

Influência dos Parâmetros Granulométricos do Resíduo de Lítio na Síntese da Zeólita A: Uma Abordagem via Refinamento Rietveld

Swianny P. Dantas^{1*}, Leonardo L. Santos¹, Aryandson Silva¹, Manuela S. M. Oliveira¹, Lindiane Bieseki¹, Sibe B. C. Pergher¹

*Swiannyp@gmail.com

¹Universidade 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 - A busca por métodos sustentáveis para a produção de zeólitas a partir de matérias-primas alternativas tem se mostrado essencial frente aos desafios ambientais atuais. Neste contexto, o presente estudo avaliou o aproveitamento de resíduos minerais oriundos do beneficiamento do lítio como matérias-primas promissoras para a síntese da zeólita A. Foram realizadas análises granulométricas para compreender a distribuição e o tamanho das partículas, evidenciando sua influência na reatividade dos materiais e na eficiência energética da síntese. Paralelamente, o refinamento Rietveld foi empregado para identificar as fases cristalinas presentes nos resíduos e quantificar suas proporções, além de estimar o tamanho médio dos cristais. A combinação dessas técnicas possibilitou uma compreensão aprofundada dos fatores que afetam a formação da zeólita A, contribuindo para a otimização do processo e promovendo uma abordagem alinhada aos princípios de sustentabilidade, que incentiva o uso consciente de recursos naturais.

Palavras-chave: Zeólita A, Resíduo Mineral, Refinamento Rietveld, Sustentabilidade.

ABSTRACT - The search for sustainable methods for zeolite production from alternative raw materials has proven essential in light of current environmental challenges. In this context, the present study evaluated the use of mineral waste from lithium beneficiation as promising raw materials for the synthesis of zeolite A. Particle size analyses were conducted to understand the distribution and size of the particles, highlighting their influence on material reactivity and the energy efficiency of the synthesis. In parallel, Rietveld refinement was employed to identify the crystalline phases present in the waste and quantify their proportions, as well as to estimate the average crystal size. The combination of these techniques enabled a deeper understanding of the factors affecting the formation of zeolite A, contributing to process optimization and promoting an approach aligned with the sustainability principles which encourages the conscious use of natural resources.

Keywords: Zeolite A, Mineral waste, Rietveld refinement, Sustainability

Introdução

A crescente geração de resíduos sólidos no Brasil representa um desafio ambiental e econômico relevante. Segundo o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, o país produz cerca de 80 milhões de toneladas desses resíduos por ano. No contexto da mineração, esse impacto é ainda mais expressivo: o Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM 2030) estima que, entre 2010 e 2030, o Brasil terá gerado aproximadamente 11,4 bilhões de toneladas de resíduos provenientes da atividade mineradora. Diante desse cenário, torna-se essencial o desenvolvimento de estratégias de reaproveitamento desses materiais, especialmente os resíduos da cadeia produtiva do lítio, cuja composição química os torna potenciais precursores na síntese de zeólitas com aplicações tecnológicas e ambientais.

O resíduo gerado durante o processamento do lítio é predominantemente composto por sílica e alumina, além de menores quantidades de CaO, K₂O e Na₂O, oriundas das etapas de beneficiamento da cadeia produtiva. Esse material, derivado principalmente do espodumênio e do quartzo, apresenta baixa reatividade, conforme indicado pelo coeficiente de massa de 0,43 estabelecido pela norma chinesa GB/T 203-2008. Estima-se que, para cada tonelada de produto obtido na extração do lítio, sejam geradas cerca de 10 toneladas desse resíduo sílico-aluminoso, que em sua maioria são descartadas em barragens e aterros a céu aberto, com apenas uma fração sendo aproveitada por setores como o da construção civil (1). Considerando sua elevada concentração de silício e alumínio, esse resíduo se apresenta como uma matéria-prima promissora para a síntese de materiais zeolíticos, promovendo seu reaproveitamento e

contribuindo para a mitigação de impactos ambientais, como a contaminação do solo e das águas por elementos potencialmente tóxicos, além de captura de gases agravantes do efeito estufa.

Diante disso, os resíduos minerais gerados durante o beneficiamento do lítio destacam-se como fontes promissoras para a síntese da zeólita A, devido à sua composição rica em aluminossilicatos (2). Para o aproveitamento eficiente desses resíduos, a caracterização granulométrica e o refinamento Rietveld via caracterização por Difractometria de Raios X (DRX) são fundamentais, pois permitem avaliar com precisão o tamanho das partículas e a composição mineralógica dos materiais, contribuindo diretamente para a otimização das condições de síntese.

