

# MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO CAULIM PELO MÉTODO DE INTERCALAÇÃO

**Gabriela Ferreira Falcão**

Bolsista de Inic. Científica, Eng<sup>a</sup>. Química, UFF

**Paulo Renato Perdigão de Paiva**

Orientador, Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, M. Sc.

## Resumo

*O trabalho consiste no estudo de técnicas alternativas para a modificação do caulim, visando seu emprego na indústria do papel. As modificações devem ser capazes de proporcionar o melhoramento de algumas propriedades o caulim, tais como opacidade, alvura, facilidade de impressão à tinta, brilho, entre outras. Para a realização deste estudo, o método de intercalação*

*com compostos orgânicos foi o escolhido para modificar quimicamente o caulim. Com base nos resultados obtidos, observa-se que o caulim modificado proporciona um aumento no valor tanto da alvura (90,80) quanto da opacidade (89,30), em relação ao caulim "tal qual" (com alvura 87,20 e opacidade 87,06).*

## 1. INTRODUÇÃO

O caulim é o nome comercial dado a um tipo de argila, de coloração branca, composta principalmente do mineral caulinita. Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cuja composição química aproxima-se de  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , o que corresponde a cerca de 46,54% de  $SiO_2$ , 39,50% de  $Al_2O_3$  e 13,96% de  $H_2O$  [GRIM, 1968].

Atualmente, o caulim possui muitas aplicações industriais. No entanto, para ser empregado industrialmente, diversos processos de beneficiamento são requisitados, de modo a proporcionar o aumento de propriedades como alvura, opacidade, pureza, entre outras. Dependendo de suas características, o caulim pode ser utilizado como pigmento, carga e cobertura (papel), matéria prima para indústria de cerâmica, etc [MURRAY, 1988].

Alvura e opacidade elevadas são algumas das propriedades mais importantes que o caulim deve ter para poder ser utilizado como carga ou cobertura na indústria do papel. Entretanto, tais propriedades estão intimamente relacionadas às características estruturais, texturais e físico-químicas do caulim.

No caso da alvura, a presença de impurezas à base de compostos ferruginosos na estrutura do caulim, por exemplo, tem um efeito altamente negativo. A remoção de tais compostos, mesmo quando presentes em quantidades reduzidas, é primordial, uma vez que proporciona o branqueamento do caulim e, conseqüentemente, um aumento da alvura. Na realidade, o aumento da alvura do caulim em somente um único ponto, na escala convencional, está associado a um aumento significativo de seu valor agregado comercial para uso como carga e/ou cobertura do papel [PICKERING Jr., MURRAY, 1994].

O procedimento de remoção de ferro tem sido efetuado por processos físicos e químicos, como a separação magnética e a lixiviação do ferro (ditionito de sódio). No entanto, apesar de apresentarem uma alta eficiência, esses processos não conseguem remover toda a quantidade de ferro. Esses tratamentos são capazes de remover somente os compostos de ferro presentes na superfície do caulim, uma vez que o agente lixiviante não consegue penetrar no interior das camadas lamelares para remover os compostos de ferro ali localizados.

Por sua vez, a opacidade é diretamente influenciada pelo tamanho das partículas de caulim, principalmente pela presença dos chamados "sanduíches", os quais são constituídos por partículas grosseiras agregadas de caulim. Tais agregados apresentam várias orientações e, normalmente, depositam-se com as arestas dos cristais em uma direção normal à superfície de cobertura, gerando uma difusão ou espalhamento da luz incidente. Em vista disso, a superfície do papel adquire uma aparência fosca [MAXWELL & MALLA, 1997].

Dentro deste contexto, este trabalho apresenta um estudo da modificação química do caulim já beneficiado, de forma a aumentar seu valor agregado, visando torná-lo cada vez mais competitivo no mercado. Para tal, a intercalação com compostos orgânicos foi inicialmente escolhida como um método alternativo para promover as seguintes modificações:

- Aumento da alvura ( remoção de ferro );

- Melhoria das propriedades ópticas;
- Delaminação da fração grosseira do caulim, visando sua aplicação em cobertura.

