

ESTUDO DE SÍNTESE E TRANSIÇÃO ENTRE AS FASES ZEOLÍTICAS SODALITA E CANCRINITA

SANTOS, C.G.M.^{2,3}, LANA, P.M.P.B.^{2,3}, SILVA, A.A.S.^{1,2}, BARBATO, C.N.³, SAMPAIO, J.A.², GARRIDO, F.M.S.¹, SILVA, F.A.N.G.¹

¹Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro. fnogueira@iq.ufrj.br; chico@iq.ufrj.br;

²Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI). jsampaio@cetem.gov.br; asoeiro@cetem.gov.br

³Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro. cgsantos@cetem.gov.br;

cbarbato@peq.coppe.ufrj.br; lana@cetem.gov.br

RESUMO

Para a síntese hidrotermal das zeólitas foi utilizado como fonte de alumínio e de silício o caulim da região Borborema-Seridó (RN/PB) *in natura* e tratado termicamente a 500, 700 e 900° C por 2 horas. As amostras *in natura* e ativadas termicamente foram caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia vibracional no infravermelho. A síntese da fase sodalita e a transição para a fase cancrinita foram investigadas em diferentes condições estequiométricas. Na síntese A, a razão molar entre caulinita/metacaulinita, reagentes alcalinos (Na₂CO₃ e NaOH, respectivamente) e água foi de 1:8:2:143, e na síntese B a razão foi de 1:1:10:65. As sínteses foram realizadas em vasos de pressão de aço inox na temperatura de 170° C por 1 e 4h. Após a secagem, os produtos foram encaminhados à difração de raios X e a espectroscopia vibracional no infravermelho. As fases sodalita e cancrinita foram obtidas, tanto com o caulim *in natura* quanto com as amostras ativadas termicamente, com tempo de síntese de 1 h ou 4h. No entanto a formação da sodalita ocorreu nas condições da síntese A e a cancrinita nas condições da síntese B. As zeólitas formadas foram encaminhadas à caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

PALAVRAS-CHAVE: síntese; cancrinita; sodalita; transição de fases.

ABSTRACT

To the hydrothermal synthesis of the zeolites, kaolin from Borborema-Seridó (RN/PB) was used as the source of aluminum and silicon in its natural form and thermal activated at 500, 700 and 900° C for 2 hours. The natural and thermal activated samples were characterized by X ray diffraction and infrared spectroscopy. The synthesis of the phase sodalite and its transition to the cancrinite phase were investigated in different stoichiometric conditions. To the synthesis A, the rate between caulinite/metacaulinite, alkaline reagents (Na₂CO₃ and NaOH, respectively) and water was 1:8:2:143. To the synthesis B, the rate was 1:1:10:65. The synthesis were run in a Stainless steel vessel at the temperature of 170° C for 1 and 4 hours. The products obtained were characterized by X ray diffraction and infrared spectroscopy. The phases sodalite and cancrinite were obtained using natural kaolin and the thermal activated sample for 1 or 4 hours. However, the sodalite formation occurred at the synthesis A and the cancrinite formation occurred at synthesis B conditions. The zeolites obtained were characterized by scanning electron microscopy.

KEYWORDS: synthesis; cancrinite; sodalite; transition phases.

1. INTRODUÇÃO

A poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente de despejos industriais contaminados por metais pesados é um dos problemas mais graves que afetam o meio ambiente (AGUIAR, *et. al.* 2002). A remoção desses metais pode ser feita por diferentes processos, tais como a ultrafiltração; a remoção por biomassa de plantas aquáticas; utilização de matéria orgânica morta; emprego de microrganismos; a precipitação de metais por solos incinerados; a precipitação e flotação de sulfetos e uso de resinas de troca-iônica (AGUIAR *et. al.* 2002).

É conhecida a aplicação de resinas de troca iônica em indústrias para a remoção de íons em água industrial ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânica. Por outro lado, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados é economicamente inviável. Desse modo, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com o propósito de se empregar trocadores iônicos naturais, a exemplo, os aluminossilicatos, que possuem baixo custo e alta disponibilidade.

