

## ALVEJAMENTO QUÍMICO DE CAULINS BRASILEIROS: EFEITO DO POTENCIAL ELETROQUÍMICO DA POLPA E DO AJUSTE DO pH

**Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva\***, **Francisco Manoel dos Santos Garrido** e **Marta Eloísa Medeiros**

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CT, Bl. A, Ilha da Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

**João Alves Sampaio e Adão Benvindo da Luz**

Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, Ilha da Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

**Lívia da Silva Mello e Flávio Teixeira da Silva**

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Coordenação de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horácio de Macedo, 2030, CT, Bl. F, Ilha da Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 16/3/10; aceito em 19/9/10; publicado na web em 8/12/10

CHEMICAL BLEACHING OF THE BRAZILIAN KAOLIN: THE EFFECT OF THE PULP ELECTROCHEMICAL POTENTIAL AND pH ADJUSTMENT. Samples of Kaolin from different regions in Brazil were characterized by XRD, SEM and chemical analysis. A chemical bleaching study with pH adjustment was accomplished with the fractions below 37  $\mu\text{m}$ , after classification by screening. The main objective was to evaluate the conditions of chemical bleaching that most increase the brightness of these kaolin's samples. Increases between 2.63 and 2.98% in the brightness (ISO) were observed after the chemical bleaching. We could say that the reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  during the chemical bleaching promoted an increase in the brightness, based on the Pourbaix Diagrams.

Keywords: kaolin; chemical bleaching; brightness.

### INTRODUÇÃO

O termo caulim é utilizado para denominar a rocha que contém o mineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), assim como o produto de seu beneficiamento. É uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca ou quase branca e de granulometria fina.<sup>1-3</sup> O caulim é considerado uma rocha industrial, sendo utilizado como matéria-prima em diversos tipos de indústrias, tais como as de papel, cerâmica, tinta, plástico, concreto, vidros, borracha, cosmético, fármacos, catalisadores, fertilizantes, entre outras.<sup>2-11</sup> No entanto, o uso mais importante do caulim é na fabricação de papel, podendo ser utilizado como carga ou cobertura, com um consumo de aproximadamente 45% de todo o caulim produzido no mundo; assim, dos 37 milhões de toneladas de caulim beneficiado no mundo, cerca de 16 milhões são utilizados na indústria de papel. O Brasil é responsável por aproximadamente 7% da produção mundial de caulim e detém em torno de 28% das reservas mundiais.<sup>2-5</sup>

Caulins são resultantes de alterações de silicatos de alumínio, particularmente, os feldspatos e podem ocorrer em dois tipos de depósitos: os primários ou residuais (eluvial) e os secundários. Depósitos primários são resultantes das alterações de rochas *in situ*, enquanto que os secundários são oriundos da deposição de materiais transportados por correntes de água doce.<sup>1,2,5-7</sup> Os depósitos brasileiros de caulim têm sido estudados por vários pesquisadores enfatizando, principalmente, os seus aspectos mineralógicos, químicos e geológicos, assim como questões tecnológicas e ambientais relacionadas a sua mineração, aplicação e beneficiamento.<sup>1,2,5-15</sup>

As principais impurezas associadas aos caulins comerciais são quartzo, feldspato, muscovita, biotita, óxidos de titânio e óxidos ou hidróxidos de ferro, tais como goethita, hematita e magnetita. Essas

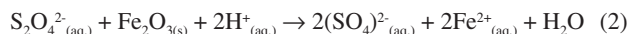
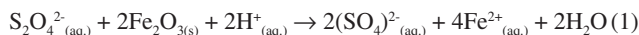
impurezas afetam significativamente a alvura do caulim, principal propriedade física relacionada à sua aplicação na indústria de papel, pois contribuem para absorção de luz e, dessa forma, tornam o caulim menos alvo, diminuindo seu valor agregado. Para ser utilizado na indústria de papel a alvura do caulim deve estar entre 80-90% ISO.<sup>2,3</sup> Portanto, a remoção de impurezas contendo ferro do caulim é extremamente importante para a indústria de papel, uma vez que, neste segmento, a pureza e a alvura são os fatores limitantes ao seu uso como carga ou cobertura. Quando o ferro ocorre associado à caulinita, na forma de goethita, magnetita e/ou pirita, sua remoção é possível por métodos físicos como a separação magnética a úmido de alta intensidade.<sup>2,5,6</sup> No entanto, a remoção não é completa e há necessidade de uma etapa complementar de beneficiamento, isto é, o alveamento químico, que remove os minerais de ferro residuais, inclusive a hematita, não removidos pela separação magnética. O ferro também pode ser encontrado como impureza substitucional na estrutura da caulinita, onde o  $\text{Fe}^{3+}$  substitui o  $\text{Al}^{3+}$  em sítios octaédricos, sendo que, neste caso, não há a possibilidade de sua remoção por beneficiamento físico ou físico-químico.<sup>2,5-7</sup>

A literatura relata várias alternativas para o alveamento químico do caulim.<sup>2,15,16</sup> No alveamento por ação de um reagente redutor, inúmeras reações de oxirredução podem ocorrer, sendo a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  a de maior importância para a obtenção de um alto índice de alvura. O óxido e o hidróxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) possuem solubilidades bastante limitadas, portanto, para que essas impurezas sejam eliminadas é necessária uma reação de redução do  $\text{Fe}^{3+}$  que ocorra em meio ácido; o reagente redutor mais utilizado tem sido o ditionito de sódio.<sup>2,16</sup>

