

# AValiação DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE DE PARTÍCULAS DE CAULIM PROVENIENTE DA REGIÃO NORDESTE DE MINAS GERAIS

Denilson S. Costa<sup>1</sup>, Mário C. Russo<sup>2</sup>, Dayane F. Santos<sup>3</sup>,  
Armando C. Araujo<sup>3</sup> & Antônio E. C. Peres<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Minas/Universidade Federal do Pará/Campus de Marabá  
Folha 17 Quadra 4 Lote Especial. Bairro: Nova Marabá. Marabá/PA. CEP: 68.505-080  
Telefone: (94) 2101-5900. e-mail: denilson@ufpa.br

<sup>2</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica de Ouro Preto  
Rua Pandiá Calógeras, 898. Bairro: Bauxita. Ouro Preto/ MG. CEP: 35.400-000  
Telefone: (31) 3559-2622

<sup>3</sup> Laboratório de Propriedades das Interfaces- Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas/Universidade Federal de Minas Gerais.  
Rua Espírito Santo, 35. Bairro: Centro. Belo Horizonte/ MG. CEP: 30.160-030  
Telefone: (31) 3409-1801. Fax: (31) 3409-1815

## RESUMO

Caulins são materiais contendo silicatos hidratados de alumínio (argilominerais) e impurezas, sendo a caulinita o mineral mais importante. A principal utilização do caulim é na indústria de papel, como cobertura e carga. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar as características de um caulim proveniente da região nordeste do estado de Minas Gerais, com o intuito de verificar sua potencial aplicação na indústria de papel. Para atingir este objetivo, foi realizada a caracterização da amostra através das seguintes determinações: distribuição de tamanhos por difração de radiação *laser*, fases polimórficas através de difração de raios X (DRX), análise química por fluorescência de raios X (FRX) e propriedades óticas (índices de alvura e amarelamento e as coordenadas  $L^*a^*b$ ). A determinação do potencial zeta das partículas, através de medidas eletroforéticas, visou determinar o ponto isoelétrico (PIE) do material e comparar o resultado deste método com o método proposto por Mular e Roberts. Os resultados das determinações mostram que: a caulinita é o mineral predominante; em toda a faixa de pH estudado (3-11) a carga superficial do caulim é negativa; não foi possível determinar o PIE pelo método de Mular e Roberts; o caulim estudado apresentou excelentes propriedades óticas (alto índice de alvura, 89,83, e baixo índice de amarelamento, 1,29) e um  $d_{50}$  elevado, o que limita sua utilização na indústria de papel.

**PALAVRAS-CHAVE:** caulinita; potencial zeta; agregação; dispersão.

## ABSTRACT

Kaolins are materials containing hydrated aluminum silicates (clay mineral) and impurities, kaolinite being the most important among these minerals. Kaolin finds application as fillers and coating agents in traditional paper industry. This work aimed at evaluating the characteristics of a kaolin from the northeast region of the Minas Gerais state, in order to verify its potential application in the paper industry. To achieve this goal, the sample characterization was performed through the following determinations: size distribution by laser radiation diffraction, polymorphic phases through X-ray diffraction (XRD), chemical analyses by X-ray fluorescence (FRX) and optical properties (whiteness and yellowness indexes, and the coordinates  $L^*a^*b$ ). The particles zeta potential, through electrophoretic techniques, aimed to determine the material isoelectric point (IEP) and compare this result with the method proposed by Mular and Roberts. The determinations results showed that: kaolinite is the predominant mineral; in the pH range studied (3-11) the kaolin surface charge is negative; the Mular and Roberts method was not suitable for the IEP determination; the kaolin under investigation showed excellent optical properties (high whiteness, 89.83, and low yellowness, 1.29, indexes) and high  $d_{50}$ , limiting its use in the paper industry.

