

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

CÁSSIA GUERRA MARQUES DOS SANTOS

Alunade Graduação da Química Industrial 8º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM : dezembro de 2012 a junho de
2013, cgsantos@cetem.gov.br

JOÃO ALVES SAMPAIO

Orientador, Eng. De Minas, D.Sc.
jsampaio@cetem.gov.br

**FERNANDA ARRUDA NOGUEIRA GOMES DA
SILVA**

Coorientadora, Química, D.Sc.
fnogueira@iq.ufrj.br

1. INTRODUÇÃO

A poluição química 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 aplicação de resinas de troca iônica. No entanto, a utilização desse material é economicamente inviável. Desse modo, pesquisas estão sendo desenvolvidas com o propósito de se empregar trocadores iônicos naturais, a exemplo, os aluminossilicatos (argilas e zeólitas), que possuem baixo custo e alta disponibilidade. A cancrinita e a sodalita são consideradas materiais zeolíticos devido a sua estrutura porosa e por esse motivo, apresentam alta capacidade de adsorção. Por serem as duas principais fases mineralógicas presentes na lama vermelha, estas conferem a esse resíduo industrial grande potencial para aproveitamento em processos de adsorção de metais pesados.

2. OBJETIVOS

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 utilizando a lama vermelha.

3. METODOLOGIA

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).

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 (DRX) 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, como apresentado na Tabela 1. 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 1. 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 DRX, a espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4. 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).

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 3.500 a 4.370 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.

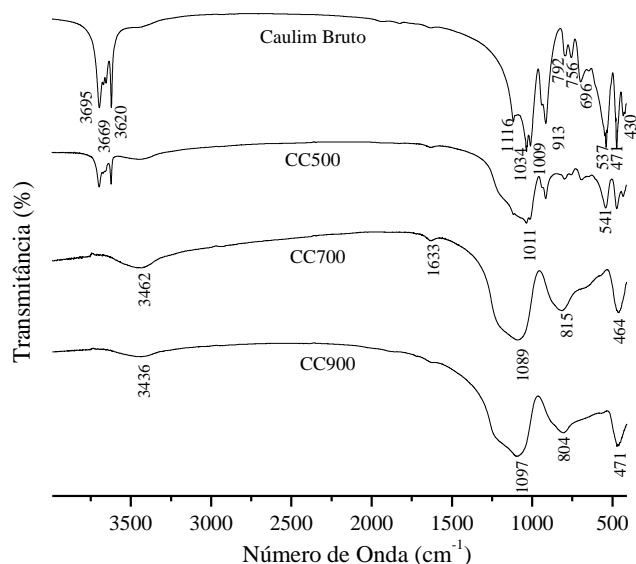


Figura 1. Infravermelho das amostras de caulim bruto e calcinado a 500 , 700 e 900°C .

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 (2θ) (IZA ON LINE, MINERALOGY DATABASE, CRYSTMET). No entanto, 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.