A sílica ocorre na natureza com a fórmula empírica aproximadamente igual a SiO_2 . A substituição parcial de átomos de silício por alumínio dá origem ao grupo dos aluminossilicatos. Os principais componentes deste grupo são as argilas e as zeólitas.

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional composta por um conjunto de cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (SHINZATO, 2007).

A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, a fácil obtenção e a possibilidade de reutilização destes materiais (SILVA FILHO *et al.*, 2007). A cancrinita e a sodalita são consideradas materiais zeolíticos devido a sua estrutura porosa e por esse motivo, apresentam alta capacidade de adsorção, conferindo a esses sistemas a possibilidade de aplicação em processos de adsorção (MALDONADO *et al.*, 2013; GRADER e BUHL, 2013). Neste contexto, o objetivo deste trabalho, é avaliar as condições de síntese e a transição entre as fases sodalita e cancrinita a fim de compreender, em trabalhos futuros, a influência dessas fases em processo de adsorção de metais pesados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo de síntese e transição entre as fases sodalita e cancrinita foi realizado a partir da digestão do caulim (principal fonte de sílica na bauxita) com hidróxido de sódio e utilizado como fonte de carbonato o carbonato de sódio. Para síntese hidrotermal das fases zeolíticas o caulim utilizado foi proveniente da região Borborema-Seridó (RN/PB). Este caulim é de origem primária, essencialmente caulínico, com composição química de SiO_2 e de Al_2O_3 de 51,6 e 36,32%, respectivamente (SILVA, 2007).

Desse modo, uma alíquota homogênea de caulim foi peneirada a úmido em um peneirador vibratório (684,5 rpm) equipado com peneiras de abertura de 74 e 37 μm . A fração menor que 37 μm foi filtrada, secada em estufa, quarteada e encaminhada a caracterização por difração de raio X e ao tratamento térmico a 500, 700 e 900° C por 2 h.

A síntese de zeólitas bem como a sua cristalização, é dependente do pH do meio reacional, que deve variar entre 8 e 13 e por este motivo são utilizados reagentes alcalinos, uma vez que a alcalinidade

favorece a solubilização dos aluminossilicatos amorfos tornando-os, desse modo, mais reativos (MIGNONI, 2012). Neste contexto, a síntese da fase sodalita e a transição para a fase cancrinita foram investigadas sob duas diferentes condições estequiométricas, sínteses A e B. Para a síntese A, a razão entre caulinita/metacaulinita, os reagentes alcalinos (Na_2CO_3 e NaOH , respectivamente) e a água foi de 1:8:2:143, e para síntese B a razão foi de 1:1:10:65, como apresentado na Tabela I. A escolha do reagente NaOH foi feita de modo a simular as condições reacionais do processo Bayer, uma vez que essas fases são formadas durante a digestão da bauxita para produção da alumina. Já o Na_2CO_3 foi utilizado como *template* para a formação das cavidades presente nas zeólitas.

Tabela I. Condições estequiométricas utilizadas na síntese das zeólitas.

Síntese	Caulim: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Na_2CO_3	NaOH	H_2O
A	1	8	2	143
B	1	1	10	65

A síntese foi realizada em vasos de pressão de aço inox com revestimento em teflon. Os ensaios foram conduzidos em forno com rampa de aquecimento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura de 170°C , permanecendo nesta por 1 e 4 h.

Após o aquecimento, os vasos foram resfriados com água corrente e o produto formado foi filtrado, com água suficiente para remoção completa do produto obtido, e seco em estufa. As amostras sintetizadas foram encaminhadas à difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método do pó. As análises foram realizadas no equipamento *Bruker-AXS D5005*, radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV/20 mA) ou $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA), velocidade do goniômetro de $0,02^\circ$ (2θ) por passo com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a 80° (2θ).