**KEY WORDS:** kaolinite; zeta potential; aggregation; dispersion.

## 1. INTRODUÇÃO

Caulim é o termo utilizado tanto para denominar a rocha que contém o mineral caulinita, quanto o produto resultante do seu beneficiamento. O caulim é resultante da decomposição de feldspatos e aluminossilicatos e seu principal constituinte é a caulinita, de fórmula química  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ . Os caulins se classificam em primários, que são resultantes de alterações de rochas "in situ", e em secundários, resultantes da deposição de material transportado por correntes de água doce. Os caulins secundários apresentam teores menores de minerais como quartzo e mica, em contrapartida apresentam contaminação pelos óxidos de ferro e de titânio, o que prejudica sua alvura natural. A alvura de um caulim é considerada a mais importante de suas propriedades físicas. Quanto maior sua alvura, maior será seu valor agregado (Pereira e Luz, 2001).

O caulim pode ser considerado um dos mais importantes minerais industriais, tendo aplicação nos mais variados segmentos industriais. A mais importante aplicação do caulim é na indústria de papel, a qual é responsável por absorver cerca de 50% de todo o caulim consumido no mundo. Neste segmento industrial, o caulim é utilizado como carga na produção de papel para imprimir e escrever e como cobertura de papéis para impressão - *light weight coated* (LWC) e *cuchê* - e de papel cartão.

Segundo Pereira e Luz (2001), a indústria de papel requer caulim de alta maciez e alvura, para ser utilizado como cobertura. Portanto, neste caso, o tamanho das partículas é, sem dúvida, um dos parâmetros mais importantes, já que é o responsável pela maciez, brilho e capacidade de impressão da folha acabada. Para carga, as principais características requeridas são a opacidade e a impermeabilidade, além de parâmetros específicos. Neste caso, o caulim é incorporado à massa fibrosa, de modo a reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para a produção do papel, além de proporcionar melhorias nas características de impressão, como receptividade à tinta e impermeabilidade.

Este trabalho teve como objetivo principal, avaliar as características de um caulim proveniente da região nordeste do estado de Minas Gerais, com intuito de verificar seu potencial de aplicação na indústria de papel.

## 2. METODOLOGIA

O procedimento experimental utilizado neste trabalho foi composto de duas etapas. Na primeira etapa foi determinada a distribuição de tamanho das partículas de caulim; foi identificado o mineral predominante por difratometria de raios-X e confirmada por análise química (FRX); e foram determinadas as propriedades óticas ou colorimétricas (índices de alvura e amarelamento e as coordenadas  $L^*a^*b^*$ ). Na segunda etapa do trabalho, um estudo do potencial de superfície do caulim foi efetuado. Foram obtidas medidas de potenciais zeta em ampla faixa de pH (3-11) e foram feitos testes na tentativa de determinar o ponto isoelétrico (PIE) através do método proposto por Mular e Roberts (1966).

### 2.1 Amostra

Foi utilizada uma amostra de caulim da região nordeste do estado de Minas Gerais. Para a realização da caracterização, a amostra não foi submetida a nenhum tipo de modificação química, sendo somente peneirada à úmido abaixo de 38  $\mu$ m.

### 2.2 Caracterização da Amostra

**Distribuição granulométrica:** A distribuição granulométrica do caulim foi realizada no granulômetro *Sympatec Helos Vectra*. Nessa análise foram utilizados o agente dispersante hexametáfosfato de sódio ( $NaPO_3$ )<sub>6</sub>, com concentração de 0,05 % v/v na solução e lente de 50 mm. Para obter uma melhor dispersão realizou-se uma homogeneização da amostra com ultra-som por cerca de 3 minutos.

**Fluorescência de raios-X:** A caracterização química do caulim foi realizada em espectrômetro de raios-X, marca *Phillips* (modelo PW 2400), utilizando-se pastilhas prensadas com ácido bórico. O instrumento utiliza tubo de ródio.

