

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

C. G. M. SANTOS<sup>2,3</sup>, F. A. C. M. PASSOS<sup>2,3</sup>, A. A. S. SILVA<sup>1,2</sup>, C. N. BARBATO<sup>3</sup>, J. A. SAMPAIO<sup>2</sup> e F. M. S. GARRIDO<sup>1</sup>, F. A. N. G SILVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>2</sup>Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI).

<sup>3</sup>Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro.

cgsantos@cetem.gov.br, asoeiro@cetem.gov.br, carla.barbato@iq.com.br, jsampaio@cetem.gov.br, chico@iq.ufrj.br, fnogueira@iq.ufrj.br

Artigo submetido em novembro/2013 e aceito em fevereiro/2014

DOI: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2014.1823>

### RESUMO

Para a síntese hidrotermal das zeólitas foi utilizado como fonte de alumínio e de silício o caulim da região Borborema-Seridó (PB/RN) *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 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 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia vibracional no infravermelho. A fase sodalita, com boa pureza, foi obtida com caulim ativado termicamente, na síntese A por 4 h. No entanto, a transformação do caulim bruto em sodalita ocorre preferencialmente nas condições da síntese B. No caso do caulim calcinado a 900°C a fase cancrinita foi formada nas condições da síntese B. As zeólitas formadas também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura.

**PALAVRAS-CHAVE:** Síntese hidrotérmica, zeólitas, cancrinita, sodalita, caulim.

## STUDY OF SYNTHESIS AND TRANSITION BETWEEN THE ZEOLITIC PHASES SODALITE AND CANCRINITE

### ABSTRACT

For 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 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 sodalite phase with good purity was obtained with thermally activated kaolin, in the synthesis A for 4 h. However, conversion of kaolin *in natura* to sodalite preferably occurs under conditions of synthesis B. In the case of kaolin calcined at 900 ° C the cancrinite phase was formed under the conditions of the synthesis B. Zeolites formed were also characterized by scanning electron microscopy.

**KEYWORDS:** Hydrothermal synthesis, cancrinite, sodalite, kaolin.

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente de despejos industriais contaminados por metais pesados é um dos problemas 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 com plantas aquáticas; utilização de matéria orgânica morta; emprego de microrganismos; a precipitação de metais por solos incinerados; a precipitação e flotação de sulfetos, inclusive o 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 são 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  $\text{SiO}_2$ . 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, possuem alta capacidade de adsorção, conferindo a esses sistemas a possibilidade de aplicação em processos de adsorção (MALDONADO *et al.*, 2013; GRADER e BUHL, 2013). Assim, o propósito 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 iniciou-se com a digestão do caulim (principal fonte de sílica na bauxita) em solução de hidróxido de sódio, utilizando carbonato de sódio como fonte de carbonato. Para síntese hidrotermal das fases zeolíticas o caulim utilizado foi proveniente da região Borborema-Seridó (PB/RN).

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  $\mu\text{m}$ . A fração menor que 37  $\mu\text{m}$  foi filtrada, seca em estufa, quarteada e encaminhada à caracterização por difração de raios X e ao tratamento térmico a 500, 700 e 900°C por 2 h.

As zeólitas foram sintetizadas sob diferentes condições estequiométricas que estão relacionadas na Tabela 1.

**Tabela 1. Condições estequiométricas utilizadas na síntese das zeólitas.**

| Síntese | Caulim: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | NaOH | $\text{H}_2\text{O}$ |
|---------|---|--------------------------|------|----------------------|
| A       | 1   | 8                        | 2    | 143                  |
| B       | 1   | 1                        | 10   | 65                   |

As sínteses foram realizadas em vasos de pressão de aço inox com revestimento em teflon e, nos ensaios, em forno com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , até atingir a temperatura de  $170^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta por 1 ou 4 h.

Após o aquecimento, os vasos foram resfriados com água corrente e o produto obtido, após filtrado, foi lavado com água 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  $\text{Co K}\alpha$  (35 kV/40 mA), velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) por passo, com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ).

A análise por espectroscopia vibracional no infravermelho foi realizada no espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca *Nicolet Magna*, com registros de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 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 é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (SILVA *et al.* 2011). Seu principal constituinte é a caulinita, podendo também ser chamado de caulim o produto resultante do beneficiamento dessa rocha. A fração menor que  $37\text{ }\mu\text{m}$  do caulim da região Borborema-Seridó, de origem primária, é essencialmente caulinitica, com composição química de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 51,6 e 36,32%, respectivamente (SANTOS *et al.*, 2012). A lavra é artesanal, inicialmente a céu aberto, segundo os procedimentos característicos deste tipo de mineração, cujo principal mercado é a indústria de refratários e de cerâmica branca (SILVA *et al.* 2007).

