

SÍNTESE DE ZEÓLITA LPM-12 (TIPO EDI) UTILIZANDO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DO ESPODUMÊNIO COMO FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO E ALUMÍNIO

Synthesis of LPM-12 zeolite (EDI TYPE) using waste of the espodumenio
processing as alternative source of silicon and aluminum

Manuela Silva Martins de Oliveira¹; Rubens Maribondo do Nascimento²;
Sibele Berenice Castellã Pergher.

¹ LABPEMOL, PPGQ, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus
Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN. *E-mail*: manusilva.oliveira@hotmail.com

² PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN.

Data do recebimento: 14/04/2018 - Data do aceite: 18/07/2018

RESUMO: O lítio é um elemento que apresenta elevado interesse comercial devido a suas características e propriedades que possibilitam uma diversificada aplicabilidade. Dentre os minerais existentes que possuem algum teor de lítio comercialmente explorável, o espodumênio se apresenta como o mais importante. Durante o processo de extração do lítio do espodumênio, é gerada grande quantidade de resíduo silicoaluminoso, que pode ser utilizado como fonte alternativa de silício e alumínio para a síntese de zeólitas. Dentro desse contexto, muitos estudos vêm sendo realizados na expectativa de um controle de síntese e da redução de custos à sua produção. Neste estudo, foi obtida a zeólita LPM-12 de tipologia EDI, utilizando o resíduo silicoaluminoso, em diferentes tempos de cristalização. Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio de DRX e MEV.

Palavras-chave: Espodumênio. Resíduo. Silicoaluminoso. Zeólita, LPM-12.

ABSTRACT: Lithium is an element that has a high commercial interest due to its characteristics and properties that allow a diverse applicability. Among the existing minerals that have some commercially exploitable lithium content, spodumene is the most important. During the process of lithium extraction from the spodumene, a great amount of residue is generated, which can be used as an alternative source of silicon and aluminum for the synthesis of zeolites.

Within this context, many studies have been carried out in the expectation of synthesis control and production costs reduction. In this study, the LPM-12 zeolite of EDI type was obtained, using the aluminosilicate residue, at different times of crystallization. The synthesized materials were characterized by XRD and SEM.

Keywords: Spodumene. Residue. Aluminosilicate. Zeolite, LPM-12.

Introdução

O lítio, metal mais leve dentre todos os elementos sólidos, é um elemento que apresenta elevado interesse comercial. Suas características e propriedades possibilitam uma diversificada aplicabilidade nas mais diversas áreas, desde sua utilização em vidros e cerâmicas, em ligas leves e medicamentos, até a fabricação de baterias de íon lítio (BRAGA E FRANÇA, 2013; MARTINS et al., 2011). Essa diversificada aplicabilidade, associada às grandes dificuldades de obtenção desse metal, fazem com que o lítio tenha um alto valor comercial.

Existe um número relativamente grande de depósitos de minerais ou salmouras que contêm esse metal, mas poucos deles têm valor real ou potencialidade comercial. Alguns poucos minérios, como, por exemplo, o espodumênio (LiAlSi_2O), a petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) e a lepidolita ($\text{K}(\text{Li},\text{Al},\text{Rb})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$) encontram-se suficientemente disponíveis na natureza (PELTOSAARI, 2015) e contêm algum teor de lítio disponível. Dentre esses minérios, o espodumênio é o mais importante, tanto por apresentar maior abundância na natureza, como também uma maior quantidade de lítio comercialmente explorável, tornando-o, assim, ideal para a extração desse metal (BARBOSA et al., 2015).

O principal processo de extração do lítio do espodumênio, industrialmente, é a extra-

ção via ácido sulfúrico. Tal processo gera como subproduto uma enorme quantidade de resíduo. A produção de uma tonelada de carbonato de lítio, um dos produtos de lítio obtidos durante esse processo, produz cerca de dez toneladas de resíduo de espodumênio; entretanto, somente uma pequena quantidade desse resíduo é utilizada como matéria-prima em indústrias de construção civil, sendo ainda, majoritariamente, armazenada em aterros ou deixada ao ar livre (CHEN, 2012).

