

**SINTESE DA FASE SODALITA COM O USO DO CAULIM DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ (RN/PB)
ATIVADO TERMICAMENTE**C. G. M Santos^{2,3}; P. M. P. B. Lana^{2,3}; A. A. S. Silva^{1,3}; C. N Barbato²; J. A. Sampaio³; F. M. S Garrido¹; F. A. N. G. Silva¹¹Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro²Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro³Centro de Tecnologia Mineral - MCTI

cgsantos@cetem.gov.br; fnogueira@iq.ufri.br

Artigo submetido em Setembro/2012 e aceito em Novembro/2012

RESUMO

A fase mineral sodalita foi obtida com sucesso a partir de reações hidrotérmicas com o uso de caulim proveniente da região Borborema-Seridó (RN/PB), hidróxido e carbonato de sódio. Desse modo, o caulim, com granulometria menor que 37 µm, foi tratado inicialmente em diferentes temperaturas. A calcinação foi realizada nas temperaturas de 500, 700 e 900°C com o objetivo de formar a metacaulinita. Os produtos calcinados foram submetidos à síntese hidrotermal por 1

e 4h, no qual foram utilizados Na₂CO₃ e NaOH. De acordo com os resultados, nos caulins calcinados a 700 e 900°C ocorreu a completa transição de fase da caulinita para a metacaulinita e, para a síntese no qual utilizou o caulim calcinado a 700°C ocorreu a formação da fase zeolítica sodalita básica caracterizada por difração de raios X e espectroscopia vibracional no infravermelho que mostrara picos e bandas intensas e definidas indicando maior cristalinidade do material.

PALAVRAS-CHAVE: Caulim; Síntese Hidrotermal; Sodalita**SYNTHESIS OF SODALITE'S PHASE WITH THE USE OF KAOLIN FROM BORBOREMA-SERIDÓ
REGION (RN/PB)
THERMALLY ACTIVATED****ABSTRACT**

Sodalite's mineral phase was successfully obtained by hydrothermal reactions with the use of kaolin from the Borborema-Seridó (RN/PB) region, NaOH and Na₂CO₃. Therefore, Kaolin lower than 37 µm was used with previous thermal treatment. Calcination was carried out in the temperatures of 500, 700 and 900°C in order to form metakaolinite. Hydrothermal synthesis by 1 and 4 hours was carried out with the calcined product.

According to results, on calcinated kaolins at 700 and 900°C occurred the complete transition of kaolinite phase to metakaolinite and, *in the synthesis with the use of kaolin calcined at 700°C, the sodalite basic phase was formed and characterized by X-ray diffraction and infrared vibrational spectroscopy which showed peaks and bands more intense and definite indicating the high crystallinity of this material.*

KEY-WORDS: Kaolinite, Hydrothermal Synthesis, Sodalite.

SINTESE DA FASE SODALITA COM O USO DO CAULIM DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ (RN/PB) ATIVADO TERMICAMENTE

INTRODUÇÃO

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional composta por um conjunto de cavidades ocupadas por íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (SHINZATO, 2007). A troca iônica e a inclusão de moléculas, nas cavidades, só são possíveis para aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um valor crítico, que varia de uma zeólita para outra (RIGO E PERGHER, 2009).

As potenciais aplicações das zeólitas, no abrandamento de água dura, tratamento de esgotos, melhoramento de solos e adsorção de metais pesados e de óleos, têm sido bastante estudadas, devido ao baixo custo, a fácil obtenção e a possibilidade de reutilização destes materiais (HELLER-KALLAI E LAPIDES, 2007). No entanto, como as zeólitas naturais não conseguem suprir a grande demanda industrial, se tornou uma necessidade a síntese das mesmas para viabilizar seu uso em grande escala na indústria (RESENDE *et al.*, 2008)

