

Valorização de Resíduos Minerais via Rotas Hidrotérmicas e Alcalinas para Síntese de Zeólita A.

Ana Letícia P. T. Bezerra¹, Emanuel Bruno C. D. Elias¹, Leonardo L. dos Santos^{1*}, Sibele B. C. Pergher¹

*leo.leandro25@gmail.com

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) – IQ 2, Av, Senador Salgado Filho 3000, 59078-970 Natal/RN – Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO – Este estudo propõe uma rota sustentável para a valorização de resíduos sílico-aluminosos oriundos da extração de lítio a partir do beta-espodumênio, por meio da síntese de zeólita A. Duas rotas alcalinas foram investigadas: digestão alcalina e fusão alcalina. Ambas demonstraram eficácia na conversão do resíduo em zeólita A com estrutura e morfologia bem definidas. A digestão alcalina se destacou pela maior eficiência energética ao operar a temperaturas mais brandas, enquanto a fusão alcalina apresentou menor consumo hídrico. A principal limitação observada foi a formação da fase sodalita, cuja supressão exigiu cuidadoso ajuste dos parâmetros de síntese. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), confirmando a formação da fase zeolítica desejada e a adequada morfologia cristalina.

Palavras-chave: Zeólita A, Digestão alcalina, Fusão alcalina, Resíduo sílicoaluminoso.

ABSTRACT - This study proposes a sustainable approach for the valorization of silico-aluminous waste generated during lithium extraction from beta-spodumene through the synthesis of zeolite A. Two alkaline routes were investigated: alkaline digestion and alkaline fusion. Both methods proved effective in converting the waste into zeolite A with well-defined structure and morphology. Alkaline digestion exhibited higher energy efficiency by operating at milder temperatures, whereas alkaline fusion resulted in reduced water consumption. A key limitation observed was the formation of sodalite as a secondary phase, which required careful optimization of synthesis parameters to suppress. The materials were characterized by XRD, XRF, and SEM, confirming the formation of the targeted zeolitic phase and the development of suitable crystalline morphology.

Keywords: Zeolite A, Alkaline digestion, Alkaline fusion, Silico-aluminous waste.

Introdução

A crescente demanda global por lítio, impulsionada pelo avanço da mobilidade elétrica e sistemas de armazenamento de energia, gera uma preocupação ambiental significativa: a geração de grandes volumes de resíduos industriais durante o beneficiamento do beta-espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) para obtenção de sais de lítio. Estima-se que para cada tonelada de sal formado, aproximadamente 8 toneladas de resíduos ricos em sílica e alumina são descartados em barragens ou liberados ao ar livre (1-2).

Esses rejeitos representam uma oportunidade estratégica para a síntese de zeólitas, materiais cristalinos porosos com aplicações em catálise, adsorção, trocas iônicas e tratamento de efluentes (3). Zeólitas são formadas por estruturas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 interligados, com canais moleculares e cavidades capazes de alojar cátions e moléculas-alvo. A zeólita A (LTA – Linde Type A), em particular, destaca-se por sua elevada capacidade de troca iônica e seletividade.

Diversos estudos vêm explorando rotas alternativas para a síntese de zeólitas a partir de subprodutos do

processamento do espodumênio (4-5). Métodos como digestão alcalina e fusão alcalina têm se mostrado eficazes na solubilização de fases refratárias, como o quartzo e alfa-espodumênio, e na promoção da nucleação e crescimento de fases zeolíticas. No entanto, a formação competitiva de fases indesejadas, como sodalita, pode comprometer a pureza e desempenho dos materiais obtidos, exigindo otimizações rigorosas nos parâmetros de síntese.

O presente trabalho compara sistematicamente a eficiência, reprodutibilidade, consumo energético e impacto hídrico de ambas as rotas de síntese de zeólita A a partir do resíduo obtido na rota de processamento de sais de lítio.

