

Purificação de sílica proveniente da fusão alcalina da zirconita. II: Caracterização

Vagner Sargentelli, Marian Rosaly Davolos, Miguel Jafelicci Júnior, José O.A. Paschoal*

Universidade Estadual Paulista-Instituto de Química, Araraquara(SP) - Brasil - CEP 14800 - CP 355

* IPEN-CNEN Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Cidade Universitária - São Paulo - Brasil - CEP 01000 - CP 11049

ABSTRACT

Zircon alkaline fusion is carried out for zirconium oxide preparation with silica as secondary product of reaction. This paper is concerned with purification and characterization of silica from Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) zirconia pilot plant. Silica samples were purified by deionized water and acid solution in a continuous solid-liquid extractor and also by dialysis of silica dispersion against water. Silicapowder was characterized by infrared vibrational spectroscopy (IV), specific surface area (BET), X-ray powder diffraction pattern, sedimentation and mercury porosimetry. Atomic absorption and neutron activation analysis were carried out. Silica was used for thin layer chromatographic separation tests with good performance.

I. INTRODUÇÃO

Sílica cristalina ou amorfa pode ser aplicada em diversas áreas, por exemplo, em catálise heterogênea e em cromatografia, além de ser um material cerâmico largamente utilizado em várias formulações e processos. Sílica é o produto de partida para obtenção de silício e do carvão de silício e é também precursor de silicones. A partir da sílica pode-se obter silicatos solúveis e estes são aplicados, principalmente, em: formulação de tintas; manufatura de papelão, transformação de polímeros, estabilização de soluções alvejantes em indústrias têxteis, flotação seletiva de minérios, formulação de sabões e formulação de abrasivos.^{1,2}

A zirconita ou zircon é um mineral constituído de óxido de zircônio e de óxido de silício (ZrO_2-SiO_2). Esse mineral é importante para a produção de zircônio e compostos derivados, utilizados em ligas metálicas e como material refratário, respectivamente. O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) produz óxido de zircônio a partir da zirconita. Os produtos resultantes da fusão alcalina do minério são silicato de sódio e hidróxido de zircônio. O tratamento dos produtos da reação com ácido clorídrico resulta na precipitação de sílica (acidificada e gelatinosa), separando-se conseqüentemente da solução de hidróxido de zircônio, a qual é posteriormente conduzida no processo até o produto final óxido de zircônio. A sílica acidificada gelatinosa de coloração amarela é lavada com hidróxido de sódio para neutralização do precipitado. Neste trabalho foi realizada a purificação da sílica, sub produto do processo de preparação de óxido de zircônio (IPEN) e caracterizada por análise química, medida da área específica, porosimetria de mercúrio, espectro vibracional infravermelho. Foi realizado também teste de separação cromatográfica em placas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

O esquema de purificação da sílica está na Figura 1. Trabalhou-se inicialmente com a sílica básica (sílica B). O aparelho utilizado para efetuar as extracções contínuas com água e com solução de ácido clorídrico foi um extrator tipo Soxhlet. Foi utilizada solução de ácido clorídrico 2 mol.dm^{-3} . Água destilada foi desionizada previamente. O tempo de extração foi, em média, de 4 horas. As diálises foram feitas com sacos de diálise tipo Visking e a água de diálise foi trocada a cada dois dias, durante um total de seis dias. Após cada etapa do trabalho parte do material sólido foi sendo retirado constituindo-se as amostras P-1, P-2, P-3, etc., as quais foram secas em estufa durante 3 horas a 80°C . Com a sílica acidificada (sílica A) efetuou-se o tratamento também esquematizado na Figura 1, que consistiu de sucessivas extracções (n-extracções) com água desionizada até que a mesma apresentasse a cor branca. O tempo de extração foi de 24 horas e após a purificação o material, denominado sílica A n-extracções, foi seco em estufa durante 3 horas a 80°C .