Diversos estudos vêm sendo realizados para o reaproveitamento de resíduos industriais, demonstrando a importância do uso dos mesmos na redução do impacto ambiental e desenvolvimento tecnológico (BIESEKI et al., 2013; CHAREONPANICH et al., 2004; CHEN et al., 2012; DEY et al., 2013).

Por se tratar de um resíduo silicoaluminoso, ou seja, excelente fonte de silício e alumínio, uma alternativa viável de se agregar valor a este material é utilizá-lo em síntese de peneiras moleculares, mais especificamente, zeólitas (CHEN et al., 2012).

Em termos de composição estrutural e química, as zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos organizados em uma rede tridimensional formada a partir de unidades TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al) unidas entre si através de átomos de oxigênio.

É possível afirmar que as zeólitas são os catalisadores mais utilizados na indústria. Diversas são as características e propriedades

que possibilitam a aplicação destes materiais nos mais diversos processos, tais como sua elevada área específica e estabilidade térmica, alta capacidade de adsorção, possibilidade de gerar sítios ácidos de diferentes naturezas na sua estrutura, tamanho de seus canais e cavidades que encontram-se no tamanho de interesse de muitas moléculas, como também a complexidade da estrutura, que permite diferentes tipos de seletividade, ou seja, permite o direcionamento de reações para um produto desejado (CORMA, 1997).

Diferentes estruturas zeolíticas, com as mais diversas propriedades e características, podem ser obtidas fazendo-se uso do ajuste de variáveis que venham a participar do processo de síntese.

Convencionalmente, as zeólitas são sintetizadas a partir de soluções de silicatos e aluminatos alcalinos em sua composição. Estas soluções podem ser preparadas a partir de fontes de silício (por exemplo, sílica aerossil e sílica-gel) e fontes de alumínio (por exemplo, aluminato de sódio e hidróxido de alumínio), com o auxílio do uso de uma base alcalina, geralmente hidróxido de sódio, que irá promover a dissolução das espécies de silicato presentes no meio reacional (BIESEKI et al., 2013).

Além de contribuir como uma forma de agregar valor a matérias-primas baratas para a produção de produtos de maior interesse comercial, a utilização de fontes alternativas de silício e alumínio se apresenta como uma forma de viabilizar a síntese das zeólitas, reduzindo o seu custo, por meio da substituição parcial ou total em suas composições, sem que haja, logicamente, comprometimento das propriedades finais dos produtos.

Muito já se conhece sobre o uso de fontes alternativas e materiais naturais para a síntese de materiais zeolíticos. Argilas, como por exemplo, o caulim, pode ser utilizado na síntese de zeólitas A, NaP, FAU e SOD (BIESEKI et al., 2013; FILHO et al. 2015a,

FILHO et al., 2015b; HILDEBRANDO et al., 2012). Outras zeólitas também podem ser sintetizadas se utilizando de cinzas de carvão mineral, como zeólitas do tipo NaA (WANG et al., 2008) e ZSM-5 (CHAREONPANICH et al., 2004). Também é possível sintetizar zeólitas a partir de diatomita e esmectitas (RIGO et al., 2009; MIGNONI et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2014), cinzas de casca de arroz (ENZWEILER et al., 2013) e resíduo de pó de vidro (VINACHES et al., 2015; VINACHES et al., 2016).

A zeólita LPM-12 de tipologia EDI é uma zeólita com poro pequeno. Apesar disso, ela se mostra bastante interessante, pois possui poros tridimensionais interconectados pelas aberturas de dois tipos diferentes de sistemas de canais de 8 membros (diâmetro de 2,8 x 3,8 Å e 2,0 x 3,1 Å) (WONG et al., 2017). O diâmetro desses canais pode variar devido à considerável flexibilidade dessa estrutura. Zeólitas de tipologia EDI têm sido usadas em muitas aplicações, como fertilizante de liberação controlada na produtividade de culturas (MATSUMOTO, 2006; LEE, 2000) e alteração de solo, devido a sua alta afinidade com cátions de amônio (NH_4^+) (JAKKULA et al., 2006).