Experimental

O resíduo utilizado neste estudo foi fornecido pela Companhia Brasileira de Lítio (CBL). Inicialmente, o material foi seco a 110 °C por 24 horas e, em seguida, cominuído em moinho de bolas até obtenção de granulometria inferior a 75 μm . A caracterização preliminar revelou predominância de fases cristalinas como quartzo, alfa e beta-espodumênio.

Digestão alcalina

O resíduo foi submetido à digestão com solução de NaOH 3 mol/L em diferentes tempos (2, 4 e 6 horas) sob agitação constante a 80 °C. Após a digestão, a mistura foi filtrada, e o líquido claro separado foi combinado com aluminato de sódio, obtido previamente pela dissolução de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em NaOH 3 mol/L, para ajustar a razão molar da solução inicial. A mistura foi submetida à cristalização hidrotérmica em estufa a 100 °C por tempos variando entre 4 e 16 horas. As amostras obtidas foram lavadas com água destilada até pH neutro e secas a 80 °C. O processo foi repetido utilizando diferentes concentrações de NaOH (3,15 mol/L, 3,24 mol/L, 3,81 mol/L, 4,17 mol/L, 4,83 mol/L, 5 mol/L e 5,04 mol/L)

Fusão alcalina

O resíduo foi previamente misturado com NaOH sólido em diferentes proporções mássicas (5:2, 5:4, 5:6 e 5:7,45), seguido de calcinação a 550 °C por 1 hora em mufla, para promover a formação de uma matriz amorfa reativa. Após o resfriamento, os pós fundidos foram dispersos em água deionizada e submetidos à cristalização hidrotérmica a 100 °C por 4, 8 e 16 horas. O sólido final foi separado por filtração, lavado com água deionizada até pH ~7 e seco a 80 °C por 12 horas.

Técnicas de análise

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando em varredura de 5° a 40° (2 θ). As morfologias foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento com voltagem de aceleração de 20 kV, após metalização das amostras com ouro.

Resultados e Discussão

4.1. Digestão alcalina: influência do tempo de digestão.

Na rota por digestão alcalina, investigou-se o efeito cinético da etapa de digestão em 2, 4 e 6 horas a 80 °C. Os difratogramas de raios X revelaram que, aos 2 h (LTA4ARD-2H), o material apresentava baixa cristalinidade, com picos mal definidos e presença residual de quartzo (2 $\theta = 26,60^\circ$). A amostra digerida por 4 h (LTA4ARD-4H) exibiu padrão cristalino bem estabelecido da fase LTA, enquanto a extensão para 6 h (LTA4ARD-6H) não promoveu melhorias significativas na cristalinidade, sugerindo que o tempo ótimo de digestão encontra-se em torno de 4 h (Figura 1).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras da digestão alcalina reforça essas observações. A morfologia cúbica típica da zeólita A torna-se mais evidente com o aumento do tempo de digestão. Como ilustrado na Figura 2, em 2 horas observa-se morfologia indefinida com aglomerados amorfos e presença de sodalita. Em 4 horas já há indícios de formação de cristais cúbicos, que se tornam

mais uniformes e bem definidos, sendo possível também identificar uma segunda fase contendo sodalita.

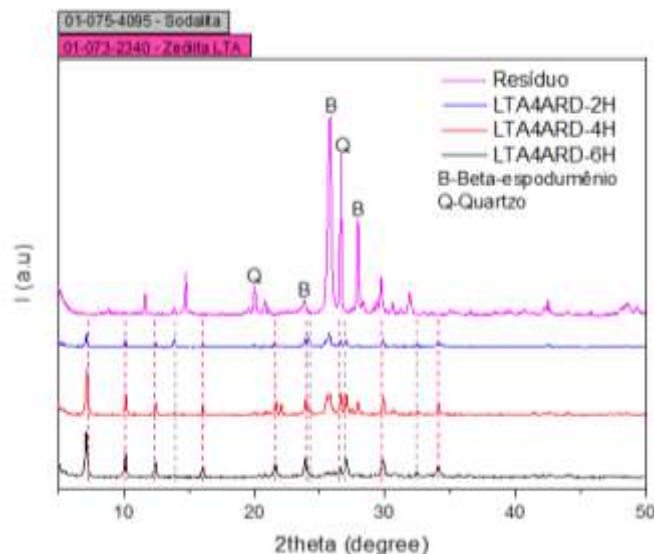


Figura 1. Difratogramas das amostras obtidas por digestão alcalina com diferentes tempos de digestão.