**Difração de raios-X (DRX):** A análise mineralógica foi realizada em difratômetro de raios-X marca *Phillips* (Panalytical), com tubo de cobre e monocromador de cristal de grafita curvo, sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40 e goniômetro PW 3020/00. Foi utilizado o método do pó e a varredura 2 $\theta$  variou de 3 a 80° com espaçamento de 0,06°. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

**Caracterização colorimétrica:** Foi realizada através das seguintes determinações: índice de alvura, índice de amarelamento e as coordenadas  $L^*a^*b^*$ . Estas análises foram realizadas em laboratório externo, utilizando procedimento definidos pelas normas ISO 2470 e ASTM E313-00.

### 2.3 Medidas de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta (média de 20 partículas para cada medida) foram realizadas usando um medidor modelo ZM3- D-G, Zeta Meter system 3.0+, com imagem direta por vídeo da Zeta Meter, Inc, USA. As suspen-

sões de caulim foram preparadas em provetas de 250 mL, utilizando solução de eletrólito indiferente  $10^{-2}$  M, e deixadas em repouso por, aproximadamente 18 h à temperatura ambiente, no pH desejado.

O eletrólito indiferente utilizado nos testes foi o cloreto de potássio (KCl) e o pH foi ajustado utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de potássio (KOH), ambos nas concentrações de 1 e 5%. A voltagem usada nos testes foi sempre a maior voltagem possível que não gerasse turbilhonamento devido ao aquecimento da suspensão durante as medidas.

## 2.4 Ponto Isolétrico pela Técnica de Mular e Roberts

As suspensões de caulim foram preparadas em béqueres de 100 mL, utilizando solução de eletrólito indiferente no pH desejado. O eletrólito indiferente utilizado nos testes foi o cloreto de potássio (KCl) e o pH foi ajustado utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de potássio (KOH), ambos nas concentrações de 1 e 5%.

O procedimento utilizado para a medida do ponto isolétrico do caulim foi o método proposto por Mular e Roberts (1966).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização

A distribuição granulométrica obtida por espalhamento de radiação *laser* está mostrada no gráfico da Figura 1.

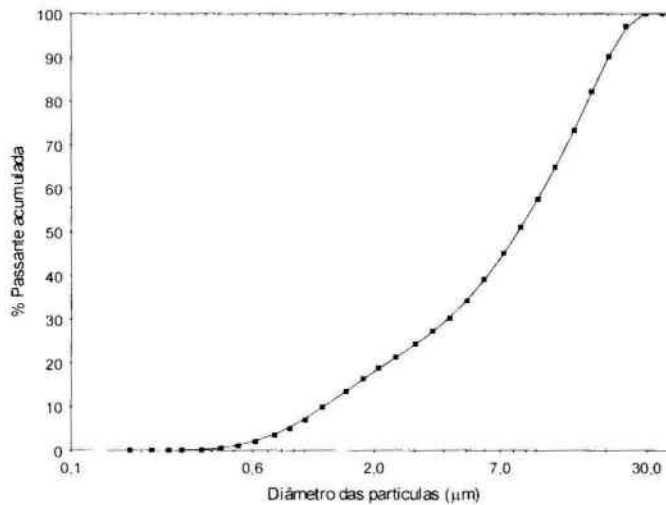
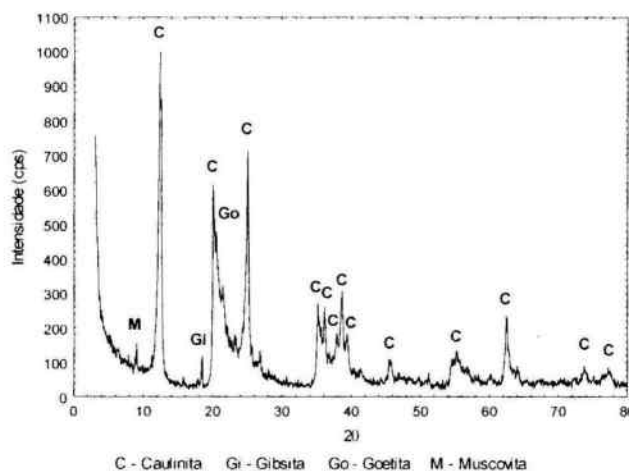


Figura 1 Distribuição granulométrica do caulim.

