etapa de secagem, são gerados resíduos que por sua vez são despejados em bacias de sedimentação, concentrando um grande volume de rejeito com caráter ácido (LIMA, 2016).

3.3.3. O rejeito de caulim derivado da etapa de beneficiamento e os problemas ambientais causados

Durante o processo de beneficiamento de caulim, várias etapas são feitas afim de realizar a purificação do caulim bruto. Ao longo das etapas vários resíduos são produzidos, os quais são armazenados em tanques de decantação que ocupam grande área. Há dois tipos de resíduos gerados pela indústria de processamento do caulim, um tipo de resíduo é oriundo da primeira etapa do beneficiamento, onde ocorre a separação da areia do minério caulim, que representa cerca de 70% do total do resíduo produzido. O outro resíduo, origina-se na segunda fase do beneficiamento, que compreende processos de

tratamento a úmido que objetivam separar a fração fina do minério purificando o caulim, mas que geram um resíduo na forma de lama (MENEZES et al., 2007).

Os impactos causados pela geração de rejeito durante a purificação do caulim ao meio ambiente, aparecem em todas as etapas de sua produção além de dependerem do modo da extração do caulim, do tratamento pela qual essa passa e das técnicas utilizadas ao longo de todo o processo. Cada uma dessas variáveis requer diferentes medidas para recuperação do ambiente, pois uma quantidade excessiva de particulados é gerado e liberado durante o transporte de matéria bruta do minério e dos resíduos sólidos (CETEM, 2013).

Os rejeitos gerados a partir do beneficiamento são armazenados em bacias que devido ficarem a céu aberto pode ocorrer casos de transbordamento. Em 2007, houve um enorme vazamento de caulim no município de Barcarena, onde a Imerys faz sua extração, que acabou se tornando o maior acidente industrial com danos ambientais já registrado na Amazônia. O Instituto Evandro Chagas, constatou não só o vazamento na bacia, mas também grandes danos aos igarapés Curuperé e Dendê, em função dos rejeitos despejados nos últimos anos das bacias nestes igarapés e lençóis freáticos de Vila do Conde (CETEM, 2013).

Por causa desses problemas gerados, trabalhos foram desenvolvidos afim de dá uma aplicabilidade para o rejeito de caulim (MAIA et al., 2014). Trabalhos anteriores, evidenciaram o potencial de utilização do uso de resíduo derivado do beneficiamento do caulim como matéria-prima alternativa para produção de revestimentos cerâmicos (RAMALHO et al., 2004), e para a produção de blocos e telhas cerâmicas (MENEZES et al., 2007). Outros trabalhos utilizaram o rejeito de caulim como fonte de sílica e alumínio para a síntese de um catalisador ácido, a zeólita A (HILDEBRANDO et al., 2014).

3.4. Catalisadores

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação, sem serem consumidos. Um catalisador acelera a reação, diminuindo a energia de ativação necessária para os reagentes atingirem o complexo ativado, ou seja, são substâncias que aumentam a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico mais rápido (ADRIANA ALMEIDA SILVA, 2008). Embora a reação ocorra mais rapidamente, o catalisador não afeta a composição de equilíbrio, ambas as reações, direta e inversa, são aceleradas no caminho

catalisado, o que deixa a constante de equilíbrio inalterada (ATKINS & JONES, 2006). De acordo com o número de fases do sistema reacional o catalisador pode ser classificado em: catalisador homogêneo ou catalisador heterogêneo.

Um catalisador homogêneo encontra-se na mesma fase que os reagentes. Ácidos de Brønsted-Lowry podem ser usados como catalisadores homogêneos para a produção de biodiesel, a reação de alcoólise ocorre de forma lenta e precisa que a temperatura utilizada seja próxima da temperatura de ebulição do álcool (CORDEIRO et al., 2011). No entanto, os catalisadores homogêneos apresentam diversas desvantagens em sua utilização, tais como, difícil remoção e separação do catalisador; dificuldade no reuso em grandes proporções; auto-oxidação causadas pelo choque que ocorrem entre as moléculas quando estão em solução (ARAÚJO, 2012).

Na catalise heterogênea, os catalisadores estão em uma fase diferente das dos reagentes, os mais utilizados são os sólidos e a reação acontece, geralmente, nos sítios ativos da superfície do catalisador. Há dois tipos de catalisadores heterogêneos, os mássico e os suportados, um catalisador mássico é constituído basicamente de fase ativa e um catalisador suportado é constituído por uma parte ativa e por um suporte (ARAÚJO, 2012).

3.5. Ácido Sulfônico

Ácidos sulfônicos são uma classe de compostos orgânicos caracterizados pelo grupo funcional R-SO₃H, onde "R" representa qualquer radical derivado de um hidrocarboneto. A forma sulfônica é obtida após a oxidação do grupo mercapto (-SH). O composto que é geralmente utilizado na funcionalização é o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTPS), este faz ligação covalentemente aos grupos silanóis, a oxidação do grupo mercapto para grupo sulfônico nestes materiais pode ocorrer usando diferentes agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio. Uma oxidação incompleta do grupo mercapto pode produzir átomos de enxofre que permanecem na sua forma reduzida, estes por sua vez, não serão ativos nas reações catalisadas por ácido (SREEVARDHAN REDDY et al., 2007).