A síntese de zeólitas, bem como a sua cristalização, é dependente do pH do meio reacional, que pode variar entre 8 e 13, 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 condições estequiométricas, sínteses A e B, como relacionado 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi utilizado como *template* para a formação das cavidades presente nas zeólitas.

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 de seu tratamento térmico, assim como, a síntese das zeólitas, que também é afetada pelas características da caulinita ou metacaulinita utilizada (HELLER-KALLAI e LAPIDES, 2007).

Os espectros de IV das amostras de caulim bruto e do caulim calcinado a 500, 700 e 900°C podem ser observados na 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. A avaliação dos resultados indica que, nessa temperatura, ocorreu apenas uma desestruturação parcial da estrutura cristalina da caulinita, dados de DRX corroboram esta interpretação (SANTOS *et al.*, 2012).

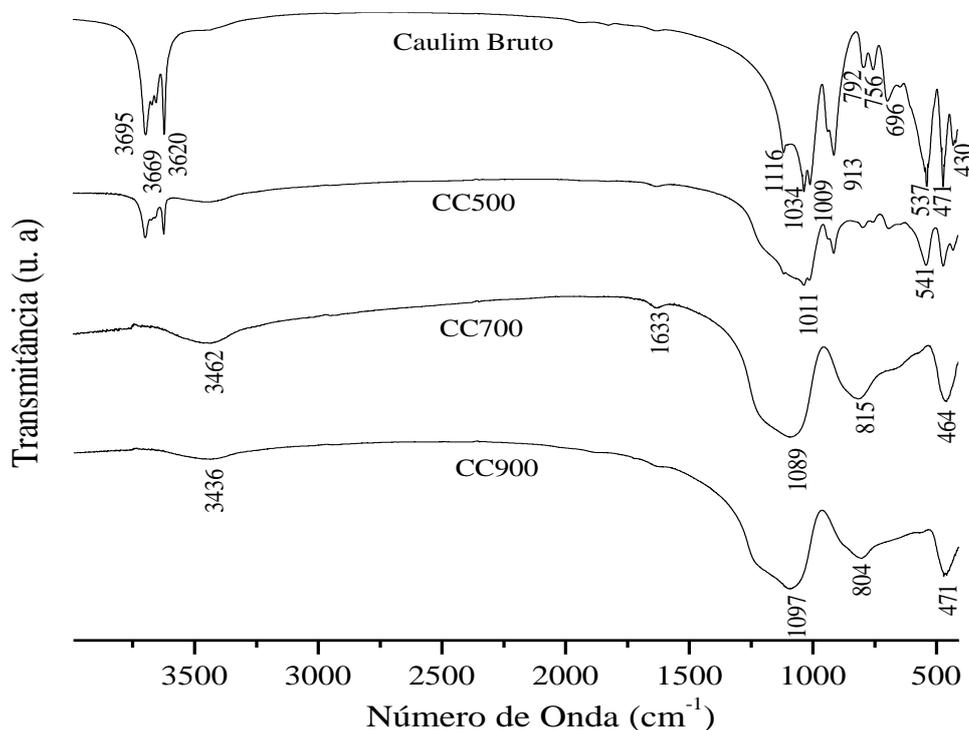


Figura 1: Infravermelho das amostras de caulim bruto e calcinado a 500, 700 e 900 °C.

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  $\text{cm}^{-1}$ , 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 possuem apenas ordem a curta distância, ou seja, um alto grau de desordem estrutural, sendo consideradas amorfas pela técnica de difração de raios X (SANTOS *et al.*, 2012). Portanto, pode-se afirmar que nessas temperaturas ocorreu a completa transição da fase caulinita para a

metacaulinita. Nos resultados de DRX, apresentados em trabalho anterior (SANTOS *et al.*, 2012), observam-se apenas os picos relacionados aos minerais muscovita e quartzo, uma vez que, estes minerais expressam maior estabilidade térmica.