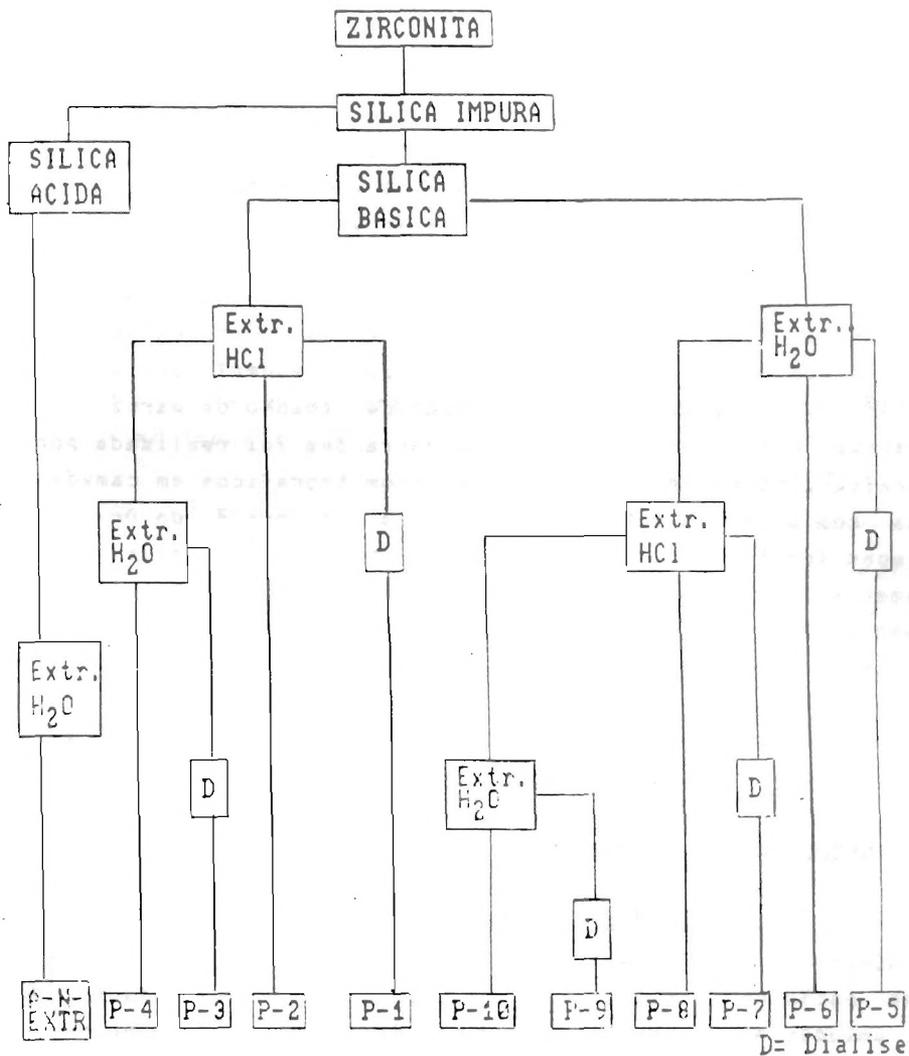


Figura 1: Esquema de Purificação de sílica obtida da zirconita.

Todas as amostras secas foram trituradas em almofariz durante 30 minutos. Análises químicas de ferro e de alumínio foram feitas por absorção atômica nos eluentes de extrações das amostras B. As amostras sólidas de sílica A-n-extrações, P-2, P-3, P-7, P-8 e P-9 foram analisadas por ativação de nêutrons⁴ para os elementos: Cl, Fe, Hf, Mg, Mn, Na, Sc, Tb, Th e Zr.