A caracterização granulométrica é fundamental para a análise de partículas sólidas, oferecendo dados relevantes sobre a distribuição de tamanho (3). Por outro lado, o refinamento pelo método de Rietveld possibilita uma identificação precisa da estrutura cristalina dos materiais analisados (4). A partir dessas técnicas, a comparação das fases minerais entre diferentes amostras de resíduos permite detectar variações composicionais importantes, sendo essas informações determinantes na escolha dos resíduos mais adequados para a síntese da zeólita A.

Ao integrar a análise granulométrica com o refinamento Rietveld, este estudo busca gerar contribuições relevantes para a otimização da síntese da zeólita A a partir de resíduos minerais provenientes do processamento do lítio. A análise detalhada da distribuição de tamanho das partículas, aliada à caracterização precisa da estrutura cristalina através de DRX, viabiliza a definição de parâmetros fundamentais para tornar o processo de síntese mais eficiente e ambientalmente sustentável. Nesse contexto, o reuso responsável dos recursos naturais, reforça a importância científica e socioambiental desta pesquisa (6).

Experimental

Neste trabalho, há três tipos de resíduos. A nomenclatura se refere a “tipo A”, recebido em 2014; o resíduo “tipo B”, também de 2014; e o resíduo “tipo C”, recebido em 2024. A principal diferença entre esses materiais está relacionada às mudanças ocorridas no processo industrial ao longo do tempo, uma vez que melhorias foram implementadas visando otimizar a eficiência da extração de lítio (o tipo B se refere ao resíduo que retorna ao processo produtivo como forma de alimentação de fornos).

Os ensaios de granulometria seguiram a ABNT-NBR (5), em que o peneiramento de 100g de resíduo seco foi realizado com auxílio de uma mesa vibratória. O material foi despejado na peneira superior sob o tempo de vibração de 30 minutos, utilizando peneiras de frações #100, #150, #200, #325, #400 e #500, dispostas em ordem crescente de malha.; A classificação dos percentuais partiu da

distribuição nas faixas de abertura das peneiras, identificação de tendências, e extração dos parâmetros de diâmetro efetivo (D10), coeficiente de uniformidade (Cu) e coeficiente de curvatura (Cc). A composição química foi realizada via FRX por um aparelho Bruker S2 Ranger utilizando radiação anodo de Pt, potência de 50 W, voltagem de 50 kV, corrente de 2 mA, com detector do tipo XFlash® Silicon Drift. As análises de DRX foram conduzidas em um difratômetro de pó de raios X ($0.5^\circ/\text{min } 2\theta$), utilizando radiação Cu K α (40 kV, 25 mA). As fases cristalinas foram identificadas no software HighScorePlus® versão 3.0.4. No refinamento, os ajustes foram realizados para: largura de pico a meia altura (FWHM), coeficientes assimétricos, fator de escala, parâmetros de rede e elementos polinomiais da linha de base, utilizando o software DIFFRAC.TOPAS®. Os dados de FWHM foram usados para calcular o tamanho de partícula, utilizando a equação de Scherrer (7). O procedimento de síntese da zeólita A (a partir do resíduo in natura e de uma fração do resíduo) foi baseado nos trabalhos de Bieseki (6) e Oliveira (8), com adaptações para a composição do resíduo estudado.

O processo de digestão alcalina para a disponibilização de Si e Al no meio ocorre preparando-se uma solução de hidróxido de sódio 98% com volume de 68 mL a 0,07 mol.L⁻¹. Em seguida, o volume é dividido em duas partes iguais, no volume 1 é adicionando 4,7 g de aluminato de sódio com mais 2,0 mL de água destilada, a solução é mantida sob agitação por 20 minutos até dissolução do aluminato de sódio, gerando uma solução amarelada.