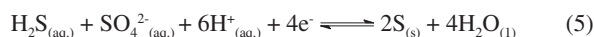
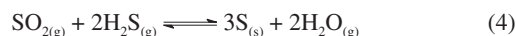
As reações do íon ditionito em solução aquosa são bastante complexas e sua decomposição apresenta comportamento oscilatório, sendo que a formação da espécie radicalar  $\text{SO}_2^-$  tem sido considerada, em estudos cinéticos e de mecanismo, como responsável pelo

\*e-mail: fnogueira@cetem.gov.br

grande poder redutor do íon ditionito.<sup>17</sup> No entanto, a reação entre o óxido férrico e o ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), em meio ácido, pode, em princípio, ser expressa de forma simplificada pelas Equações 1 e 2:<sup>2,6,7,15-17</sup>



O potencial redox das reações 1 e 2 aumenta à medida que o pH diminui, pois o mesmo favorece a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>2,7</sup> No entanto, a estabilidade do reagente redutor ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) diminui em pH muito baixo, ocorrendo reações sucessivas que podem vir a dar origem à formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , Equação 3, e à precipitação de enxofre elementar (S), Equações 4 e 5, comprometendo, dessa forma, a alvura do caulim.<sup>2,6,7,16</sup> Como consequência, a reação de alveamento é geralmente realizada em valores de pH compreendidos entre 3,0 e 4,5.<sup>7</sup>



Neste trabalho, foi realizado um estudo do alveamento químico de três amostras de caulim de diferentes localidades do Brasil, por meio da redução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  com ditionito de sódio, em diferentes valores de pH e com o acompanhamento do potencial eletroquímico (Eh) da polpa, sendo que o principal objetivo consistiu em se identificar condições que favoreçam um melhor desempenho no alveamento químico, de forma a se obter um valor no índice de alvura que seja compatível com a aplicação desses caulins na indústria de papel.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Amostras de caulim

Neste trabalho foram utilizadas três amostras de caulim de diferentes localidades do Brasil e de dois tipos de depósito, primário e secundário. A Tabela 1 ilustra os caulins utilizados no desenvolvimento deste estudo, assim como sua origem e tipos de depósito.

**Tabela 1.** Estado de origem e tipo de depósito das amostras de caulim

Caulim	Origem	Tipo de Depósito
A	RN	Primário
B	PA	Secundário
C	AM	Secundário

### Preparação da amostra

A primeira etapa dos trabalhos, em laboratório, constou da preparação da amostra, utilizando-se o procedimento padrão estabelecido pelo CETEM.<sup>18</sup> De início, procedeu-se o quarteamo da amostra em pilha de homogeneização, da qual foram coletadas amostras de 20 kg. Na etapa seguinte, com a amostra homogeneizada de 20 kg, foi feita uma nova pilha de homogeneização para coleta de alíquotas de 1,0 kg cada.

O peneiramento foi realizado a úmido, com uma polpa com 30% de sólidos, utilizando-se um peneirador vibratório. A fração com granulometria inferior a 37  $\mu\text{m}$  foi seca, desagregada e quar-

teada em amostras de 200 g, que foram utilizadas nos ensaios de alveamento químico.

### Caracterização química e mineralógica

A análise química foi feita por absorção atômica no equipamento AA6 Varian, com comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,5 mm com o uso da mistura ar/acetileno. Os difratogramas de raios X das amostras, com granulometria inferior a 37  $\mu\text{m}$ , foram obtidos pelo método do pó, no equipamento Bruker-AXS D5005, radiação  $\text{Co K}\alpha$  (35 kV e 40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo, com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a 80° em 2 $\theta$ . A morfologia dos grãos de caulinita foi observada em microscópio eletrônico de varredura Leica, modelo F440, em modo de alto vácuo. As partículas previamente dispersadas foram recobertas com prata para torná-las condutoras.

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

### Alveamento químico

Os ensaios de alveamento químico foram realizados com uma polpa de 30% de sólidos com agitação controlada (90 rpm) por um período de até 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 de caulim. O pH foi uma das variáveis do processo, assim, os ensaios foram realizados com valores de pH iguais a 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5. O pH da polpa foi medido continuamente, sendo que, quando necessário, o ajuste do pH foi realizado com a adição de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,1 mol/L. O Eh da polpa foi medido em intervalos de 15 min. Durante a realização dos ensaios, alíquotas de 100 mL foram retiradas a cada 30 min, filtradas e secas em estufa a aproximadamente 100 °C. Após a secagem foi determinada a alvura das amostras, seguindo-se o procedimento descrito anteriormente. É importante ressaltar que durante os ensaios a polpa de caulim é mantida sob agitação. No entanto, essa agitação deve ser lenta (cerca de 90 rpm), para que não haja oxidação do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  de forma acelerada pelo oxigênio do ar, comprometendo a eficiência do processo.

As medidas do pH da polpa foram realizadas num pHmetro da marca Digimed, modelo DM-200. O equipamento foi calibrado com o uso de soluções tampão com valores de pH 4 e 7. O eletrodo utilizado foi o de vidro, combinado com o eletrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

O potencial eletroquímico das reações foi medido com o uso de um eletrodo de platina da marca Analion, modelo ROX 673, com eletrodo de referência de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (calomelano), previamente calibrado com solução padrão *Zobel* em  $550 \pm 5$  mV.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difratometria de raios X (DRX) é a principal técnica utilizada na identificação mineralógica das amostras de caulim. Os difratogramas das amostras de caulim bruto encontram-se na Figura 1. A análise dos resultados indica que estes caulins são em princípio caulíníficos, uma vez que não possuem picos referentes ao mineral ílita e apresentam os picos referentes ao mineral lamelar caulinita, com distância interplanar basal de 715 pm, valor típico de materiais com estrutura lamelar.<sup>5,19,20</sup> No entanto, os caulins RN e AM encontram-se associados aos minerais quartzo e muscovita, sendo que não se pode descartar totalmente a presença de haloisita (distância interplanar

basal de cerca de 1000 pm para a haloisita hidratada).<sup>19</sup> Observa-se também que o difratograma do caulim AM apresenta uma maior intensidade nos picos de quartzo.