A análise por espectroscopia vibracional no infravermelho foi realizada no espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca *Nicolet Magna*, com registros de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

A morfologia das partículas foi determinada em microscópio eletrônico de varredura *Leica*, modelo F440, em modo de alto vácuo. As amostras foram analisadas por elétrons retro espalhados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O caulim foi submetido à calcinação em diferentes temperaturas com o objetivo de transformá-lo em metacaulinita e desse modo tornar os átomos de silício e de alumínio mais disponíveis para a

síntese da sodalita (PAZ *et al.*, 2010). No entanto, a reatividade da metacaulinita varia de acordo com a temperatura do tratamento térmico, assim como, a síntese das zeólitas, que também é afetada pelas características da caulinita ou metacaulinita utilizada, por exemplo, pelas impurezas que o material cristalino possa conter (HELLER-KALLAI E LAPIDES, 2007).

Os espectros de IV das amostras de caulim bruto e calcinadas a 500, 700 e 900 °C podem ser observados por meio da Figura 1. Para a amostra calcinada a 500° C, as bandas relacionadas à caulinita encontram-se alargadas, sendo observados pequenos deslocamentos de posição em relação ao caulim bruto. Estes resultados indicam que ocorreu apenas uma desestruturação parcial da estrutura cristalina da caulinita, dados de DRX corroboram esta interpretação (SANTOS *et al.*, 2012). Para as amostras calcinadas a 700 e a 900° C observa-se o desaparecimento das bandas relacionadas aos estiramentos do grupo O-H, com destaque para a região entre 3500 a 4370 cm^{-1} , assim como, o alargamento e o deslocamento das outras bandas, em relação ao espectro do caulim bruto. De uma maneira geral, pode-se considerar que as amostras calcinadas a 700 e a 900° C apresentam apenas ordem a curta distância, podendo-se afirmar que ocorreu a completa transição da fase caulinita para a metacaulinita. Sendo que, nos resultados de DRX observam-se apenas os picos relacionados aos minerais muscovita e quartzo, o que indica que estes minerais precisam de temperaturas mais elevadas para que ocorra o total rompimento de suas estruturas cristalinas (SANTOS *et al.*, 2012).

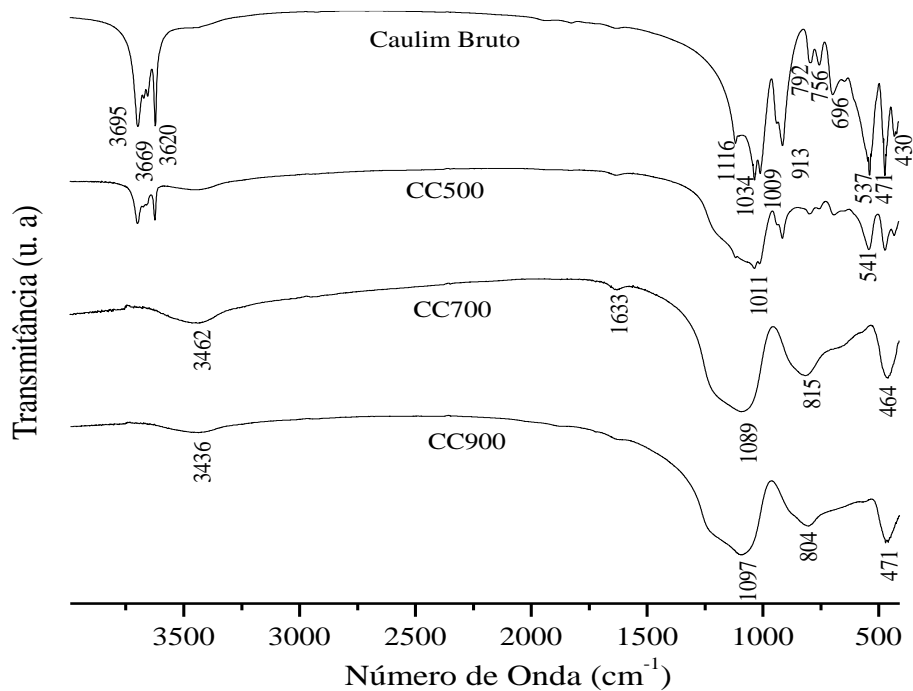


Figura 1. Infravermelho das amostras de caulim bruto e calcinado a 500, 700 e 900° C.