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho visa o estudo para o processo de modificação do caulim para melhorar suas propriedades, tais como opacidade e alvura, por meio da intercalação da caulinita com acetato de potássio associada a substâncias lixivantes de ferro visando seu emprego na indústria de papel e da tinta.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

O caulim ocorre na natureza usualmente associado a impurezas, o que impede o seu emprego na forma bruta. Para ser comercializado, o caulim passa por uma série de processos de beneficiamento.

O beneficiamento pode ser realizado a seco ou a úmido. O processo a seco é mais simples e barato quando comparado ao úmido, porém o produto final de caulim possui qualidade inferior. Como as propriedades do caulim ao final do processo são bem semelhantes às originais, esse processo somente deve ser empregado no caso de caulins que já possuam propriedades desejáveis de alvura, distribuição granulométrica e abrasividade (baixo teor de quartzo). O processo envolve as etapas de britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática. Apesar da simplicidade desse processo, o beneficiamento a seco é menos empregado do que realizado por via úmida, uma vez que a maioria dos caulins na forma bruta não possui tais propriedades.

As impurezas do caulim, tais como oxi/hidróxido de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, podem ser removidas ou diminuídas a partir do beneficiamento a úmido. Inicialmente, a polpa do caulim é misturada a dispersantes para promover a desagregação das partículas. Em seguida, a suspensão dispersa passa pelo processo de desareamento, onde as partículas mais grossas (diâmetro acima de 44 $\mu$ m) presentes no caulim são removidas. Após o desareamento, a suspensão de caulim é fracionada granulometricamente em partículas finas e grossas, empregando-se

centrífugas. Na etapa seguinte, o alveamento, os compostos de ferro e de titânio coloridos são removidos, a partir de processos como flotação, separação magnética e lixiviação (oxidante ou redutora). Os resíduos da etapa de alveamento são, então, eliminados com o processo de filtração, seguido de secagem.

### 3.1. Método alternativo para modificação química do caulim

A modificação química das características de superfície da caulinita tem recebido muita atenção, usualmente envolvendo a adição de coberturas inorgânicas ou surfactantes. Um método alternativo de modificação que se mostra bastante promissor é a intercalação da caulinita com compostos orgânicos buscando aumentar as propriedades de alvura, brilho e opacidade.

Intercalação é o processo no qual as moléculas orgânicas penetram nos interstícios existentes entre as camadas 1:1 dos cristais de caulinita, provocando um afastamento ou uma separação. Os compostos passíveis de formarem complexos interlamelares são os seguintes:

- compostos que formem fortes ligações de hidrogênio com as camadas de silicato, tais como: uréia, formamida, acetamida, cloroacetamida, hidrazina, entre outros. Essas moléculas devem possuir sítios doadores receptores para ligações com hidrogênio.
- compostos capazes de formar fortes ligações do tipo dipolo com as camadas de silicato da caulinita, como, por exemplo, dimetilsulfóxido (DMSO):
- sais alcalinos ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) de ácidos carboxílicos com cadeia carbônica curta, em particular, ácidos acético e propiônico [WEISS, 1966].

O valor da distância de afastamento entre camadas 1:1 da caulinita depende exclusivamente do tipo de agente intercalante empregado. Sabe-se, por exemplo, que o espaçamento do plano basal 001 (d(001)) de uma caulinita expande de 7,14 Å para 14,0 Å após a intercalação com acetato de potássio. Já no caso do dimetilsulfóxido, a intercalação gera uma expansão do espaçamento para 11,2 Å [LAGALY, 1984].

