

Extração de lítio de amostras de β -espodumênio

(Extraction of lithium from β -spodumene sample)

L. Bieseki¹, V. R. M. Melo², E. V. Sobrinho², D. M. A. Melo², S. B. C. Pergher²

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, ²Programa de Pós-Graduação em Química Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário Lagoa Nova, Natal, RN 59072-970

lindiane.bieseki@gmail.com, Rodrigomelo2@gmail.com, eledir.ufrn@gmail.com, daraujomelo@gmail.com, sibelegergher@gmail.com

Resumo

Um estudo do processo de extração de lítio de β -espodumênio foi realizado visando a obtenção do lítio e geração de um subproduto zeolítico. A retirada de lítio foi avaliada por meio de medidas de absorção atômica do sobrenadante. As análises de difração de raios X do resíduo gerado e de precipitados indicaram o princípio de formação da zeólita A, quando NaOH é utilizado no procedimento de síntese. A adição de aluminato de sódio não é favorável ao processo de extração, pois proporciona a formação compostos mais estáveis com o lítio.

Palavras-chave: extração de lítio, β -espodumênio, zeólita.

Abstract

A study of the extraction process of lithium from β -spodumene was conducted to obtain lithium and the generation of a zeolite as byproduct. The removal of lithium was measured using atomic absorption measurements of the supernatant. X-ray diffraction analysis of residues and precipitates shows the formation of zeolite A, when NaOH is used in the synthesis procedure. The addition of sodium aluminate is not favorable to the extraction process because it yields more stable compounds with lithium.

Keywords: extracting lithium, β -spodumene, zeolite.

INTRODUÇÃO

Dos minerais que contêm lítio, o mais abundante na crosta terrestre é o espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), um mineral piroxênio contendo até 3,73% Li (8,03% Li_2O), com depósitos de alto grau, geralmente variando de 1,35 a 3,56% Li (2,9-7,7% Li_2O) e 0,007-0,03% Fe_2O_3 , e depósitos de qualidade inferior 0,5-1,0% Li (1,0-2,2% Li_2O) e 0,6-1,5% Fe_2O_3 [1].

O processamento de um mineral $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$ (zinnwaldite) para a retirada de lítio foi apresentado [6]. O processo consiste no aquecimento do material com CaCO_3 , seguido por lixiviação com H_2O e como um dos métodos de precipitação do carbonato de lítio foi utilizando borbulhamento de CO_2 . Um processo descrito também utiliza CO_2 para recolher o carbonato de lítio extraído de amostras de β -espodumênio [2]. Neste trabalho, no processo de extração foi utilizado NaCO_3 e o procedimento realizado em autoclaves. A extração atingiu 94% para lítio. O resíduo final recolhido foi identificado como uma mistura de fase analcima e quartzo. Um procedimento de extração foi apresentado em patente onde o resíduo gerado é descrito como um material zeolítico [3].

O α -espodumênio (1000 partes) é calcinado a 1000 °C para formação do β -espodumênio. Nesse procedimento são recuperados ~ 90% do lítio no α -espodumênio. Num dos procedimentos descritos na patente, o bicarbonato de amônio é usado para solubilização do carbonato de lítio e posterior precipitação pelo aquecimento da solução.

Neste trabalho foi estudado o processo de extração do β -espodumênio com o objetivo de produzir ao final, como subproduto da extração do carbonato de lítio, um material zeolítico. As amostras de β -espodumênio foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica. Os produtos obtidos no procedimento de extração foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X e o sobrenadante por absorção atômica.

EXPERIMENTAL

A amostra de β -espodumênio foi fornecida pela empresa CBL (Companhia Brasileira de Lítio) e a metodologia utilizada foi baseada na patente de Archambault [3]. Na Fig. 1 é apresentado um fluxograma do procedimento experimental adotado, dividido em 3 etapas.