Em trabalhos anteriores, foram feitos materiais funcionalizados com ácido sulfônico com alta área de superfície. SREEVARDHAN REDDY et al.(2007) sintetizaram o material SBA-15, como um catalisador ácido sólido, funcionalizado com ácido sulfônico. MORAES et al. (2011) , fez em seu trabalho a funcionalização de um bentonita da região amazônica com grupos propil sulfônicos

obtidos pela oxidação e acidificação do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MTPS) previamente ancorado. A organobentonita foi usada para catalisar a esterificação do ácido acético com 1-propanol e a conversão obtida foi de 65%.

3.6. Esterificação

Os éteres são amplamente distribuídos na natureza e têm muitas aplicações práticas, eles são os derivados de ácido carboxílico mais importante. A reação entre um ácido carboxílico e um álcool, tendo como produto principal o éster e como subproduto a água, é conhecida como reação de esterificação (ADRIANA ALMEIDA SILVA, 2008).

Atualmente este processo químico vem ganhando muita atenção no que diz respeito à produção de biodiesel. O processo de esterificação tem sua importância por ser um processo alternativo, pois possibilita a utilização de matérias ricas em ácidos graxos livres (AGLs) presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais de biomassa (ZATTA, 2010).

No entanto, a reação ocorre lentamente sem a presença de catalisadores ácidos, logo faz-se necessário a presença de um catalisador a fim de acelerar a reação, atuando como uma fonte de próton. Como exemplo de catalisadores homogêneos têm-se o ácido sulfúrico, metano sulfônico e clorídrico. Muitos estudos na literatura descrevem catalisadores sólidos em reações de esterificação de ácidos graxos, se destacam as resinas de troca-iônica, zeólitas, óxidos mistos, argilominerais de origem natural, polímeros, metais suportados em matrizes de sílica, entre outros (CORDEIRO et al., 2011).

A reação de esterificação requer a presença de sítios ácidos de Brønsted, onde esses sítios são capazes de protonar as moléculas do ácido carboxílico que ficam suscetíveis ao ataque de agentes nucleofílicos fracos como metanol. Um intermediário tetraédrico é formado no processo e é protonado novamente. A perda de água a partir desse intermediário conduz a reação em direção à formação do éster, (LIMA, 2016).

4- METODOLOGIA

4.1. Materiais

Os produtos químicos usados neste trabalho foram ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, tolueno, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTPS), etanol, metanol, ácido oleico e peróxido de hidrogênio 30%, sendo todos os reagentes em grau sintético. O rejeito de caulim usado neste trabalho foi fornecido pela empresa CADAM S/A.

4.2. Preparo do catalisador

4.2.1. Tratamento térmico e lixiviação ácida no rejeito de caulim

O tratamento térmico foi realizado para tornar o rejeito em metacaulim, tornando-o mais suscetível à lixiviação ácida. O rejeito foi calcinado em um forno mufla (Quimis, modelo 6318M24) a 750°C por 5h, resultando em uma amostra registrada como RC7. Em seguida, este material foi ativado a 90°C por 2 h com uma solução de ácido sulfúrico 2,5M com razão de 1:10 (RC7/H₂SO₄). Após a lixiviação, o produto foi filtrado, lavado com 100 ml de uma solução de ácido sulfúrico 0,5 M e na sequência lavado com água destilada e seco a 120°C por 12 h. A amostra obtida após a lixiviação ácida foi denominada de RC7-2H.

4.2.2. Funcionalização com MTPS

A etapa de funcionalização teve como base o procedimento de LIMA (2016). Em um balão de 50 ml de duas bocas foi colocado para cada 1 g do RC7-2H, 30 ml de tolueno e 5 mmol de MTPS. O sistema permaneceu sob constante agitação por 4 h a 110°C em refluxo. Após o término deste processo, o material foi filtrado, lavado com 50 ml de tolueno e seco a 70°C por 12h. Esta amostra foi denominada de RC7-2HF.

4.2.3. Oxidação do grupo mercapto à grupo sulfônico

Esta etapa teve como base o método adaptado descrito por LIMA (2016), onde 1g do RC7-2Hf foi colocado em um recipiente fechado juntamente com 17 ml de peróxido de hidrogênio 30% por 12 h a temperatura ambiente e vigorosa agitação. Após o término do processo, o material foi coletado por filtração, lavado com 50 ml de etanol e extensivamente com água destilada, e depois seco a 60 °C por 12 h. Este material foi denominado de RC7-2O.

4.3. Caracterização dos materiais

O rejeito de caulim e a amostra de metacaulim lixiviado, foram caracterizados pelos métodos de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX), Difração de raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica, Acidez Superficial, Espectroscopia na região do infravermelho e adsorção-dessorção de N₂. Os materiais funcionalizados foram caracterizados somente por EDX, acidez superficial e análise termogravimétrica.

4.3.1. Análise Termogravimétrica/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

A curva TG e DTA, foram determinadas por análise termogravimétrica sob atmosfera de Ar sintético em fluxo 50 ml.min⁻¹, em um intervalo de temperatura de 25-1000°C, a uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, utilizando uma termobalança SHIMADZU (TGA-DTA), modelo DTG-60H.

4.3.2. Difração de Raios X (XRD)

As medidas de difração de raios X pelo método pó (XRD) foram obtidas, utilizando-se um difratômetro PANalytical X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) através do método pó utilizando radiação CoK α . ($\lambda=1,79\text{Å}$), em um intervalo de 5° a 80° em 2 θ .

