

Controle Eletroquímico no Alveamento de Caulim

Livia da Silva Mello

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Metalúrgica, UFRJ.

Adão Benvindo da Luz

Orientador, Eng. De Minas, D. Sc.

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

Co - Orientadora, Licenciada em Química, M.Sc.

Resumo

Neste trabalho, três caulins de diferentes localidades foram submetidos a um estudo de alveamento com o uso de controle eletroquímico, visando determinar quais condições são as de alveamento químico para obtenção de melhor valor no índice de alvura. As amostras foram submetidas a uma classificação granulométrica e a fração abaixo de $37\mu\text{m}$ foi submetida a ensaios de alveamento químico com controle de pH e Eh. De acordo com os resultados, pode-se concluir que o potencial eletroquímico dos caulins estudados tende a apresentar um comportamento semelhante. De início, tem-se o aumento no valor do potencial, que pode ser explicado a partir das sucessivas reações de oxirredução que ocorrem durante o alveamento. Pode-se concluir que as reações ocorrem como previsto, com a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , o que eleva o índice de alvura dos caulins estudados.

1. Introdução

Caulim é o termo utilizado para denominar a rocha que contém a caulinita e também o produto final beneficiado.

Sendo uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro, cor branca ou quase branca e de granulometria fina, o caulim apresenta um vasto campo de aplicações industriais: papel, cerâmica, tinta, plástico, concreto, vidros, borracha, cosmético, fármacos, entre outros.

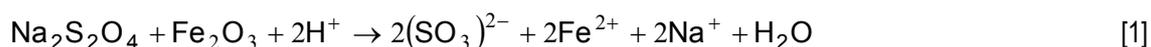
A alvura do caulim é uma de suas propriedades físicas mais importantes, pois quanto maior a sua alvura maior o seu valor agregado. A presença no caulim de minerais do tipo mica, turmalina e óxidos de titânio contribui para aumentar a absorção da luz, tal qual ocorre com os óxidos e hidróxidos de ferro, conseqüentemente diminuindo a sua alvura (Luz e Chaves, 2000).

No alveamento químico de caulim, por ação de um reagente redutor, inúmeras reações de oxirredução podem ocorrer, sendo a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} a que contribui para a obtenção de um maior valor no índice de alvura.

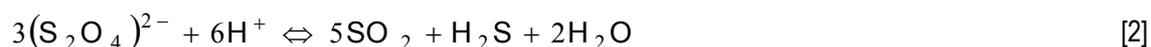
Nessas reações de oxirredução (redox) ocorre a troca de elétrons entre duas espécies químicas. Nesses sistemas, todas as reações podem ser subdivididas em reações parciais, indicando a forma de transferência de elétrons. O potencial destas reações pode ser medido com o uso de eletrodos indicadores que são, em sua maioria, metálicos e inertes aos sistemas redox; isto é, que indicam o sistema de oxidação e redução, sem participarem da reação eletroquímica (De-Jurandir, 2002). Também chamado de Potencial Redox, este parâmetro refere-se à diferença de potencial entre um eletrodo normal de qualquer metal e o eletrodo normal de hidrogênio com o qual está acoplado. Todas as espécies têm seu potencial intrínseco de redução e estes valores podem ser medidos em volts, por meio de um eletrodo combinado, onde o mais utilizado é o eletrodo de platina.

O óxido e o hidróxido férrico possuem solubilidade bastante limitada. Para se tornarem solúveis é necessária a adição de um reagente redutor na suspensão de caulim. A reação é favorecida para valores de pH compreendidos entre 3,0 e 4,5 (SUMM, 1992 *in* LUZ, 1998).

A reação entre o óxido férrico e um reagente redutor, como por exemplo o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), em meio ácido, pode ser expressa pela Equação 1.



O potencial redox dessa reação aumenta à medida que o pH diminui, pois o mesmo favorece a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} (STOCH, 1979 *in* LUZ, 1998). No entanto, a estabilidade do agente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) diminui, ocorrendo reações sucessivas que podem vir a dar origem à precipitação de enxofre elementar, comprometendo, em consequência, a alvura do caulim. As Equações 2 e 3, ilustram essas reações.



É importante ressaltar que a reação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ com o óxido férrico ocorre sob agitação, com o propósito de manter a homogeneidade da polpa. No entanto, essa agitação deve ser lenta, para que o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ não oxide de forma acelerada, comprometendo a eficiência do processo. Este controle é importante não só para o alvejamento químico como também para o eletrodo, pois soluções ácidas contendo H_2S interferem na medição do potencial, pois este ácido adsorve na superfície da platina gerando em seguida a formação de enxofre (Equação 3), este forma uma crosta na superfície do eletrodo, interferindo na transferência de carga, o que contribui para uma leitura errônea do potencial da reação química.