Foram obtidos os espectros vibracionais infravermelho (IV)⁷ do pó das amostras P-1 a P-10, no intervalo de 4000-200 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de cloreto de sódio na proporção de 1:100. Os difratogramas de raios-X do pó⁶ das amostras P-2, P-9, sílica A n-extrações e sílica B foram obtidos utilizando-se radiação $\text{K}\alpha$ do cobre, gerada a 36 kV e 20 mA, com filtro de níquel. As amostras P-3, P-7, P-8, P-9 e sílica A-n-extrações foram caracterizadas por: porosimetria de mercúrio e medida da superfície específica (BET)^{3,10}. A análise de distribuição de tamanho de partículas das amostras P-1 a P-10 e sílica A-n-extrações foi realizada por sedigrafia⁵. Foram realizados testes cromatográficos em camada delgada com a sílica A n-extrações com a colaboração do Dr. Wagner Vilegas (depto de Química Orgânica/IQ-Unesp). O material foi previamente peneirado e as placas foram preparadas sem a adição de gesso (sulfato de cálcio). Analisou-se a separação cromatográfica da mistura de cafeína e teofilina na sílica A n-extrações, na sílica Merck 60H e em sílica denominada comum. Foram separadas também misturas de 4-metil esculetina e xantilitina; 4-metil esculetina, umbelifenona e psoraleno.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de análise química de ferro e alumínio na água e na solução de ácido clorídrico após as extrações estão na Tabela I. Ferro e alumínio foram extraídos somente na solução ácida (amostras P-2 e P-8), indicando que pode formar oxihidróxidos insolúveis em meio neutro e alcalino. Os resultados de análise por ativação de nêutrons estão na Tabela II. Constatase que a amostra de sílica A-n-extrações tem a menor quantidade de impurezas em relação à sílica B. Os espectros vibracionais infravermelho da sílica estão na Figura 2 e indicam as vibrações de $\text{Si-O}^{\delta-}$ ⁹.

Tabela I: Resultados de análise química por absorção atômica de ferro e alumínio na água e na solução de ácido clorídrico utilizadas na extração.

Amostra-	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
X Fe	-	1,5	-	-	-	-	-	6,3	-	-
X Al	-	20	-	-	-	-	-	31	-	-

Tabela II: Resultados das análises feitas através de ativação de nêutrons.

Elemento	Sílica. B*	Amostras					
		P-2	P-3	P-7	P-8	P-9	A-n-extr.
Cl(X)	8,37	5,82	-	0,451	4,23	-	0,135
Fe(X)	0,128	0,168	0,160	0,126	0,121	0,115	-
Hf(ppm)	3457	739	4793	4831	4006	5041	725
Mg(ppm)	-	-	-	1841	-	3440	-
Mn(ppm)	-	-	4,61	3,21	2,91	3,71	-
Na(X)	9,56	6,93	3,53	0,430	2,87	0,125	-
Sc(ppm)	22,34	25,25	30,49	22,37	19,06	22,90	0,76
Tb(ppm)	2,01	1,80	2,02	1,61	1,67	1,45	-
Th(ppm)	56,84	61,51	78,20	82,90	53,40	76,70	14,64
Zr(ppm)	15,24	16,84	21,08	19,79	16,41	20,48	2,20

*Sílica B sem tratamento.

Variações nos espectros podem ser atribuídas à distribuição de tamanho de partículas do pó. A sílica obtida é não cristalina e o difratograma obtido da sílica B na

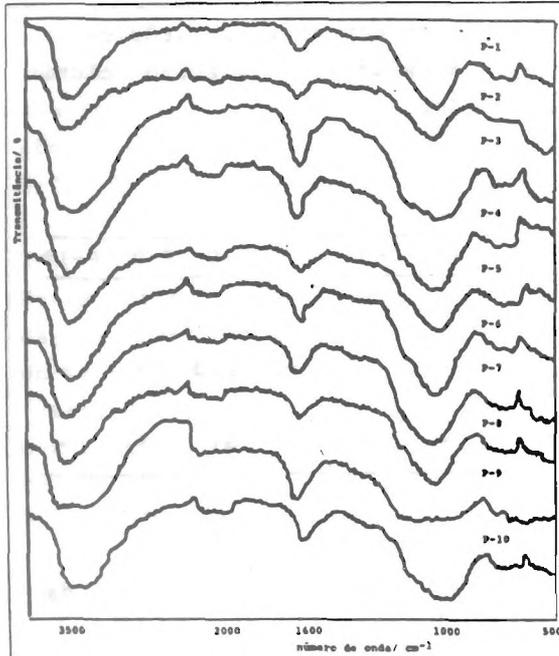


Figura 2: Espectros vibracionais infravermelho de sílica B, das amostras com diferentes tratamentos denominadas P-1 a P-10.