4.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da Shimadzu modelo IR Prestige-21. As leituras foram realizadas na faixa de absorção número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹. Quantidades das amostras sólidas foram comprimidas com KBr.

4.3.4. Adsorção e Dessorção de N₂ (BET)

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ foram obtidas à temperatura de nitrogênio líquido usando um equipamento da marca Micromeritics modelo TriStar II. Antes de cada medida, as amostras foram degaseificadas a 200°C por 3h. A área superficial foi determinada usando o método proposto por Brunauer-Emmett-Teller (BET), e o volume de poros.

4.3.5. Energia Dispersiva de raio X

A análise de composição química foi realizada por Espectrometria de Energia Dispersiva usando um Espectrômetro Shimadzu Ray EDX-700. Através

desta técnica os elementos presentes nas amostras são determinados quantitativamente na forma de % em peso.

4.3.6. Avaliação da Presença de Sítios Ácidos

A acidez superficial dos catalisadores foi determinada utilizando um método de titulação ácido-base. Num procedimento típico, onde 0,1g do sólido foi disperso em 30mL de uma solução de NaOH 0,1N. A dispersão foi agitada por 24h e em seguida foi filtrada, foi separado do filtrante uma alíquota de 5ml e adicionada a um erlenmeyer junto com 10ml HCl (0,1N) e titulado com NaOH (0,1N) na presença de fenolftaleína (BOEHM,H.P,2002).

4.4. Procedimento para as reações de esterificação

Todas as reações foram conduzidas em um reator Paar 4848. Os testes foram realizados utilizando 1%, 3% e 5% de massa do catalisador, em relação a massa do ácido Oleico, o material foi primeiramente ativado na estufa por 2h a 110°C. Em seguida, o catalisador foi adicionado ao copo de reator, juntamente com o metanol e ácido oleico na razão molar de 1:30 (ácido oleico/metanol), a mistura permaneceu sob agitação constante (750 RPM), em variados tempos (30 min,60min, 90min e 120min) a 130°C.

Ao término de cada reação o catalisador utilizado, foi devidamente separado por meio de filtração e o excesso de álcool foi evaporado. O material sólido obtido dos testes com a porcentagem de catalisador de 3% e 5%, foi lavado com 400mL da mistura etanol/água na proporção 1:1 e seco em dessecador durante 12 horas. Antes de ser reutilizado, o catalisador foi ativado novamente a 110°C por 2h e testado na esterificação do ácido oleico com metanol nas condições de razão molar de 1:30 (ácido oleico/metanol), sob agitação por 2h.

A porcentagem de conversão do ácido oleico em éster foi estimada a partir dos valores de acidez do produto final da reação medidos por titulação com hidróxido de sódio 0,1N utilizando fenolftaleína como indicador. A conversão de ácidos graxos livres foi calculada a partir da seguinte fórmula:

$$X(AGL)\% = \frac{(ai - af)}{ai} \times 100$$

ai= acidez inicial da mistura

af= acidez do produto final da reação

5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição química

A Tabela 1 mostra as composições químicas do rejeito de caulim, do RC7-2H (metacaulim lixiviado), do RC7-2F (após a etapa de funcionalização), RC7-2O (após a etapa de oxidação), determinados por EDX.

Tabela 1: composição química (% em peso)

<i>Amostras</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>SO₃</i>
<i>Caulim beneficiado*</i>	41,81	41,68	0,75	0,94	--
<i>Rejeito de caulim</i>	44,99	46,82	4,06	4,13	--
<i>RC7-2H</i>	89,38	2,63	6,97	1,02	--
<i>RC7-2F</i>	85,34	1,96	5,82	0,81	6,06
<i>RC7-2O</i>	86,65	2,26	5,97	0,86	4,25

*LIMA (2014)

Ao analisar os valores da composição do rejeito de caulim, observa-se uma quantidade significativa dos teores de ferro e titânio, quando comparado aos valores do rejeito beneficiado encontrados na literatura (LIMA, 2014), este fato ocorre devido ao rejeito ser constituído de resíduos gerados durante as etapas do beneficiamento de caulim. Após a lixiviação ácida observa-se uma diminuição drástica no teor de alumínio para o RC7-2H, aumentando consequentemente, a quantidade de SiO₂ nos materiais.

Para as amostras RC7-2F e RC7-2O os dados de composição química revelam a presença do SO₃, indicando que ocorreu a funcionalização do grupo sulfônico no metacaulim lixiviado. A redução da porcentagem de SO₃ para o RC7-2O em relação ao RC7-2F pode estar relacionado a etapa de lavagem, pois possui a finalidade de retirar o que não está ligado a superfície da argila, além de ocorrer a perda de alguns grupos orgânicos durante o processo de oxidação, fato este que é geralmente pronunciado em amostras que são funcionalizadas pela síntese secundária (BOVERI et al., 2005).

5.2. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma para o rejeito de caulim formado essencialmente pelo mineral caulinita (Figura 6), apresentou os dois principais picos característicos da caulinita localizados em 12° e 24° em 2θ , correspondentes as reflexões basais (001) e (002), respectivamente (ZATTA, 2010). Observou-se também picos característico de hematita, anatásio e quartzo de menores intensidades, quando comparados aos picos principais da caulinita (MAIA; ANGELICA; NEVES, 2011). Além do mais, pode-se observar, a ausência de três picos bem definidos na faixa de $20\text{-}24^\circ$ em 2θ revelando uma baixa cristalinidade do rejeito, sendo este fator atribuído aos elevados teores de impureza presente no material (DO NASCIMENTO et al., 2011b).