Os resultados de DRX para os produtos da Síntese A, por 1 hora, constam na Figura 2. Observa-se que o produto da síntese com caulim calcinado a 500°C possuem picos referentes à sodalita básica. No entanto, há também os picos relacionados ao mineral caulinita também estão presentes, além de serem observados picos, de menor intensidade, relacionados à muscovita e ao quartzo. Estes resultados indicam que, para esta síntese, a calcinação do caulim a 500°C não é adequada para a obtenção da fase sodalita com boa pureza. No caso dos difratogramas dos produtos da Síntese A, por 1 h, com o caulim calcinado a 700 °C ou 900°C, não são observados os picos relacionados à caulinita, o que indica a total conversão dessa fase, com a formação da sodalita.

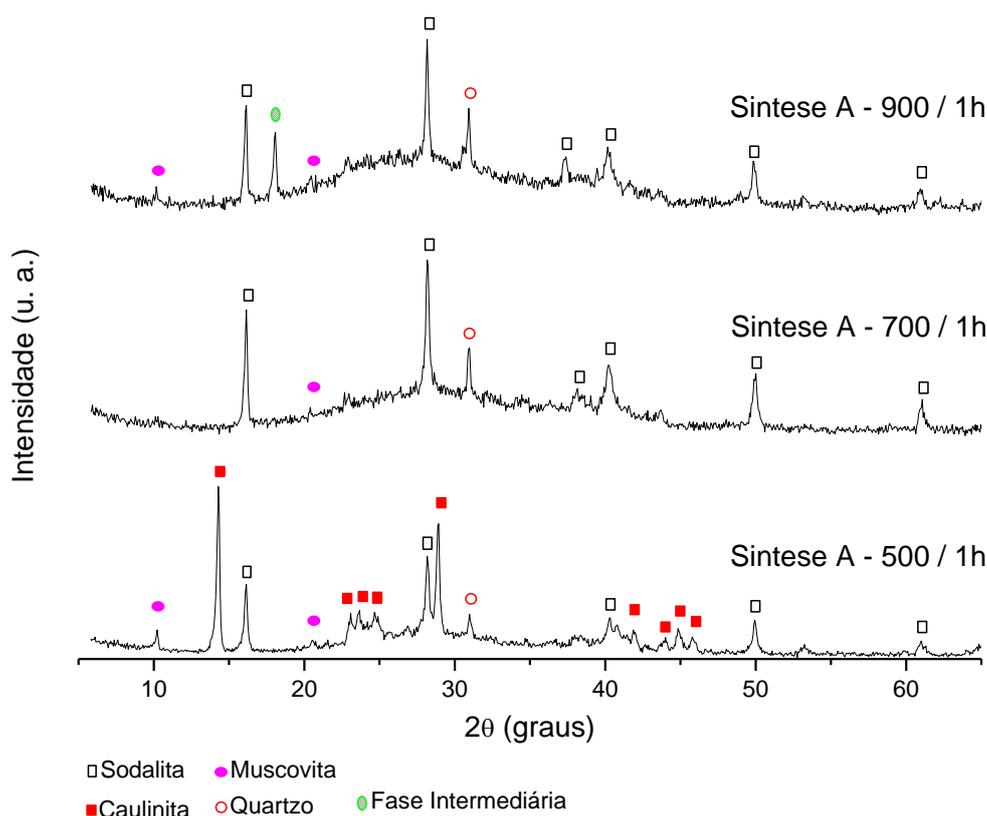


Figura 2: Difratogramas de raios X (Co K $\alpha$ ) dos produtos da síntese A, por 1 h, com o uso dos caulins calcinados a 500, 700 e 900°C.

Os resultados de DRX para os produtos da Síntese A, por 4 h, constam na Figura 3. Ao comparar esses resultados com os das sínteses realizadas em 1 hora (Figura 2), observa-se que os picos referentes à sodalita são mais definidos e finos, nas sínteses no qual o tempo foi maior (Figura 3), indicando que um maior tempo de tratamento hidrotérmico favorece a formação da fase sodalita com um maior grau de cristalinidade.