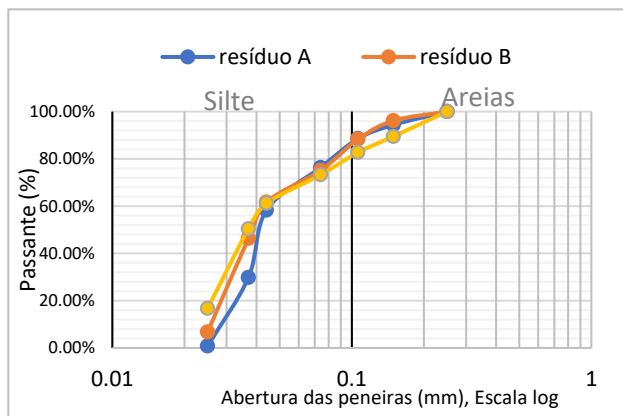
No volume 2 é adicionado 5,05 g do resíduo sílico-aluminoso, 5,6 mL de água destilada e 5,02 g de hidróxido de sódio. Em seguida, o volume 2 é posto em um sistema de refluxo com banho de óleo a temperatura de 80 °C por 2 horas de agitação moderada. Após a digestão do resíduo o volume 1 é vertido no volume 2, sendo deixado sob agitação por 10 min. Após a preparação do gel, o material é submetido ao tratamento hidrotérmico de cristalização em autoclaves de teflon em estufa por 4 horas a 100 °C. Após a cristalização do material, é realizada a filtração, lavagem até pH ~7 e secagem à 80 °C por 24 horas.

Resultados e Discussão

Os principais elementos constituintes dos resíduos obtidos via Fluorescência de Raios X, A, B e C, são, respectivamente (SiO₂ 73,1, 74,4 e 53,80%, Al₂O₃ 19,3, 19,1 e 23,04%; CaO 3,0 e 3,6% e ; Li₂O 1,6 e 1,0%), demonstrando obter uma composição interessante para a síntese de zeólitas.

Na imagem abaixo, estão apresentadas as curvas granulométricas obtidas a partir do peneiramento.

Figura 1. Curvas granulométricas para os resíduos do tipo A, tipo B e tipo C.

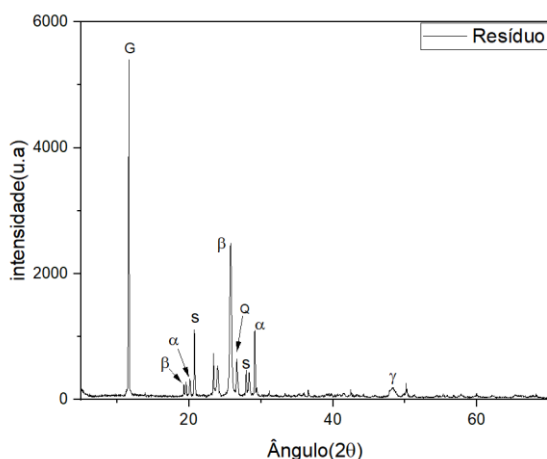


Os lotes analisados são predominantemente silte, com baixa porcentagem de areia. O resíduo A tem granulometria mais grossa devido a sofrer menos cominuição, enquanto o tipo B possui partículas mais finas e bem distribuídas. O resíduo C, com menor percentual de partículas retidas, com o processo de separação granulométrica de corte em 0,1mm (82%) em comparação aos resíduos A e B (88%), reflete uma reformulação na fábrica, resultando em granulometria mais aberta. O resíduo C, com características semelhantes ao tipo D, pode favorecer uma maior área superficial, o que melhora a adsorção e reatividade, sendo influenciado pelas diferentes etapas de processamento a que cada resíduo foi submetido.

O coeficiente de uniformidade (Cu) dos resíduos foi inferior a 15, indicando boa uniformidade no tamanho das partículas. Isso é vantajoso para a permeabilidade à água e para os processos hidrotermais, devido aos baixos diâmetros efetivos (D10), inferiores a 0,003. A homogeneidade granulométrica dos resíduos facilita a formação de zeólitas, pois a distribuição regular das partículas favorece uma hidratação eficiente e o preenchimento adequado dos poros entre os grãos (7).

A fig. 2 mostra o difratograma do resíduo tipo C, com suas respectivas fases identificadas.

