

Valorização de Resíduo da Cadeia do Lítio: Síntese Escalonada de Zeólita A via Estratégias Alcalinas Híbridas.

Emanuel Bruno C. D. Elias¹, Leonardo L. dos Santos^{1*}, Ana Letícia P. T. Bezerra¹, Mariele I. S. de Mello¹, Sibe 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

Este trabalho propõe uma rota sustentável para o aproveitamento do resíduo sílico-aluminoso gerado durante a extração de lítio a partir do β -espodumênio, com foco na síntese escalonada de zeólita A. Foram avaliadas duas metodologias para dissolução das fases cristalinas pouco reativas do resíduo (quartzo, beta e alfa-espodumênio): digestão alcalina e fusão alcalina. Ambas demonstraram eficácia na liberação de silício para posterior síntese zeolítica, mas apresentaram vantagens distintas. A digestão alcalina operou sob temperaturas moderadas, oferecendo melhor eficiência energética, enquanto a fusão alcalina mostrou-se mais agressiva na solubilização das fases, porém com maior propensão à formação da fase indesejada de sodalita. Ajustes nos parâmetros de síntese (temperatura, tempo, concentração de NaOH e proporção água/resíduo) foram essenciais para otimizar os resultados. O processo mais eficiente teve seu volume de gel de síntese escalonado de 60 mL para 2 L, mantendo a qualidade da zeólita produzida, o que comprova a viabilidade da aplicação em escala semi-industrial.

Palavras-chave: Valorização de resíduos, Zeólita A, Digestão alcalina, Fusão alcalina, Escalonamento

This study proposes a sustainable route for utilizing the silico-aluminous residue generated during lithium extraction from β -spodumene, focusing on the scaled-up synthesis of zeolite A. Two methodologies were evaluated for dissolving the residue's low-reactivity crystalline phases (quartz, beta, and alpha-spodumene): alkaline digestion and alkaline fusion. Both methods proved effective in releasing silicon for subsequent zeolite synthesis, but each offered distinct advantages. Alkaline digestion operated under moderate temperatures, providing better energy efficiency. Alkaline fusion, while more aggressive in solubilizing the phases, showed a greater propensity for forming the undesirable sodalite phase. Adjustments to synthesis parameters (temperature, time, NaOH concentration, and water/residue ratio) were crucial for optimizing the results. The most efficient process successfully scaled up its synthesis gel volume from 60 mL to 2 L, maintaining the quality of the produced zeolite. This demonstrates the viability of its application at a semi-industrial scale.

Keywords: Upcycling, Zeolite A, Alkaline digestion, Alkaline fusion, Scale-up synthesis

Introdução

A demanda crescente por lítio, impulsionada principalmente pela indústria de baterias, intensificou a extração mineral e, com isso, a geração de resíduos sólidos industriais. No Brasil, a Companhia Brasileira de Lítio (CBL) é uma das principais produtoras de lítio a partir do β -espodumênio, resultando em um resíduo rico em silício e alumínio, mas cuja reutilização é limitada pela presença de fases cristalinas pouco reativas como quartzo, α - e β -espodumênio. (1,2).

A valorização desses resíduos representa uma oportunidade estratégica para mitigar impactos ambientais e

gerar materiais de alto valor agregado. Neste contexto, a conversão desses resíduos em zeólitas — especialmente do tipo LTA (zeólita A) — por meio de síntese hidrotérmica é uma alternativa promissora. A digestão alcalina e a fusão alcalina são rotas eficazes para promover a quebra das estruturas cristalinas e liberar silício e alumínio reativos. (3). A digestão alcalina demonstrou maior eficiência energética, operando em temperaturas mais brandas, se mostrando mais eficiente também em termos de viabilidade industrial quando comparada com a fusão alcalina. Este processo envolve a quebra das ligações químicas nas fases cristalinas, liberando o silício para reações subsequentes

(4,5). Enquanto a fusão alcalina, apresentou maior capacidade de dissolução das fases cristalinas (3,6).

Estudos anteriores demonstram que a relação Si/Al, o tempo de cristalização e as condições hidrotérmicas são críticos para a obtenção de fases zeolíticas puras e com alta cristalinidade. A digestão alcalina destaca-se por operar em condições mais brandas e energeticamente eficientes, enquanto a fusão alcança maior solubilização das fases, embora com maior formação de fases secundárias, como sodalita.