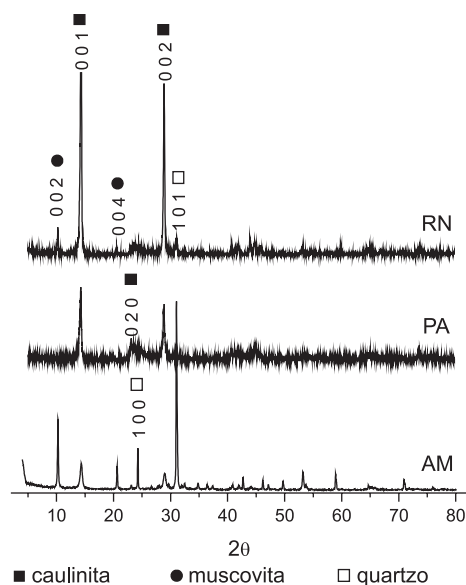


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de caulim de diferentes localidades do Brasil

As amostras de caulim foram submetidas à análise química por absorção atômica como técnica complementar à DRX. Os resultados na Tabela 2 indicam que o caulim PA é essencialmente caulínítico, uma vez que as percentagens de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se aproximam dos valores teóricos estabelecidos para a caulinita (46,5 e 39,5%, respectivamente). No entanto, a análise para os caulins RN e AM mostrou teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diferentes dos esperados para caulins caulíníticos. Wilson<sup>21</sup> pesquisou e comparou a composição química de diferentes caulins, caulim caulínítico (China), haloisítico (Inglaterra) e caulínítico/haloisítico (Nova Zelândia), e comprovou que o caulim haloisítico possui um maior teor de  $\text{SiO}_2$  (50%) e menor teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (35%) quando comparado com o caulim caulínítico. Uma vez que os caulins RN e AM exibiram uma composição química e mineralógica diferente do caulim PA, foi feito um estudo de caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o propósito de identificar a morfologia dos caulins estudados.

A caulinita possui variações expressivas de morfologia e tamanho de grão; essas variações podem estar associadas à origem do depósito e ao grau de cristalinidade do mineral. As imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figuras 1Sa, b e c, material suplementar, ilustram a morfologia das partículas de caulinita nas três diferentes amostras de caulim, com granulometria inferior a 37  $\mu\text{m}$ . Como observado, nas três amostras, as partículas de caulinita possuem uma morfologia com cristais de formato lamelar, bordas irregulares semelhantes a hexágonos, isto é, placas pseudo-hexagonais. As partículas encontram-se aglomeradas, não delaminadas, na forma de *booklets*. Por meio da MEV pode-se observar que os caulins RN e AM, Figuras 1Sa e c, material suplementar, não contêm haloisita, uma vez que os cristais observados não possuem formato de “rocambole”, uma das morfologias características desse mineral. Estas observações complementam os resultados obtidos pela DRX e análise química, confirmando que as três amostras de caulim são do tipo caulínítico e que a maior quantidade de  $\text{SiO}_2$  nos caulins RN e AM pode ser atribuída exclusivamente ao quartzo.<sup>21</sup>

Os ensaios de alveamento químico tiveram por finalidade a remoção de impurezas de ferro capazes de comprometer a alvura

Tabela 2. Resultados da análise química pela técnica de absorção atômica, para as amostras de caulim com granulometria inferior a 37  $\mu\text{m}$

Óxidos	RN	PA	AM
$\text{SiO}_2$	51,60	45,4	67,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	36,32	37,8	21,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3^*$	<b>0,26</b>	<b>1,1</b>	<b>0,85</b>
$\text{TiO}_2$	< 0,01	1,3	0,62
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	< 0,01	0,02	0,01
MnO	< 0,01	0,01	0,02
CaO	0,07	0,03	0,04
MgO	0,05	0,03	0,27
$\text{K}_2\text{O}$	0,71	0,01	3,6
$\text{Na}_2\text{O}$	0,73	0,15	0,32
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,02	0,18	-
$\text{Zr}_2\text{O}$	< 0,3	-	-
PF**	13,75	13,8	4,3

\* Principal responsável pela diminuição da alvura; \*\* PF = Perda de massa ao fogo

do caulim. Estes ensaios consistiram na lixiviação ácida do óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em condições redutoras, para se obter a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  à  $\text{Fe}^{2+}$  e, conseqüentemente, elevar o índice de alvura dos caulins estudados. Durante o desenvolvimento dos ensaios de alveamento foi observado um comportamento semelhante entre os diferentes valores de pH, para os três caulins estudados. Observa-se que, conforme o valor do pH aumenta, o valor de Eh inicial tende a ser mais negativo; este comportamento pode ser observado nas Figuras 2, 3 e 4 para os caulins RN, PA e AM, respectivamente.