2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da redução do ferro (Fe^{3+}) através do controle do potencial eletroquímico, visando identificar as condições que favoreçam um melhor desempenho no alvejamento químico do caulim, de forma a obter um maior valor no seu índice de alvura.

3. Materiais e Métodos

3.1 Amostras de Caulim

Para o desenvolvimento dos trabalhos foram utilizadas três amostras de caulim de diferentes localidades e de dois tipos de depósito, primário e secundário. O caulim primário é resultante das alterações de rochas *in situ* e o secundário decorrente da deposição de materiais transportados por correntes de água doce. A Tabela 1 ilustra os caulins utilizados no desenvolvimento dos estudos, assim como sua origem e depósitos.

Tabela 1 – Origem e Depósito das amostras de caulim estudadas.

Caulim	Origem	Depósito
Orsa S/A	Secundária	PA
Borborema-Seridó	Primária	RN e PB
Fertílico	Secundária	AM e PA

3.2 Preparação da Amostra

As amostras foram preparadas segundo uma pilha de homogeneização de aproximadamente 10 m, onde foram coletadas alíquotas de 20 kg. Uma nova pilha de homogeneização foi preparada com as amostras de 20 Kg e esta foi quarteada em alíquotas de 1,0 kg.

A classificação granulométrica foi feita a úmido. Para tanto, foi preparada uma polpa com 30% de sólidos que foi encaminhada a um peneirador vibratório, cujo objetivo foi a obtenção da fração abaixo de 37 μ m. Esta fração foi seca, desagregada e quarteada em amostras de 200 g que foram encaminhadas aos ensaios de alvejamento.

3.3 Alvejamento Químico

Os ensaios de alvejamento químico foram realizados a partir de uma polpa de 30% de sólidos com agitação controlada a 90 rpm, por um período de 2 h. O reagente utilizado foi o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) na concentração de 3 kg/t. Os ensaios foram realizados com valores de pH 3, 3,5, 4, 4,5, e as medidas do potencial eletroquímico da reação foram feitas a cada 15 minutos. Para o ajuste e controle de pH foram utilizadas soluções de NaOH e H_2SO_4 0,1 Mol/L

Durante a realização dos ensaios, foram retiradas alíquotas de 100 ml foram filtradas e secas em estufa a 100 °C. Após a secagem foi determinada a alvura dos produtos.

3.3.1 Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas num pH-metro da marca *Digimed*, modelo DM-200. O equipamento foi calibrado com o uso de soluções tampão de valores de pH 4 e 7. O eletrodo utilizado foi o de referência Ag/AgCl, que possui um potencial conhecido e independente da solução.

3.3.2 Medidas de Potencial Eletroquímico (Eh)

O potencial eletroquímico das reações foi medido com o uso de um eletrodo combinado de Platina, previamente calibrado com padrão 550 ± 5 mV, solução *Zobel*. O eletrodo é da marca *Analion*, modelo ROX 673.

3.3.3 Medidas de Alvura

Antes de serem realizadas as medidas de alvura, as amostras de caulim foram secas em estufa por aproximadamente 30 minutos e, em seguida, desagregadas em moinho analítico da marca *Tekmar* modelo A-10 – *Analytical Mill*, por 1 min. Preparou-se a pastilha, utilizando uma pressão de 457 Pa. As alvuras foram determinadas no fotômetro *Color Touch 2*, modelo ISO, da marca *Tecnidyne*.

4. Resultados e Discussões

O comportamento do potencial eletroquímico, em função do tempo de alvejamento das amostras de caulim está ilustrado nas Figuras 1A, B e C.

No decorrer das reações de alvejamento, é observado um comportamento semelhante entre as curvas de Eh. O potencial eletroquímico das reações de oxirredução tende a aumentar, com o tempo de alvejamento químico, até alcançar valores de potencial próximos aos da zona de estabilidade do Fe^{2+} , segundo o diagrama de Pourbaix ilustrado na Figura 2. Estes resultados mostram que as reações de oxirredução ocorreram de forma satisfatória.