Neste estudo, comparamos essas duas rotas de digestão e avaliamos seus parâmetros críticos. A partir dos dados obtidos, foi possível realizar o escalonamento da produção da zeólita A, validando o processo em maior escala (2 L), com resultados equivalentes aos obtidos em bancada (60 mL). O trabalho visa não apenas demonstrar a viabilidade técnica, mas também discutir aspectos de sustentabilidade, eficiência energética e potencial de aplicação industrial.

Experimental

O resíduo fornecido pela CBL foi caracterizado por Difratometria de Raios X (DRX), Florescência de Raios X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura, visando identificar suas fases cristalinas predominantes e sua composição química.

Antes do pré-tratamento, o resíduo foi submetido à síntese padrão para verificar sua reatividade. Os resultados indicaram baixa conversão para a fase zeolítica desejada, atribuída à inércia do quartzo e das fases de espodumênio.

O resíduo foi tratado com solução de NaOH 3 mol/L sob agitação a 80 °C por diferentes tempos (2, 4 e 6h). A solução resultante da digestão foi separada e combinada com aluminato de sódio previamente obtido, ajustando a razão molar da solução inicial. A cristalização foi realizada a 100 °C por até 16 horas, com posterior lavagem e secagem a 80 °C.

A fusão consistiu na mistura do resíduo com NaOH sólido em proporções mássicas de 5:2 a 5:7,45, seguida de calcinação a 550 °C por 1 hora. Após resfriamento, os materiais fundidos foram dispersos em água deionizada e submetidos à cristalização hidrotérmica a 100 °C por até 16 horas. Os produtos foram lavados até pH neutro e secos a 80 °C. Para o escalonamento, foram preparadas 6 soluções com 148,6 g de água destilada e 23,95 g de NaOH cada, às quais foram adicionados 26,45 g de resíduo, totalizando 158,7 g. A digestão foi conduzida a 80 °C por 4 horas em refluxo. As frações foram unidas e combinadas com uma solução contendo 809,97 g de água, 2,25 g de NaOH e 70,32 g de aluminato de sódio. A cristalização foi realizada a 90 °C por 4 horas em reator de 2 L. O material foi lavado por decantação e filtrado até pH 7, seguido de secagem a 60 °C por 24 h.

Resultados e Discussão

A análise por difração de raios X (DRX) do resíduo revelou a presença significativa da fase β -espodumênio, de interesse estratégico por sua instabilidade química frente ao quartzo, que também foi identificado em quantidade relevante. A dissolução do quartzo é desafiadora, mas fundamental para a liberação eficaz de silício no meio reacional (Figura 1).

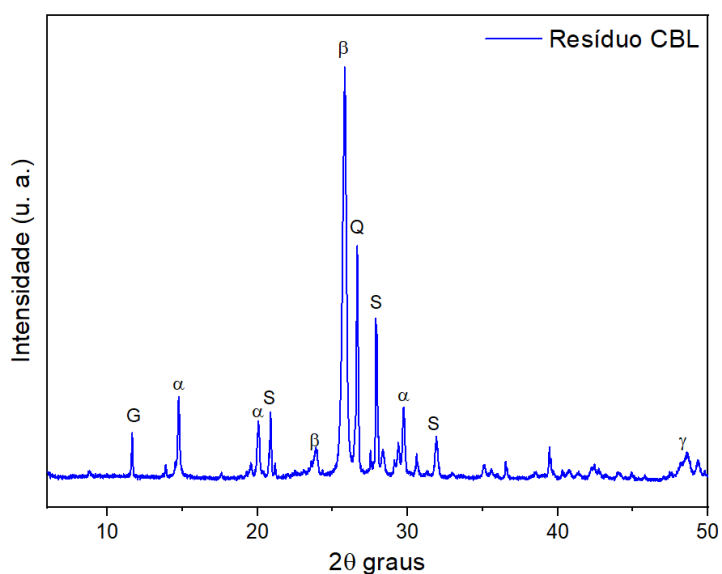


Figura 1. Difratograma do resíduo recebido pela CBL. G- gibbsite, α - alfa espodumênio, β - beta espodumênio, S- sodalita, Q- quartzo.

Através da análise de fluorescência de raios X, foi possível identificar a alta concentração de dióxido de silício (cerca de 73,11%) e de alumina (19,27%) na composição química dos resíduos, dados de suma importância para fim de serem utilizados em cálculos estequiométricos para produção do gel de síntese (Tabela 1).

Tabela 1. Dados obtidos a partir da análise de Fluorescência de raios X do resíduo fornecido pela CBL.