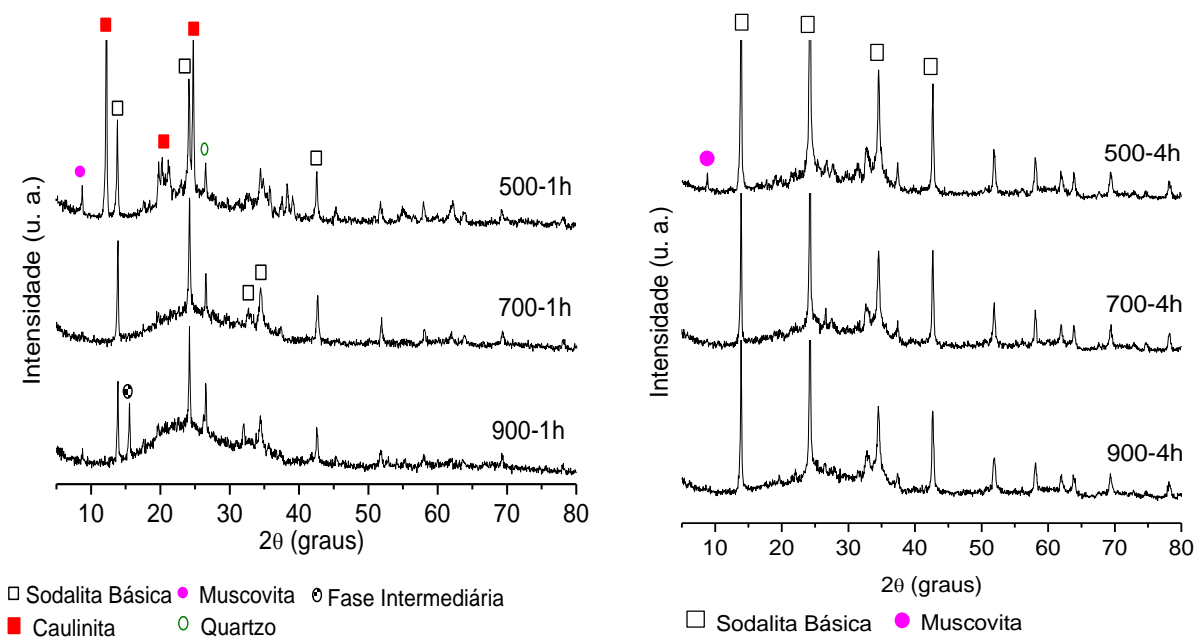


Figura 2. Difratogramas de raios X (Cu Kα) dos produtos da síntese A com o uso dos caulins calcinados a 500, 700 e 900° C. Em (A) 1 h e em (B) 4 h.

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).

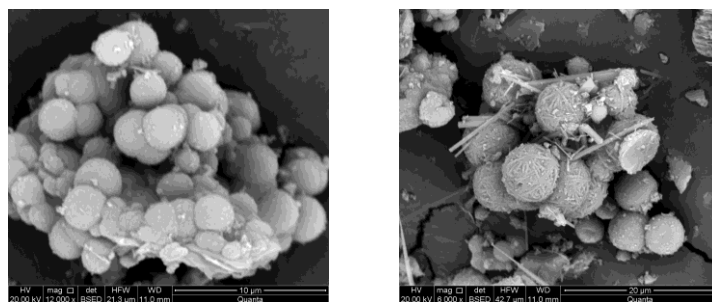


Figura 3. Micrografia do produto da Síntese A com o uso do caulim calcinado a 700° C por 4 h obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura.

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).

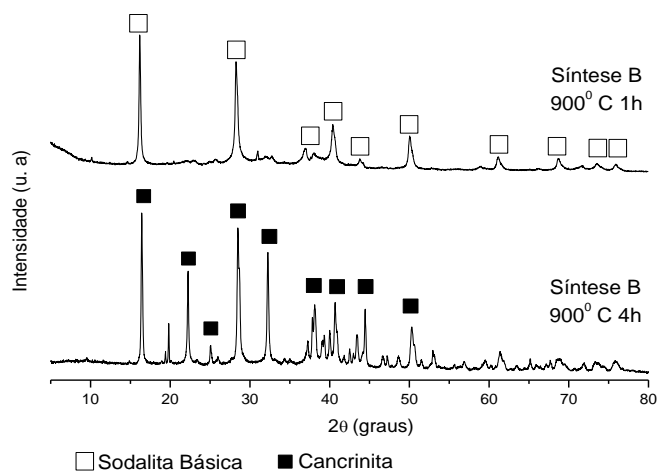


Figura 5: Difratogramas de raios X (Co K α) dos produtos da síntese B, por 1 e 4 h, com caulim calcinado a 900° C.

A síntese da sodalita básica com boa cristalinidade e com menor conteúdo de impurezas, a partir do caulim (RN/PB), é favorecida por meio da conversão da caulinita em metacaulinita uma vez que as sínteses com o caulim calcinado a 700 e a 900° C foram bem sucedidas. A transição entre as fases sodalita e cancrinita está diretamente relacionada com a quantidade de NaOH utilizada.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a FAPERJ (INST 110.794/2012), ao CIEE e ao CETEM pelo estágio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

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.

<www.iza-online.org>, consultado em abril de 2013. Crystmet em <www.periodicocapes.com.br>, consultado em maio de 2013.