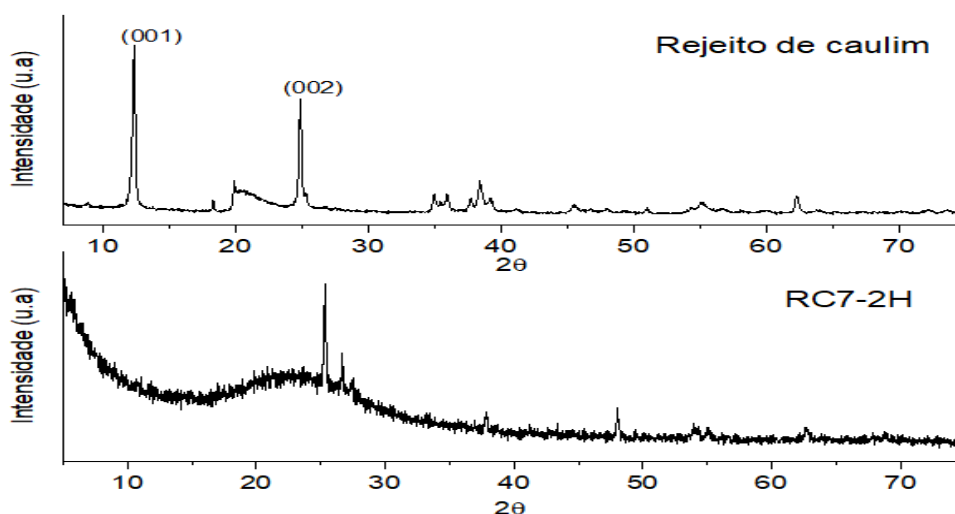


Figura 6: Difratogramas de DRX das amostras de rejeito de caulim e RC7-2H

5.3. Adsorção e Dessorção de N_2 (BET)

Por meio dessa técnica, que envolve obtenção de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K é possível determina a área superficial o diâmetro de poros e o volume de poros de materiais porosos. As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 do rejeito de caulim, presente na Figura 7 teve um formato característico indexado ao do tipo II, segundo a classificação IUPAC, que é típica de materiais com uma estrutura microporosa (PIRES, 2014).

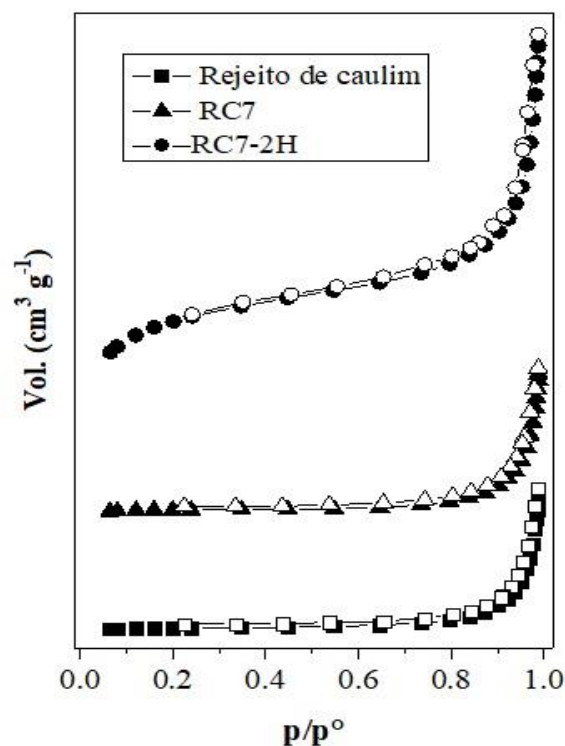


Figura 7: Isotermas das amostras de Rejeito de caulim, RC7 e RC7-2H

Propriedades físicas, tais como, área superficial e volume de poros calculadas a partir das isothermas estão sumarizadas na Tabela 2. Verifica-se que com o processo de calcinação a área superficial dos argilominerais não é alterada significativamente. No entanto, para a amostra lixiviada, verifica-se a obtenção de maior área superficial e volume de poros, isso se deve à lixiviação do alumínio, como observado pelas análises de composição química. Supõe-se que, conforme há o aumento o grau de lixiviação do alumínio das estruturas dos argilominerais calcinados, obteve-se uma maior porosidade, a qual contribui diretamente com o aumento na área superficial (ZATTA, 2010).

Tabela 2: Propriedades físicas do rejeito de caulim, RC7 e RC7-2H

<i>Amostras</i>	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	$V_P(cm^3g^{-1})$
<i>Rejeito de caulim</i>	8,29	0,038
<i>RC7</i>	9,79	0,039
<i>RC7-2H</i>	215,53	0,173

5.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho são apresentados na Figura 8 a seguir. Todas as atribuições aqui colocadas estão de acordo com os dados apresentado na literatura. O espectro de FTIR do RC7-2H é simplificado em relação a seus precursores, apresentando três picos principais, nos quais há sobreposição das vibrações, devido à desestruturação causada pelo tratamento térmico e pela lixiviação, como demonstrado anteriormente nos resultados obtidos pelas análises de DRX.

