

SODALITA E CANCRINITA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

Graduação em Química Industrial, 8º período/UFRJ
Período ESTÁGIO/CETEM: Agosto 2014 a Agosto 2015
fpassos@cetem.gov.br

João Alves Sampaio

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

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

Co-orientadora, Licenciada em Química, D.Sc.
fnogueira@iq.ufrj.br

Adriana de Aquino Soeiro Felix

Co-orientadora, Química Industrial, D.Sc.
adriana.soeiro@ifrj.edu.br

Abstract

Kaolin from Borborema-Seridó (PB/RN) has been used as a source of aluminium and silicon for hydrothermal synthesis of zeolite phases sodalite and cancrinite. The ore was processed passing by a sequence of screens and the smaller fractions carried out through a heat treatment at 700 and 900°C for 2h in order to transform kaolinite into metakaolinite. By an experimental planning from a statistical study, the best reaction conditions were investigated as well as the most important variables to the sodalite phase formation and the transition to cancrinite. The experimental tests were conducted at 150 to 230°C and at times of 30 to 270 min into stainless steel pressure vases inside of an electrical oven with a temperature gradient of 10°C/min. NaOH and Na₂CO₃ were the chosen reagents to react with kaolin. The first one to simulate the Bayer process condition, where the mentioned zeolites are formed, and the second one as template for the cavities formation within the zeolites structure. By X-ray diffraction characterization and nuclear magnetic resonance, the most pure sodalite phase formation was observed at the temperature of 230°C as well as the kaolin:NaOH proportion and the inverse proportion between time of synthesis and NaOH amount. In cancrinite's case, the longer time of synthesis, kaolin:NaOH proportion and the higher temperature of heat treatment (900°C) were the best condition to the transition for this phase.

Keywords: Kaolin, sodalite, cancrinite, synthesis, hydrothermal.

Resumo

Para a síntese hidrotermal das fases zeolíticas sodalita e cancrinita foi utilizado como fonte de alumínio e silício o caulim proveniente da região Borborema-Seridó (PB/RN), que foi peneirado, e a fração menor que 37µm foi levada a tratamento térmico a 700 e a 900°C por 2h para formar a metacaulinita. Por meio de um estudo estatístico de planejamento experimental, foram investigadas as melhores condições reacionais, bem como as variáveis mais importantes para formação da fase sodalita e da transição à cancrinita. Os ensaios, realizados em vasos de pressão de aço inox, foram conduzidos

em temperaturas entre 150 e 230°C, e tempos de 30 a 270min, em forno com rampa de aquecimento de 10°C/min. Os reagentes escolhidos para reagir com caulim calcinado foram o NaOH e o Na₂CO₃, o primeiro com o objetivo de simular as condições do processo Bayer, visto que as fases zeolíticas se formam durante este processo, e o segundo como template para a formação das cavidades contidas nas zeólitas. Por meio da caracterização dos produtos das sínteses por difração de raios X e por ressonância magnética nuclear, observou-se que a formação da fase sodalita com menor quantidade de impurezas ocorre com a temperatura a 230°C bem como a proporcionalidade entre a quantidade de caulim e NaOH e a relação inversa entre o tempo de síntese e a quantidade de base utilizada na reação. No caso da cancrinita, é preciso que o tempo de síntese seja longo, com grande quantidade de NaOH, proporção entre essa quantidade e a de caulim e temperatura de calcinação maior (900°C).

Palavras-chave: Caulim, sodalita, cancrinita, síntese, hidrotermal.

1. INTRODUÇÃO

O processo Bayer é a rota comercial mais importante para o refino de bauxita para obtenção da alumina (Al₂O₃). Na produção da Al₂O₃, a bauxita é digerida em presença de NaOH a temperaturas de, aproximadamente, 170°C. A sílica reativa (caulinita e/ou quartzo), impureza da bauxita, também reage com o NaOH e com as espécies iônicas em solução de aluminato de sódio (Na₂OAl₂O₃), formando o produto de dessilicação (DSP) insolúvel, também conhecido como lama vermelha. Esta lama, consiste em aluminossilicatos de sódio, como a sodalita e a cancrinita, ambas com a mesma fórmula química (Na₆[Al₆Si₆O₂₄].2NaX•6H₂O), porém de estrutura tridimensional diferente, uma cúbica (sodalita) e outra hexagonal (cancrinita) (REYES, 2013). Estes minerais são considerados materiais zeolíticos, devido a sua estrutura porosa e, por esse motivo, apresentam capacidade de adsorção, conferindo a esses sistemas a possibilidade de aplicação em processos de adsorção (GRADER; BUHL, 2013; MALDONADO *et al.*, 2013)

2. OBJETIVOS

O propósito deste trabalho consiste em avaliar as condições necessárias para que ocorra a síntese e a transição entre as fases sodalita e cancrinita com o intuito de, em trabalhos futuros, compreender a influência dessas fases em processos de adsorção de metais pesados.