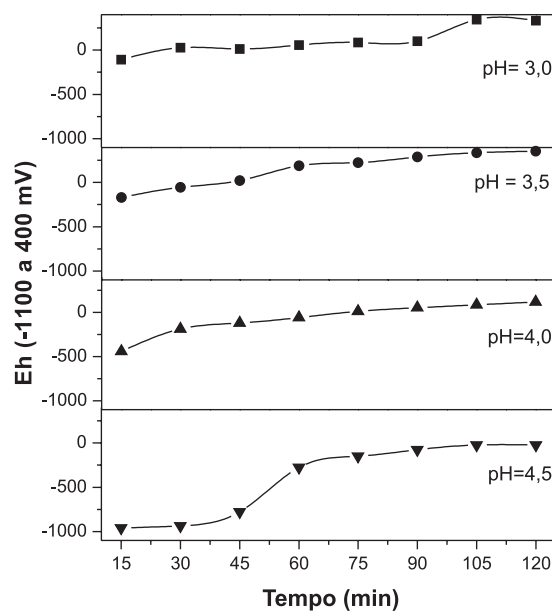
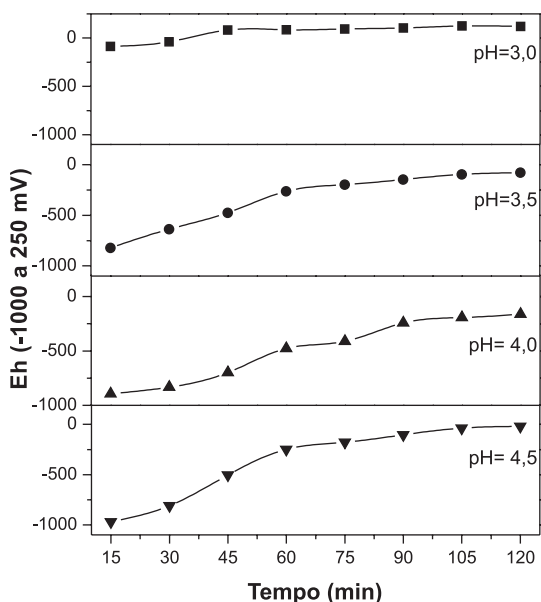
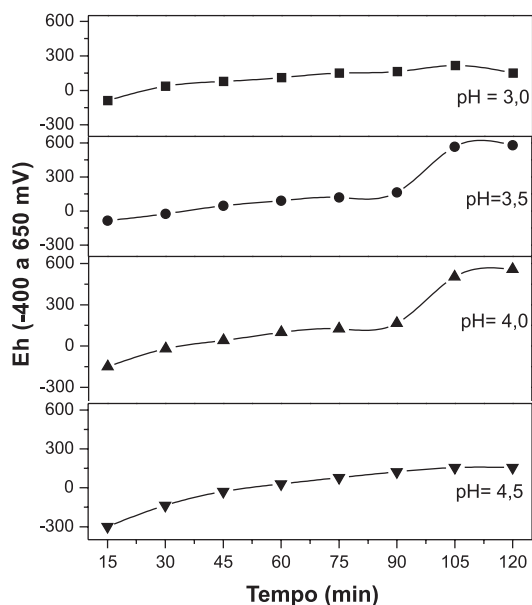


Figura 2. Curvas de Eh versus tempo de alveamento referentes ao alveamento químico do caulim RN, para diferentes valores de pH

Outra observação importante é a de que o potencial eletroquímico da polpa tende a aumentar com o tempo de alveamento, indo em direção à região de estabilidade do enxofre elementar no gráfico de Eh versus pH para o sistema  $\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  (diagrama de Pourbaix), Figura 5. É importante ressaltar que em pH maior do que 7,0 e em valores muito positivos de Eh, o íon  $\text{Fe}^{2+}$  não é estável, assim, o íon férrico



**Figura 3.** Curvas de Eh versus tempo de alvejamento referentes ao alvejamento químico do caulim PA, para diferentes valores de pH

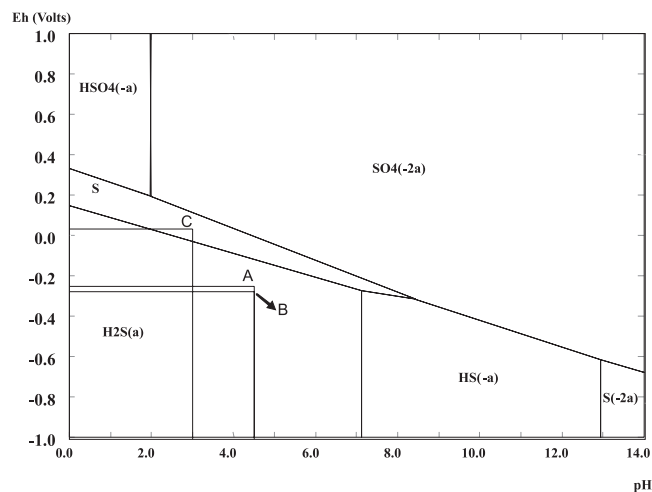


**Figura 4.** Curvas de Eh versus tempo de alvejamento referentes ao alvejamento químico do caulim AM, para diferentes valores de pH