Vários fatores podem afetar o grau de intercalação de uma caulinita, tais como: tamanho dos cristais (a velocidade máxima de intercalação é atingida para cristais com tamanho variando de 3,8-5,0 µm); tempo de reação (grau de intercalação aumenta com o tempo de reação após um período mais ou

menos longo de indução); valor de cristalinidade da caulinita (o avanço da reação de fora para dentro das partículas da caulinita é bloqueado por defeitos estruturais, o que sugere que a intercalação é favorecida quanto menor for o número de defeitos do cristal de caulinita).

Todo esses fatores podem ser controlados de forma a se obter um maior grau de intercalação dentro de um curto período de tempo.

#### **4. METODOLOGIA**

Foram utilizados dois tipo de caulins, denominados de "*Caulim A*" e "*Caulim B*" para os estudos de remoção de ferro.

##### **Teste 01: Remoção de ferro com intercalação**

Cerca de 360g de Caulim e 20g de acetato de potássio foram misturado a 1200mL de água, à temperatura ambiente e sob agitação. Após 3 horas de contato, aproximadamente, a reação foi encerrada e a mistura foi filtrada a vácuo. Para que o caulim restabelecesse a sua forma original, o filtrado foi lavado com uma solução de HCl (pH=3). Após a secagem, determinou-se a alvura do caulim. Repetir o ensaio para o "*Caulim B*".

##### **Teste 02: Remoção de ferro com intercalação e adição de agente lixiviante acetilacetona**

Cerca de 360g de Caulim e 20g de acetato de potássio foram misturado a 1200mL de água e a 11 ml de acetilacetona, à temperatura ambiente e sob agitação. Após 3 horas de contato, aproximadamente, a reação foi encerrada e a mistura foi filtrada a vácuo. Para que o caulim restabelecesse a sua forma original, o filtrado foi lavado com uma solução de HCl (pH=3). Após a secagem, determinou-se a alvura do caulim. Repetir o ensaio para o "*Caulim B*".

##### **Teste 03: Remoção de ferro com agente lixiviante hidrossulfito de sódio**

Cerca de 360g de Caulim e 20g de acetato de potássio foram misturado a 1200mL de água e a 0,72 g de hidrossulfito de sódio, à temperatura ambiente e sob agitação. Após 3 horas de contato, aproximadamente, a reação foi

encerrada e a mistura foi filtrada a vácuo. Para que o caulim restabelecesse a sua forma original, o filtrado foi lavado com uma solução de HCl (pH=3). Após a secagem, determinou-se a alvura do caulim. Repetir o ensaio para o "Caulim B".

Para todos os produtos dos testes acima foi feito um filme para a determinação da opacidade e da nova alvura. O procedimento de preparação do filme é estabelecido pela norma de preparação e aplicação da cobertura, em escala de laboratório, visando avaliar o aumento de opacidade e alvura no produto final.

#### **4.1. Estudo do efeito da temperatura, concentração do agente lixiviante e tempo de contato**

Para o estudo do efeito da temperatura (25 e 90°C), concentração do agente lixiviante (0,1 e 1M) e tempo de contato (3 e 6 horas), foram repetidos os métodos de remoção, citados anteriormente. Nestes testes foi utilizado apenas o "Caulim A", agente lixiviante acetilacetona e o resultado é expresso em termos de alvura.

## **5. RESULTADOS**

### **5.1. Remoção de ferro**

Os resultados de remoção de ferro, realizados empregando-se o método de intercalação associada à remoção simultânea, ou não, do ferro com acetilacetona e hidrossulfito de sódio, estão apresentados na Tabela I. Foi possível observar que ocorreu uma variação da coloração da solução reacional (a coloração amarelada da solução tornou-se mais intensa, o que seria um indicativo da formação do complexo Fe-AAc), notou-se também um aumento da alvura da amostra do "Caulim A" e do "Caulim B", passando de 87,20 para 90,80 e de 85,03 para 86,67, respectivamente, após o tratamento e um aumento na opacidade dos mesmos, passando de 87,06 para 89,30 e de 85,44 para 87,50 também após tratamento. Observou-se, ainda, que a intercalação, isoladamente, foi capaz de modificar a alvura do caulim e proporcionar um maior acesso do complexante ao ferro contido no material.