A sodalita básica, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{X})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sendo $\text{X} = \text{OH}^-$, CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , é considerada um material zeolítico devido a sua estrutura porosa e as moléculas de água nas cavidades, apresentando, desta forma alta capacidade de adsorção e de troca catiônica (PAZ *et al.*, 2010).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar um procedimento de síntese que resulte na obtenção da zeólita sintética sodalita básica a partir do caulim da região Borborema-Seridó a fim de compreender, em trabalhos futuros, a influência dessa fase no processo de adsorção de metais pesados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese

Para síntese hidrotermal da sodalita básica foi utilizado como fonte de alumínio e de silício o caulim 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, seca em estufa, quarteada e encaminhada a caracterização por absorção atômica e ao tratamento térmico a 500, 700 e 900°C por 2 h. Como fontes de Na foram utilizados Na_2CO_3 e NaOH. As condições estequiométricas dos reagentes utilizados neste estudo encontram-se detalhadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições estequiométricas utilizadas na síntese da sodalita.

| Reagentes | Caulim: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | Na_2CO_3 | NaOH | H_2O |
|----------------|---|--------------------------|------|----------------------|
| Número de mols | 1,0 | 8,0 | 1,9 | 143,3 |

A digestão foi realizada em vasos de pressão de aço inox que foram colocados em forno com rampa de aquecimento de 10°C por minuto até atingir a temperatura de 170°C. Ao atingir esta temperatura os vasos foram mantidos sob aquecimento por 1 e 4 h. Decorrido o tempo de síntese, os vasos foram resfriados com água corrente e o produto formado foi seco em estufa, em temperaturas próximas a 80°C e encaminhados à difração de raios X e a espectroscopia vibracional no infravermelho.

Caracterização

A análise química do caulim com granulometria inferior a 37 µm foi feita por absorção atômica no equipamento AA6 *Varian*, com comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,5 nm e com ar/acetileno.

Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método do pó. As análises foram realizadas no equipamento *Bruker-AXS D5005*, radiação Cu Kα (40 kV/20 mA) para os caulins bruto e calcinados e Co Kα (35 kV/40 mA), velocidade do goniômetro de 0,02° (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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do Caulim

O caulim, com granulometria inferior a 37 µm, foi submetido à análise química por absorção atômica. A avaliação dos resultados, ilustrados na Tabela 2, indica que o caulim da região Borborema-Seridó é essencialmente caulínítico, já que a composição química encontrada para SiO₂ e Al₂O₃, 45,9 e 39,2% respectivamente, se aproxima da composição química teórica da caulinita (46,54 e 39,50%).

Desse modo, o caulim foi submetido à calcinação em diferentes temperaturas com o objetivo de transformá-lo em metacaulinita e, assim, tornar os átomos de silício e de alumínio mais disponíveis para síntese da sodalita (PAZ *et al.*, 2010). No entanto, é importante ressaltar, que a reatividade da metacaulinita formada varia de acordo com a temperatura de calcinação e do tipo de caulim utilizado, sendo que, de acordo com as impurezas que o material possa conter, este tratamento térmico poderá contribuir diferentemente na formação de zeólitas (HELLER-KALLAI E LAPIDES, 2007).

Com o objetivo de avaliar o resultado do tratamento térmico submetido às amostras de caulim, a difratometria de raios X (DRX) foi utilizada por ser a principal técnica na identificação mineralógica de amostras de caulim. A análise dos resultados, Figura 1, indica que este caulim é caulínítico, uma vez que apresentam picos referentes ao mineral caulinita, isto é, 14,33 e 28,94 (2θ). Esse resultado corrobora com os obtidos por meio da análise química por absorção atômica. No entanto, no difratograma, também são observados os picos relacionados às impurezas muscovita em 10,24° (2θ) e quartzo em 31,09 (2θ) (SILVA *et al.*, 2011).