Os produtos obtidos com o uso dos caulins calcinados a 500, 700 e 900° C, submetidos à síntese em que se utilizou a menor concentração de NaOH (Síntese A, por 1 e 4 h), podem ser examinados por meio da Figura 2. Assim, observa-se na Figura 2 (A) que o produto da Síntese A, por 1 h, com caulim calcinado a 500° C, apresenta picos referentes à sodalita básica, em 14,05; 24,50 e 43,04° (2 θ) (IZA ON LINE, MINERALOGY DATABASE, CRYSTMET). No entanto, os picos relacionados ao mineral caulinita encontram-se intensos e definidos, além de se observar o pico relacionado à muscovita, o que indica que o caulim e o tempo de síntese não são indicados a

obtenção da fase sodalita pura. No caso do difratograma do produto da Síntese A, por 1 h, com o caulim calcinado a 700° C, não são observados os picos relacionados à caulinita e a muscovita, o que indica a total conversão das fases e à formação da sodalita. Na síntese em que fez-se o uso do caulim calcinado a 900° C, além da fase sodalita, também, é observado uma fase intermediária em 15,55° (2θ).

Ao compararmos os DRX das sínteses realizadas em 1 e em 4 h, observa-se que nas sínteses no qual o tempo foi maior, os picos referentes a sodalita básica são mais definidos e finos indicando que 4h de síntese é mais favorável a formação da fase sodalita com um bom grau de cristalinidade.

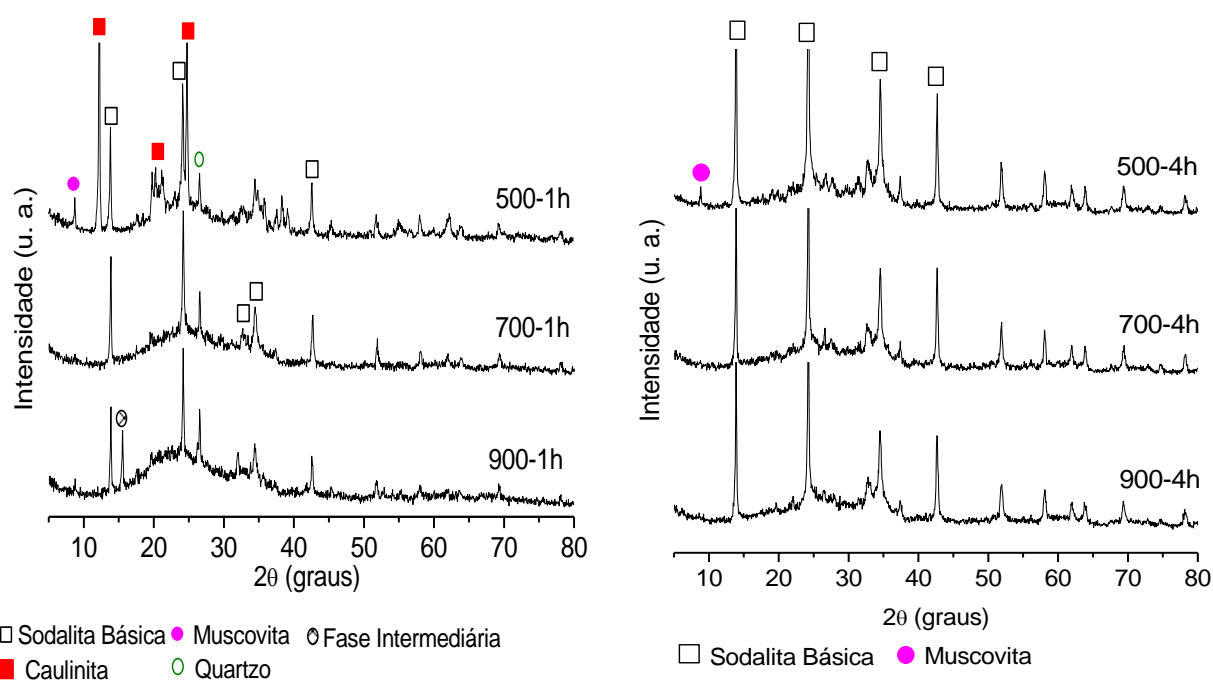


Figura 2. Difratogramas de raios X (Cu K α) dos produtos da síntese A com o uso dos caulins calcinados a 500, 700 e 900° C. Em (A) 1 h e em (B) 4 h.