Nesta primeira etapa o β -espodumênio reage com o

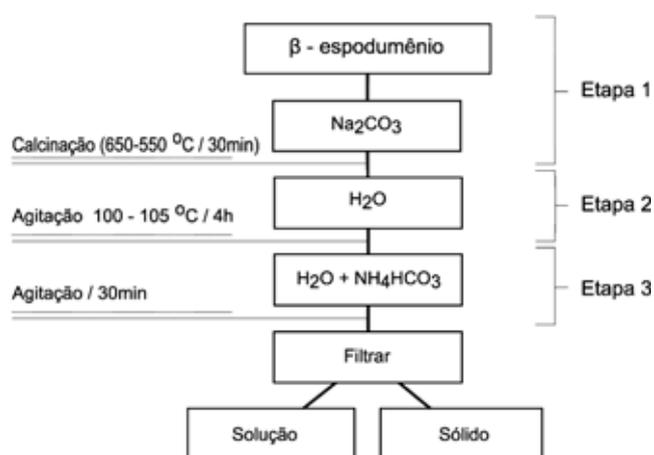


Figura 1: Fluxograma do procedimento de extração de lítio a partir do β -espodumênio.

[Figure 1: Flowchart of the procedure of extracting lithium from β -spodumene.]

Na_2CO_3 , onde é extraído a partir de uma reação de substituição do lítio na estrutura por sódio. Desta reação é obtido um silicato de sódio anidro em que a relação silício:alumina é substancialmente a mesma da relação do β -espodumênio. E o lítio se converte em carbonato de lítio e é recuperado na etapa 3 com a adição de NH_4HCO_3 . Pois para ser separado o carbonato de lítio deve ser primeiramente solubilizado, para isso deve ficar na forma LiHCO_3 e posteriormente com a adição de CO_2 ou aquecimento do sobrenadante recolhido volta a Li_2CO_3 . Ao final do processo, o sólido é separado por filtração e lavado até que a água de lavagem atinja o $\text{pH} < 8$ e seco em estufa a 90°C . O sobrenadante é aquecido para precipitação do Li_2CO_3 . Na Tabela I são indicadas as variáveis estudadas em cada um dos procedimentos de síntese realizados, e a nomenclatura da amostra sólida recuperada.

A amostra de β -espodumênio foi caracterizada por

difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os produtos sólidos obtidos foram analisados por DRX e MEV e o sobrenadante foi analisado por absorção atômica para quantificação de lítio. A análise termogravimétrica foi feita em um equipamento Shimadzu TGA-50 em cadinho de alumina, taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C sob fluxo de N_2 a $50\text{ mL}/\text{min}$. As análises de DRX foram feitas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com radiação $\text{CuK}\alpha$. As análises de MEV foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL-30-ESEM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da amostra de β -espodumênio

As fases identificadas a partir do difratograma de raios X (Fig. 2) da amostra de espodumênio foram: β -espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ arranjo tetragonal), γ -espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ arranjo hexagonal), quartzo, e albita (sódio aluminossilicato $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). A presença de γ -espodumênio é comprovada pela reflexão em $2\theta = 19,66^\circ$, característica do plano basal (100) e reflexões em $2\theta = 39,82^\circ$ (200) e $50,12^\circ$ (112). Estas duas últimas reflexões encontram-se sobrepostas pelas reflexões do β -espodumênio. Um estudo apresenta resultados que mostram que na transição de α -espodumênio para β -espodumênio o material passa por uma fase onde apresenta um arranjo hexagonal (γ -espodumênio) [4]. A micrografia apresentada na Fig. 2 indica que o material tem uma morfologia irregular.

Na Tabela II são apresentados os valores percentuais dos compostos presentes na amostra de β -espodumênio.

Extração de lítio das amostras de β -espodumênio.

O primeiro experimento foi feito com modificação da segunda etapa de síntese. Foi adicionado aluminato de sódio

Tabela I - Variáveis de cada um dos experimentos realizados.

[Table I - Variables of the experiments.]

