

EFEITO DE DIFERENTES DISPERSANTES NA VISCOSIDADE DE AMOSTRAS DE CAULIM DESTINADAS À INDÚSTRIA DE PAPEL E DE CATALISADORES ⁽⁰¹⁾

Eduardo Augusto de Carvalho⁽⁰²⁾

RESUMO

Este trabalho compara o efeito de dois dispersantes diferentes na viscosidade a baixo cisalhamento de duas amostras de caulim, uma destinada à indústria de papel e outra à indústria de catalisadores para refino de petróleo. Além da viscosidade a baixo cisalhamento, foram determinados o potencial zeta e a distribuição granulométrica das duas amostras.

Os resultados indicaram que, nas concentrações de sólidos estudadas, um dos dispersantes (sal sódico de um ácido policarboxílico) proporcionou a menor viscosidade a baixo cisalhamento, além de um menor consumo. A influência do potencial zeta das partículas de caulim no estado de dispersão foi também analisada.

Palavras-chaves: caulim, viscosidade, potencial zeta

(01) Trabalho a ser apresentado no XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Met. Extrativa - I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tec. Mineral, Águas de São Pedro, SP, 23 a 26 de agosto de 1998

(2) Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., Centro de Tecnologia Mineral - CETEM
e-mail: ecarvalho@cetem.gov.br

INTRODUÇÃO

O caulim se apresenta, hoje, como um dos minerais industriais mais importantes. Este grande interesse pelo caulim se explica por este apresentar as seguintes características: relativamente barato; não abrasivo; fornecer brilho a superfícies revestidas; ser inerte numa faixa ampla de pH (3 a 9); apresentar baixa viscosidade a elevadas concentrações de sólidos ($> 65\%$); apresentar uma distribuição granulométrica fina, mas fácil de ser controlada; possuir baixa condutividade térmica e elétrica; e possuir bons índices de alvura e opacidade [1].

O caulim é naturalmente fino, não necessitando ser reduzido em operações de britagem e moagem, comuns aos outros minerais com os quais compete. Essas operações, além de produzirem uma distribuição de tamanho randômica, aumentam os custos de beneficiamento. Devido ao tamanho naturalmente fino das partículas de caulim, é comum referir-se ao tamanho das partículas pelo percentual de massa acumulada passante em $2\ \mu\text{m}$ [2].

Por ser o caulim sempre utilizado na forma de polpa, o controle da viscosidade da polpa se torna muito importante [3]. Verifica-se que, nas últimas décadas, a indústria de caulim apresentou grandes avanços técnicos na melhoria de suas propriedades, como alvura, cor, distribuição granulométrica e abrasividade dos seus produtos; no entanto, em relação à viscosidade, observa-se que esses avanços foram muito pequenos. O caulim, ou melhor, a polpa de caulim, pode apresentar uma alta viscosidade devido a uma ou mais das seguintes razões [2]:

- Presença de esmectita, moscovita fina ou outras micas;
- Distribuição granulométrica muito uniforme. Caulins que resultam em polpas com baixa viscosidade tendem a apresentar uma distribuição granulométrica bimodal, ou seja, apresentam uma pequena quantidade de cristais finos de caulinita espalhados entre os cristais maiores. Quando uma amostra de caulim apresenta pouca quantidade de cristais finos, costuma-se

adicionar pequenas porcentagens de partículas finas durante o processamento, de modo a reduzir a viscosidade da polpa;

- Presença de sais químicos na polpa que reduzem as cargas elétricas dos cristais de caulinita, promovendo uma atração entre os mesmos.

Caulins com alta viscosidade são utilizados na indústria cerâmica, na qual, na produção de objetos de porcelana, a polpa de caulim é injetada em um molde cheio de poros, por onde a água da mesma é retirada, antes do processo de queima. Se for utilizado um caulim de baixa viscosidade, a peça irá apresentar uma baixa resistência mecânica. Outra utilização para caulins que apresentam alta viscosidade é na produção de catalisadores para indústria automobilística e de refino de petróleo. Nesse caso, é interessante utilizar caulins que apresentem uma ausência de distribuição granulométrica bimodal, ou seja, que apresentem uma grande quantidade de partículas coloidais (tamanho inferior a $1 \mu\text{m}$).