Tabela I: Resultados de alvura e opacidade do caulim.

<b>“Caulim A”</b>				
Ensaio		Alvura ISO (pastilha)	Alvura ISO (filme)	Opacidade ISO
Caulim “tal qual”		87,20	81,30	87,06
Teste 01	Intercalação	90,17	83,20	88,07
Teste 02	Intercalação/Agente Lixivante (Acetilacetona)	90,60	83,30	89,20
Teste 03	Intercalação/Agente Lixivante (Hidrossulfito)	90,80	83,90	89,30
<b>“Caulim B”</b>				
Ensaio		Alvura ISO (pastilha)	Alvura ISO (filme)	Opacidade ISO
Caulim “tal qual”		85,03	74,22	85,44
Teste 01	Intercalação	86,10	76,36	86,84
Teste 02	Intercalação/Agente Lixivante (Acetilacetona)	86,20	76,20	87,50
Teste 03	Intercalação/Agente Lixivante (Hidrossulfito)	86,67	76,56	86,82

Estes processos de modificação química devem levar em conta a reologia (deformação e fluxo de massa). A reologia do caulim é o que confere seu comportamento na aplicação, sendo que, a propriedade fundamental do caulim, é a tixotropia, ou seja, a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento. De acordo com as Figuras 01 e 02, podemos observar que não há muita variação na tixotropia do caulim modificado em relação ao caulim “tal qual”, logo, pode-se afirmar que a modificação química não altera aplicabilidade do caulim.

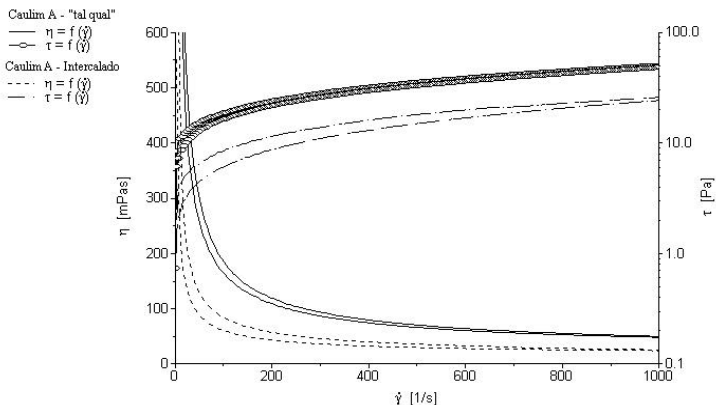


Figura 01 – Comportamento reológico do “Caulim A”.

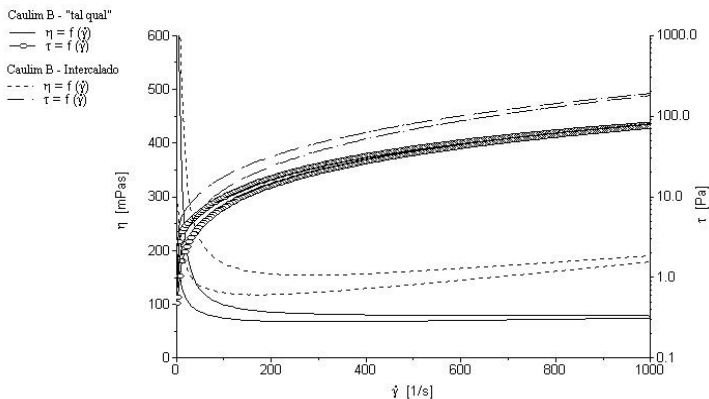


Figura 02 – Comportamento reológico do “Caulim B”.