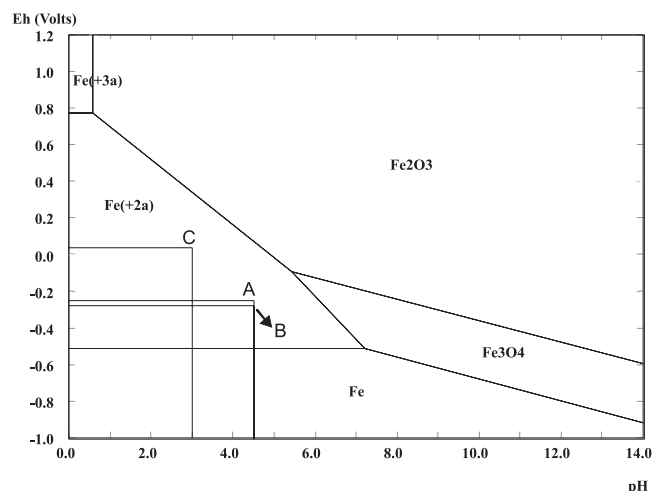
( $\text{Fe}^{3+}$ ) não será liberado do seu óxido e não ocorrerá sua redução a  $\text{Fe}^{2+}$ , como indicado, na Figura 6, pelo gráfico de Eh versus pH para o sistema  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$  (diagrama de Pourbaix). Contudo, com um ajuste adequado do pH e um controle do valor de Eh, pode-se em princípio manter a polpa de caulim dentro do campo de estabilidade do  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ . Esses dois fatores limitantes são condições essenciais à redução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e, conseqüentemente, ao alvejamento do caulim.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de Eh e de índice de alvura (%ISO), em função do tempo de alvejamento, para o pH no qual cada um dos caulins alcançou o seu melhor valor de alvura, isto é, em pH 4,5; 4,5 e 3,0, respectivamente, para os caulins RN, PA e AM. Na Tabela 1S, material suplementar, são apresentados os resultados completos do estudo de alvejamento, medidos em diferentes tempos e pH da polpa.

As Figuras 7, 2S e 3S, material suplementar, para os caulins RN, PA e AM, respectivamente, mostram a variação do valor do índice de



**Figura 5.** Diagrama de Pourbaix  $\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ , para  $[\text{S}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ , após alvejamento químico. Os pontos A, B e C correspondem aos melhores valores de índice de alvura para os caulins PA, RN e AM, respectivamente



**Figura 6.** Diagrama de Pourbaix  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ , para  $[\text{Fe}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ , após alvejamento químico. Os pontos A, B e C correspondem aos melhores valores de índice de alvura para os caulins PA, RN e AM, respectivamente

alvura (%ISO) em função do tempo de alvejamento, para o estudo apresentado na Tabela 3.

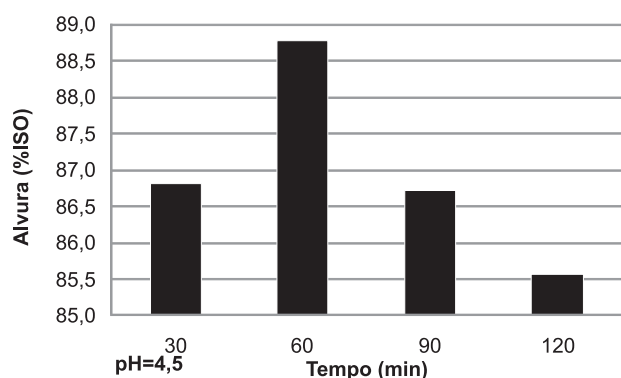
A avaliação dos resultados para o caso do caulim RN, Figura 7 e Tabela 3, mostra que o melhor valor do índice de alvura foi alcançado após 60 min de alvejamento, sendo que o Eh é negativo e corresponde ao ponto A nas Figuras 5 e 6. Portanto, nestas condições o ferro é solubilizado como  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  e não há condições da precipitação de enxofre elementar. Entretanto, se o alvejamento continuar por mais tempo observa-se uma diminuição no valor do índice de alvura; este resultado pode ser explicado considerando-se que há um progressivo aumento do valor de Eh, deslocando o sistema em direção à região de estabilidade do enxofre elementar. Este enxofre, por possuir uma coloração amarelada, contribui para a diminuição do índice de alvura do caulim.

Para o caso do caulim PA o mesmo tipo de comportamento é observado, sendo que o ponto B, nas Figuras 5 e 6, corresponde à melhor condição de alvejamento para este caulim. Uma análise mais detalhada pode ser observada por meio da Tabela 3 e Figura 2S, material suplementar.

Finalmente, para o caso do caulim AM observa-se, na Tabela 3 e Figura 3S, material suplementar, que há uma menor variação nos valores do índice de alvura, sendo que o ponto C, nas Figuras 5 e 6,

**Tabela 3.** Resultados obtidos durante o estudo de alveamento químico, por meio do controle do Eh, no valor de pH em que cada caulim alcançou o maior índice de alvura

Caulim RN			
Tempo (min)	pH (+/- 0,18)	Eh (mV)	Alvura (%ISO)
30	4,5	-935,0	86,82
60		-276,5	88,77
90		-76,0	86,72
120		-22,4	85,57
Caulim PA			
Tempo (min)	pH (+/- 0,18)	Eh (mV)	Alvura (%ISO)
30	4,5	-809,8	82,02
60		-248,8	83,41
90		-103,0	82,81
120		-19,8	83,05
Caulim AM			
Tempo (min)	pH (+/- 0,18)	Eh (mV)	Alvura (%ISO)
30	3,0	35,3	74,81
60		111,6	74,59
90		162,6	73,98
120		149,3	73,90



**Figura 7.** Variação da alvura versus tempo de alveamento, em pH 4,5 para o caulim RN

representa a melhor condição de alveamento. Entretanto, para este ponto se observa que, apesar de termos um Eh dentro da região de estabilidade dos íons  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ , este valor corresponde à região de estabilidade do enxofre elementar, conseqüentemente, deve ocorrer a precipitação deste, prejudicando a eficiência do processo de alveamento. O conjunto dos resultados aqui obtidos sugere que uma possível alternativa, para melhorar o alveamento do caulim AM, seria a de diminuir o Eh da polpa, por exemplo, pelo aumento da concentração de ditionito de sódio, o que de acordo com o diagrama de Pourbaix, Figura 5, evitaria a precipitação de enxofre.