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de dois dispersantes diferentes na viscosidade de duas amostras diferentes de caulim, em diferentes concentrações de sólidos. O potencial zeta e a distribuição granulométrica de ambas as amostras foram também determinados.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas foram fornecidas pela Mineração Monte Pascoal Ltda, Bahia, e são amostras comerciais, sendo a amostra "*Caulim Coating*" utilizada no revestimento de papéis e a amostra "*Caulim Extrafino*" na produção de catalisadores para refino do petróleo.

Para cada uma das amostras enviadas, foi preparada uma pilha de homogeneização, de modo a retirar sub-amostras representativas de 400,0 g.

A distribuição granulométrica das amostras foi realizada em um analisador de tamanho de partícula Sedigraph 5.100. Os ensaios foram

realizados em pH 7,0 e adicionou-se uma solução 0,05 % de hexametáfosfato de sódio, como dispersante.

A mobilidade eletroforética foi determinada em um equipamento Rank Brothers, Mark II. Como eletrólito, foi utilizada uma solução 10^{-3}M KCl. O pH foi ajustado através da adição de soluções diluídas de KOH e HCl. Foi também determinado o potencial zeta na presença dos dois dispersantes estudados, em pH 7. O potencial zeta foi obtido através da seguinte equação:

$$Z = 12,9 \cdot u$$

onde:

Z = potencial zeta, em mV;

u = mobilidade eletroforética, em $\mu\text{m}\cdot\text{cm} / \text{s}\cdot\text{V}$

A determinação da viscosidade foi realizada em um viscosímetro de baixo cisalhamento Brookfield, modelo RTV, utilizando velocidade de rotação de 20 rpm e hastes de números 2 ou 3. Para cada uma das amostras foram realizados ensaios nas seguintes concentrações de sólidos: 68 %, 69 %, 70 % e 71 %. O pH das polpas foi ajustado para 7,0, através da adição controlada de carbonato de sódio. Os dois dispersantes estudados foram denominados de dispersante A e dispersante B. O dispersante A é um poliacrilato neutralizado, enquanto o dispersante B é um sal sódico de um ácido policarboxílico em solução aquosa. O ensaio consistiu em adicionar pequenas dosagens de dispersantes até que houvesse o aumento da viscosidade, uma vez ser comum a diminuição da viscosidade após a adição do dispersante. Após a adição de alíquotas de dispersante, a polpa era agitada durante 2 minutos em um agitador na velocidade de 2000 rpm, sendo em seguida verificada a nova viscosidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Distribuição granulométrica

As distribuições granulométricas das amostras são apresentadas na Figura 1. A amostra *Caulim Extrafino* apresentou uma distribuição granulométrica mais fina. Apesar de possuir 94 % das partículas com tamanho inferior a 2 μm , esta amostra não pode ser utilizada no revestimento do papel devido à grande quantidade (62%) de partículas com tamanho inferior a 0,2 μm , ocasionando uma ausência de distribuição bimodal entre as partículas. Essa quantidade de partículas coloidais é responsável pela elevada viscosidade da amostra [2].

A distribuição granulométrica da amostra *Caulim Coating* indica a possibilidade de aplicação no revestimento de papel, tendo em vista a quantidade de partículas (88 %) com tamanho inferior a 2 μm e com tamanho inferior a 0,2 μm (26 %), o que caracteriza uma distribuição bimodal.

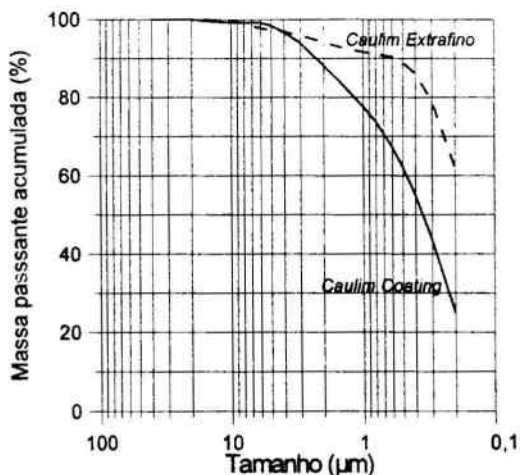


Figura 1 - Curvas de distribuição granulométrica das amostras *Caulim Extrafino* e *Caulim Coating*.