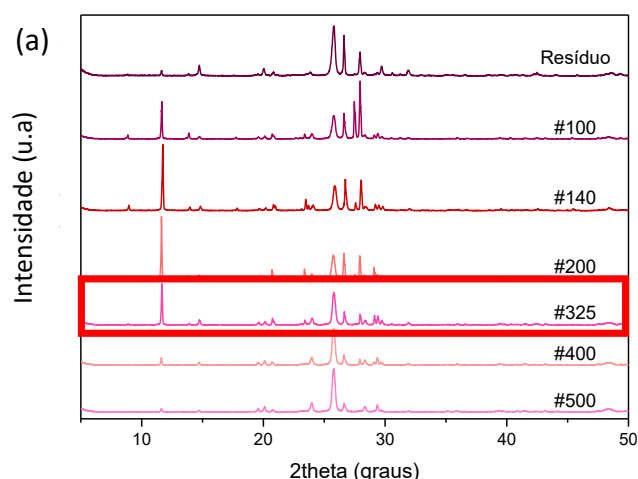
Figura 2. Difratograma do resíduo Litínífero



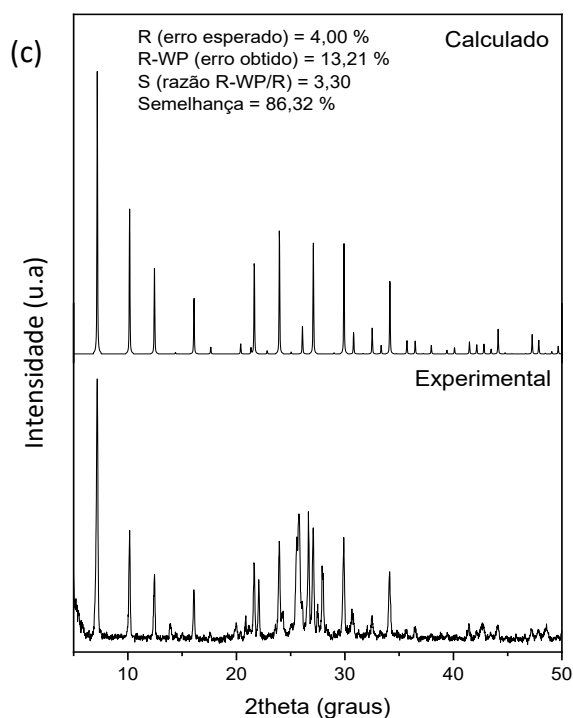
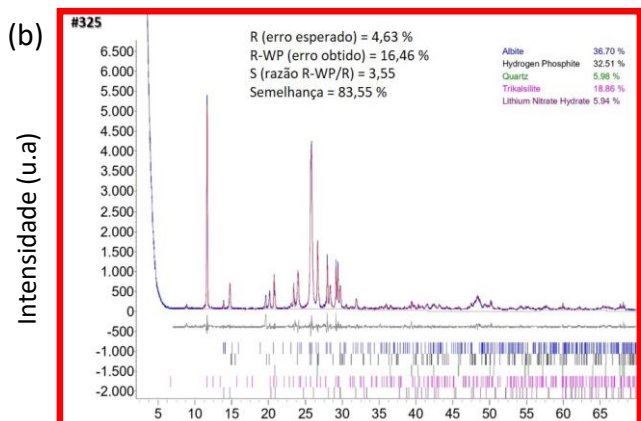
O difratograma apresentado revela a presença majoritária de quartzo (pico intenso identificado como G), indicando alta cristalinidade desse mineral na amostra. Além disso, observa-se a presença de fases adicionais identificadas pelas letras α , β , γ , Q e S, que podem estar associadas a silicatos, aluminossilicatos ou outras fases cristalinas não identificadas. A forte intensidade dos picos entre 15° e 30° (2 θ) sugere uma estrutura com predominância de minerais com boa organização cristalina. A presença de múltiplas fases indica um resíduo heterogêneo, o que pode influenciar diretamente suas propriedades físico-químicas, como reatividade e potencial de aplicação em síntese de zeólitas ou outros materiais adsorventes.

A figura 3.a mostra os difratogramas para o material do tipo C retido nas peneiras granulométricas. Os gráficos na Fig. 3b exibem os refinamentos dos dados derivados da análise de DRX a partir da fração #325, que possui a maior quantidade de picos referente as fases silicosas presentes, desejadas para a síntese de zeólita A.. A fig. 3.c mostra o difratograma obtido da zeólita sintetizada a partir do resíduo in natura, sem peneiramento prévio, com semelhança de 86,32% com a zeólita A padrão.

Figura 3. DRX experimental (a) e calculado (b) do resíduo e DRX da zeólita A obtida (c) após refinamento do resíduo. R= erro esperado; R-WP= erro obtido; S= razão R-WP/R.