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar a zeólita LPM-12 a partir do resíduo silicoaluminoso obtido a partir da extração do Li do espodumênio, mostrando que a utilização deste pode direcionar a uma estrutura zeolítica, agregando valor a um resíduo sem tanto interesse comercial e otimizando seu procedimento pela redução do custo da síntese.

Materiais e Métodos

Síntese da Zeólita LPM-12

O procedimento de síntese aqui realizado foi desenvolvido com base no padrão adotado pela IZA (Databases of Zeolite Structures)

para a síntese da zeólita de estrutura EDI e acertada a relação molar Si/Al de 1,5 com adição de triisopropilato de alumínio, seguindo o procedimento patenteado (OLIVEIRA et al, 2017).

Como fonte alternativa de silício e alumínio foi utilizado um resíduo silicoaluminoso cedido pela Companhia Brasileira de Lítio - CBL. Este resíduo é gerado no processo de extração do lítio do mineral β -Espodumênio e não recebeu nenhum tratamento à sua utilização para síntese da zeólita em questão. A relação molar Si/Al do resíduo silicoaluminoso é de 3,3.

Os reagentes utilizados, além do resíduo silicoaluminoso, foram a água destilada, hidróxido de potássio (Vetec, 85% KOH) como agente mineralizante e triisopropilato de alumínio (Merck, 98% Al), a fim de se obter a relação molar Si/Al adequada.

Neste procedimento foi preparado, inicialmente, uma solução aquosa 8,2 mol/L de KOH. Esta solução foi dividida em dois volumes iguais, denominados de V1 e V2. Ao volume V1 foi adicionado 1,04 g de triisopropilato de alumínio, sendo esta mantida sob agitação por 10 min. Ao volume V2 foram adicionados 8,88 g do resíduo silicoaluminoso, mantendo-a sob agitação por 20 min. Finalmente, o volume V1 foi adicionado ao volume V2 e essa solução foi deixada em agitação por mais 20 min. O gel de síntese formado foi colocado em autoclaves de teflon e levado para cristalização em estufa no modo estático a temperatura de 95 °C. Foram feitos estudos de 68,72 e 76 horas de cristalização. O produto final obtido foi lavado com água destilada até pH 7, filtrado e seco à temperatura de 60 °C por 24h.

Caracterização dos Materiais

Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX) em um equipamento Bruker D2 Phaser, com

detector Lynxeye e radiação $\text{CuK}\alpha$. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento de modelo da Hitachi TM-3000 tabletop, com voltagem de aceleração de 5kV e 15kV, ampliação de 15 a 3000x (Zoom digital de 2x,4x) e frequência de 50/60Hz com detector de alta sensibilidade. Além disso, o resíduo silicoaluminoso também foi caracterizado por meio de fluorescência de raios X (FRX), análise esta já cedida pela CBL.

Resultados e Discussão

A Tabela I apresenta a composição química em massa do resíduo silicoaluminoso. Pode-se observar que as maiores frações presentes no resíduo são de silício e alumínio, como já era esperado. Além disso, o resíduo apresenta também um pequeno teor de outros constituintes, que são considerados como impurezas.

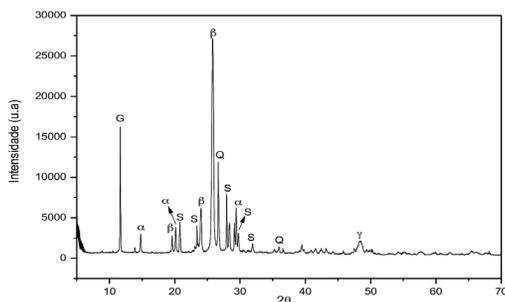
Tabela I - Composição química em massa do resíduo silicoaluminoso

Composto	Composição (%)
LiO_2	0,972
Na_2O	0,692
K_2O	0,313
P_2O_5	0,154
CaO	3,614
Al_2O_3	19,070
Fe_2O_3	0,611
Mn_2O_3	0,132
MgO	0,070
SiO_2	74,371

A Figura 1 mostra o difratograma de raios X do resíduo silicoaluminoso. É possível identificar a existência de 5 espécies cristalinas diferentes principais, sendo elas o quartzo (Q), α -espodumênio (α), β -espodumênio (β), sulfato de cálcio hidratado (S) com fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e gipsita (G), classificado como

outro tipo de sulfato de cálcio hidratado com fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Além dessas espécies cristalinas, observam-se também pequenas reflexões correspondentes à calcita (CaCO_3) em $2\theta = 35,32^\circ$ e $4,39^\circ$ e ao γ -espodumênio (γ).