Na Tabela 4 podem-se observar as condições específicas de alveamento químico, onde os melhores índices de alvura foram obtidos para cada amostra de caulim estudada.

**Tabela 4.** Condições de alveamento químico dos melhores índices de alvura obtidos para as amostras de caulim estudadas

Caulim	Tempo de alveamento (min)	pH	Alvura inicial (%ISO)	Alvura final (%ISO)	Eh (mV)
RN	60	4,5	86,14	88,77	-276,5
PA	60	4,5	80,43	83,41	-248,8
AM	30	3,0	71,98	74,81	35,3

## CONCLUSÕES

Os caulins estudados foram classificados como essencialmente caulínticos, com morfologia pseudo-hexagonal e forma de *booklets*. O teor de ferro convertido a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está entre 1,1 e 0,26%, o que compromete o índice de alvura, no entanto, é possível realizar reações de alveamento químico com o propósito de reduzir os íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ .

Após os ensaios de alveamento químico, os resultados foram considerados satisfatórios, pois os caulins tiveram seus valores de índice alvura aumentados entre 2,63 e 2,98%. É importante ressaltar que um aumento de aproximadamente 0,50% no índice de alvura de caulins permite aumentar, de forma considerável, o seu valor agregado.

Com relação à aplicação destes caulins, na indústria de papel, pode-se dizer que depois do alveamento as amostras de caulim PA e RN apresentaram alvura adequada para utilização como carga ou como cobertura. Enquanto que o processo de alveamento do caulim AM precisa ser otimizado para que se possa melhorar sua alvura, seu elevado conteúdo de quartzo deve torná-lo abrasivo, o que compromete sua aplicação.

O controle do pH com o acompanhamento do Eh, durante o alveamento químico, se mostrou fundamental para garantir a remoção de impurezas que contêm ferro e inibir a precipitação de enxofre elementar, a qual pode comprometer a alvura do caulim. Cabe ressaltar que o acompanhamento dos valores de Eh, realizado neste trabalho, permitiu a obtenção de resultados de alveamento melhores do que os relatados em artigo recente, para o caso do caulim RN.<sup>6</sup>

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Encontra-se disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br> em arquivo pdf, com acesso gratuito, o seguinte material: Figuras 1S a 3S e Tabela 1S.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 146; Wilson, I. R.; Santos, H. S.; Santos, P. S.; *Cerâmica* **1998**, *44*, 118; Luz, A. B.; Damasceno, E. C. Em série *Tecnologia Mineral*; Fernandes, F. R. C., ed.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 1994, vol. 65, cap. 1.
- Luz, A. B.; Campos, A. R.; Carvalho, E. A.; Bertolino, L. C.; Scorzelli, R. B. Em *Rochas e Minerais Industriais*; Luz, A. B.; Lins, F. A. F., eds.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2ª ed., 2009, cap. 12; Luz, A. B.; Chaves, A. P. Em *Rochas e Minerais Industriais*; Luz, A. B.; Albuquerque, G. A. S. C., eds.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2000, vol. 1, cap. 1; Santos, P. S.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, ed. Edgard Blücher: São Paulo, 1989, vol. I.
- Conceição, S.; Santos, N. F.; Velho, J.; Ferreira, J. M. F.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, *30*, 165; Murray, H. H.; Kogel, J. E.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, *28*, 199; Murray, H. H.; *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17*, 207.
- Nkoubou, C.; Njoya, A.; Njoya, D.; Grosbois, C.; Njopwouo, D.; Yvon, J.; Martin, F.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43*, 118; Jimenez, A. F.; Palomo, A.; Vazquez, T.; Vallepu, R.; Terai, T.; Ikeda, K.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 1231; Siddiqui, M. A.; Ahmed, Z.; Saleemi, A. A.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, *29*, 55.
- Scorzelli, R. B.; Bertolino, L. C.; Luz, A. B.; Duttine, M.; Silva, F. A. N. G.; Munayco, P.; *Clay Miner.* **2008**, *43*, 129; Silva, F. A. N. G.; Silva, F. T.; Luz, A. B.; Sampaio, J. A. Em *Rochas e Minerais Industriais*; França, S. C. A.; Bertolino, L. C., eds.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2008, vol. 14, cap. 1.