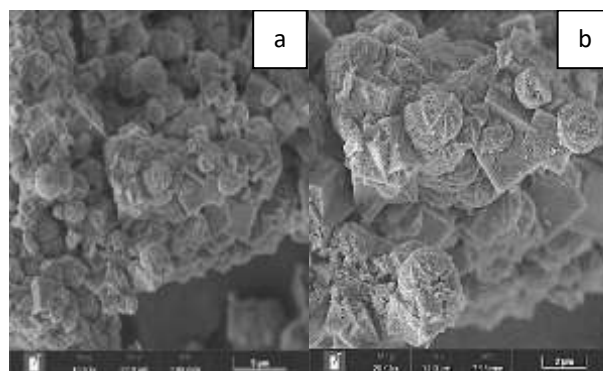


Figura 2. MEV das amostras obtidas por digestão alcalina: (a) 2h de digestão alcalina, (b) 4h de digestão alcalina.

4.2. Digestão alcalina: influência da razão resíduo:NaOH.

A eficiência da dissolução do quartzo e posterior recristalização foi influenciada pela concentração de NaOH, que variou entre 3 mol/L a 5,04 mol/L. Os resultados indicaram que concentrações mais elevadas de NaOH favoreceram a solubilização das fases inertes e aceleraram a formação da zeólita. As amostras foram agrupadas em três categorias, de acordo com a concentração alcalina utilizada: Proporção I (menor concentração 3 mol/L), II (maior concentração 5,04 mol/L) e III (refere-se a concentrações intermediária, subdivididas em cinco níveis crescentes, identificados como III-A (3,24 mol/L), III-B(3,81 mol/L), III-C(4,17 mol/L), III-D(4,83 mol/L) e III-E(5,0 mol/L)). Dentre essas, as proporções I, II, III-A e III-C apresentaram

maior redução da fase quartzo, conforme indicado nos difratogramas de DRX (Figura 3).

A cristalização posterior das amostras foi realizada em duas condições: 4 h e 16 h a 100 °C. A amostra ZA-I apresentou cristalinidade satisfatória após 4 h, enquanto ZA-II revelou estruturas incompletas, possivelmente devido ao excesso de NaOH que pode comprometer a nucleação ordenada. As amostras ZA-IIIa e ZA-IIIC, submetidas a 16 h de cristalização, demonstraram intensa formação da fase LTA, com eliminação quase completa do quartzo residual (Figura 4).

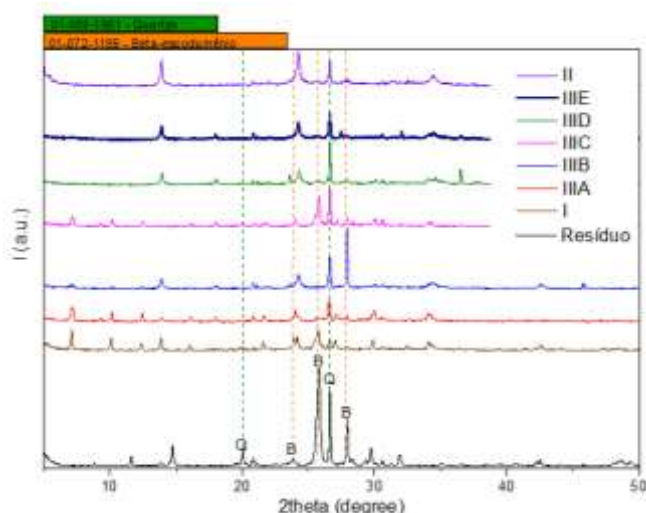


Figura 3: Difratogramas do resíduo digerido com diferentes proporções de resíduo:NaOH a 80 °C por 4 h.