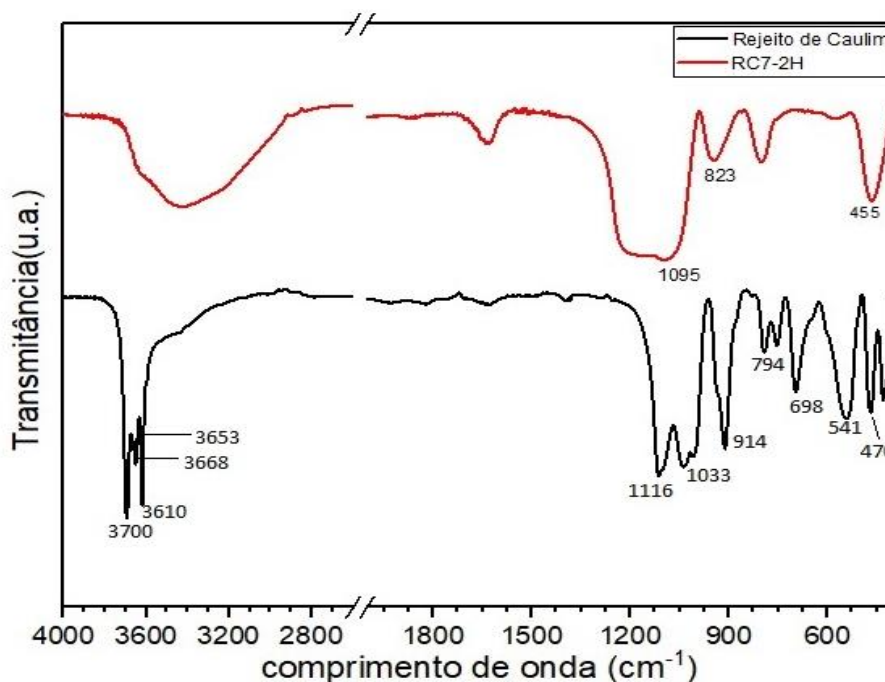


Figura 8: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de Rejeito de caulim e RC7-2H

Para o rejeito de caulim, as bandas localizadas em 3610cm^{-1} , 3653cm^{-1} , 3668cm^{-1} , 3700cm^{-1} se devem à presença de vibrações de água e grupos silanóis que é por onde vai ser ligados grupos. A banda em 939cm^{-1} consiste no ombro de vibração das hidroxilas superficiais dos grupos Al_2OH (ZATTA, 2010). Os outros modos vibracionais característicos deste mineral de argila são a banda larga a 1033cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento Si-O do tetraedro Si-O-

Si, a banda em torno de 541 cm^{-1} é atribuída à deformação angular de Si-O-Al e a faixa centrada em 470 cm^{-1} é atribuída à deformação angular de Si-O-Si (MORAES et al., 2011). As bandas para a RC7-2H estão observadas em 455, 823 e 1095 cm^{-1} , esta última evidência sílica amorfa, e as bandas em 455 e 823 cm^{-1} são vibrações Si-O e se devem à sílica tetracoordenada (ZATTA, 2010).

5.5. Análise Termogravimétrica/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

O perfil de decomposição térmica do rejeito de caulim é mostrado abaixo na Figura 9. São verificados três eventos térmicos na curva da DTA, o primeiro corresponde à perda de água adsorvida, em até 250°C , onde foram observadas perdas de massa de 0,73%. No segundo evento, ocorre a perda da água estrutural (desidroxilação) que esta associada a um pico endotérmico das curvas de DTA centrado em 512°C . O terceiro evento presente no gráfico é representado pelo pico exotérmico próximo a 1000°C nas curvas de DTA é atribuído à cristalização da mulita, ou seja, a uma transição de fase dos óxidos constituintes da caulinita (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

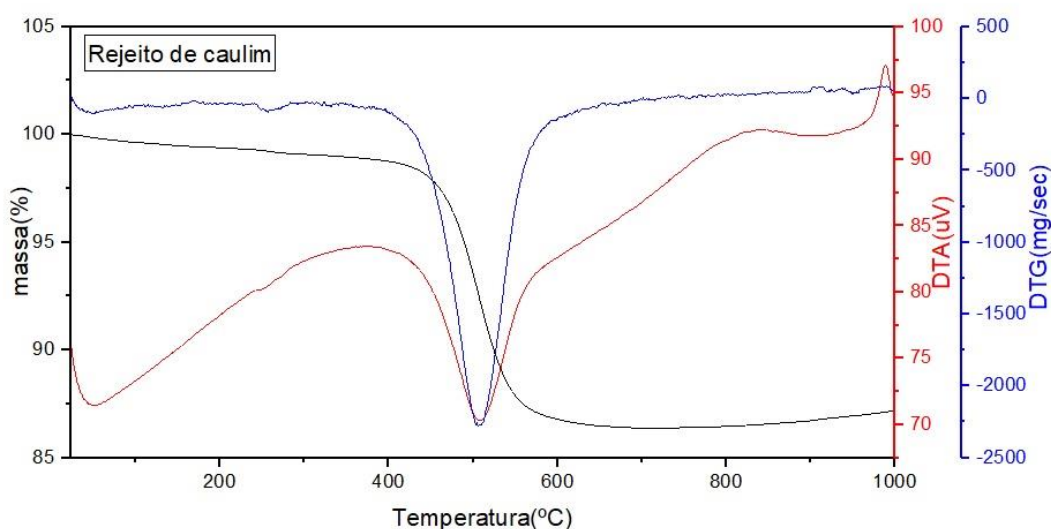


Figura 9: Análise termogravimétrica do rejeito de caulim

A curva de TG para o metacaulim lixiviado (RC7-2H), representado na Figura 10, apresentou comportamento semelhante ao descrito por DO NASCIMENTO et al.(2011), apresentando dois processos diferentes: uma perda rápida na temperatura entre 25 e 100°C , associada à água adsorvida, e uma segunda perda contínua entre 250 e 900°C atribuída à desidroxilação dos grupos

Si(OSi)₃OH formados durante o tratamento ácido ou a moléculas de água fixadas em locais específicos dos sólidos, provavelmente coordenadas com os restantes de cátions Al.