Amostra	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
EX1	Sem alterações	43 g de H_2O + 2,8 g aluminato + 3,28 g NaOH	Sem adição de H_2O e NH_4HCO_3
EX2	Sem alterações	Adição de H_2O + 2,8 g aluminato	Sem adição de H_2O apenas NH_4HCO_3
EX3	9,6 g β -espodumênio + 3,936 g Na_2CO_3 sem calcinar	24 g H_2O	14,4g de H_2O + 9,6g de NH_4HCO_3
EX4	9,7221g β -espodumênio + 9,8 g NaOH sem calcinar	129 g H_2O	Sem adição de H_2O e NH_4HCO_3

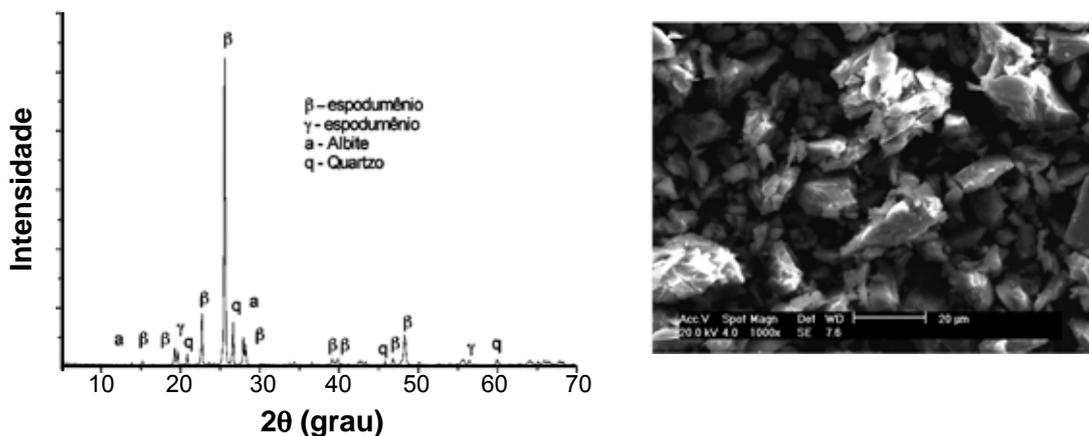


Figura 2: Difratoograma de raios X e micrografia (MEV) de b-espodumênio.
[Figure 2: X-ray diffraction pattern and SEM micrograph of b-spodumene.]