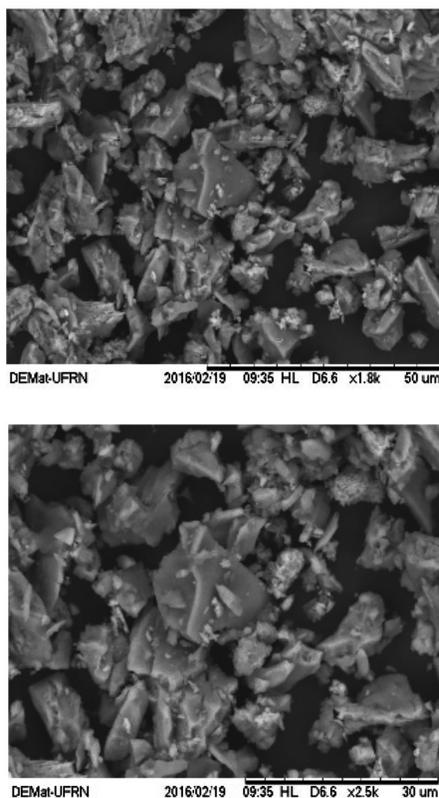
Figura 1 - Difratoograma de raios X do resíduo silico-aluminoso



As fases α -espodumênio e β -espodumênio que aparecem no difratograma do resíduo silicoaluminoso são fases que deveriam ter sido eliminadas durante o processo de obtenção do Li. Tal observação pode ser indicativo de que os diversos procedimentos não afetaram ou destruíram completamente a estrutura do material de partida, fazendo com que as fases correspondentes a eles permanecessem. Outra observação muito importante é que, como mostrado pelos dados de análise química (Tabela 1), durante o processo de extração do lítio, se perde aproximadamente 1% de LiO_2 , indicando que o resíduo ainda possui um teor de lítio não recuperado.

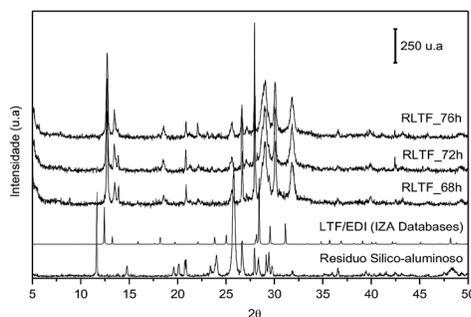
A Figura 2 apresenta as micrografias do resíduo silicoaluminoso. Pode-se observar que a morfologia apresentada pelo material é bem irregular e fragmentada; isto se deve ao resíduo silicoaluminoso ser gerado a partir de diversos processos de transformação, tendo, como processo inicial, a transformação do α -espodumênio (monoclinico) em β -espodumênio (tetragonal) por calcinação, polimorfo este mais susceptível ao ataque químico por ácido para a retirada do Li (BIESEKI et al., 2013).