6. Silva, F. A. N. G.; Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; Bertolino, L. C.; Scorzelli, R. B.; Duttine, M.; Silva, F. T.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, *44*, 189.
7. Luz, A. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.
8. Varela, M. L.; Formiga, F. L.; Dutra, R. P. S.; Nascimento, R. M.; Paskocimas, C. A.; *Cerâmica* **2009**, *55*, 209; Leite, J. Y. P.; Veras, M. M.; Santos, E. P.; Lima, R. F. S.; Paulo, J. B. A.; Pinheiro, M.; *Minerals Engineering* **2007**, *20*, 959; Menezes, R. R.; Almeida, R. R.; Santana, L. N. L.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; *Revista Matéria* **2007**, *12*, 226; Menezes, R. R.; Oliveira, M. F.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 388; Vieira, C. M. F.; Terrones, L. A.; Sánchez, R.; Monteiro, S. M.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 249; Campos, T. W.; Santos, H. S.; *Cerâmica* **1986**, *32*, 355.
9. Rocha, A. K. A.; Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; Melo, W. A.; *REM: R. Esc. Minas* **2008**, *61*, 505; Rezende, M. L. S.; Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Nascimento, J. W. B.; Leal, A. F.; *REM: Rev. Esc. Minas* **2008**, *61*, 285; Menezes, R. R.; Almeida, R. R.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Lira, H. L.; Ferreira, H. C.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 192; Gerotto, M. V.; Cabo, S. S.; Innocentini, M. D. M.; Pandolfelli, V. C.; *Cerâmica* **2000**, *46*, 200.
10. Rigo, R. T.; Pergher, S. B. C.; Petkowicz, D. I.; Santos, J. H. Z.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 21; Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2008**, *54*, 345; Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A. G.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 319; Pereira, M. C.; Tavares, C. M.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; Murad, E.; Criscuolo, P. S.; *Clay Miner.* **2007**, *42*, 299; Mignoni, M. L.; Detoni, C.; Pergher, B. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 45; Nakagaki, S.; Machado, G. S.; Halma, M.; Marangon, A. A. S.; Castro, K. A. D. F.; Mattoso, N.; Wypych, F.; *J. Catal.* **2006**, *242*, 110; Nakagaki, S.; Flávio Luiz Benedito, F. B.; Wypych, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *217*, 121; Araújo, C. S.; Silva, L. R. D.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 161.
11. Ribeiro, F. R.; Egreja Filho, F. B.; Fabris, J. D.; Mussel, W. N.; Novais, R. F.; *R. Bras. Ci. Solo* **2007**, *31*, 939.
12. Faria, E. H.; Lima, O. J.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Calefi, P. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *335*, 210; Budziak Fukamachi, C. R.; Wypych, F.; Mangrich, A. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*, 537; Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1282; Oliveira, M. T. G.; Furtado, S. M. A.; Formoso, M. L. L.; Eggleton, R. A.; Dani, N.; *An. Acad. Bras. Ciênc.* **2007**, *79*, 665; Araújo, J. C.; Assis, J. T.; Monine, V. I.; Bertolino, L. C.; *Revista Matéria* **2006**, *11*, 361; Pinheiro, P. G.; Fabris, J. D.; Mussel, W. N.; Murad, E.; Scorzelli, R. B.; Garg, V. K.; *J. South Am. Earth Sci.* **2005**, *20*, 267; Gardolinski, J. E.; Martins Filho, H. P.; Wypych, F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 30; Fonseca, M. G.; Airoidi, C.; *Quim Nova* **2003**, *26*, 699; Carneiro, B. S.; Angélica, R. S.; Scheller, T.; Castro, E. A. S.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2003**, *49*, 237; Lombardi, K. C.; Guimarães, J. L.; Mangrich, A. S.; Mattoso, N.; Abbate, M.; Schreiner, W. H.; Wypych, F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 270.
13. Silva, F. A. N. G.; Medeiros, M. E.; Sampaio, J. A.; Santos, R. D.; Carneiro, M. C.; Costa, L. S.; Garrido, F. M. S.; *Light Metals* **2009**, 139; Silva, F. A. N. G.; Santos, R. D.; Sampaio, J. A.; Garrido, F. M. S.; Medeiros, M. E.; *Light Metals* **2010**, 69.
14. Picarelli, S.; Koppe, J. C.; Costa, J. F. C. L.; Luft, C. F.; *REM: Rev. Esc. Minas* **2008**, *61*, 179; Silva, A. C.; Vidal, M.; Pereira, M. G.; *REM: Rev. Esc. Minas* **2001**, *54*, 133.
15. Mussel, W. N.; Murad, E.; Criscuolo, P. S. R.; Pinheiro, P. G.; Fabris, J. D.; *Clay Miner.* **2008**, *43*, 381; González, J. A.; Ruiz, M. del C.; *Appl. Clay Sci.* **2006**, *33*, 219; Varela, J. J.; Gliese, R.; Petter, C. O.; Peixoto, C. A.; *REM: Rev. Esc. Minas* **2005**, *58*, 201; Schreiner, W. H.; Lombardi, K. C.; Oliveira, A. J. A.; Mattoso, N.; Abbate, M.; Wypych, F.; Mangrich, A. S.; *J. Magn. Mater.* **2002**, *241*, 422; Leite, S. Q. M.; Colodete, C. H. A.; Dieguez, L. C.; San Gil, R. A. S.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 297.
16. Conley, R. F.; Lloyd, M. K.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **1970**, *9*, 595.
17. Gasana, E.; Westbroek, P.; De Wael, K.; Temmerman, E.; De Clerck, K.; Kiekens, P.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *553*, 35; Westbroek, P.; De Strycker, J.; van Uytendange, K.; Temmerman, E.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *516*, 83; Camacho, F.; Páez, M. P.; Jiménez, M. C.; Fernández, M.; *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 1387; Stucki, J. W.; Bailey, G. W.; Gan, H.; *Appl. Clay Sci.* **1996**, *10*, 417; Rueda, E. H.; Ballesteros, M. C.; Grassi, R. L.; Blesa, M. A.; *Clays Clay Miner.* **1992**, *40*, 575.
18. Oliveira, M. L. M.; Aquino, J. A. Em *Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais*; Sampaio, J. A.; França, S. C. A.; Braga, P. F. A., eds.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2007, cap. 1.
19. <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>, acessada em Novembro 2009.
20. Garrido, F. M. S.; Alves, O. L.; *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *121*, 98; Medeiros, M. E.; Alves, O. L.; *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1075.
21. Wilson, I. R.; *Clay Miner.* **2004**, *39*, 1.