Resíduo CBL	
SiO ₂	73,11
Al ₂ O ₃	19,27
CaO	3,02
Li ₂ O	1,57
Na ₂ O	1,04
Fe ₂ O ₃	0,88
P ₂ O ₅	0,49
K ₂ O	0,35
MgO	0,19
Mn ₂ O ₃	0,08

As análises morfológicas por MEV confirmaram a heterogeneidade do resíduo, com partículas de morfologia irregular e tamanho variado, características que impactam diretamente a reatividade do material durante a síntese zeolítica (Figura 2).

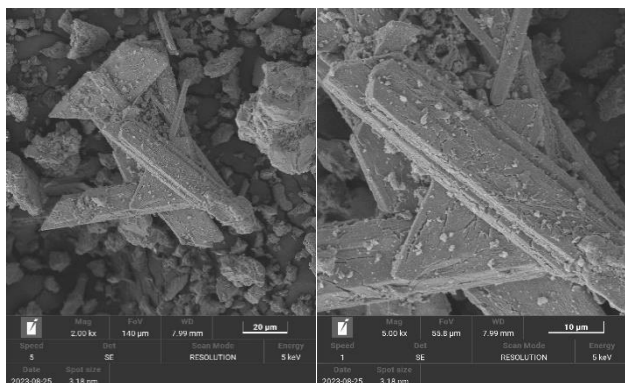


Figura 2. Micrografias obtidas do resíduo fornecido pela CBL.

A primeira abordagem experimental utilizou o resíduo sem pré-tratamento, aplicando condições padrão de síntese hidrotérmica. O difratograma correspondente (amostra LTA4ARP-4H) não indicou a formação da fase zeolítica desejada, mesmo após 4 horas de cristalização a 100 °C (Figura 3). A ausência da fase NaA foi atribuída à baixa reatividade das fases cristalinas, especialmente o quartzo, que não se dissolveu nas condições empregadas. (Figura 4).

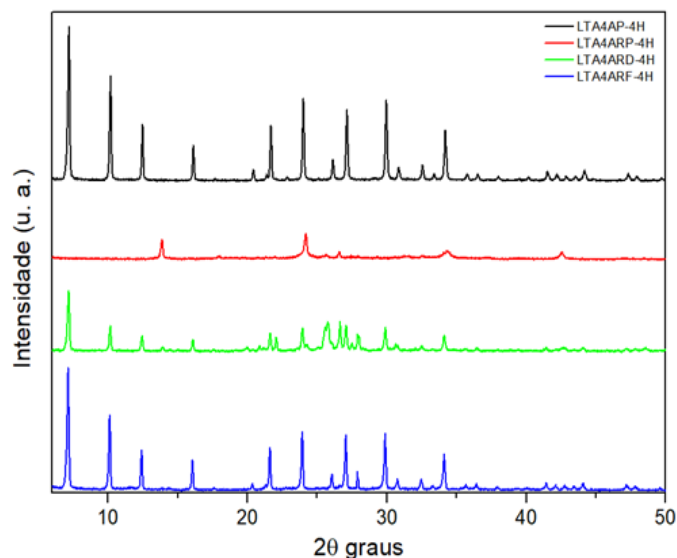


Figura 3. Difratograma da zeólita A (LTA4AP-4H) padrão e dos materiais obtidos utilizando a síntese padrão (LTA4ARP-4H), digestão alcalina (LTA4ARD-4H) e fusão alcalina (LTA4ARF-4H).

A digestão alcalina (LTA4ARD-4H) permitiu solubilizar parte significativa do silício e do alumínio presentes no resíduo, viabilizando a formação da zeólita A. Os difratogramas apresentaram picos característicos da fase LTA com boa cristalinidade. No entanto, picos residuais de fases inertes do resíduo original ainda estavam presentes, indicando que a digestão, embora eficaz, não foi completamente seletiva.

As micrografias MEV dessa amostra revelaram cristais típicos da zeólita NaA, porém com morfologias mistas. Notou-se também a presença considerável de fase sodalita, uma impureza cristalina comum em condições com excesso de sódio ou tempos de cristalização prolongados.

Ambas as metodologias permitiram a formação da fase zeolítica LTA, mas com características distintas. A digestão alcalina foi mais eficiente energeticamente, operando a 80 °C e com menor consumo de reagentes. Em contrapartida, a fusão alcalina exigiu temperaturas mais elevadas, mas proporcionou melhor conversão e pureza cristalina. A formação de sodalita foi mais pronunciada na digestão, sendo necessária a otimização dos parâmetros de síntese (tempo de cristalização e proporção de NaOH) para sua minimização.