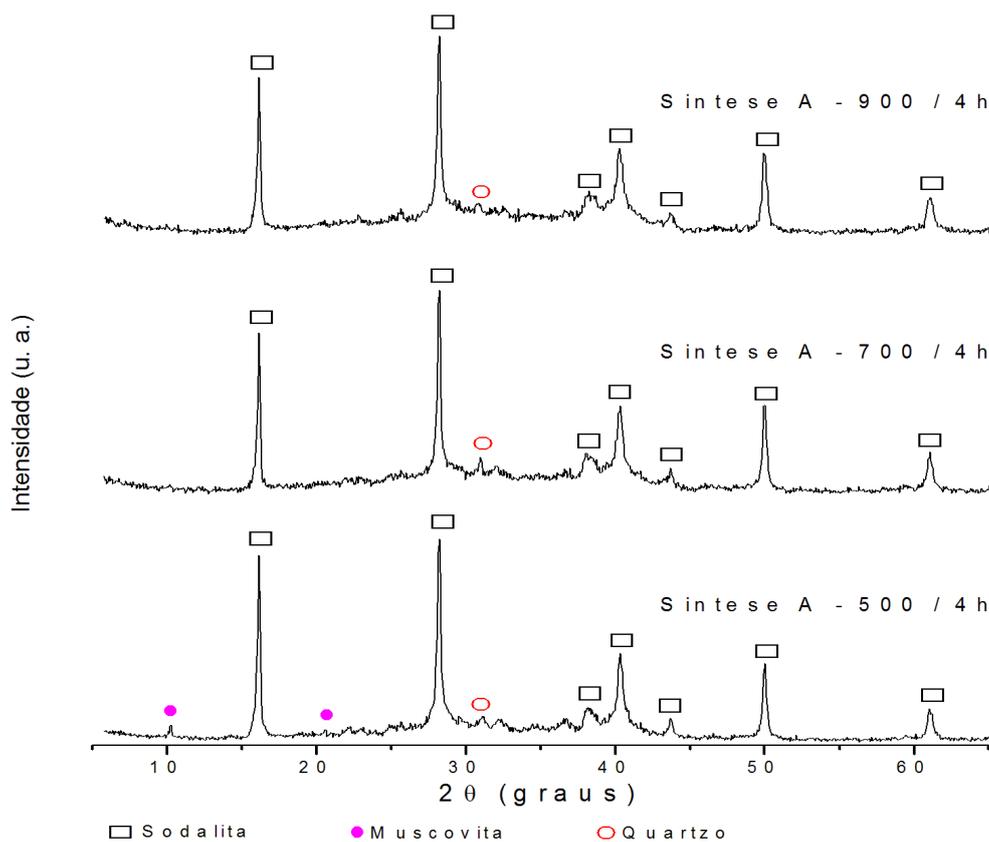


Figura 3: Difratogramas de raios X (Co K $\alpha$ ) dos produtos da síntese A, por 4 h, com o uso dos caulins calcinados a 500, 700 e 900°C.

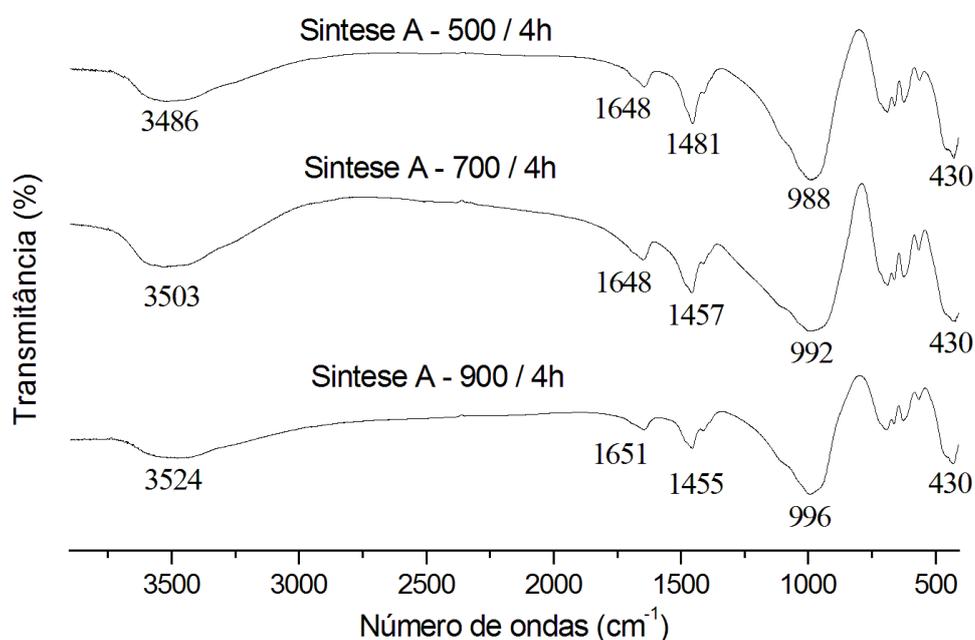


Figura 4: Espectros no infravermelho dos produtos da síntese A, por 4 h, com o uso dos caulins calcinados a 500, 700 e 900°C.