3. METODOLOGIA

Uma amostra de caulim da região Borborema-Seridó (PB/RN) foi peneirada a úmido num peneirador vibratório equipado com peneiras de abertura de 74 a 37µm. A fração de menor granulometria (-37µm) foi filtrada, seca em estufa, quarteada e tratada termicamente a 700 e a 900°C por 2h.

O estudo de síntese e transição entre as fases sodalita e cancrinita foi realizado a partir da digestão do caulim calcinado com NaOH em meio aquoso. Como fonte de carbonato, utilizou-se o Na₂CO₃, que é um conhecido formador de estrutura zeolítica.

As sínteses foram realizadas em vasos de pressão de aço inox com revestimento em teflon, entre 30 e 270 min em forno com rampa de aquecimento de 10°C/min, até atingirem a temperatura indicada para cada síntese, que variou de 150 e 230°C. Após o tempo de reação, os vasos foram resfriados com água corrente e o produto foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa. Os produtos das sínteses foram encaminhados à difratometria de raios X (DRX) e a ressonância magnética nuclear (RMN), para verificar quais sínteses apresentaram a formação das fases sodalita e cancrinita, bem como a transição entre elas. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise das estruturas de cada produto.

Para avaliar quais variáveis são as mais importantes, bem como os limites máximo e mínimo dessas variáveis, um estudo estatístico de planejamento de experimento 23 com três réplicas no ponto central foi realizado, usando o software comercial *Statistic* 6.0 desenvolvido pela Statsoft.

Foram seis as variáveis: quantidade de caulim, de NaOH, de Na₂CO₃ e de H₂O, a temperatura e o tempo de síntese. A Tabela 1 apresenta os valores máximos e mínimos fixados das variáveis.

Tabela 1. Condições para a síntese das zeólitas e valores máximos e mínimos das variáveis avaliadas.

Valores Limite	Caulim (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	NaOH (g)	H ₂ O (ml)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Mínimo	0,1	0,1	0,1	5,0	150	30
Máximo	5,0	5,0	5,0	15	230	270
Ponto Central	2,55	2,55	2,55	10	190	150
Síntese	Caulim	Na ₂ CO ₃	NaOH	H ₂ O	Temperatura	Tempo
A	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
B	-1,00000	1,00000	-1,00000	-1,00000	1,00000	-1,00000
C	1,00000	-1,00000	1,00000	-1,00000	1,00000	-1,00000
D	1,00000	1,00000	-1,00000	1,00000	-1,00000	-1,00000
E	1,00000	-1,00000	-1,00000	-1,00000	-1,00000	1,00000
F	-1,00000	-1,00000	-1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
G	-1,00000	1,00000	1,00000	-1,00000	-1,00000	1,00000
H	-1,00000	-1,00000	1,00000	1,00000	-1,00000	-1,00000
PC	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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, 2011). A escolha do reagente NaOH foi feita de modo a simular as condições reacionais do processo Bayer. Já o Na₂CO₃ foi utilizado como template para a formação das cavidades presentes nas zeólitas (SANTOS *et.al.*, 2012).

Para os caulins calcinados a 700 e a 900°C, a fase sodalita básica com menor quantidade de impurezas foi obtida nas sínteses C e F, com tempos de síntese de 30 e 270 minutos e quantidade de NaOH de 5,0 e 0,1 g, respectivamente. Já, a transição para a fase cancrinita foi observada nas sínteses A e Ponto Central (PC), com tempo de síntese de 270 e 150 minutos, respectivamente. Os difratogramas de raios X podem ser analisados por meio das Figuras 1(A) e (B)

Observa-se, nas Figuras 1(A) e (B), que os picos associados a muscovita e ao Na₂CO₃ nas sínteses A e PC do caulim calcinado a 700°C não aparecem nos difratogramas das mesmas sínteses com o caulim calcinado a 900°C, indicando que a maior temperatura de calcinação permite tanto o rompimento da estrutura da impureza quanto a reação total com o reagente utilizado.