## ALVEJAMENTO QUÍMICO DE CAULINS BRASILEIROS: EFEITO DO POTENCIAL ELETROQUÍMICO DA POLPA E DO AJUSTE DO pH

**Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva\***, **Francisco Manoel dos Santos Garrido** e **Marta Eloísa Medeiros**

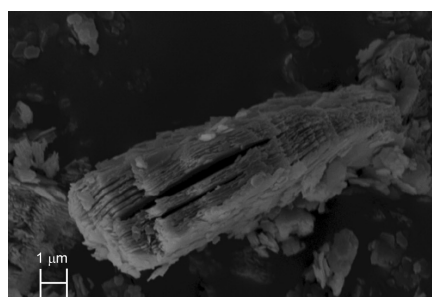
Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CT, Bl. A, Ilha da Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

**João Alves Sampaio** e **Adão Benvindo da Luz**

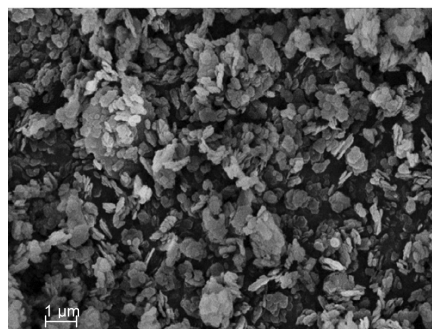
Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, Ilha da Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

**Lívia da Silva Mello** e **Flávio Teixeira da Silva**

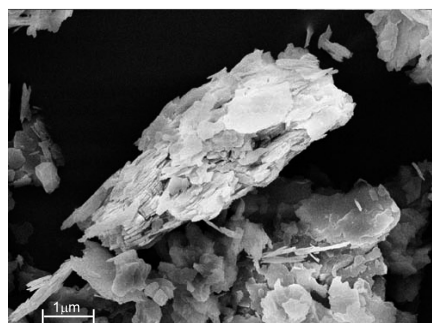
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Coordenação de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horácio de Macedo, 2030, CT, Bl. F, Ilha da Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil



(a)



(b)



(c)

**Figura 1S.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de caulim: (a) RN; (b) PA; (c) AM

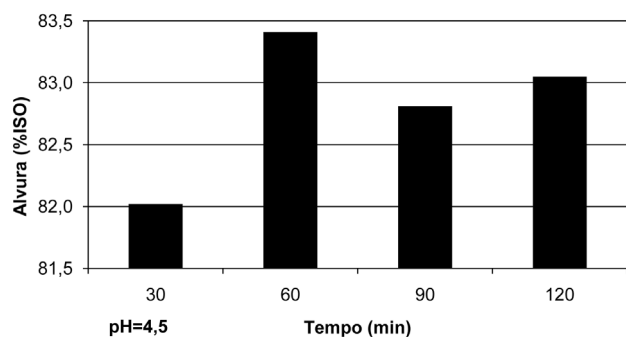


Figura 2S. Variação da alvura versus tempo de alveamento, em pH 4,5 para o caulim PA

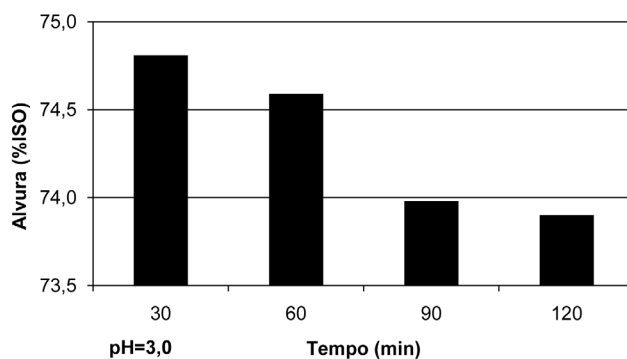


Figura 3S. Variação da alvura versus tempo de alveamento, em pH 3,0 para o caulim AM

Tabela 1S. Resultados obtidos durante o estudo do alveamento químico

Tempo (min)	pH (+/- 0,18)	Alveamento de caulins					
		Eh (mV)			Alvura (%ISO)		
		Caulins			Caulins		
		RN	PA	AM	RN	PA	AM
30	3,0	25,8	-39,6	35,3	86,76	80,68	74,81
60		57,5	86,2	111,6	86,67	81,22	74,59
90		99,2	103,9	162,6	86,8	82,67	73,98
120		332,0	121,2	149,3	86,87	81,79	73,90
Tempo (min)	3,5						
30	3,5	-54,7	-636,3	-25,5	86,65	80,91	73,58
60		188,9	-264,0	89,7	86,66	80,89	74,35
90		287,6	-146,5	164,2	86,69	80,93	73,97
120		354,5	-78,7	577,9	86,67	80,30	74,26
Tempo (min)	4,0						
30	4,0	-186,9	-834,1	-20,5	85,89	82,11	74,38
60		-57,8	-478,5	100,0	85,69	82,91	74,55
90		53,6	-242,4	165,5	85,34	82,25	74,38
120		117,1	-161,8	557,4	86,38	81,03	74,31
Tempo (min)	4,5						
30	4,5	-935,0	-809,8	-134,9	86,82	82,02	74,39
60		-276,5	-248,8	29,3	88,77	83,41	74,22
90		-76,0	-103,0	123,6	86,72	82,81	73,90
120		-22,4	-19,8	156,8	85,57	83,05	74,02