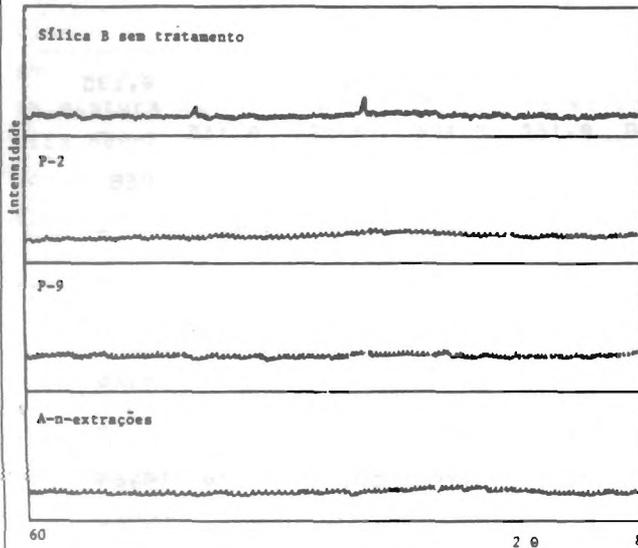


Figura 3: Difratoogramas de raios-X do pó de sílica B sem tratamento, das amostras P-2, P-9 e A-n-extrações.

Figura 3 corresponde ao do cloreto de sódio, evidenciando a presença deste na sílica. Outras impurezas que possam existir na sílica são não cristalinas.

Os resultados de porosimetria de mercúrio estão na Tabela III e os resultados de medida de superfície específica e de distribuição de tamanho de partículas estão na Tabela IV.

Tabela III: Resultados da Porosimetria de Mercúrio.

Amostra	Diâmetro de poro/um	Volume de intrusão/ccg ⁻¹	Área de poro/m ² g ⁻¹
P-3	11,5	1,16	87
P-7	12,5	1,11	83
P-8	10,5	1,13	86
P-9	13,0	0,97	71
A-n-extr.	17,0	0,57	38

A Figura 4 mostra a curva de porcentagem de massa sedimentada em função do diâmetro esférico equivalente para as amostras de sílicas B e A-n-extrações. A curva representa o comportamento genérico da distribuição de tamanho nessas amostras. Para as amostras de sílica B verificou-se que quanto maior o número de extrações realizadas, menor a superfície específica e maior o diâmetro de poros. Este resultado pode indicar que as partículas estão se agregando em unidades maiores na medida em que o processo de extração se estende. Comparando-se os resultados de sedigrafia e área específica das amostras P-7 dialisada e P-8 observa-se a diminuição de superfície específica, aumento dos diâmetros de poro e de partícula, evidenciando o papel da agregação de partículas menores com predominância de poros grandes entre partículas. A amostra A-n-extrações apresentou valores de diâmetros de poro e de partículas e de superfície específica maiores que os valores referentes à amostra de sílica B. Em geral, as extrações com água induzem a agregação das partículas, com a consequente formação de poros interpartículas e diminuição da superfície específica do

Tabela IV: Resultados da superfície específica e diâmetro médio de partícula.

Amostra	Superfície Específica/ m ² g ⁻¹	Diâmetro Médio de Partícula/ um
P-1	-	6,6
P-2	-	3,4
P-3	231	6,0
P-4	-	6,0
P-5	-	8,0
P-6	-	7,0
P-7	206	6,4
P-8	246	4,6
P-9	125	4,8
P-10	-	9,0
A-n-extr.	519	15,0

sólido. A análise da Figura 4 e Tabela IV indica que a sílica B possui distribuição heterogênea de tamanho de partícula. Comparando-se os resultados das amostras P-1 com P-2, e P-7 com P-8 verifica-se que a diálise do material resultou no aumento do diâmetro médio de partículas ou agregados. No entanto, as amostras P-9 e P-10 não apresentam o mesmo comportamento. A sílica A-n-extracções apresentou diâmetro médio de partícula maior com maior homogeneidade do pó.