Figura 2 - Micrografias do resíduo silicoaluminoso

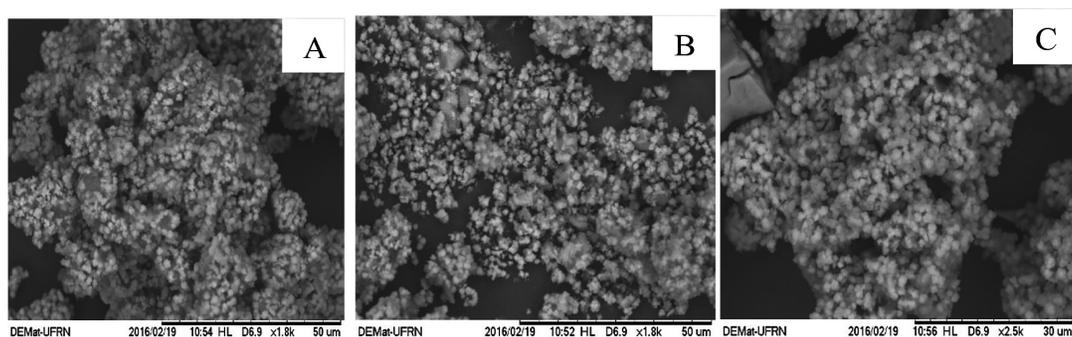


A Figura 3 apresenta os difratogramas dos materiais sintetizados. Estes foram nomeados da seguinte forma: RLTF_X, onde X corresponde ao tempo de cristalização da síntese.

Figura 3 - Difratoogramas de raios X dos materiais sintetizados juntamente com o padrão IZA da zeólita LTF (EDI) e o resíduo silico-aluminoso



Observa-se nitidamente a presença de reflexões correspondentes à zeólita LTF/EDI,

Figura 4 - Micrografias das amostras sintetizadas em 68h(a), 72h(b) e 76h(c) de cristalização, respectivamente

comprovando que as condições de síntese possibilitaram a formação desta zeólita a partir da transformação do resíduo silicoaluminoso. É possível notar, também, que o aumento do tempo de cristalização mostra a formação de um produto mais puro, somente com reflexões correspondentes ao quartzo em $2\theta = 26,61^\circ$. Tal observação mostra que maiores tempos de cristalização proporcionam uma maior transformação do resíduo silico-aluminoso em zeólita de estrutura EDI (zeólita LPM-12).

Como confirmado pelos difratogramas dos materiais obtidos, utilizando-se do resíduo silicoaluminoso, foi possível obter a zeólita EDI com boa cristalinidade e fase pura em tempos bem inferiores ao mencionado pela IZA (96 horas), o que evidencia a eficiência na utilização de um resíduo industrial na formação de materiais de maior valor agregado. Esta otimização se torna um fator importante industrialmente, já que se busca uma “economia” (tempo, custos, dentre outros) de um modo geral no procedimento, e, neste caso, tem-se tanto uma redução de custo na matéria-prima utilizada, por se tratar de um material sem valor elevado, quanto uma redução no tempo de cristalização.

A Figura 4 mostra as micrografias das amostras sintetizadas. É possível observar que todos os materiais mostram uma morfologia bem semelhante, com partículas bem regulares e aglomeradas com forma aparentemente prismática, característica de zeólitas com estrutura EDI.

Considerações Finais

Partindo de um resíduo silicoaluminoso, foi possível sintetizar a zeólita LPM-12 de estrutura EDI em diferentes tempos de cristalização, tendo o maior tempo de cristalização apresentado fase mais pura que os demais.