Viscosidades das amostras

Com exceção da polpa com 68 % de sólidos da amostra *Caulim Coating*, o dispersante B foi capaz de produzir polpas com viscosidades inferiores àquelas obtidas utilizando o dispersante A, como pode ser visto nas Tabelas 1, 2, 3 e 4 e nas Figuras 3 e 4. Além da menor viscosidade, pode ser verificado um menor consumo do dispersante B na preparação das polpas de ambas as amostras.

Tabela 1 - Viscosidade a baixo cisalhamento da amostra *Caulim Coating*, utilizando o dispersante A.

Concentração de sólidos (%)	Haste utilizada	Carbonato de sódio (kg/t)	Dispersante A (kg/t)	Viscosidade (mPa.s)
68,34	2	2,46	8,04	430
69,44	2	2,87	8,03	560
70,04	2	2,74	9,04	810
71,11	2	3,00	8,88	1154

Tabela 2 - Viscosidade a baixo cisalhamento da amostra *Caulim Coating*, utilizando o dispersante B.

Concentração de sólidos (%)	Haste utilizada	Carbonato de sódio (kg/t)	Dispersante B (kg/t)	Viscosidade (mPa.s)
68,17	2	2,73	5,88	450
69,05	2	3,17	4,92	510
70,65	2	2,98	6,14	680
70,88	2	3,80	5,05	850
71,40	2	3,25	5,19	1090

A amostra *Caulim Coating*, além da distribuição granulométrica (88 % < 2µm e bimodal), também apresentou viscosidade compatível para a aplicação em papéis revestidos (abaixo de 800 mPa.s) [2], o que não foi observado na amostra *Caulim Extrafino*.

A maior viscosidade da amostra *Caulim Extrafino* em relação à amostra *Caulim Coating* é explicada pela maior quantidade de partículas com tamanho inferior a 0,2 µm. A amostra *Caulim Coating* apresentou 25 % das partículas com tamanho inferior a 0,2 µm, enquanto a amostra *Caulim Extrafino* apresentou 62 %. Observa-se nesta amostra uma ausência de distribuição bimodal, fato este que caracteriza um caulim de elevada viscosidade a baixo cisalhamento, ideal para a indústria de catalisadores de automóveis [2] e de refino de petróleo.

Tabela 3 - Viscosidade a baixo cisalhamento da amostra *Caulim Extrafino*, utilizando o dispersante A.

Concentração de sólidos (%)	Haste utilizada	Carbonato de sódio (kg/t)	Dispersante A (kg/t)	Viscosidade (mPa.s)
68,45	2	3,65	11,22	1350
69,64	2	3,68	11,92	1890
70,10	3	3,70	12,34	2575
70,85	3	3,68	12,34	3000

O maior consumo de reagentes, para a preparação das polpas com a amostra *Caulim Extrafino*, também é explicado pela elevada quantidade de partículas com tamanho inferior a 0,2 µm. Tal fato implica em uma maior quantidade de dispersante necessária para a dispersão das partículas.

Tabela 4 - Viscosidade a baixo cisalhamento da amostra *Caulim Extrafino*, utilizando o dispersante B.