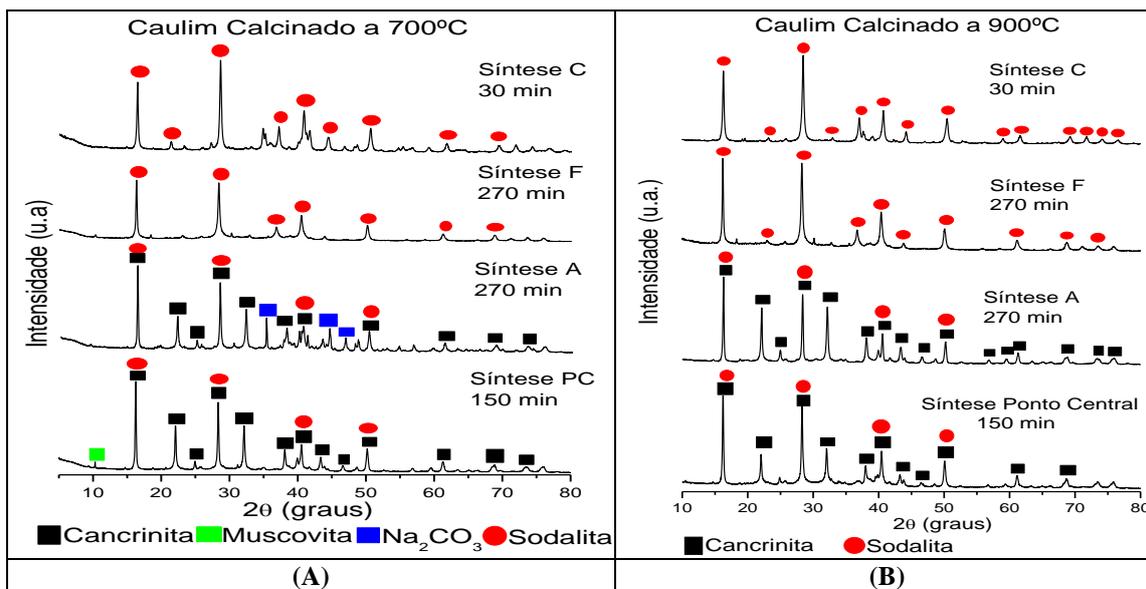


Figura 1. DRX, Co K α , das melhores sínteses realizadas com os caulims calcinados a 700°C e a 900°C.

A ressonância magnética nuclear foi utilizada como técnica complementar a difração de raios X. As Figuras 2(A) e (B) apresentam os espectros de ^{29}Si da síntese PC e A, com caulim calcinado a 900°C, respectivamente. Na Figura 2(A) observa-se duas ressonâncias, uma em -83,61 e outra em -86,77 ppm. Esses deslocamentos químicos podem ser atribuídos a ambientes contendo sodalita e cancrinita, respectivamente. A presença dos dois deslocamentos de Si indica ordenação imperfeita em sítios tetraédricos entre Al e Si (BARNES *et al.* 1999). A fase cancrinita apresenta deslocamento químico próximo a -87,3 ppm. Portanto, na Figura 2(B) observa-se o sinal em -87,21 ppm, que pode ser atribuído à cancrinita (REYES *et al.*, 2013). Desse modo, de acordo com os espectros apresentados, a síntese PC, ainda apresenta uma mistura entre as fases zeolíticas, já a síntese A ilustra a possibilidade de uma completa transição entre as fases.