A utilização do resíduo silicoaluminoso proveniente do processamento do espodumênio, para a síntese da zeólita LPM-12 (estrutura EDI), mostrou-se bastante viável, já que com o aproveitamento de um resíduo industrial como fonte alternativa e consequente matéria-prima, foi possível otimizar sua síntese por meio de redução de custos e promoção de valor agregado a um material sem muito valor comercial, como é o caso do resíduo silicoaluminoso.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, L. I.; GONZÁLEZ, J. A.; DEL CARMEN RUIZ, M. Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride. **Thermochemica Acta**, v. 605, p. 63-67, 2015.
- BIESEKI, L.; RIBEIRO, D. B.; SOBRINHO, E. V.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólitas utilizando resíduo silico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio (Synthesis of zeolites using silico-aluminous residue from the lithium). **Cerâmica**, v. 59, p. 466-472, 2013.
- BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A. **Lítio: Um Mineral Estratégico**, Série Estudos e Documentos, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2013.
- CHAREONPANICH, M.; NAMTO T.; KONGCHUICHAY P.; LIMTRAKUL J. Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 15, p. 1623–1634, 2004.
- CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373–2419, 1997.
- CHEN, D.; HU, X.; SHI, L.; CUI, Q.; WANG, H.; YAO, H. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. **Applied Clay Science**, v. 59-60, p. 148–151, 2012.
- DEY, K. P.; GHOSH, S.; KANTI, M. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 2153–2157, 2013.
- ENZWEILER, H.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SCHWAAB, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 17, n. 17, p. 3284-3292, 2013.
- FILHO, S. H. S.; BIESEKI, L.; MAIA, A.; PERGHER, S. B. C. Síntese da Zeolita A com elevado grau de ordem estrutural a partir de um rejeito de caulim da região do jari. **Perspectiva**, v. 39, n. 147, p. 67-72, 2015a.
- FILHO, S. H. S.; BIESEKI, L.; SILVA, A. R.; MAIA, A.; GIL, R. S.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of Zeolite A employing Amazon kaolin waste. **Cerâmica**, v. 61, n. 360, p. 409-413, 2015b.
- HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**, v. 58, p. 452-458, 2012.
- IZA-SC DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURE. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- JAKKULA, V. S.; WILLIAMS, C. D.; HOCKING, T. J.; FULLEM, M. A. High selectivity and affinity of linde type F towards NH_4^+ on application as a soil amendment for maize growth. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, n. 1-3, p. 101-104, 2006.
- LEE, Y.; KIM, S. J. K.; PARISE, J. B. Synthesis and crystal structures of gallium- and germanium-variants of the fibrous zeolites with the NAT, EDI and THO structure types. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 34, n. 3, p. 255-271, 2000.
- MARTINS, L. M. P.; OLIVEIRA, D. P. S. DE; SILVA, R.; VIEGAS, H. M. C.; BÔAS, R. C. V. **Valorização de Pegmatitos Litíferos**. Lisboa, Portugal, 2011.
- MATSUMOTO, T.; MIYAZAKI, T.; GOTO, Y. Synthesis and characterization of Li-type EDI zeolite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 4-5, p.455–458, 2006.

MIGNONI, M.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 a partir de Argilas Naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 45-48, 2007.

NASCIMENTO, C. R.; SOBRINHO, E. M. O.; ASSIS, R. B.; FAGUNDES, R. F.; BIESEKI, L.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 63-68, 2014.

OLIVEIRA, M. S. M. DE; NASCIMENTO, R. M. do; PERGHER, S. B. C. Síntese do Material Zeolítico LPM-12 de Tipologia EDI a partir do resíduo silicoaluminoso gerado na extração Do Lítio do Espodumênio. **Patente de Invenção**. BR 10 2017 016757 7, 2017.

PELTOSAARI, O.; TANSKANEN, P.; HEIKKINEN, E-P.; FABRITIUS, T. $\alpha - \gamma - \beta$ Phase Transformation of Spodumene With Hybrid Microwave and Conventional Furnaces. **Minerals Engineering**, v. 82, p. 54–60, 2015.

RIGO, R. T.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z.; PERGHER, S. B. C. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, n.1, p. 21-25, 2009.

VINACHES, P.; REBITSKI, E.P.; ALVES, J. A. B. L. R.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Unconventional silica source employment in zeolite synthesis: Raw powder glass in MFI synthesis case study. **Materials Letters**, v. 159, p. 233-236, 2015.

VINACHES, P.; ALVES, J. A. B. L. R.; MELO, D. M. A.; PERGHER S. B. C. Raw powder glass as a silica source in the synthesis of colloidal MEL. **Materials Letters**, v. 178, p. 217-220, 2016.

WANG, C. F.; LI, J-S.; WANG, L-J.; SUM, X-Y. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1-2, p. 58–64, 2008.

WONG, S-F.; AWALA, H.; VICENTE, A.; RETOUX, R.; LING, T. C.; MINTOVA, S.; MUKTI, R. R.; NG, E-P. K-F zeolite nanocrystals synthesized from organic-template-free precursor mixture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 249, p. 105-110, 2017.