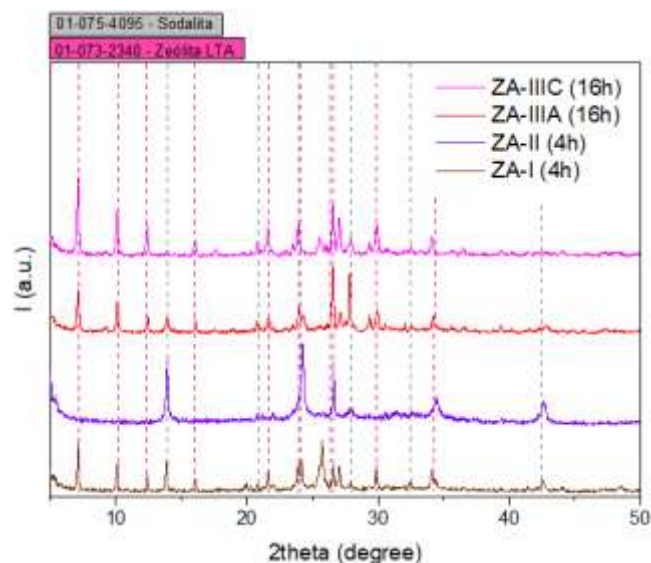


Figura 4: Difratogramas da zeólita A sintetizada após 4 h e 16 h de cristalização do resíduo dissolvido.

As micrografias por MEV corroboraram os dados de DRX. Observou-se que o aumento do tempo de cristalização promoveu crescimento ordenado dos cristais e favoreceu a formação de duas morfologias distintas: estruturas cúbicas, associadas à zeólita A, e estruturas esféricas, correspondentes à zeólita sodalita (6). Do ponto de vista termodinâmico, a zeólita A é considerada uma fase metaestável, com tendência à transformação em sodalita ao longo do processo. A fase sodalita se tornou mais evidente em amostras com maior tempo de cristalização, indicando que sua formação é termodinamicamente favorecida sob longos tempos de reação em meio altamente alcalino (Figura 5).

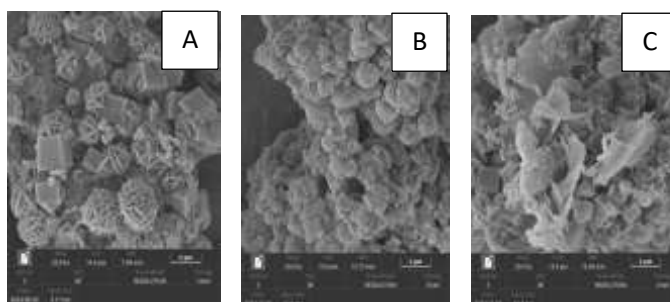


Figura 5: Micrografias: (a) I 4 h de cristalização, (b) III-A 16 h de cristalização, (c) III-C 16 h de cristalização.

4.3. Fusão alcalina: temperatura e proporção ideal

A rota por fusão alcalina promove uma ativação mais agressiva do resíduo, promovendo a ruptura das ligações Si-O e Al-O por meio da fusão com NaOH. O estudo da temperatura de fusão indicou que a partir de 550 °C há significativa eliminação da fase quartzo, com formação de compostos silicoaluminatos solúveis — precursores ideais para a recristalização zeolítica. Difratogramas de DRX comprovaram essa tendência (Figura 6).