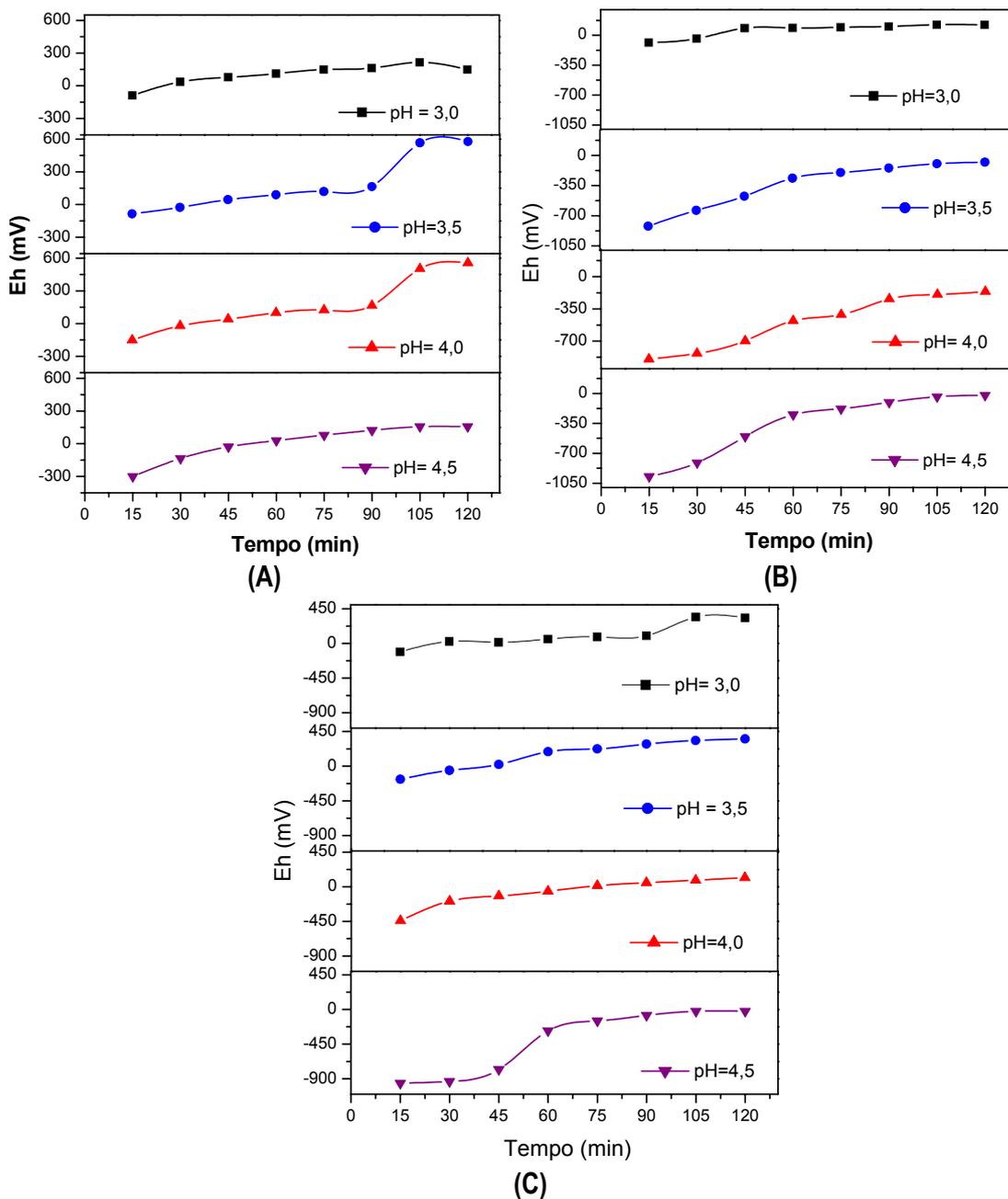


Figura 1. **(A)** Caulim Fértil – Diagrama Ilustrativo Tempo (min) X Eh (-450 a 650mV); **(B)** Caulim Orsa – Diagrama Ilustrativo Tempo (min)X Eh (-1100 a 300mV); **(C)** Caulim Seridó – Diagrama Ilustrativo Tempo (min) X Eh (-1100 a 500mV).