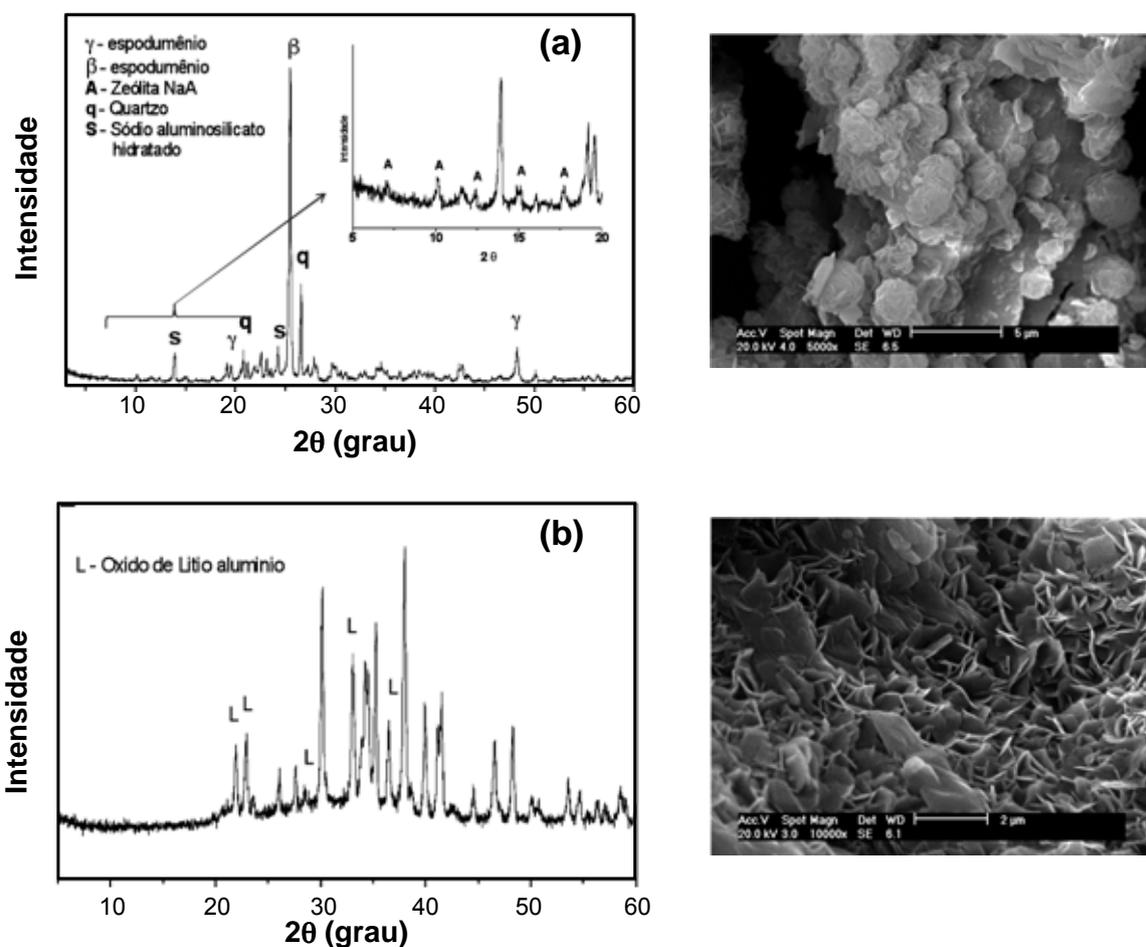


Figura 3: Difratoogramas de raios X e micrografias (MEV) das amostras (a) EX1 resíduo sólido e (b) EX1L precipitado.
[Figure 3: X-ray diffraction patterns and SEM micrographs of samples (a) EX1 solid residue and (b) EX1L precipitate.]

a fim de fazer com que a relação Si/Al ficasse igual a 1. Esta relação é a requerida para a síntese da zeólita A [5]. Na Fig. 3 estão apresentados os difratogramas de raios X do resíduo obtido após processo de extração (a) e sólido precipitado do sobrenadante recolhido (b). Neste experimento não foi adicionado NH_4HCO_3 .

O resíduo obtido no primeiro processo de extração apresenta reflexões em $2\theta = 7,08^\circ$, $10,16^\circ$, $12,42^\circ$ e $16,06^\circ$, características da zeólita A. Estas reflexões tem intensidade muito baixa, indicando que apesar da relação Si/Al ter sido ajustada, não foi possível obter uma fase zeolítica pura. A adição de NaOH proporcionou a presença de um agente

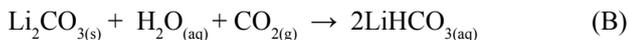
Tabela II - Análise química da amostra de b-espodumênio.
 [Table II - Chemical analysis of sample b-spodumene.]

Compostos (%)	β-espodumênio
Li ₂ O	6,428
Na ₂ O	0,924
K ₂ O	0,424
P ₂ O ₅	0,162
CaO	0,020
Al ₂ O ₃	22,308
Fe ₂ O ₃	0,591
Mn ₂ O ₃	0,136
Cr ₂ O ₃	TR
MgO	0,041
SiO ₂	68,965

TR: quantidades próximas à margem de erro e limite de quantificação.

mineralizante para que o processo de dissolução ocorresse, proporcionando uma maior quantidade de Si⁴⁺ e Al³⁺ disponíveis para formação da estrutura. O lítio foi extraído de boa parte do material e ocorreu a formação de uma estrutura silico-aluminosa (S). Esta fase foi identificada como sódio aluminosilicato hidratado (1.08Na₂O·Al₂O₃·1.68SiO₂·1.8H₂O).

