

Estudo Reológico de Polpas de Caulim da Região Borborema-Seridó

Mônica Silva Araújo
Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Metalúrgica, UFRJ

Sílvia Cristina Alves França
Orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Carla Napoli Barbato
Co-orientadora, Eng. Química, M. Sc.

Resumo

O caulim é um bem mineral extremamente versátil em função das suas características tecnológicas, e pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para sua aplicação na fabricação de papéis comuns e revestidos como carga ou cobertura. Neste trabalho foi estudada a influência da concentração de sólidos, da concentração de dispersante e do pH do meio na viscosidade de polpas de caulim. O estudo reológico das suspensões indicou que todas as polpas comportaram-se como fluidos tixotrópicos, ou seja, a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada. Verificou-se que o principal fator para a variação da viscosidade, mantendo-se constante a concentração de dispersante e o pH, é a concentração de sólidos na polpa e que o efeito da adição de dispersantes é melhor observado para elevadas concentrações de sólido.

1. Introdução

Caulim é a rocha formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente a caulinita e haloisita, ou o produto final do seu beneficiamento. A caulinita é um filossilicato da família das argilas que contém baixo teor de ferro e cor branca ou quase branca, composta por Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O .

O caulim tem larga aplicação na indústria devido as suas características tecnológicas, como inércia química em uma extensa faixa de pH (3 a 9), alvura elevada, baixa condutividade térmica e elétrica, é macio e pouco abrasivo, dispersa-se facilmente em água, possui granulometria fina, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (Cunha, 2004). A utilização do caulim tem destaque nas áreas de fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários.

O comportamento reológico de polpas minerais como as de caulim é influenciado por fatores como fração volumétrica de sólidos, presença de flocos (o aprisionamento de água no interior dos flocos faz com que a polpa comporte-se como se a fração volumétrica de sólidos fosse maior) e efeitos eletroforéticos e também está relacionado às características das partículas presentes na suspensão, como: forma, tamanho e distribuição de tamanho de partículas. As características das partículas podem ser conhecidas a partir da sua caracterização tecnológica.

O estudo reológico do comportamento de polpas minerais é importante para a otimização da força de cisalhamento requerida no bombeamento das polpas através de minerodutos, por meio da obtenção de polpas mais estáveis, com menores valores de viscosidade.

2. Objetivo

O presente trabalho tem por finalidade verificar a influência da concentração de sólidos, variação do pH do meio e concentração de dispersante na viscosidade de polpas de caulim, para avaliação da eficiência de bombeamento dessas polpas minerais.

3. Materiais e Métodos

3.1. Caulim

O caulim utilizado foi o da província Borborema-Seridó (região nordeste do Brasil, RN/PB) com as seguintes características tecnológicas:

- composição química (% peso): 39,06 de Al_2O_3 , 0,418 de Fe_2O_3 , 0,7 de K_2O , 0,063 de P_2O_5 , 46,91 de SiO_2 e 12,85 perda ao fogo. Realizou-se a análise no espectrômetro de fluorescência de raios-X *Bruker-AXS*, modelo S4-Explorer, equipado com tubo de Rh. Para obtenção da análise química semiquantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo software *Spectra Plus* v.1.6 no modo *standerless method*, sem curva de calibração específica;
- tamanho médio das partículas (d_{50}) 9,3 μm . A análise foi realizada em um equipamento *Mastersizer 2000* com a amostra dispersa em água e mantida sobre agitação de 1700 rpm por 1 hora;
- minerais predominantes: caulinita e muscovita. A análise mineralógica foi realizada no equipamento Bruker-D4 endeavor, com radiação $\text{CoK}\alpha$. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões obtidos no banco de dados PDF02;
- cristais de formato lamelar com bordas irregulares, semelhantes a hexágonos, isto é, placas pseudo-hexagonais. As bordas irregulares foram, possivelmente, originadas numa má formação das mesmas. A morfologia da amostra foi obtida por meio do microscópio eletrônico de varredura *Leica S440*.

As polpas de caulim foram preparadas em um *mixer Hamilton Beach* Scovill, 10.000 RPM, durante seis minutos. Utilizou-se como dispersante o hexametáfosfato de sódio puríssimo (NaPO_3)₆, produzido pela ISOFAR, nas seguintes concentrações: 3,4 e 5 kg/t.