Tabela 2 – Resultados da análise química por absorção atômica para o caulim com granulometria inferior a $-37 \mu\text{m}$.

| Óxidos | $-37 \mu\text{m}$ (%) | Óxidos | $-37 \mu\text{m}$ (%) |
|----------------------------------|-----------------------|---|-----------------------|
| SiO ₂ | 51,60 | MgO | 0,05 |
| Al ₂ O ₃ | 36,32 | K ₂ O | 0,71 |
| Fe ₂ O ₃ * | 0,26 | Na ₂ O | 0,73 |
| TiO ₂ | < 0,01 | P ₂ O ₅ | 0,02 |
| Cr ₂ O ₃ | < 0,01 | Zr ₂ O | < 0,3 |
| MnO | < 0,01 | PF | 13,75 |
| CaO | 0,07 | PF = Perda ao Fogo *Teor de Fe convertido a Fe ₂ O ₃ | |

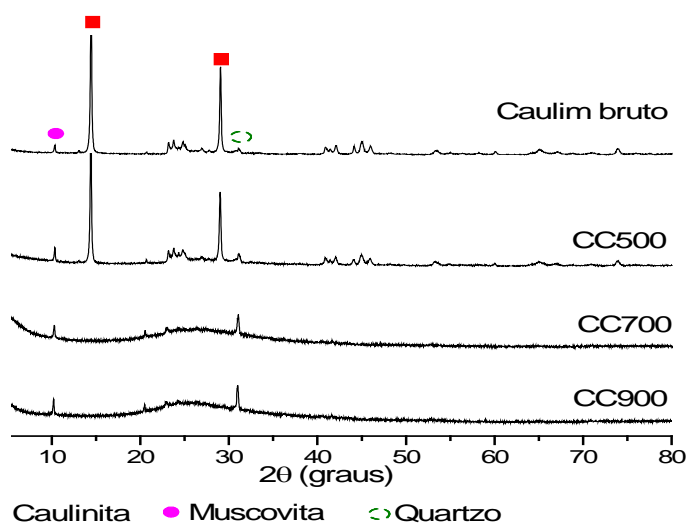


Figura 1. Difratogramas de raios X, Co K α , das amostras de caulim bruto e calcinado a 500, 700 e 900°C.

Conforme observado, Figura 1, no caulim calcinado a 500°C a estrutura cristalina da caulinita não foi totalmente rompida pela desidroxilação, pois, ainda são observados os picos referentes a este mineral. Já os caulins calcinados a 700 e 900°C houve o total rompimento da estrutura cristalina da caulinita formando-se um material amorfo, ou seja, a metacaulinita.

Caracterização dos produtos da síntese

A síntese de zeólitas bem como a sua cristalização, também 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, buscou-se uma relação entre NaOH, mais usado, e Na₂CO₃, mais viável economicamente, de modo que torna-se a síntese mais acessível.

Os tempos de calcinação do caulim e o de síntese foram os parâmetros avaliados na formação da zeólita sodalita básica. Assim, por meio dos difratogramas de raios X, Figura 2, observa-se que o caulim calcinado a 500°C utilizado na síntese de 1h contém picos referentes a sodalita básica, 14,05, 24,50 e 43,04 (2θ) (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 zeolítica pura. Já o difratograma do caulim calcinado a 700°C no mesmo tempo de síntese, não são observados os picos relacionados à caulinita e a muscovita, o que indica a total conversão das fases 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 4h para os caulins calcinados a 500, 700 e 900°C, 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 com um bom grau de cristalinidade. Estes resultados estão de acordo com a literatura na qual descreve que a zeólita sodalita básica é a fase mais estável e compacta dentre as estruturas zeolíticas em comum, tais como, a zeólita (A), a zeólita X/Y (FAU) e a EMT além, da hidrossodalita. Cabe ressaltar, que os tempos de reação de nosso trabalho são menores do que os descritos na maioria dos trabalhos que realizaram a síntese da sodalita a partir de caulim (HERMELER *et al.*, 1991, BUHL *et al.*, 1997, PAZ *et al.*, 2010, FREITAS, 2011). No entanto, ao comparar os difratogramas de 500, 700 e 900°C, observa-se que a muscovita, ainda, é encontrada na síntese com o uso do caulim calcinado a 500°C.