Verifica-se, pela Figura 1, que o  $d_{50}$  do caulim estudado, foi de, aproximadamente, 8,37  $\mu\text{m}$ . De acordo com Moraes e outros (2001), a indústria de papel utiliza como carga caulim com diâmetro médio na faixa de 2-10  $\mu\text{m}$ . Para ser utilizado como cobertura o tamanho das partículas deve estar abaixo de 2  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 2 são apresentados os resultados obtidos por difração de raios-X (DRX) para a amostra de caulim.



C - Caulinita Gi - Gibbsita Go - Goetita M - Muscovita

Figura 2 – Difratograma da amostra de caulim.

Pela Figura 2 verifica-se que o caulim analisado é composto predominantemente por caulinita ( $Al_2(Si_2O_4)(OH)_4$ ). Verificou-se também picos de difração de goethita ( $FeO(OH)$ ), gibbsita ( $Al(OH)_3$ ) e muscovita ( $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH,F)_2$ ).

Através da fluorescência de raios-X (FRX), foram detectados os elementos alumínio, silício, oxigênio e ferro. Este resultado está de acordo com a composição mineralógica fornecida pela DRX. Foi detectado também traços de outros elementos, como sódio, cálcio, magnésio, enxofre, fósforo, cloro, manganês e níquel. As prováveis causas da presença desses elementos (impurezas) são: contaminação da amostra durante o manuseio, os elementos fazem parte de substâncias amorfas (não detectado na DRX) ou fazem parte de outros minerais em quantidades abaixo do limite de detecção do difratômetro de raios-X.

Segundo Andreola e outros (2006), em caulim, é comum a presença de óxidos desses elementos ( $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ , etc) em pequena quantidade. O óxido de titânio ( $TiO_2$ ), que influencia diretamente na cor e na alvura do caulim, não foi verificado na amostra em estudo. Por outro lado, foi verificada a presença de óxido de ferro (goethita) e mica (muscovita), que também prejudica as propriedades óticas do caulim.

Também não foi encontrado quartzo na amostra, provavelmente devido ao peneiramento pelo qual a amostra foi submetida antes das análises.

A Tabela I mostra os resultados obtidos a partir da caracterização colorimétrica do caulim.

**Tabela I** – Caracterização colorimétrica do caulim.

Amostra	Alvura	Yellow	L*	a*	b*
Caulim	89,83	1,29	96,31	-0,07	0,7

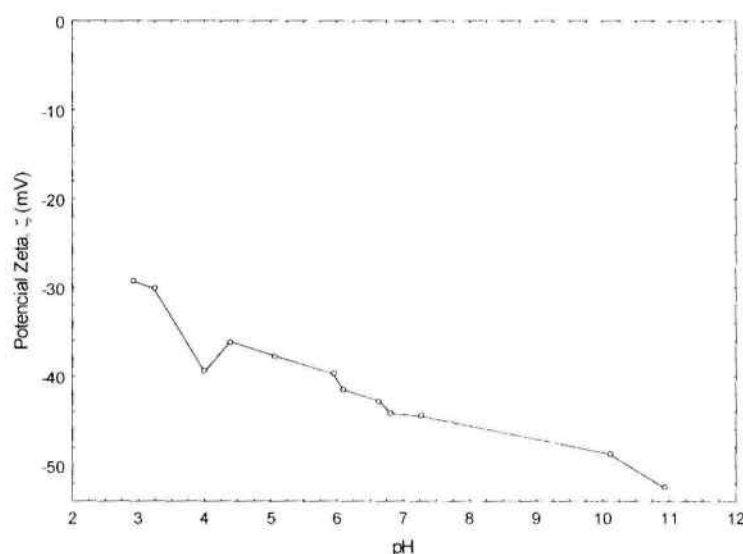
Analisando os índices obtidos (Tabela I), verifica-se que o caulim tem excelente qualidade colorimétrica para sua utilização na indústria de papel, pois possui um elevado índice de alvura de 89,83%, alto valor de L\* (96,31) e baixo índice de amarelamento (1,29). Os valores de a\* e b\* deram próximos de zero, o que indica que não há nenhuma tendência da amostra para as cores vermelho, verde, amarelo ou azul.