A micrografia do material obtido na Síntese A, por 4 h, com o caulim calcinado a 700° C, Figura 3, comprova a formação da fase sodalita básica, identificada pelas formas arredondadas características de aglomerados de policristais, que crescem e se aglomeram como novelos de lã (PAZ *et al.*, 2010; GRADER e BUHL, 2013).

Os produtos das sínteses por 1 h, utilizando-se o caulim bruto, segundo os procedimentos A e B, Tabela I, podem ser avaliados por meio da Figura 4. No caso da Síntese A os resultados não foram satisfatórios, uma vez que, ocorreu à formação de uma mistura de fases, composta por sodalita, caulinita e muscovita. Entretanto, para as condições da Síntese B observa-se apenas a presença das fases sodalita e muscovita.

A transição da fase sodalita para a fase cancrinita foi observada na Síntese B, com tempo de síntese de 4 h, utilizando-se caulim previamente calcinado a 900° C, Figura 5. De acordo com os resultados, observa-se que a quantidade de NaOH utilizada foi determinante para a transição entre as fases, uma vez que a temperatura e o tempo de síntese foram os mesmos que os da Síntese A,

onde observa-se apenas a presença da sodalita, Figura 2 (B). Outro fator determinante foi a calcinação em temperatura elevada (900° C) do caulim, que tornou o alumínio e o silício mais disponíveis para a síntese, acelerando o processo de transição da fase sodalita para a fase cancrinita, que é uma estrutura termodinamicamente mais estável na temperatura de 170° C, utilizada na síntese (MALDONADO *et al.*, 2013).

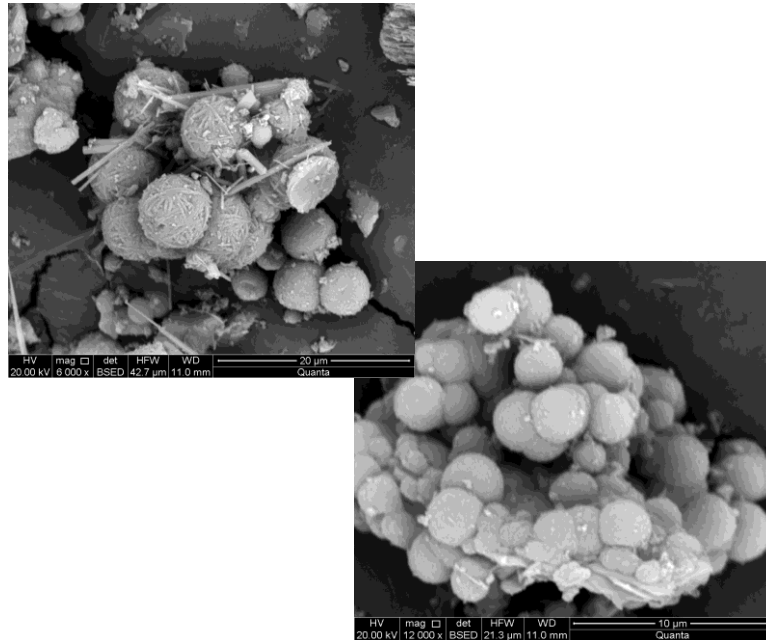


Figura 3. Micrografia do produto da Síntese A com o uso do caulim calcinado a 700° C por 4 h obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura.

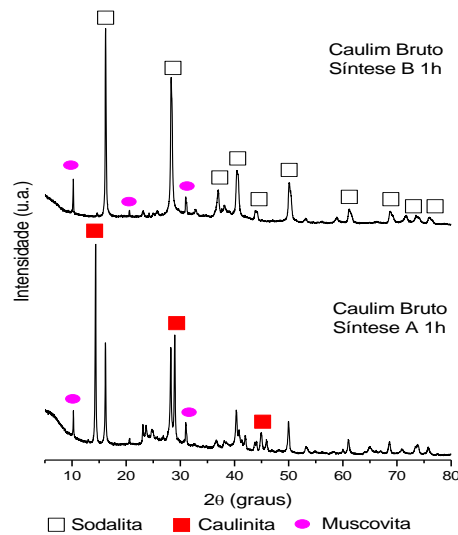


Figura 4. Difratogramas de raios X (Co K α) dos produtos de síntese do caulim bruto, Síntese A e Síntese B.