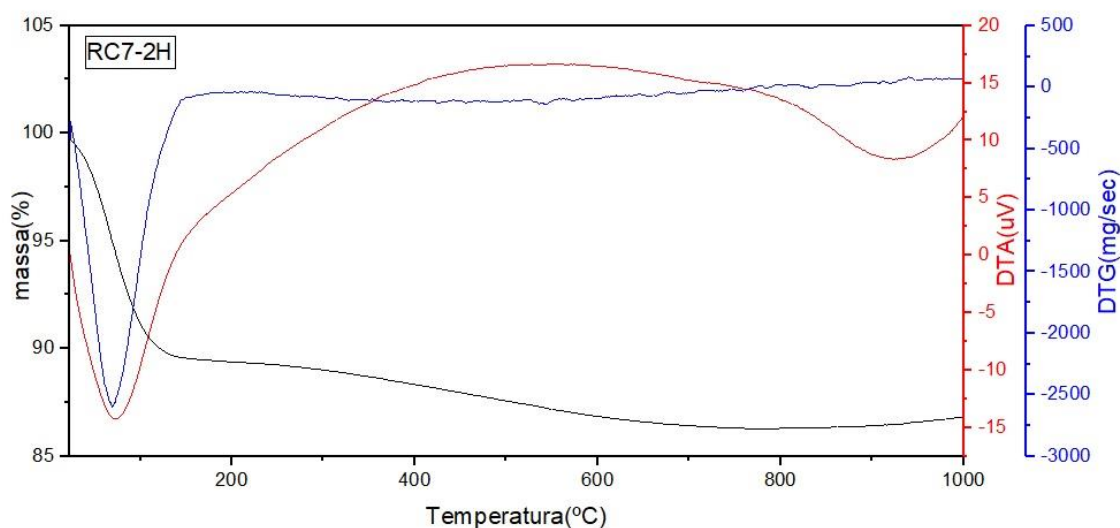


Figura 10: Análise termogravimétrica do RC7-2H

O material após a etapa de oxidação (RC7-2O) teve uma perda de peso adicional (cerca de 3,6%), em relação ao metacaulim lixiviado, que ocorreu quase imediatamente. Isto é atribuído à combinação de desidroxilação e decomposição dos grupos sulfônicos, porque a decomposição desta matéria orgânica ocorre entre 200 e 600°C (Figura 11). Situação semelhante foi relatada recentemente em argilas funcionalizadas com grupos orgânicos (MORAES et al., 2011). O pico exotérmico da curva DTA (Figura 11), associado ao segundo processo de perda de massa, corrobora com a reações de decomposição da matéria orgânica funcionalizada. Já o primeiro e o terceiro pico, apresentam características endotérmica e estão associados, respectivamente, a perda de água e a um possível rearranjo estrutural (MORAES et al., 2010).

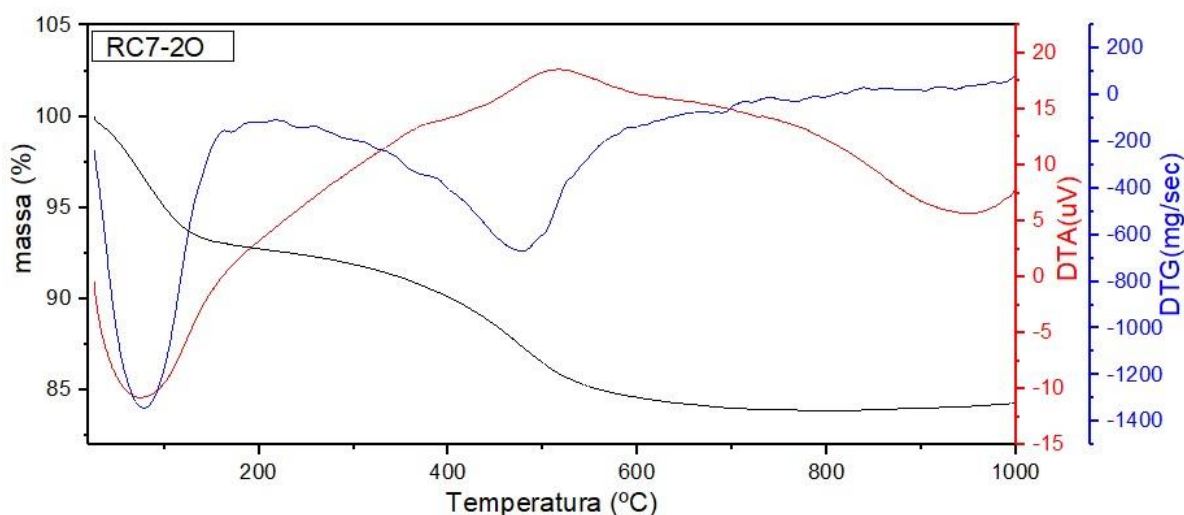


Figura 11: Análise termogravimétrica do RC7-2O

5.6. Teste catalítico

A conversão de ésteres metílicos foi avaliada usando o mesmo tempo e temperatura para todos os testes, variando, inicialmente, somente a quantidade de catalisador em 1%, 3% e 5% em relação a massa de ácido oleico (Tabela 3).