Segundo Moraes e outros (2001), para que o caulim seja utilizado como cobertura de papel, o índice de alvura ISO deve ser superior a 84,5%.

O alto índice de alvura obtido, pode ser explicado pela ausência de óxido titânio na amostra e a quantidade de ferro presente, não ser suficiente para reduzir consideravelmente a alvura do caulim.

### 3.2 Medidas de Potencial Zeta

O gráfico da Figura 3 mostra a curva de potencial zeta obtida a partir de medidas eletroforéticas.



**Figura 3** - Potencial zeta do caulim.

Pela Figura 3, nota-se que em toda a faixa de pH estudada (3-11), a carga de superfície do caulim é negativa. Então, possivelmente a carga superficial deste caulim é devida à predominância de carga permanente (substituição isomórfica do Si(IV) pelo Al(III) nas posições tetraédricas do cristal) em relação à carga não permanente, que é função do pH (carga positiva em pH baixo e negativa em pH alto). Este resultado está de acordo com o obtido por Greenwood e outros (2007) e Andreola e outros (2006), que não obtiveram o ponto isoelétrico do

caulim. Nota-se que à medida que o pH diminui, o valor do potencial zeta torna-se menos negativo (diminui a mobilidade eletroforética). Nota-se também, que há uma maior mobilidade eletroforética (o potencial zeta torna-se mais negativo) com o aumento do pH. Isto é devido a deprotonação tanto do silanol quanto do aluminol em pH alto (básico) que faz com que forme na superfície mineral complexos aniônicos. Verifica-se também pela Figura, que houve uma inflexão da curva em pH 4,0-4,5, a qual pode ser devido à vizinhança ao PIE das partículas com predominância de cargas não permanentes. Os valores de potencial zeta obtidos sugerem que, em toda a faixa de pH estudada, as partículas estariam dispersas, através de forças de repulsão eletrostática.

### 3.3 Ponto Isoelétrico pela Técnica de Mular e Roberts

O gráfico da Figura 4 mostra os resultados obtidos para a determinação do ponto isoelétrico do caulim utilizando a técnica proposta por Mular e Roberts (1966).

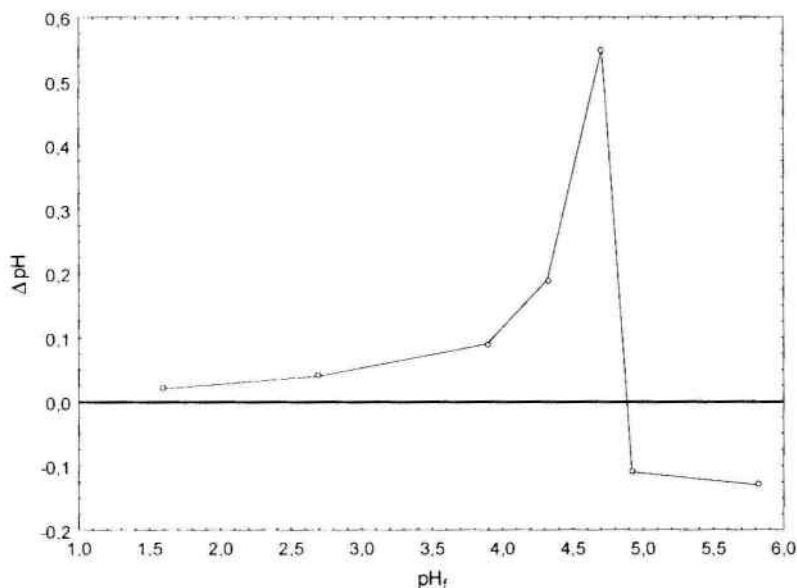


Figura 4 - Curva da variação do pH em função do pH final.