Para complementar o estudo por DRX as amostras da Síntese A, por 4 h, foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho, Figura 4. Nos espectros, são observadas as bandas relacionadas à sodalita, ao redor de 990, 690, 660, 560, 430  $\text{cm}^{-1}$  (HELLER-KALLAI e LAPIDES, 2007, PAZ *et al.*, 2010), não sendo observadas bandas relacionadas a outras fases, como a fase intermediária ou a zeólita A. Estes resultados confirmam a boa pureza da fase sodalita obtida, uma vez que, a DRX (Figura 3) indica apenas a existência de pequena quantidade de quartzo ou muscovita, nessas sínteses.

Dentre as espécies contidas dentro das cavidades da sodalita estão os grupos OH, bandas entre 3.400 e 3.600  $\text{cm}^{-1}$ , moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , banda próxima a 1.650  $\text{cm}^{-1}$ , e íons  $\text{CO}_3^{2-}$ , bandas entre 1.500 e 1.400  $\text{cm}^{-1}$ . As alterações observadas, na posição e na forma dessas bandas, podem ser atribuídas à formação da fase sodalita com diferentes graus de cristalinidade.

A micrografia do material obtido na Síntese A, por 4 h, com o caulim calcinado a 700 °C, Figura 5, comprova a formação da fase sodalita básica, cujas partículas, com formas arredondadas, são características de aglomerados de policristais, que crescem e se aglomeram como novelos de lã (PAZ *et al.*, 2010; GRADER e BUHL, 2013).

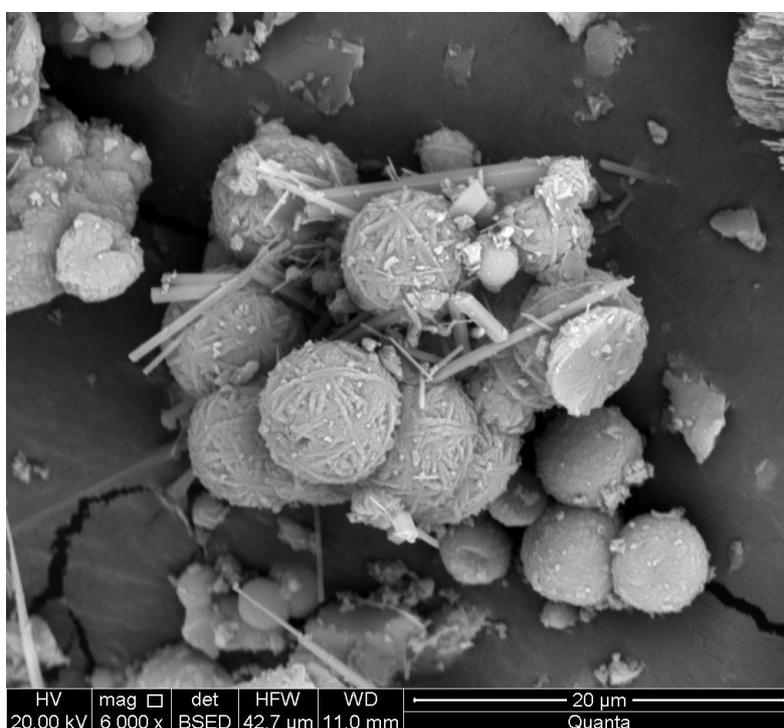


Figura 5: Micrografia do produto da Síntese A, com uso do caulim calcinado a 700 °C por 4 h, obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura.

Os produtos das sínteses por 1 h, utilizando-se o caulim bruto, segundo os procedimentos das sínteses A e B, Tabela I, podem ser avaliados segundo dados da Figura 6. No caso da síntese A os resultados não foram satisfatórios, uma vez que, ocorreu a formação de uma mistura de fases, composta por sodalita, caulinita e muscovita. Para as condições da síntese B, observa-se apenas a existência das fases sodalita e muscovita. Este resultado indica que uma elevada concentração de NaOH aumenta notadamente a velocidade de formação da fase sodalita, mesmo quando se utiliza

o caulim bruto, com baixa reatividade segundo a literatura (REYES *et al.*, 20103). Entretanto, a muscovita não reage, permanecendo como impureza.