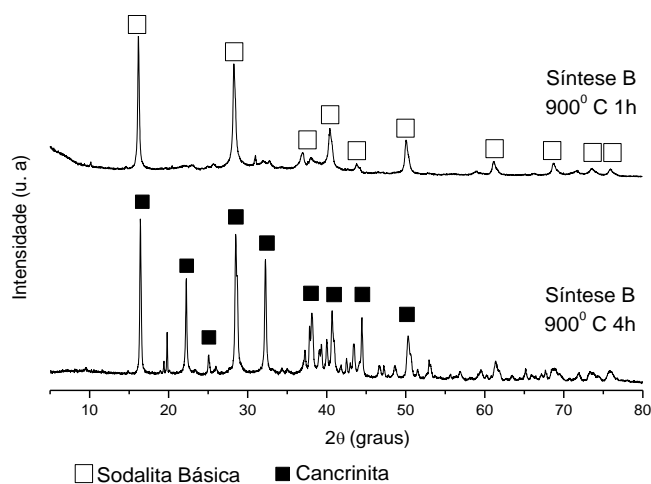


Figura 5. Difratomogramas de raios X (Co K α) dos produtos da síntese B, por 1 e 4 h, com caulim calcinado a 900° C.

4. CONCLUSÕES

A síntese da fase zeolítica sodalita básica com boa cristalinidade e com menor conteúdo de impurezas, a partir da amostra do caulim, é favorecida por meio da conversão da caulinita em metacaulinita uma vez que as sínteses com o caulim calcinado a 700 e 900° C foram bem sucedidas. Enquanto que, às com calcinação a 500° C e amostra bruta não foram satisfatórias, observando-se à formação de uma mistura de fases, para o caso da Síntese A. A transição entre as fases sodalita e cancrinita está diretamente relacionada com a quantidade de NaOH utilizada nas sínteses.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ pelo auxílio financeiro (Processo: INST - 110.794/2012) e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

6. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C. e GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, p.1145-1154, 2002.

GRADER, C, BUHL, J. C. The intermediate phase between sodalite and cancrinite: Synthesis of nano-crystals in the presence of Na₂CO₃/TEA and its thermal- and hydrothermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 171, p. 110–117, 2013.

HELLER-KALLAI, L., LAPIDES, I. Reactions of Kaolinites and metakaolinites with NaOH comparison of different samples (Part 1). *Applied Clay Science*, v. 35, p. 99-107, 2007.

MALDONADO, M., Matthew, D., Oleksiak, Sivadinarayana Chinta, Jeffrey, D. Rimer Controlling Crystal Polymorphism in Organic-Free Synthesis of Na-Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 135, p.2641–2652, 2013.

MIGNONI, M. L., Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade. Março 2012. 168 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. 2012.

PAZ, S. P. A., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F. Síntese Hidrotermal de Sodalita a partir de um Rejeito de Caulim Termicamente Ativado. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 579-583, 2010.

SANTOS, C. G. M., LANA, P. M. P. B., SILVA, A. A. S., BARBATO, C. N., SAMPAIO, J. A., GARRIDO, F. M. S., SILVA, F. A. N. G. Síntese da Fase Sodalita com o Uso do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN/PB) Ativado Termicamente. *HOLOS*, v. 28, n. 5, p. 52-59, 2012.

SHINZATO, M. C., Remoção de Metais Pesados em Solução por Zeólitas Naturais: Revisão Crítica. *Revista do Instituto Geológico*, v. 27-28, p. 65-78, 2007.

SILVA, F. A. N. G. Estudo de Caracterização e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN). Janeiro, 2007, 70 p. Tese (Mestrado) - PEMM/COPPE; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

SILVA FILHO, E. B., ALVES, M. C. M. e MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas, *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

<www.iza-online.org>, consultado em dezembro de 2012.

<webmineral.com>, consultado em dezembro de 2012.

Crystmet em <www.periodicocapes.com.br>, consultado em dezembro de 2012.