Concentração de sólidos (%)	Haste utilizada	Carbonato de sódio (kg/t)	Dispersante B (kg/t)	Viscosidade (mPa.s)
68,35	2	4,40	10,54	1066
69,44	2	4,38	9,13	1390
70,38	3	4,43	11,36	2425
70,93	3	4,12	11,36	2625

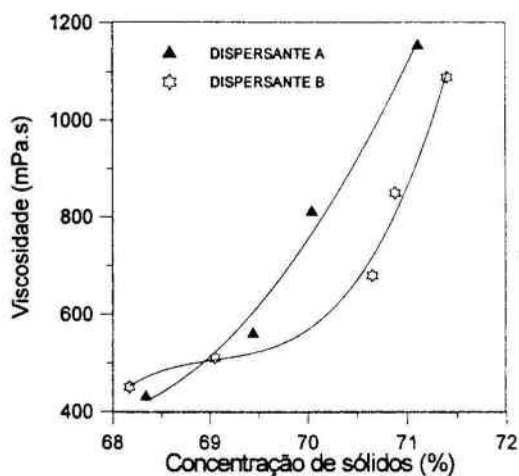


Figura 2 - Curvas viscosidade x concentração de sólidos, obtidas para a amostra *Caulim Coating*, utilizando os dispersantes A e B.

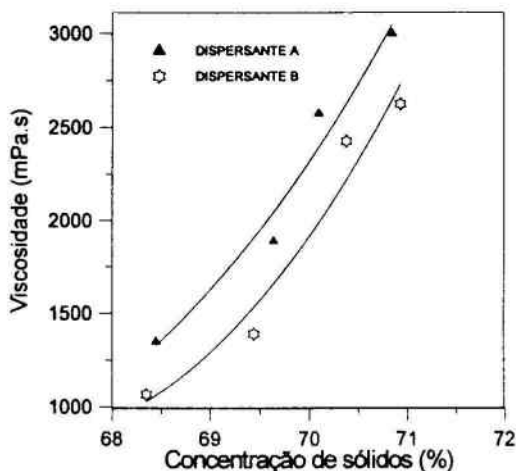


Figura 3 - Curvas viscosidade x concentração de sólidos, obtidas para a amostra *Caulim Extrafino*, utilizando os dispersantes A e B.

Potencial Zeta

A variação do potencial zeta com o pH, das duas amostras, é mostrada na Figura 4, na presença do eletrólito KCl. O ponto isolétrico das amostras ocorre na faixa de pH 2,2 a 3,2, sendo semelhante ao de outras amostras de caulim [4]. Verifica-se uma forte dependência do pH nos potenciais zeta de ambas as amostras. O potencial zeta se apresenta mais negativo, à medida que o pH aumenta de valor. Não há diferença significativa nos valores de potencial zeta das duas amostras com a variação do pH.

As determinações do potencial zeta na presença do dispersante A ou B são mostradas na Tabela 5. Tanto para a amostra *Caulim Coating* como para a amostra *Caulim Extrafino*, o uso do dispersante B mostra uma tendência a apresentar maior potencial zeta (valor absoluto). O maior potencial zeta promoveria uma maior dispersão, como se verifica nas Figuras 2 e 3. Não foi possível, entretanto, medir a mobilidade eletroforética nas concentrações de dispersantes empregadas nos ensaios de viscosidade.

Tabela 5 - Potencial Zeta das duas amostras de caulim em pH 7, na presença do dispersante A ou B.

Dispersante	(g/l)	<i>Caulim Coating</i>	<i>Caulim Extrafino</i>
A	0,00	-58 mV	-62 mV
A	0,05	-81 mV	-69 mV
A	0,10	-83 mV	-70 mV
B	0,00	-58 mV	-62 mV
B	0,05	-83 mV	-72 mV
B	0,10	-89 mV	-81 mV

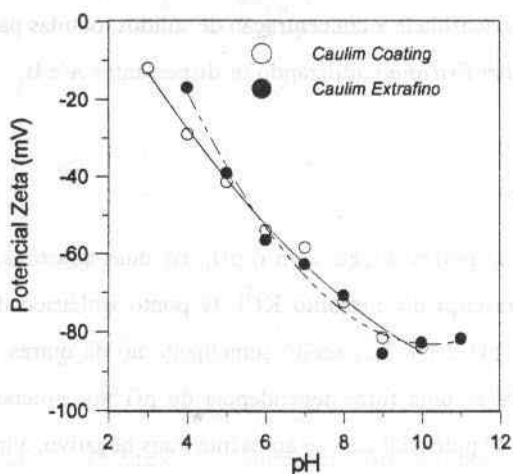


Figura 4 - Curvas de potencial zeta x pH, obtidas para as amostras *Caulim Coating* e *Caulim Extrafino*, na presença de 10^{-3} M KCl.