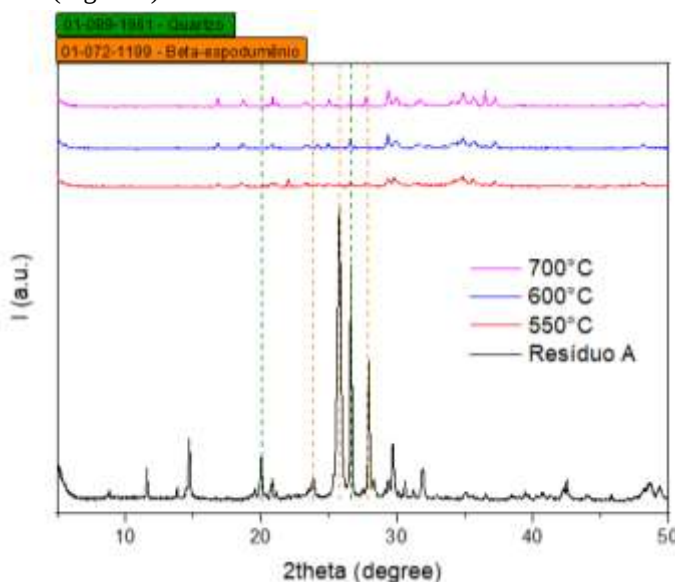


Figura 6: Difratoograma do resíduo fundido com NaOH a diferentes temperaturas.

Foram testadas diferentes proporções mássicas resíduo:NaOH. A razão 5:6 foi a que proporcionou o melhor equilíbrio entre reatividade e seletividade para a fase LTA. Essa condição mostrou eliminação quase total do quartzo, favorecendo a nucleação da zeólita A. A proporção 5:2, apresentou uma redução parcial do quartzo (Figura 7).

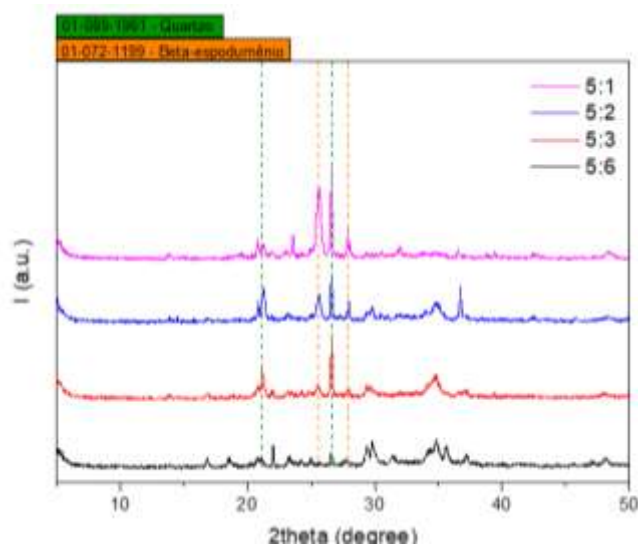


Figura 7: Difratoograma do resíduo fundido com diferentes proporções de NaOH a 550 °C.

Além disso, avaliou-se o efeito do tempo de cristalização para a proporção 5:6. Difratoogramas indicaram que variações no tempo (8, 16 ou 24 h) não alteraram significativamente a cristalinidade ou morfologia das amostras. Isso reforça a robustez desta condição, que se mostrou estável e eficiente em diversos regimes cinéticos. Proporções mais baixas, como 5:2, não resultaram em formação zeolítica detectável (Figura 8).