3.2. Estudo Reológico

Para estudar a influência das concentrações de sólidos, do dispersante (hexametáfosfato de sódio) e do pH na viscosidade aparente da polpa de caulim, as medidas de viscosidade foram determinadas em um reômetro *Rheo Stress (RS1)* da marca *Haake*, cujo sensor utilizado foi o Z-20 DIN. Os ensaios para determinação da

viscosidade foram realizados nas seguintes condições: a duração dos experimentos foi de 600 s, taxa de cisalhamento variando de 0 a 1000 s⁻¹, na temperatura ambiente.

Variou-se a concentração do dispersante de 3 a 5 kg/t, a concentração de sólidos de 50% a 70% e o pH da polpa de 7 a 10.

Foi admitida para cada variável independente uma faixa de operação localizada entre -1 e 1, dentro de um domínio operacional pretendido. No caso específico serão estudadas as faixas presentes na Tabela 1. Na Tabela 2 pode ser observado o planejamento de experimentos do tipo fatorial completo 2³, com ponto central para avaliar os erros experimentais.

Tabela 1. Faixas de trabalho das variáveis independentes

	Concentração de Sólidos (%)	Concentração de Dispersante (Kg/t)	pH
-1	50	3	7
0	60	4	8,5
+1	70	5	10

Tabela 2. Planejamento de experimentos do tipo fatorial completo 2³ com ponto central.

Ensaio		Concentração de Sólidos (%)	Concentração do Dispersante (kg/t)	pH
1	Plano Fabricado	-1	-1	-1
2		-1	-1	+1
3		-1	+1	-1
4		-1	+1	+1
5		+1	-1	-1
6		+1	-1	+1
7		+1	+1	-1
8		+1	+1	+1
9	Ponto Central (5 Réplicas)	0	0	0

4. Resultados e Discussões

4.1. Análise do Erro Experimental

Na Tabela 3, encontram-se os valores de viscosidade obtidos no ponto central, a média e o desvio padrão. Pode-se verificar que o método de preparação da amostra é satisfatório, já que o desvio padrão não está relativamente grande, quando comparado aos valores de viscosidade.

Tabela 3 – Valores de viscosidade obtidos no ponto central, média e desvio padrão.

Réplicas	Viscosidade (mPa.s)				
	$\tau = 200 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 400 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 600 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 800 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 1000 \text{ s}^{-1}$
1	32,59	31,90	31,02	29,79	28,44
2	37,89	36,74	35,33	33,43	31,37
3	38,23	37,33	36,35	35,03	33,62
4	40,70	40,58	39,78	38,42	36,95
5	32,76	32,09	31,48	30,69	29,83
Média	36,43	35,73	34,79	33,47	32,04
Desvio Padrão	3,60	3,71	3,63	3,47	3,35

4.2. Estudo Reológico

Todas as polpas comportaram-se como fluidos não-newtonianos, mais especificamente como fluidos tixotrópicos, o que quer dizer que a viscosidade do fluido diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, devido à destruição das estruturas tridimensionais provenientes da união de partículas por forças de van der Waals e pela ordenação destas em direção ao fluxo. É um comportamento reversível porque, após a remoção da força aplicada, a estrutura do material se recompõe.

Na Tabela 4, pode-se observar os valores de viscosidade obtidos de acordo com o planejamento experimental 2³.

Tabela 4. Valores de viscosidade das polpas de caulim

Ensaio	pH	Concentração de Sólido (%)	Concentração de Dispersante (%)	Viscosidade (mPa.s)				
				$\tau = 200 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 400 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 600 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 800 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 1000 \text{ s}^{-1}$
1	7	50	3	11,02	11,23	11,84	12,24	12,46
2	10			8,10	8,04	8,66	9,51	10,44
3	7		5	9,53	9,16	9,43	10,20	10,18
4	10			8,59	7,52	7,40	7,69	8,08
5	7	70	3	2068,00	2125,00	1714,00	1317,00	1008,00
6	10			814,70	743,50	649,00	564,10	485,17
7	7		5	854,60	845,45	742,30	630,00	540,76
8	10			630,50	586,30	526,30	467,70	410,59

4.2.1. Influência da concentração de sólidos

A viscosidade das polpas de caulim é afetada, principalmente, por sua concentração de sólidos, como pode-se observar na Tabela 4. Verifica-se que os valores de viscosidade aumentaram quase dez vezes quando elevou-se a concentração de sólidos na polpa de 50% para 70%, mantendo-se constante o pH e a concentração de dispersante. Uma provável explicação para este aumento na viscosidade é a diminuição da camada de água entre as partículas, favorecendo o aumento das interações entre as mesmas.