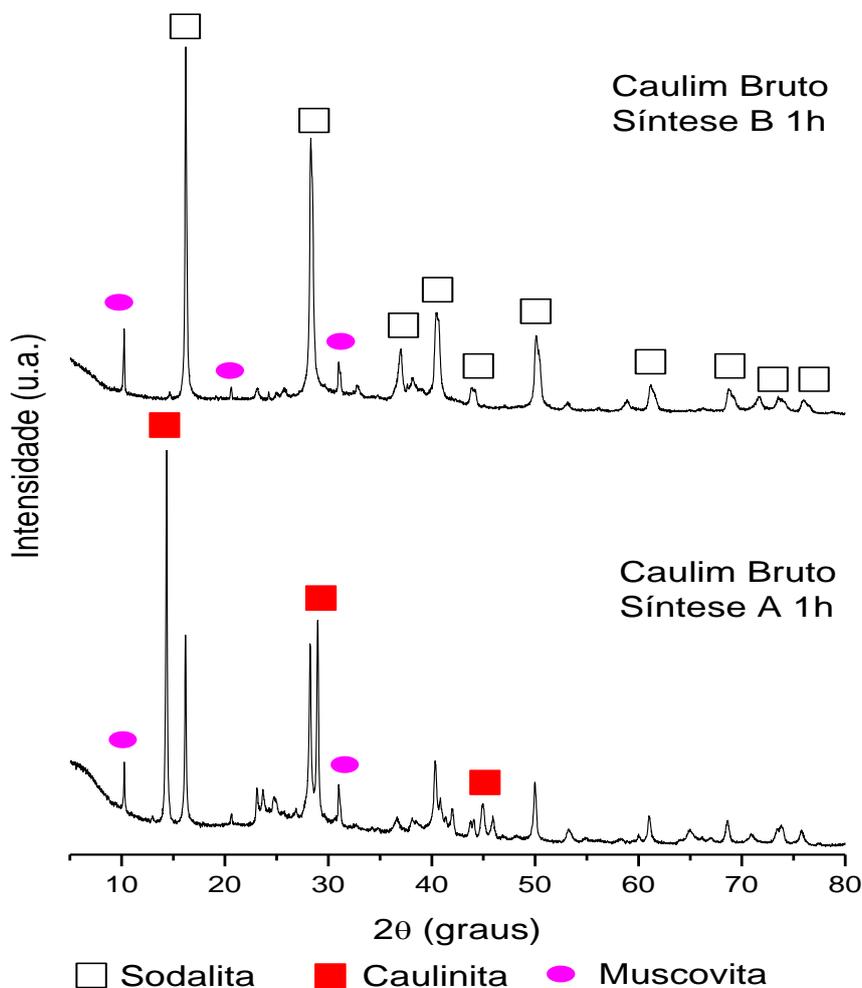


Figura 6: Difratogramas de raios X (Co K $\alpha$ ) dos produtos de síntese do caulim bruto, Síntese A e Síntese B.

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 7. 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 nos dois tipos de síntese, sendo que na síntese A observa-se apenas a presença da fase sodalita, como observado nas Figuras 2, 3 e 6. Cabe ressaltar que resultados semelhantes foram obtidos em trabalho anterior, para as condições da Síntese A (SANTOS *et al.*, 2012). Outro fator determinante foi a calcinação do caulim em temperatura elevada (900°C), que tornou o alumínio e o silício mais disponíveis à síntese, acelerando o processo de transformação da fase sodalita para a fase cancrinita. De acordo com Maldonado *et al* a fase cancrinita é a estrutura termodinamicamente mais estável na temperatura de 170°C (MALDONADO *et al.*, 2013). Portanto, é razoável se afirmar que a maior

quantidade de NaOH, na Síntese B, foi responsável pelo aumento da velocidade de formação dessa fase.