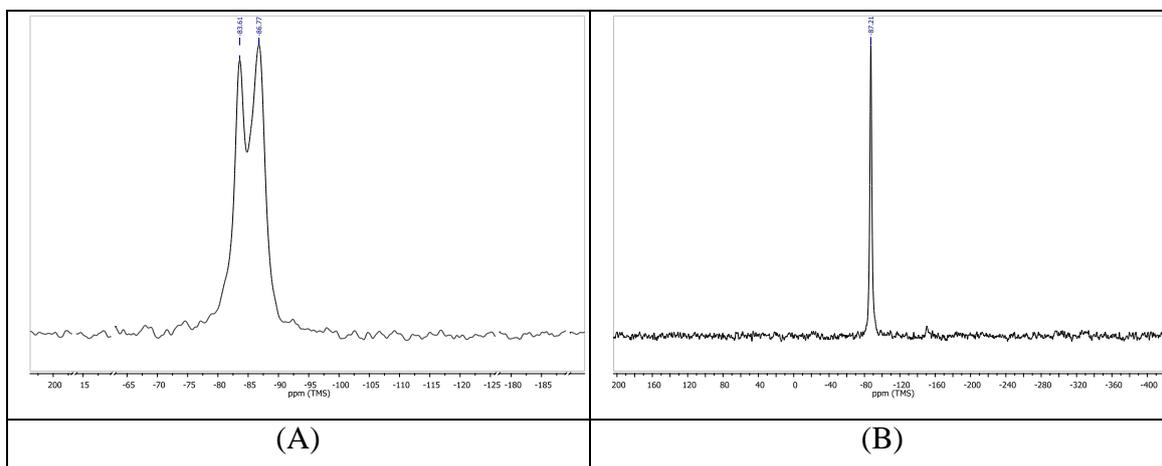


Figura 2. RMN, ^{29}Si , das sínteses da sodalita básica e da cancrinita realizadas com caulim calcinado a 900°C. Em (A) síntese PC e, em (B), síntese A.

As estruturas da cancrinita (hexagonal, identificada pela forma de bastão) e da sodalita (aglomerados de policristais, formas arredondadas como novelos de lã) são demonstradas na Figura 3 obtidas após a síntese e caracterizadas por MEV.

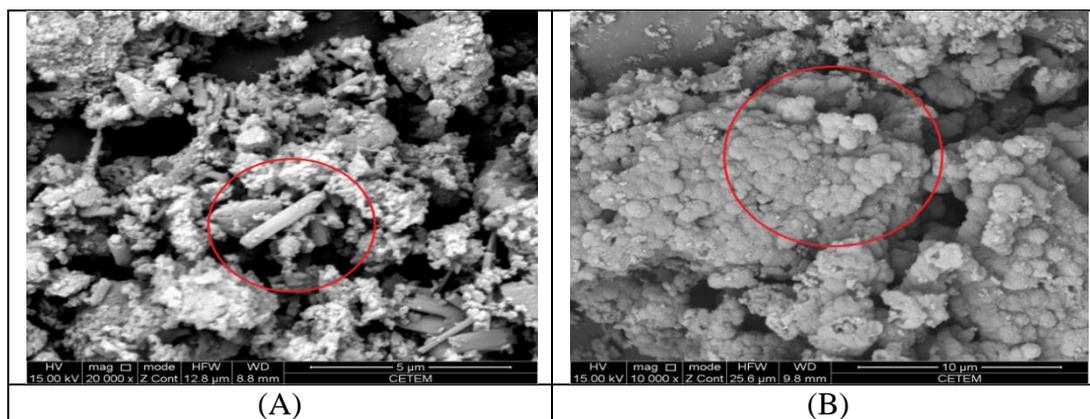


Figura 3. Fotografias obtidas por meio da MEV com caulim calcinado a 900°C. Em (A), síntese A, e, em (B), síntese C.

5. CONCLUSÃO

A formação da fase sodalita é facilitada pela transformação da caulinita em metacaulinita, bem como a proporcionalidade entre caulim e NaOH, e a temperatura no limite máximo do planejamento (230°C). O tempo de síntese estabelece uma relação inversa com a quantidade de NaOH. No caso da transição para a fase cancrinita, o tempo de síntese deve ser longo, com grande quantidade de NaOH e de caulim (1:1), além de temperatura de síntese elevada e temperatura de calcinação maior (900°C).

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pelo Estágio, a COAM/CETEM e ao DQI/IQ-UFRJ pelas análises química e mineralógica e a FAPERJ pelo auxílio financeiro (Processo: APQ1 - E-26/110.419/2014).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REYS, C.A.R.; WILLIAMS, C.; ALARCÓN, O.M.C., Nucleation and Growth Process of Sodalite and Cancrinite from Kaolinite-rich Clay under Low-temperature Hydrothermal Conditions, **Materials Research**, v.16, n.2, p.424-438, 2013.

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.; OLEKSIK, M.D.; CHINTA, S.; RIMER, J.D.; Controlling Crystal Polymorphism in Organic-Free Synthesis of Na-Zeolites, **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 2641–2652, 2013.

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.

BARNES *et al.* 1999; A Methodology for Quantifying Sodalite and Cancrinite Phase Mixtures and the Kinetics of the Sodalite to Cancrinite Phase Transformation, **Microporous and Mesoporous Materials**, 31, 303-319, 1999.

MIGNONI, M.L., **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade**, Porto Alegre, 2011. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.