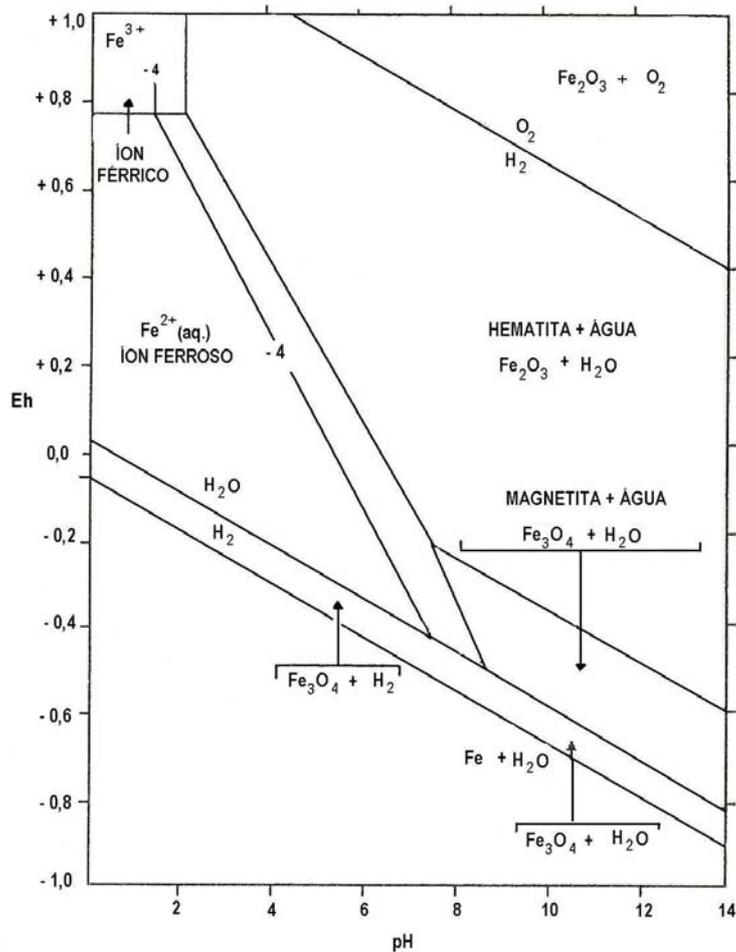


Figura 2. Diagrama de Pourbaix correspondente aos campos de estabilidade da hematita e magnetita na água.

Sabe-se da literatura que acima do pH 4,5, o íon férrico não está liberado do seu óxido, em quantidade apreciável e em pH mais baixo, próximo de 2, o íon férrico é solúvel, no entanto o potencial de redução se torna menos negativo. Isto pode ser atribuído à decomposição do ditionito, precipitando o enxofre. Dessa forma, um compromisso entre essas duas limitantes deverá ditar as condições de operação de alvejamento.

A Tabela 2 ilustra as condições operacionais onde foi alcançado o maior valor no índice de alvura para as amostras de caulim estudadas.

Tabela 2 – Condições operacionais e alvuras das amostras de caulim estudadas.

Caulim	Tempo de Alvejamento (min)	pH	Alvura Inicial (%ISO)	Alvura Final (%ISO)
Orsa	60	4,5	80,43	83,41
Seridó	60	4,5	86,14	88,77
Fertilico	30	3,0	71,98	74,81

5. Conclusão

O pH e o Eh da polpa, antes de iniciar as reações de alvejamento químico, apresentaram valores que não estão no campo de estabilidade do Fe^{2+} , o que pode ser comprovado por meio de uma análise do Diagrama de Pourbaix.

Após um determinado tempo de alvejamento, as reações de oxirredução começam a ocorrer e os valores medidos de Eh e pH atingem a zona de estabilidade do Fe^{2+} , o que ilustra de forma satisfatória, a redução do Fe^{3+} à Fe^{2+} .

Decorrido um tempo, as curvas de potencial eletroquímico se estabilizam, o que indica que as reações de oxirredução já ocorreram e o tempo requerido de alvejamento, no caso estudado, é de 90 a 100 minutos.

Dentre os caulins estudados, o caulim Orsa apresentou um melhor resultado num tempo de alvejamento químico de 60 min e pH 4,5, com um aumento no índice de alvura de 2,98%. Já o caulim da Região Borborema-Seridó teve um melhor desempenho num tempo de condicionamento de 60 min, pH 4,5, e o valor no índice de alvura aumentou 2,63%.

O melhor valor, no índice de alvura do caulim Fertilico, foi obtido num tempo de condicionamento de 30 min, pH 3,0, com um aumento de 2,83%. Vale ressaltar que um aumento de apenas 0,5% no valor do índice de alvura do caulim já eleva o seu valor agregado.

6. Seção de Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEM pela estrutura laboratorial e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

DE-JURANDIR, S. Introdução a Química Analítica Qualitativa, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2002, <http://www.unb.br/ig/labpesq/lqaa/jurandir/Eletoanalise.pdf>, consulta março de 2007.

LUZ, A.B., CHAVES, A. P. Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel, Série Rochas Minerais Industriais, Vol 01, CETEM 2000.

SAMPAIO, J.A., LUZ, A.B. Separação Magnética e eletrostática. In: Tratamento de Minérios, cap. 8, 305-333. Editores: Adão B. Luz, João A. Sampaio e Salvador L. Almeida 4ª edição, CETEM 2004.

LUZ, A. B., 1998, *Estudos de Reoxidação e Redução de Ferro contido em Caulins*, Tese de Doutorado em Engenharia Mineral, Tese de D. Sc, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brasil.

MAISTRO, M. C., NEVES, J. M., 2000, "Aplicação de Redutor (Ditionito ou Hidrossulfito de Sódio) em Sequência de Branqueamento TCF" *Congresso Iberoamericano de Investigação em Celulose e Papel*.

SILVA, A. C., VIDAL, M., PEREIRA, M. G., 2001, "Impactos Ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim", *Revista Escola de Minas*, v. 54, nº 02, pp. 133-136.