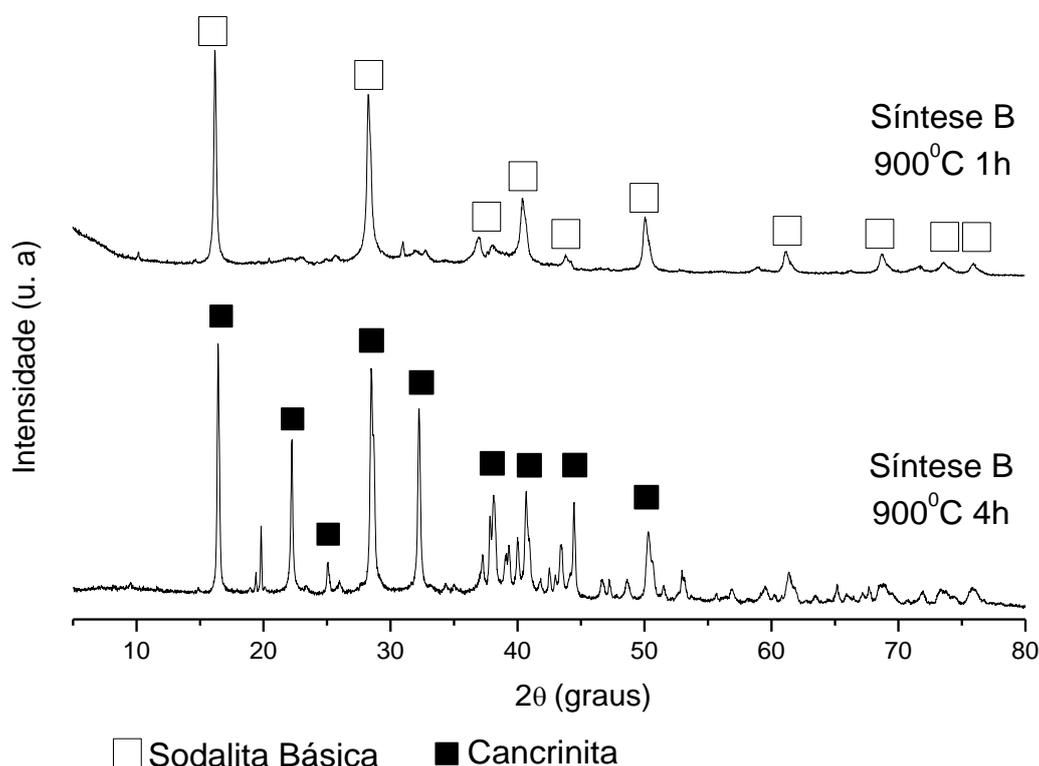


Figura 7: Difratogramas de raios X (Co K $\alpha$ ) dos produtos da síntese B, por 1 e 4 h, com caulim calcinado a 900°C .

## 4 CONCLUSÕES

A síntese da fase zeolítica sodalita básica com boa cristalinidade e com menor conteúdo de impurezas, para o caso da síntese A, 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, as sínteses com caulim calcinado a 500°C e com o bruto, com tratamento hidrotérmico por 1 h, não foram satisfatórias, observando-se à formação de uma mistura de fases. O aumento da concentração de NaOH, na síntese B, resulta em uma maior velocidade de formação da sodalita, que pode ser obtida de forma quase pura, mesmo quando se utiliza o caulim bruto, nas sínteses com 1 h. A transição entre as fases sodalita e cancrinita está diretamente relacionada ao tempo de tratamento hidrotérmico e a quantidade de NaOH utilizada na síntese.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ pelo auxílio financeiro (Processo: INST - 110.794/2012).

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S., Remoção de metais pesados de efluentes

- industriais por aluminossilicatos, *Química Nova*, v. 25, p. 1145-1154, 2002.
2. GRADER, C.; BUHL, J.C.; The intermediate phase between sodalite and cancrinite: Synthesis of nano-crystals in the presence of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/TEA and its thermal- and hydrothermal stability, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 171, p. 110–117, 2013.
  3. 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.
  4. 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.
  5. 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.
  6. SILVA, F.A.N.G.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B.; MELLO, L.D.S.; SILVA, F.T.; Alvejamento Químico de Caulins Brasileiros: Efeito do Potencial Eletroquímico da Polpa e do Ajuste do pH. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 262-267, 2011.
  7. 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.
  8. 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, 52-59, 2012.
  9. REYES, 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, Feb. 2013.
  10. 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.
  11. SILVA, F.A.N.G.; Estudo de Caracterização e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN). Rio de Janeiro, 2007. Dissertação de mestrado, PEMM/COPPE Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
  12. 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.
  13. [www.iza-online.org](http://www.iza-online.org), consultado em dezembro de 2013.
  14. [webmineral.com](http://webmineral.com), consultado em dezembro de 2013.
  15. Crystmet em [www.periodicocapes.com.br](http://www.periodicocapes.com.br), consultado em dezembro de 2013.