As Figuras 5 a 7 comparam os testes cromatográficos realizados com a sílica A-n-extracções, sílica comum e sílica Merck 60-H. O comportamento da sílica A-n-extracções foi bastante satisfatório constatando-se um grau de adsorção (Figura 7) maior que o das sílicas da Merck e comum.

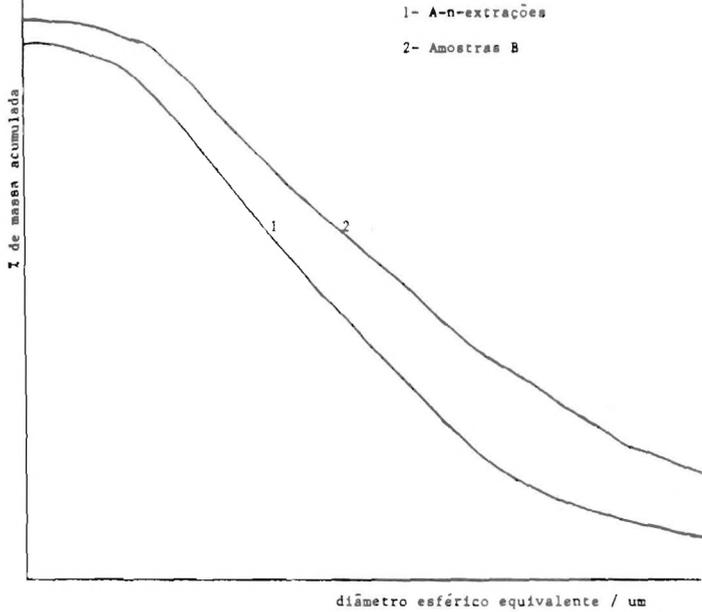


Figura 4: Curva de porcentagem de massa acumulada vs diâmetro esférico equivalente das análises por Sedigrafia.

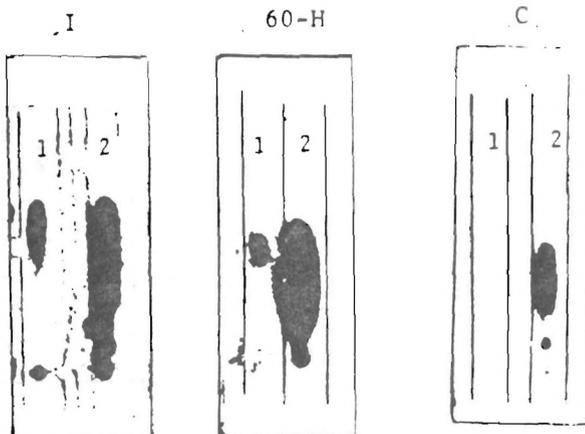


Figura 5: Teste Cromatográfico com as substâncias cafeína e teofilina, onde: I = sílica A-n-extrações, 60-H = sílica Merck 60-H, C = sílica comum, 1 = cafeína, 2 = teofilina.

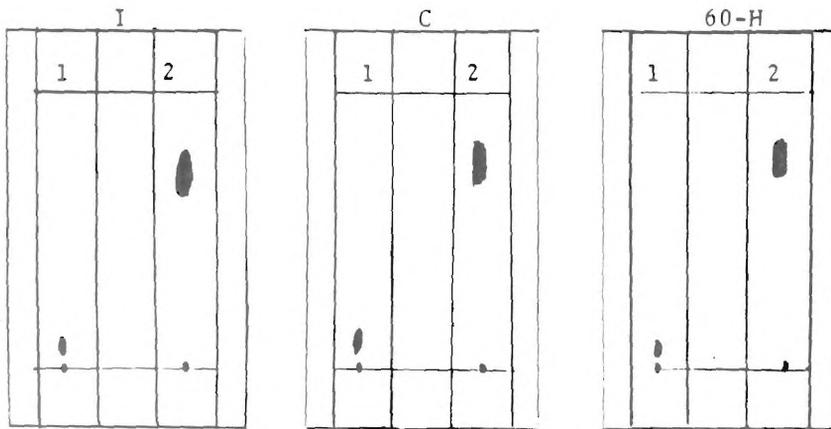


Figura 6: Teste Cromatográfico com as substâncias 4-metil esculetina e xantiletina, onde: I= sílica A-n-extrações, C = sílica comum, 60-H = sílica Merck 60-H, 1 = 4 metil esculetina.