4.2.2. Influência do pH

Na Tabela 4, verifica-se que a medida em que o pH aumenta, mantendo constante a concentração de sólidos e do dispersante, o valor da viscosidade diminui, devido às modificações nas características físico-químicas da caulinita.

A carga superficial da caulinita resulta da existência de dois tipos de cargas: permanentes e não-permanentes. As cargas permanentes são produto da substituição isomórfica do Si (IV) pelo Al(III) nas posições tetraédricas do cristal e que resultam unicamente em cargas negativas, enquanto que as cargas não permanentes são consequência de reações que ocorrem entre os grupamentos superficiais ionizáveis localizados tanto nas laterais quanto na base das partículas e íons presentes na solução aquosa (Tombácz e Szekeres, 2006). As laterais e a base da caulinita são fortemente influenciadas pelo pH do meio. A caulinita, em meio aquoso, forma

os complexos silanol e aluminol. O grupamento silanol é anfótero, isto é, sofre tanto protonação em meio ácido, formando complexos catiônicos (positivos), quanto desprotonação em meio básico, formando complexos aniônicos (Tombácz e Szekeres, 2006). As reações de protonação e desprotonação estão representadas nas Equações 1,2 e 3.



As polpas de caulim foram preparadas em condições básicas (pH entre 7 e 10). Assim, a reação que ocorreu com maior intensidade foi a de desprotonação, que contribuiu para o aumento das cargas negativas nas partículas de caulinita, aumentando a repulsão entre as mesmas e conseqüentemente diminuindo a viscosidade.

4.2.3. Influência da concentração de dispersante

Os dispersantes são substâncias que, quando adicionadas às suspensões, são quimicamente adsorvidos na superfície do caulim, interagindo com os ânions dos grupos silanol e aluminol expostos nas laterais e faces das células. O hexametáfosfato de sódio, dispersante utilizado neste trabalho, adsorve quimicamente principalmente às laterais do caulim. Os ânions PO_3^- interagiram com os átomos de alumínio expostos, tornando a superfície da caulinita mais negativa, o que contribuiu para o aumento da repulsão entre as partículas, por este motivo ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento da concentração de hexametáfosfato de sódio, como pode ser observado na Tabela 4.

O efeito do dispersante no comportamento reológico da polpa de caulim foi mais intenso nas polpas com 70% de sólidos, devido a maiores interações entre as partículas.

5. Conclusão

Os resultados obtidos permitem concluir que: i) a concentração de sólidos é o fator que mais influencia na variação da viscosidade aparente das polpas de caulim devido a maiores interações entre as partículas. As polpas de caulim utilizadas na indústria de papel como carga ou cobertura apresentam concentrações de 70% de sólidos. Como a concentração de sólidos é elevada, a viscosidade das polpas também aumenta, podendo, durante a aplicação das polpas, causar bolhas ou até rasgos no papel. A adição de dispersantes permite reduzir os valores de viscosidade, porém o efeito da adição de dispersantes é melhor observado em elevadas concentrações de sólidos devido ao maior número de partículas presentes; ii) em meio básico, a suspensão torna-se menos viscosa porque a reação que ocorre mais intensamente é a de desprotonação, aumentando as cargas negativas e diminuindo a viscosidade.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq, por meio da concessão da bolsa de iniciação científica, à estrutura laboratorial fornecida pelo CETEM e aos colegas de laboratório que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

ANDREOLA, F.; CASTELLINI, E.; FERREIRA, J.M.F.; OLHERO, F.; ROMAGNOLI, M. Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions. *Applied Clay Science*, v.31, p.56-64, 2006.

CUNHA, F.O.; TOREM, M.L.; D'ABREU, J.C. A influência do pH na reologia de polpas de caulim. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 60(3), p. 505-511, 2007.

SILVA, F.A.N.G. Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN). 2007. 70p. Dissertação – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, (Brasil).

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, v.34, p.105-124, 2006.