O sólido precipitado do sobrenadante é uma mistura de Na₂CO₃ e óxido de lítio alumínio (AlLiO₂). A presença de carbonato está diretamente ligada ao excesso de Na no processo. Era esperado que com Na₂CO₃ ocorresse a formação do carbonato de lítio ou de um hidróxido de lítio onde ambos poderiam ser precipitados, usando CO₂ de acordo com as reações A, B e C [6]:



Aquecendo-se a solução de LiHCO₃:



A adição de aluminato proporcionou um excesso de Al, já que o quartzo não se dissolve nestas condições de tratamento. Isto levou à formação de um subproduto indesejável, o óxido de lítio e alumínio. Na análise por absorção atômica não foi observado lítio no sobrenadante após precipitação. No segundo experimento foi obtida apenas uma amostra sólida, não sendo obtido um precipitado do sobrenadante recolhido. Pela análise do difratograma de raios X, Fig. 4, observa-se que novamente ocorreu a formação de uma fase hidróxido de alumínio e lítio carbonato (Li₂Al₄(CO₃)(OH)₁₂·3H₂O).

Esperava-se que a adição do NH₄HCO₃ proporcionasse que o lítio ficasse solúvel e assim separado por filtração e

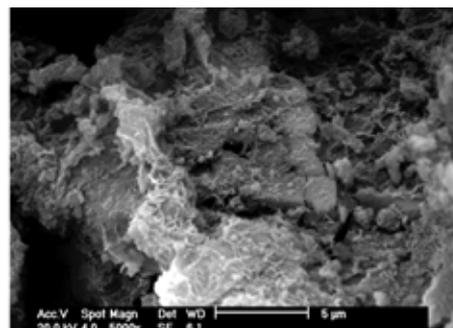
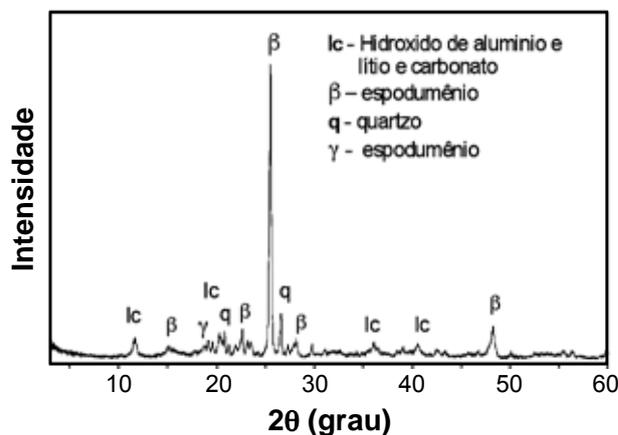


Figura 4: Difratograma de raios X e micrografia (MEV) da amostra EX2.

[Figure 4: X-ray diffraction pattern and SEM micrograph of the EX2 sample.]

posteriormente o Li₂CO₃ precipitado com o aquecimento do sobrenadante. O uso de NH₄HCO₃ para lixiviação, porque somente é eficiente quando todo o sal de lítio produzido é o carbonato e o subproduto formado trata-se de um sódio aluminosilicato. Lixiviação com bicarbonato de amônio seria interessante quando o subproduto formado tratasse de uma zeólita, que por sua característica de troca catiônica favoreceria a recuperação do sódio [3]. Devido ao lítio não estar presente como carbonato, não foi lixiviado com o uso de NH₄HCO₃ e não foi possível identificar lítio dentro do limite de detecção da técnica de absorção atômica. A adição de Al proporcionou novamente a formação de um produto indesejável.