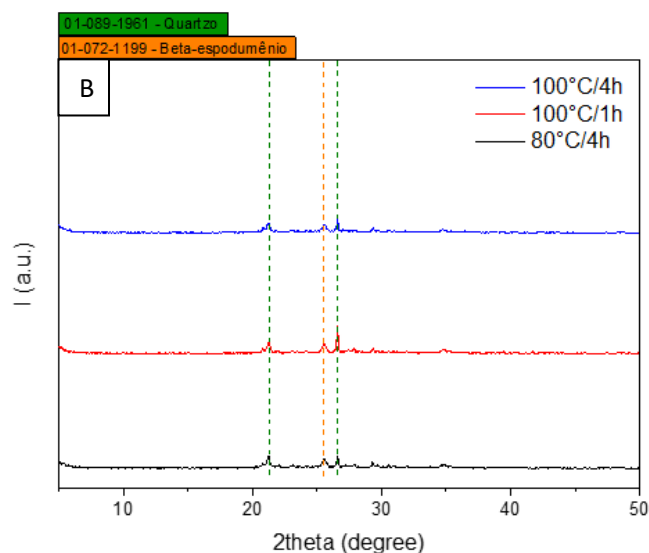
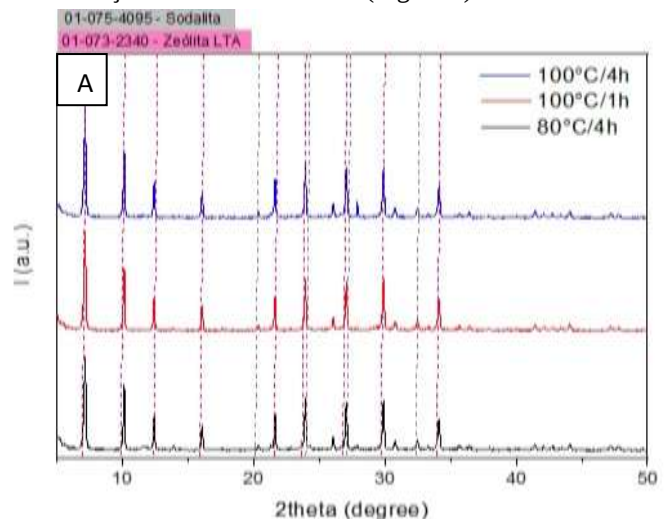


Figura 8 Difratoogramas da zeólita A sintetizada com resíduo na proporção 5:6 (a) e 5:2 (b), em diferentes tempos de cristalização.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que o resíduo silicoaluminoso proveniente do beneficiamento do β -espodumênio em sais de lítio, possui excelente potencial como precursor na síntese de zeólita A, desde que submetido a pré-tratamentos sob rotas alcalinas apropriadas. A digestão alcalina revelou-se eficaz quando associada a condições otimizadas de tempo e proporção de NaOH, resultando em produtos com elevada cristalinidade e morfologia típica da zeólita A. Por sua vez, a rota de fusão alcalina permitiu uma solubilização mais completa do resíduo a partir de 550 °C, levando à formação de materiais zeolíticos com elevado grau de pureza e menor presença de fases secundárias, mesmo em tempos curtos de cristalização.

Ambas as rotas mostraram-se viáveis, porém com vantagens distintas: a digestão alcalina é menos intensiva energeticamente, enquanto a fusão alcalina favorece uma maior conversão do resíduo e maior seletividade para a fase desejada. Assim, a escolha do processo ideal dependerá das condições operacionais disponíveis e do balanço entre custo energético e rendimento zeolítico. A valorização desse resíduo industrial representa uma alternativa promissora para a produção sustentável de zeólitas, agregando valor a rejeitos da mineração e contribuindo com os princípios da economia circular.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (407801/2022-7) pelo apoio financeiro destinado a este trabalho e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

Referências

1. L.L. dos Santos; L. Bieseki; L.C. Bertolino; M.S.M. de Oliveira; R. Maribondo; S.B.C. Pergher; V.M.J.S. Campos; W.H. dos Santos, Valorização da Cadeia Produtiva do Lítio: Alternativas Sustentáveis para Extração de Lítio do Espodumênio, EDUFRN, Natal, **2020**.
2. T. Gu; G. Zhang; Z. Wang; L. Liu; L. Zhang; W. Wang; Y. Huang; Y. Dan; P. Zhao; Y. He; D. Zhao, Constr. Build. Mater. **2024**, 432, 136648.
3. A. Corma, Chemical Reviews **1997**, 97, 2373–2419.
4. L. Bieseki; V.R.M. Melo; E.V. Sobrinho; D.M.A. Melo; S.B.C. Pergher, Cerâmica, **2013**, 59, 557–562.
5. M.S.M. de Oliveira; R.M. do Nascimento; S.B.C. Pergher, Perspectiva, Erechim, **2018**, 42 (159), 119–126.
6. R. Grizzetti; G. Artioli, Microporous Mesoporous Materials **2002**, 54(1-2), 105–112.