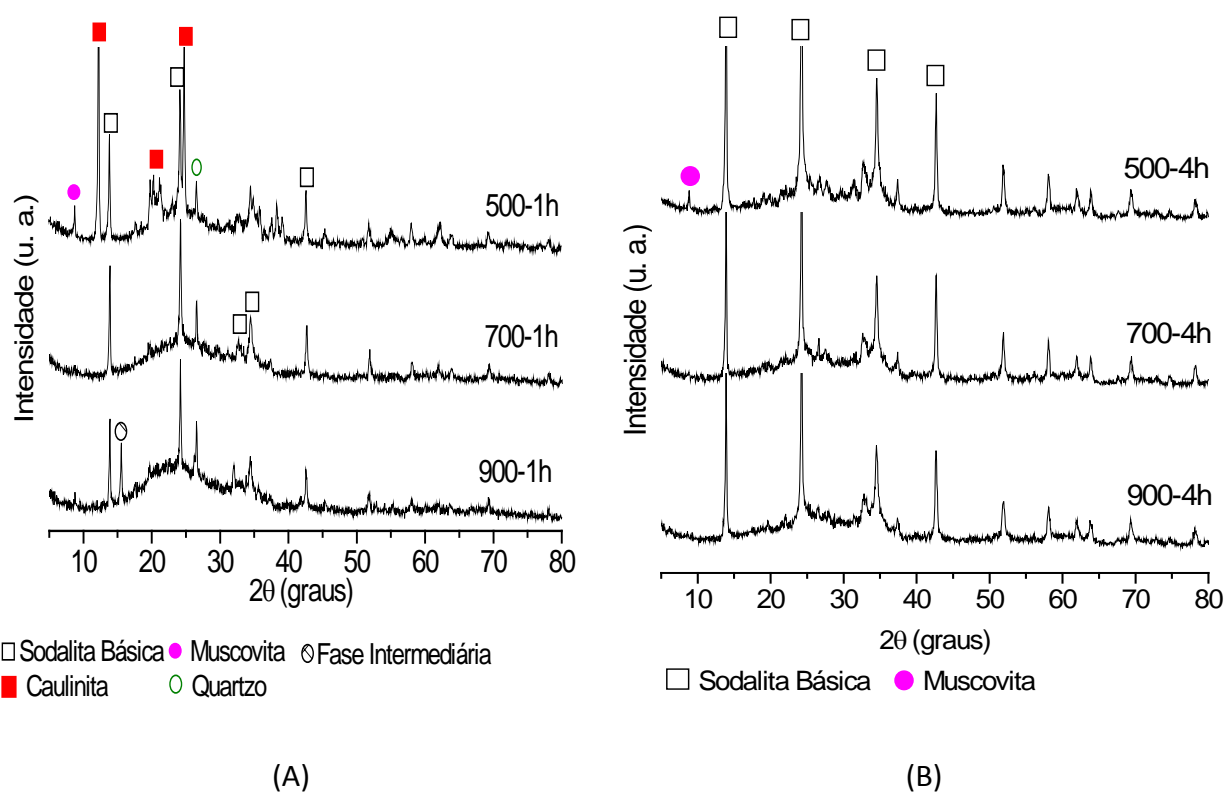


Figura 2. Difratogramas de raios X, Cu K α , das fases sintetizadas com o uso de caulins calcinados a 500, 700 e 900°C. Em (A) 1 h e em (B) 4 h.

A espectroscopia vibracional no infravermelho foi utilizada como técnica complementar à DRX. As análises por IV das amostras sintetizadas por 4 h, Figura 3, indicam que somente na síntese na qual foi utilizado o caulim calcinado a 700°C é possível formar a sodalita básica uma vez que as bandas relacionadas a esta fase, 990, 690, 660, 560, 430 cm^{-1} (HERMELER *et al.*, 1991, HELLER-KALLAI E LAPIDES, 2007, PAZ *et al.*, 2010) encontram-se bem definidas. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por meio da DRX indicando que esta zeólita encontra-se cristalizada e não há a existência de uma fase intermediária. Dentre as espécies contidas dentro das cavidades destacam-se a OH^- com bandas entre 3.400 e 3.600 cm^{-1} , a H_2O observada próxima a 1.650 cm^{-1} e o CO_3^{2-} em 1.450 e 1.410 cm^{-1} .