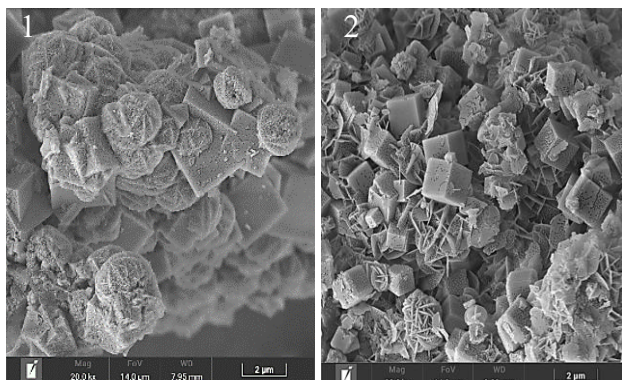


Figura 4. Micrografia da zeólita LTA4ARD-4H (1) e da zeólita LTA4ARF-4H (2).

Com base nos resultados obtidos, a digestão alcalina foi selecionada para o escalonamento da síntese. O processo foi ampliado de 60 mL para 2 L, mantendo-se a proporção molar dos reagentes e as condições de digestão a 80 °C por 4 horas. As seis frações digestas foram reunidas e combinadas com solução de aluminato de sódio antes da etapa de cristalização a 90 °C por 4 horas.

O difratograma da amostra sintetizada em escala ampliada confirmou o sucesso do escalonamento, com picos de alta intensidade e cristalinidade associados à zeólita NaA (Figura 5). As análises morfológicas mostraram que, apesar do aumento de volume, a qualidade do material foi mantida.

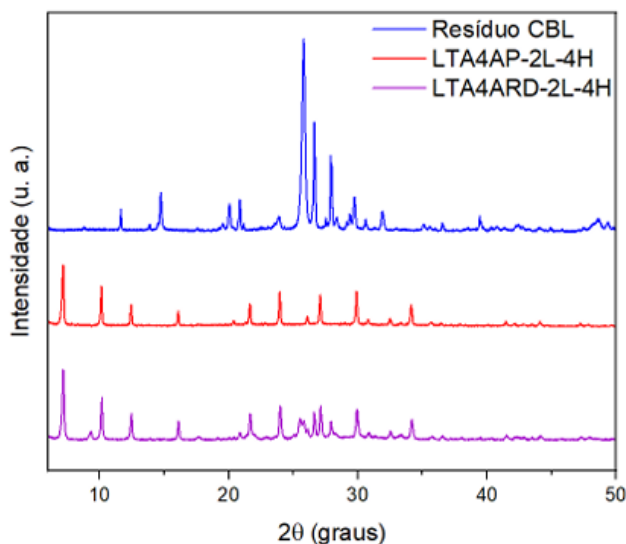


Figura 5 – Difratograma da zeólita LTA escalonada para o volume de 2 L pelo método de digestão alcalina.

Conclusões

As rotas de digestão e fusão alcalina mostraram-se eficazes na valorização de resíduos sílico-aluminosos

provenientes da extração de lítio. Ambas permitiram a obtenção da zeólita A com elevado grau de cristalinidade, sendo a digestão alcalina preferida para aplicações em maior escala devido à sua eficiência energética e menor consumo de insumos. A síntese em escala de 2 litros validou a robustez da metodologia, demonstrando que a conversão de resíduos industriais em zeólitas de alto valor agregado é tecnicamente viável e ambientalmente vantajosa. O desenvolvimento reforça o potencial da economia circular na cadeia produtiva do lítio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (407801/2022-7) pelo apoio financeiro destinado a este trabalho, a Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN e ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) pela infraestrutura e equipamentos disponibilizados.

Referências

1. Oliveira, L. F. C. de; Nogueira, J. J.; Frizzarim, S. S.; Fia, R.; Freitas, J. S.; Fia, F. R. L. **Engenharia Sanitaria e Ambiental** 2013, 18(2), 139–148.
2. Soarez, V. A. Tese de Doutorado, 2021.
3. Abbruzzini, T. F.; Silva, C. A.; Andrade, D. A. de; Carneiro, W. J. de O. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 2014, 38(1), 166–176.
4. LIMA, R. C. F. de. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2021.
5. Braga, A. N. S.; Simões, V. N.; Neiva, L. S.; Gama, L. **2012**, No. 3, 215–220.
6. Grecco, S. D. T. F.; Rangel, M. D. C.; González, E. A. U.-. **Química Nova** 2013, 36(1), 131–142.