Tabela 3: Teste de esterificação do ácido oleico com metanol

Amostra	% de catalisador	Tempo (min)	Temperatura (°C)	X _{AGL} (%)	%SO ₃	Acidez superficial (mmolH ⁺ .g ⁻¹)
BRANCO	---	120	130	19	--	--
RC7-2H	5%	120	130	20	--	0,75
RC7-2O	1%	120	130	85	--	--
RC7-2O	3%	120	130	97	3,52	--
RC7-2O	5%	120	130	96	3,83	--

Os resultados destes ensaios revelaram que quando a reação se processou sem catalisador (BRANCO), a X_{AGL}(%) (conversão de ácidos graxos livres) foi de 19%. Para o RC7-2H como pode ser visto, a quantidade de prótons na amostra foi de 0,75mmol.g⁻¹ e a X_{AGL}(%) foi de 20%, sendo praticamente a mesma conversão apresentada quando não se utiliza catalisador. Isso nos leva

a concluir que a contribuição catalítica do RC7-2H é praticamente irrelevante. Entretanto, a $X_{AGL}(\%)$ aumentou quando foi utilizado como catalisador o RC7-2O, notou-se uma elevada conversão de 97% na reação que continha 3% de catalisador, por conta disso foi feita a reutilização desse catalisador nas mesmas condições citadas anteriormente. Os resultados obtidos demonstraram que, sob as condições estudadas, o processo catalítico com o grupo sulfônico suportado no metacaulim lixiviado, para essa porcentagem de catalisador, teve pouca conversão durante o seu reuso, conforme demonstram os valores apresentados na Tabela 4. Essa baixa conversão pode ser atribuída ou ao sistema de lavagem do catalisador durante seu reaproveitamento.

Tabela 4: Teste de reuso com 3% de catalisador

AMOSTRA	% DE CATALISADOR	$X_{AGL}(\%)$
*1RC7-2O	3	97
**RC7-2O-R1	3	65

* primeira reação; ** primeiro reuso

Desse modo, foi feito os testes utilizando 5% de catalisador porque a partir dessa quantidade os valores das conversões dos reusos não caíram com grande intensidade (Tabela 5), observa-se a eficiência do catalisador sintetizado, visto que, na primeira reação ele proporcionou 76% de ganho de conversão quando comparado a reação em branco e, após essa reação, não houve uma grande diminuição na quantidade de SO_3 no material, quando comparado com o valor obtido de 4,25%, anteriormente, no material antes do teste catalítico.

Tabela 5: Teste de reuso com 5% de catalisador

Amostra	% de catalisador	Tempo(min)	X_{AGL}(%)	%SO₃	Acidez superficial (mmolH⁺.g⁻¹)
RC7-2O	--	--	--	4,25	1,29
*1RC7-2O	5	120	96	3,83	--
**RC7-2O-R1	5	120	90	--	--
***RC7-2O-R2	5	120	86	3,2	0,87

*primeira reação; **primeiro reuso; ***segundo reuso

O reuso do catalisador apenas ratifica a eficácia do mesmo, já que após a sua segunda reutilização este proporcionou um ganho de 67%, em relação ao branco. Após análise de EDX e acidez superficial, foi possível observar que houve perda de SO₃, diminuindo, desse modo, a acidez do catalisador após o segundo reuso. No entanto, a perda de atividade do catalisador deve ter sido causada também, pelo processo de lavagem empregado, que não deve ser melhorada. Foram feitos mais testes, afim de investigar a eficiência do catalisador em relação ao tempo de reação e percebeu-se que a diferença de conversão, em relação ao branco, foi alta com apenas 60 minutos de reação, alcançando 94% de conversão, porém é uma diferença praticamente desprezível quando comparado com a reação de 120 minutos (Tabela 6).

Tabela 6: Teste de esterificação do ácido oleico com metanol em diferentes tempos

Amostra	% de catalisador	Tempo(min)	X_{AGL}(%)
RC7-2O	5	30	84
RC7-2O	5	60	94
RC7-2O	5	90	95
RC7-2O	5	120	96

Os resultados obtidos sugerem que a reação pode ter atingido o seu estado de equilíbrio na temperatura considerada a partir de 60 minutos. Desse modo, pode ser concluído que 1 hora de reação é o tempo ideal para a esterificação do ácido oleico com metanol.

CONCLUSÃO

De acordo com os dados obtidos nesse trabalho pode-se concluir que:

- O resíduo do beneficiamento do caulim calcinado e lixiviado é considerado um bom suporte para a impregnação do grupo sulfônico.
- Após as caracterizações estruturais realizadas nesses sólidos, como EDX e análise termogravimétrica, ficou evidenciada a interação dos catalisadores com o grupo sulfônico sem o comprometimento da integridade estrutural dos suportes.
- A análise de acidez superficial dos catalisadores realizadas por titulação revelou o aumento significativo no número de H^+ na superfície dos sólidos da amostra que contém o grupo sulfônico (RC7-2O) em relação a amostra apenas lixiviada (RC7-2H).
- O catalisador heterogêneo RC7-2O teve um excelente desempenho catalítico na reação de esterificação do ácido oleico com metanol, obtendo um ganho na conversão de 76%, no teste realizado com 5% de catalisador em 120 minutos de reação. Assim como, o seu desempenho permaneceu eficaz quando a reação ocorreu no tempo de 60 minutos.
- Com tudo o que foi apresentado, surge uma nova aplicabilidade para o rejeito gerado na etapa de beneficiamento do caulim industrial e um novo catalisador a ser usado em reações de esterificação de ácidos graxos livres.