A princípio, pela Figura 4, verifica-se que o ponto isoelétrico do caulim está em torno de 4,7. No entanto, considerando os resultados obtidos na curva de potencial zeta, não é possível confirmar tal conclusão. Além disso, abaixo do pH 4,7, a curva mostrada na Figura 4, decai significativamente. O pico da curva coincide com a inflexão da curva de potencial zeta, mostrada na Figura 3. Mular e Roberts (1966), publicaram que uma das limitações do método criado por eles para a determinação do ponto isoelétrico, era que este não é adequado para encontrar ponto isoelétrico em pH muito baixo ou muito alto.

## 4. CONCLUSÕES

- O caulim é composto predominantemente de caulinita, mas possui também, em pequena quantidade, goethita, gibbsita e muscovita;
- O caulim investigado apresentou excelentes propriedades colorimétricas;
- o tamanho médio das partículas de caulim ( $d_{50} = 8,37 \mu\text{m}$ ), faz com que este seja adequado para ser utilizado como carga na indústria de papel;
- não foi possível detectar o ponto isoelétrico do caulim nem pelas medidas de potencial zeta, nem pela técnica de Mular e Roberts;
- o caulim está disperso em toda a faixa de pH estudada.

## 5. REFERÊNCIAS

- Andreola, F., Castellini, E., Ferreira, J. M. F., Olhero, S. & Romagnoli, M. Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions. *Applied Clay Science*, 31, p.56-64, 2006.
- Greenwood, R., Lapčiková, B., Surýnek, K., Waters, K. & Lapčik, L. The zeta potential of kaolin suspensions measured by electrophoresis and electroacoustics. *Chem. Pap.* 61(2), p.83-92, 2007.

Moraes, J. M., Luz, A. B. & Bertolino, L. C., Caracterização Tecnológica e Mineralógica de Caulins Brasileiros. XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2001.  
 Mular, A. L. & Roberts, R. B. A simplified method to determine isoelectric points of oxides. Transactions of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy. p.438-9, 1966.  
 Pereira, M. F. N., Luz, A. B. Purificação do Caulim por Flocculação Seletiva. Rio de Janeiro, 2001.

Parâmetro	Valor
Temperatura	25 °C
Velocidade de agitação	100 rpm
Tempo de agitação	30 min
Concentração de reagentes	0,1 mol/L
Concentração de suspensão	10 g/L
pH	10

Figura 4 - Gráfico de eficiência de remoção de sílica em função do pH.

A eficiência de remoção de sílica foi avaliada em função do pH da suspensão de caulim. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 4. Observa-se que a eficiência de remoção de sílica aumenta com o aumento do pH, atingindo um valor máximo de aproximadamente 95% em pH 10. Este comportamento pode ser atribuído à formação de espécies de sílica com carga negativa em pH alcalino, que são facilmente removidas por floculação seletiva.

2. REFERÊNCIAS

Moraes, J. M., Luz, A. B. & Bertolino, L. C., Caracterização Tecnológica e Mineralógica de Caulins Brasileiros. XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2001.  
 Mular, A. L. & Roberts, R. B. A simplified method to determine isoelectric points of oxides. Transactions of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy. p.438-9, 1966.  
 Pereira, M. F. N., Luz, A. B. Purificação do Caulim por Flocculação Seletiva. Rio de Janeiro, 2001.