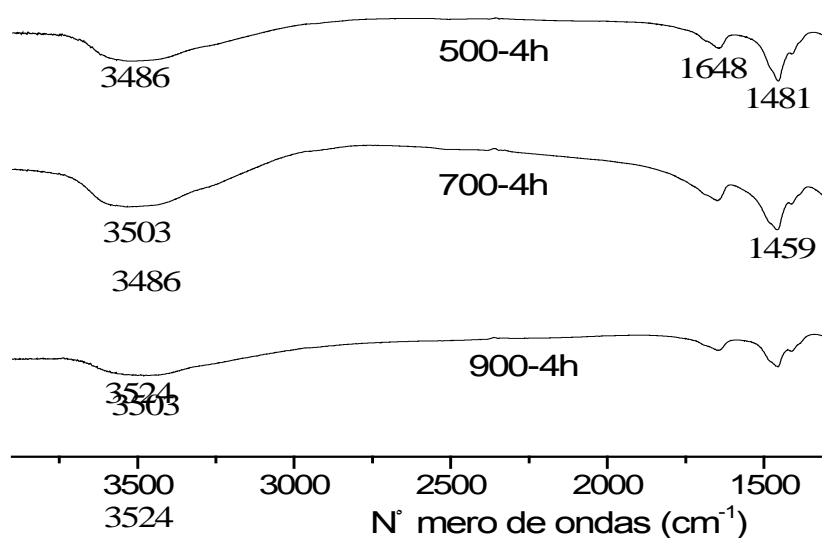


Figura 3. Espectros no infravermelho das sínteses por 4 h com o uso de caulins calcinados a 500, 700 e 900°C.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que é possível sintetizar a sodalita básica a partir do caulim bruto, da região Borborema-Seridó, calcinado a 700°C, com tempo de síntese de 4 h a 170°C com o uso de NaOH e Na₂CO₃ na razão 1:4,25.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHINZATO, M. C., Remoção de Metais Pesados em Solução por Zeólitas Naturais: Revisão Crítica, *Revista do Instituto Geológico* 27-28, P. 65-78, 2007.
2. RIGO, R. T., PERGHER, S. B. C. Um Novo Procedimento de Síntese da Zeólita a Empregando Argilas Naturais, *Química Nova*, vol. 21, n° 1, pag. 21-25, 2009.
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. RESENDE, N. G. A. M, MONTE, M. B. M., PAIVA, P. R. P. Bauxita. In: Luz. A. B., Lins, F. A. F. Rochas e minerais industriais, 2a Ed., Cap. 39, 889-916, 990p. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008.

5. 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.
6. SILVA, F. A. N. G., Garrido, F. M. S., MEDEIROS, M. E., SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B., MELLO, L. S., SILVA, F. T. Alveamento 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. 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, 2011.
8. www.iza-online.org, consultado em setembro de 2012.
9. webmineral.com, consultado em setembro de 2012.
10. Crystmet em www.periodicocapes.com.br, consultado em setembro de 2012.
11. HERMELER, G.; BUHL, J. CH., HOFFMANN, W. The Influence of Carbonate on the Synthesis of an Intermediate Phase Between sodalite and Cancrinite. *Catalysis Today*, p. 415-426, 1991.
12. BUHL, J. CH, HOFFMANN, W., BUCKERMANN, W. A., MIILLER-WARMUTH, W. The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by ^{29}Si MAS NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 9, pag. 121-128, 1997.
13. FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica*, v. 57, n. 343, p. 281- 287, 2011.