REFERÊNCIA

ADRIANA ALMEIDA SILVA. **Novos catalisadores abase de argilas para a produção do biodisel.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

ARAÚJO, A. M. DE M. **Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bioóleo.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

ARAÚJO, J. C. DE et al. Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X Characterization of Kaolinite Microstructure by X Ray Diffraction. **Revista Materia**, v. 11, n. 11, p. 361–371, 2006.

BERTOLINO, L. C.; TOREM, M. L. Caracterização mineralógica e beneficiamento do caulim de prado (ba). **HOLOS**, v. 5, p. 83–92, 2012.

BOEHM, H.P. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment. **Carbon N.Y.** 2002, 40 (2), 145-149.

BOVERI, M. et al. Optimization of the preparation method of HSO₃-functionalized MCM-41 solid catalysts. **Catalysis Today**, v.108, p.868–873, 2005.

CETEM. Mineração e beneficiamento de caulim afetam meio ambiente na Amazônia Oriental. **Brasil Mineral**, p. 5, 2013.

CHOY, J. H. et al. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 122–132, 2007.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

DO NASCIMENTO, L. A. S. et al. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 495–503, 2011.

DOYLE, A. M. et al. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. **Renewable Energy**, v. 97, p. 19–23, 2016.

ENERGIA, M. DE M. E. Beneficiamento de Minérios. **PORMIN**, p.10, 2010.

FARIAS, J. Mineração e transformação mineral. **MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME**, p.61, 2010.

FERREIRA, M. M. **Caracterização de argilas cauliníticas do quadrilátero 45**

ferrífero visando seu potencial de aplicação na indústria de cerâmica. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30–35, jan. 2003.

HART, M. P.; BROWN, D. R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 212, n. August 2003, p. 315–321, 2004.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. **Materials Research**, v. 17, n. suppl 1, p. 174–179, 2014.

LI, X. et al. Applied Clay Science Synthesis and characterization of Ln-ZSM-5 / MCM-41 (Ln = La , Ce) by using kaolin as raw material. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 1, p. 81–86, 2010.

LIMA, E. T. L. **Síntese de Al-MCM-41 a partir do rejeito do caulim e impregnação com grupo sulfônico para fins catalíticos.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará, 2016.

LIMA, E. T. L. **Síntese de catalisadores a partir do caulim amazônico para esterificação do glicerol.** 2014, 47. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial), Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104–109, 1999.

MACUCCI, M.; BETTI, A.; MARCONCINI, P. Graphene as a material for nanoelectronics. **Advances in Materials Science**, v. 15, n. 4, p. 67, 2015.

MADEJOVÁ, J. et al. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 10, p. 1397–1406, 1998.

MAIA, A. Á. B. et al. Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 189–196, 2014.

MAIA, A. A. B.; ANGELICA, R. S.; NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. **Clay Minerals**, v. 46, n. 1, p. 127–136, 2011. 46

MEIRA, J. M. L. "ARGILAS: O QUE SÃO, SUAS PROPRIEDADES E CLASSIFICAÇÕES." 2001.

MENEZES, R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Revista Materia**, v. 12, n. November 2014, p. 226–236, 2007.

MONTEIRO, M. DE A. O arranjo produtivo mineiro-metalúrgico em Barcarena (pa): gênese e desenvolvimento. **PAPERS DO NAEA**. nº 181. p.44, 2005.

MORAES, D. S. et al. Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 475–480, 2010.

MORAES, D. S. et al. Bentonite functionalized with propyl sulfonic acid groups used as catalyst in esterification reactions. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 209–213, 2011.

MUNDARGI, R. C. et al. Encapsulation and controlled release formulations of 5-fluorouracil from natural *Lycopodium clavatum* spores. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 102–108, 2016.

NIR, S. et al. Chapter 11.2 Clays and Pesticides. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 677–691, 2006.

PIRES, L. H. O. **Ácido 12-tungstofosfórico para obtenção de ésteres etílicos a partir do destilado da desodorização do óleo de palma**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Pará, 2014.

RAMALHO, M. A. F. et al. Anais do 48o Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Congresso Brasileiro**, p. 1–12, 2004.

SCHACKOW, A. **Efeito das características pozolânicas de rejeitos de tijolos nas propriedades de argamassas**. Tese (doutorado). Universidade do estado de Santa Catarina, 2015.

SOUSA, A. A. D. **34a Edição do Sumário Mineral**. Disponível em: <<http://www.dnrm.gov.br/dnrm/sumarios/sumario-mineral-2014>>. Acessado em: 29 de Novembro de 2018

SREEVARDHAN REDDY, S. et al. Sulfonic acid functionalized mesoporous 47

SBA-15 for selective synthesis of 4-phenyl-1,3-dioxane. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 3, p. 261–266, 2007.

SUWANNAKARN, K. et al. Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in situ removal of water and unreacted methanol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 6, p. 2810–2818, 2009.

ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) universidade federal do Paraná, 2010.