Na Fig. 5 são apresentados os resultados do experimento 3 onde não foi feito um aquecimento da mistura Na₂CO₃ e β-espodumênio (etapa 1). Foram obtidos dois produtos: uma fase leve EX3 e uma leve EX3L, ambas separadas. Podemos observar nas duas amostras a presença de um sódio aluminosilicato (Al_{6,24}Na_{6,65}O₃₂Si_{9,76}) (N), albita (a), quartzo (Q) e β-espodumênio (β). A zeólita A (BW) Li fórmula Li₂Al₂Si₂O (SL) apresenta reflexões características em 2θ = 20,89°, 22,57°, 25,51° e 28,21°. Podemos verificar uma reflexão em 22,57° que pode ser atribuída à presença desta fase; as outras reflexões podem estar sobrepostas pela presença em maior quantidade de outras fases. A presença desta fase zeolítica pode explicar o baixo percentual de recuperação de lítio (2,77%) neste experimento.

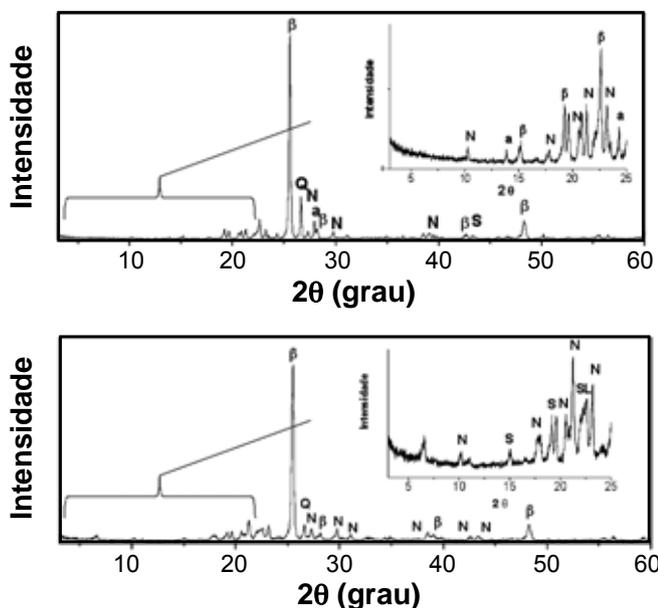


Figura 5: Difratomogramas de raios X das amostras EX3 e EX3L.
 [Figure 5: X-ray diffraction patterns of the samples EX3 and EX3L.]

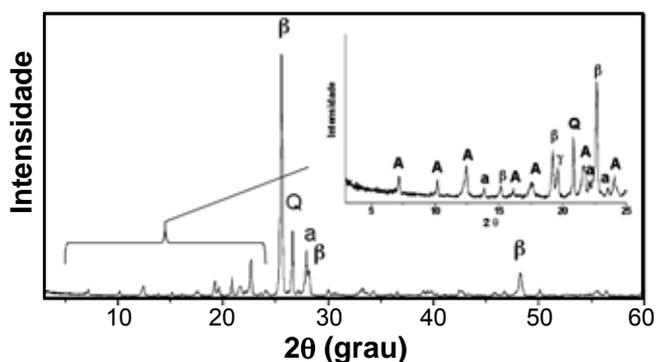


Figura 6: Difratomogramas de raios X e micrografia (MEV) da amostra EX4.
 [Figure 6: X-ray diffraction patterns and SEM micrograph of the EX4 sample.]

Neste experimento a análise de absorção atômica indicou uma retirada de 2,77% de lítio a partir do sobrenadante. O procedimento aplicado não foi eficiente para a extração de lítio e também não proporcionou a formação de um subproduto zeolítico. Temperaturas em torno de 150-230 °C foram utilizadas no tratamento hidrotérmico para

obtenção de carbonato de lítio ao final do processo [2]. O uso de temperaturas elevadas diminuiu o período de indução (nucleação) na síntese de zeólitas, pois com o aumento da temperatura aumenta a solubilidade das espécies silicato e aluminato, e um aumento da concentração dos mesmos na fase líquida, proporcionando a formação de uma fase zeolítica diferente da esperada, devido à relação Si/Al [7]. Uma extração utilizando apenas NaOH foi testada pela análise do sobrenadante o percentual de lítio recuperado no processo foi 6,23%. A amostra sólida apresentou reflexões características da zeólita A. Na Fig. 6 podem ser observadas na ampliação reflexões características da zeólita A (A) e das fases quartzo (Q), albíta (a) e β-espodumênio (β).