## 5.2. Efeito, na alvura, da temperatura/tempo de contato/concentração

A Tabela II mostra a variação da alvura com a temperatura, tempo de contato e concentração do agente lixiviante. Pela Tabela podemos observar que a variação da temperatura, tempo de contato e concentração do agente lixiviante (acetilacetona) não influenciam, significativamente, nos valores de alvura. Vale ressaltar que para concentrações e tempo de contato inferiores a 0,1M e 3 horas, respectivamente, não ocorre aumento de alvura quando



comparados com a amostra “tal qual”. O fato de não ocorrer ganho na alvura para tempos de contato inferiores a 3 horas, se dá porque este tempo não é suficiente para que ocorra a intercalação do caulim.

Tabela II : Variação da alvura com a temperatura, tempo de contato e concentração do agente lixiviante.

Remoção de ferro	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Concentração (M)	Alvura (ISO)
Com intercalação	90	3	0,1	89,90
			1,0	
		6	0,1	89,90
			1,0	
Com intercalação e agente lixiviante	90	3	0,1	89,60
			1,0	89,80
		6	0,1	90,00
			1,0	90,30
Com agente lixiviante	25	3	0,1	89,80
			1,0	89,90
		6	0,1	90,00
			1,0	90,30
	90	3	0,1	89,70
			1,0	90,20
6	0,1	90,20		
		1,0	90,30	

## 6. CONCLUSÃO

Este método está diretamente relacionado ao valor de alvura inicial dos produtos de caulins. Pois, se o caulim possui uma alvura inicial muito elevada e, provavelmente, um teor muito baixo de ferro, que deve estar associado à rede cristalina, sendo assim, a remoção extra de ferro é muito difícil de ocorrer. Com isso, verifica-se que o sucesso do método está intimamente relacionado ao teor de ferro inicial da amostra, o qual não pode ser muito baixo (acima de 0,5%, pelo menos).

É importante ressaltar que um incremento do valor de alvura na pastilha e no filme foi de 3,6 e de aproximadamente 2,6, respectivamente, pontos na escala ISO e da opacidade este valor aumentou cerca de 2,2 pontos na

escala ISO, podendo ser considerado muito positivo, pois o valor agregado do caulim aumenta consideravelmente após uma pequena modificação.

Vale ressaltar também que diferentes tecnologias específicas para o beneficiamento do caulim têm sido proposta com o intuito de aumentar o seu valor agregado, tornando-o mais competitivo e atraente para o mercado. Em relação as diferentes tecnologias existentes, a técnica de intercalação do caulim com compostos orgânicos parece promissora, uma vez que preserva a estrutura do caulim original, sem causar maiores danos ao processo. A literatura mostra alguns trabalhos nos quais o objetivo é o estudo dos fatores que influenciam a intercalação e os tipos de compostos que podem ser empregados como agente intercalante. Entretanto, poucos trabalhos foram destinados ao estudo da utilização desse método para o beneficiamento do caulim. Assim, é de grande importância a realização de novos trabalhos que visem o esclarecimento do efeito dessa metodologia nas propriedades do caulim empregado na confecção de papel.

## **BIBLIOGRAFIA**

- GRIM, R.E. Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New, 596 pp., 1968.
- LAGALY, G. Clay-organic interactions, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 311 (series A), p. 311-332, 1984.
- LIM, J.C. Brightness of crystalline layered silicate minerals, U.S. Patent 3.899.343, August, 1975.
- MAXWELL, C. B.; MALLA, P. B. Kaolin-potassium acetate intercalation complex na process of forming same, U. S. Patente 5.672.555, September, 1997.
- MURRAY, H. H. Kaolin Minerals: Their Genesis and Occurrences, Reviews in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates, (S. W. Bailey, Ed.), Vol. 19, p.67-89, 1988.
- PICKERING Jr., S. M.; MURRAY, H. H. Clays-Kaolin, Industrial Minerals and Rocks, 6<sup>th</sup> Edition, (D. D. Carr, Senior Ed.), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton/Colorado, 1994.
- WEISS, A.; THIELEPAPE, W.; ORTH, H. Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem, vol. 1, Israel University Press, Jerusalem, p. 277-293, 1966.