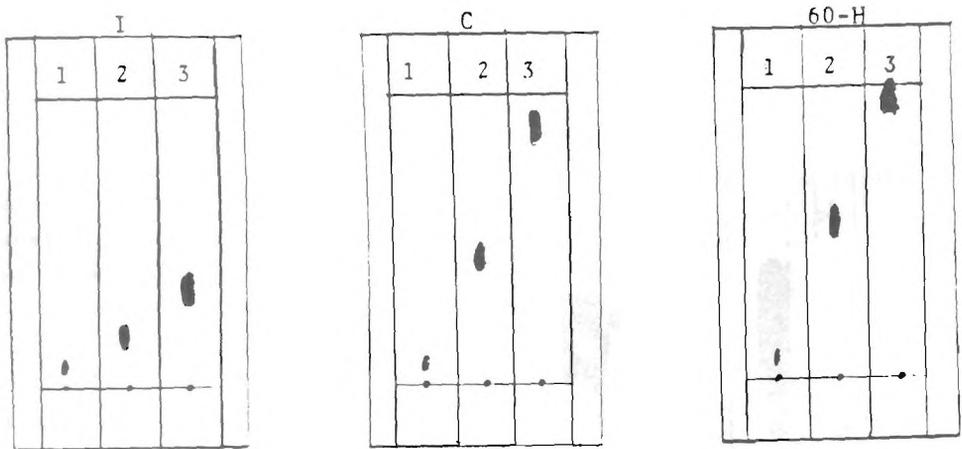


Figura 7: Teste Cromatográfico com as substâncias 4-metil esculetina, umbelifenona e psoraleno, onde: I = sílica A-n-extrações, C = sílica comum, 60-H = sílica Merck 60-H, 1 = 4 metil esculetina, 2 = umbelifenona, 3 = psoraleno.

IV. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

1. o tratamento com alcali concentrado da sílica ácida propicia a fixação de metais na forma de oxihidróxidos, dificultando a extração destes da sílica B, através do método empregado. A presença desses metais contribui para a constituição morfológica das amostras de sílica B em relação à sílica A-n-extrações;

2. para as amostras de sílica B as extrações com água e com ácido clorídrico não extraem metais ferro e alumínio. Todavia a extração com água feita antes da extração com ácido favorece a retirada desses cátions;

3. o método de n-extrações na sílica ácida permite obter sílica com baixos teores de impurezas e características morfológicas peculiares, partículas homogêneas, diâmetro de poros e superfície específica grandes;

4. sucessivas extrações com água de sílica ácida permitem obter material adequado para utilização em separação cromatográfica de camada delgada, com performance comparável a de outros produtos comerciais.

V- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Iler, R.K.; "The Chemistry of Silica"; John Wiley & Sons; New York, 1974.
- 2- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A.; "The Chemistry of the Elements"; Pergamon Press Ltd.; New York, 1986.
- 3- Lowell, S. and Shields, J.E.; "Powder Surface Area and Porosity"; Chapman and Hall, 1984.
- 4- Wahn, W.H. and Kramer, H.H.; "Scientific American"; 216(4): 68-83, 1967.
- 5- Barth, H.G.; "Modern Methods of Particle Size Analysis"; John Wiley & Sons; New York, 1984.
- 6- Berry, L.G.; "Powder of Diffraction Files"; Joint Committee Diffraction Standards; Philadelphia, 1972.

- 7- Nakamoto, K.; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"; John Wiley & Sons; New York, 1969.
- 8- Balayan, M.A. et alii; "Inorganic Materials"; 18: 56, 1982.
- 9- Etcheare, J.J.; "Chimie Physique"; 67: 890, 1970.
- 10-Albert, A.L. and Orr, C.; "Journal of Colloid and Interface Science". 64(1): 1-18, 1978.

VI- AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq/RHAE e FUNDUNESP.