Nesta amostra não foi adicionado aluminato de sódio de forma que não se observa a formação de um composto de lítio insolúvel. Devido à lixívia alcalina o lítio é removido na forma de hidróxido de lítio, podendo ser precipitado com CO₂. Devido a capacidade de troca catiônica da zeólita A, o retirado pode estar presente na estrutura do material como cátion de compensação. Desta forma uma etapa posterior de troca catiônica com NH₄HCO₃ pode ser uma alternativa para retirar o Li⁺ da estrutura zeolítica. A formação da zeólita A sem adição de aluminato para ajuste da relação Si/Al pode ser relacionada ao teor de quartzo presente, que não é dissolvido nestas condições de tratamento. Um aquecimento maior durante o tratamento hidrotérmico poderia proporcionar uma maior extração de lítio e um maior rendimento da fase zeolítica. Na micrografia apresentada na Fig. 6 podemos observar cristais de zeólita A, que possui hábito cristalino cúbico.

CONCLUSÕES

Os tratamentos utilizados neste estudo apresentaram baixo rendimento de extração de lítio. As duas causas observadas neste estudo para estes resultados foram: i) formação de um subproduto mais estável a partir de Si, Al e Li, que impediu a formação do carbonato de lítio e ii) as condições de reação, que se caracterizaram muito brandas em relação a temperatura de reação na etapa de extração ou calcinação. Os experimentos EX3 e EX4 se mostraram mais eficientes, mas com rendimentos baixos de extração, como observado pelos valores da análise de absorção atômica. A adição de alumínio para ajuste da relação Si/Al não foi favorável, pois proporcionou a formação de subprodutos indesejáveis com o lítio, dificultando ou impedindo a recuperação. A etapa de calcinação da mistura carbonato de sódio e β-espodumênio não pode ser descartada, sendo que a elevação da temperatura na etapa do tratamento hidrotérmico e maiores tempos de agitação vão favorecer a retirada de lítio. Na amostra EX4 ficou evidente que é possível formar a zeólita A a partir do β-espodumênio. O aumento da temperatura e tempo de reação pode aumentar o rendimento de produção da zeólita A. Como este material tem boa capacidade de troca catiônica os baixos rendimentos de lítio extraído podem estar relacionados ao fato dos mesmos estarem presentes na estrutura do material como cátion trocável. Neste sentido, uma troca com NH₄HCO₃

seria uma alternativa a ser testada para retirar estes cátions.

AGRADECIMENTOS

À CBL - Companhia Brasileira de Lítio, pelas amostras cedidas. Ao Laboratório de Difração de Raios X/LABTAM/LCR/LABCIM pelas análises de DRX e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (Projetos CTPETRO-INFRA I e FINEP/LIEM) pelas análises de MEV.

REFERÊNCIAS

[1] D. E. Garrett, "Part 1. Lithium, Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride - Their Deposits, Processing,

Uses and Properties", Academic Press (2007).

[2] Y. Chen, Q. Tian, B. Chen, X. Shi, T. Liao, Hydrometallurgy **109** (2011) 43.

[3] M. Archambault, Carbonatizing Roast of Lithium-bearing Ores, US Patent 3,380,802 (1968) p.10.

[4] H. J. Gasalla, E. Pereira, Solid State Ionics **42** (1990) 1.

[5] G. P. Giannetto, A. M. Rendón, G. R. Fuentes, "Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales", 2ª Ed., EdIT, Caracas, Venezuela (2000) p. 41.

[6] J. Jandová, P. Dvorák, H. N. Vu, Hydrometallurgy **103** (2010) 12.

[7] R. Szostak, "Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold, New York, EUA (1989) 3.

(Rec. 15/08/2012, Ac. 26/05/2013)