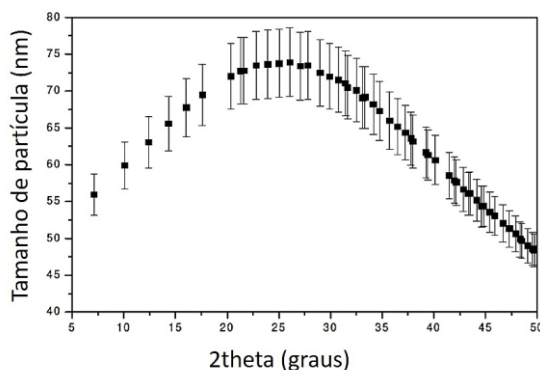


confirmam a presença de fases potencialmente úteis na síntese de catalisadores ou materiais zeolíticos, especialmente devido à presença de aluminosilicatos (albita) e sais de lítio.



O resultado apresenta predominância de fases cristalinas como albita (34,21%), hidrogênio fosfato (32,15%), quartzo (16,71%), tricalcита (9,94%) e nitrato de lítio hidratado (5,56%). O padrão difratométrico apresenta bom ajuste entre os dados experimentais (linha azul) e calculados (linha vermelha) (figura b), com similaridade geral de 83,55%. A figura C confirma a correta formação da estrutura cristalina da zeólita, mesmo diante da complexidade dos aluminossilicatos de lítio. Não sendo necessário uma etapa de separação granulométrica prévia. Esses resultados indicam uma cristalinidade significativa do resíduo e

Figura 4. Tamanho médio de cristalito calculados via Rietveld para a zeólita A.



Seguindo a relação do tamanho de cristalito e a difração de raios X, de acordo com a equação de Sherrer, as partículas do resíduo apresentam tamanho entre 46 e 72 nm, com distribuição gaussiana típica de materiais com simetria cúbica, indicando crescimento cristalino uniforme e controle eficiente no processo de síntese (Fig. 4). Esse perfil é coerente com estruturas do tipo LTA, frequentemente associadas a materiais zeolíticos altamente ordenados.

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo evidenciam a influência dos parâmetros granulométricos do resíduo de lítio na síntese da zeólita A, especialmente no que tange à cristalinidade, à pureza da fase e ao grau de ordenamento estrutural do material sintetizado. A aplicação do método de Refinamento de Rietveld foi essencial para a identificação quantitativa das fases presentes, permitindo uma análise mais precisa da qualidade estrutural das zeólitas obtidas.

Verificou-se que amostras com menores tamanhos médios de partícula do resíduo apresentaram maior grau de cristalinidade e menor presença de fases secundárias, indicando uma maior reatividade do material de partida. Esse comportamento reforça a importância do controle granulométrico no preparo de matérias-primas alternativas para síntese de zeólitas.

Além disso, o aproveitamento de resíduos da cadeia produtiva do lítio demonstra não apenas viabilidade técnica para a obtenção de zeólitas do tipo A, mas também potencial contribuição para práticas mais sustentáveis e alinhadas aos princípios da economia circular. Assim, este trabalho reafirma a relevância da caracterização físico-química detalhada na otimização de rotas sintéticas e na valorização

de resíduos industriais em aplicações tecnológicas de alto valor agregado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (407801/2022-7) pelo apoio financeiro destinado a este trabalho e ao Laboratório de Peneiras Moleculares pelo aporte operacional.

Referências

1. Chen, Dan et al. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. *Applied Clay Science*, v. 59, p. 148-151, 2012.
2. OUTRAM, John G. et al. Process optimisation of low silica zeolite synthesis from spodumene leachate residue. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 189, p. 358-370, 2023.J.
3. LOIOLA, A. R. et al. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of colloid and interface science**, v. 367, n. 1, p. 34-39, 2012.S. M. Al-Jubouri; et al., *J. Eng. Sci. Technol*, **2018**, 13, 4066-4077.
4. AZÁROFF, Leonid V.; ZIPIN, Richard B. Elements of X-ray Crystallography. 1969.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7181: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2018.
6. BIESEKI, Lindiane et al. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio. **Cerâmica**, v. 59, p. 466-472, 2013.
7. LOIOLA, A. R. et al. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of colloid and interface science**, v. 367, n. 1, p. 34-39, 2012.
8. OLIVEIRA, Manuela Silva Martins de. Síntese de zeólitas a partir de um resíduo sílico-aluminoso gerado na extração do lítio do espodumênio. 2016.