CONCLUSÕES

- A amostra *Caulim Coating* apresentou viscosidade inferior à da amostra *Caulim Extrafino*, para todas as concentrações de sólidos estudadas. A viscosidade da amostra *Caulim Extrafino*, superior a 800 mPa.s, impede a sua utilização no revestimento de papel;

- A maior quantidade de partículas com tamanho inferior a 0,2 μm da amostra *Caulim Extrafino*, com uma conseqüente ausência de distribuição bimodal, é a principal razão da maior viscosidade desta amostra em relação à amostra *Caulim Coating*;
- A amostra *Caulim Coating*, em relação a amostra *Caulim Extrafino*, apresentou um consumo menor de dispersantes e de carbonato de sódio para a preparação da polpa, nas diferentes concentrações de sólidos estudadas;
- Tanto para a amostra *Caulim Coating* quanto para a amostra *Caulim Extrafino*, o consumo do dispersante B foi menor do que o do dispersante A, para a preparação das polpas. No entanto, o consumo de carbonato de sódio, quando foi utilizado o dispersante B, foi ligeiramente superior do que quando foi utilizado o dispersante A.
- Em ambas as amostras, as polpas preparadas com o dispersante B apresentaram uma viscosidade menor do que aquelas preparadas com o dispersante A, especialmente para as polpas com concentrações de sólidos superiores a 70 % de sólidos;
- Para ambas amostras, quanto maior o pH da polpa, mais negativo será o potencial zeta das amostras e maior será a repulsão entre as partículas, ocorrendo em conseqüência uma maior dispersão destas na polpa;
- As menores viscosidades foram obtidas para os valores mais negativos de potencial zeta.

AGRADECIMENTOS

À Mineração Monte Pascoal pela permissão da apresentação de parte dos resultados neste trabalho. Ao técnico químico Marcelo Corrêa de Andrade pela realização dos ensaios de mobilidade eletroforética. Ao auxiliar técnico Jorge Andrade pelo auxílio nos ensaios de viscosidade. Ao Dr. Fernando Freitas Lins pelas sugestões e revisão técnica do texto. Ao MCT / CNPq, pela bolsa DTI, processo 381270/97-1.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HARBEN, P.W. In: *THE INDUSTRIAL MINERALS HANDYBOOK II. A guide to markets, specification & Prices.*, 2nd edition, Metal Bulletin PLC, p.89-95., 1995
- [2] PICKERING, S.M., JR.; MURRAY, H.H.; In: *Clays - Kaolin*. Industrial Minerals and Rocks, 6th edition, D.D. Carr ed., Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p.255- 277, 1994.
- [3] GALAZZO, J.L.; DEPETRIS, P.J.; CERRO, R.L.; MURRAY, H.H.; *Viscosity improvement of an Argentine kaolin by ionic treatment*. Applied Clay Science, v.1, p. 367-373, 1986, Amsterdam.
- [4] BRAGS, B.; FORNASIERO, D.; P RALSTON, J.; SMART, R.S.; *The effect of surface modification by an organosilane on the eletrochemical properties of kaolinite*. Clay and Clay Minerals, v.42, n.2, p.123-136, 1994.

ABSTRACT

EFFECT OF DIFFERENT DISPERSANTS ON THE VISCOSITY OF KAOLIN SAMPLES, USED IN PAPER AND CATALYST INDUSTRIES

Eduardo Augusto de Carvalho

This work aims to compare the effect of two different dispersants on low shear viscosity of two kaolin samples, one used in paper industry and other used in catalyst industry to refine petroleum. The zeta potential and size distribution of the two samples were also measured.

The results show that in all solids concentrations studied, one of the reagents (sodic salt of a polycarboxylic acid) provided better (lower) values of viscosity and also lower consumption. The influence of zeta potential of kaolin particles on the dispersion degree was also verified.

Key words: kaolin; viscosity; zeta potential