

Flotação catiônica de alguns minerais de lítio

George Eduardo Sales Valadão, MSc *
Antônio Eduardo Clark Peres, MSc;PhD **
Hamilton Costa da Silva ***

1. INTRODUÇÃO
2. REVISÃO DA LITERATURA
3. MATERIAIS E MÉTODOS
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO
5. CONCLUSÕES
6. BIBLIOGRAFIA

* Engenheiro de Minas, Professor
Assistente da Escola de Engenharia
da UFMG

** Engenheiro Metalurgista, Professor
Adjunto da Escola de Engenharia da
UFMG

*** Engenheiro de Processo da Cia.
Brasileira de Alumínio

Resumo

Os corpos pegmatíticos da região de Itinga-Araçuaí (nordeste de Minas Gerais) apresentam as maiores reservas conhecidas de lítio do Brasil, sob a forma dos minerais espodumênio, petalita, lepidolita e ambligonita. Seu beneficiamento se dá atualmente por escolha manual. A flotação pode ser um dos processos utilizados para o aproveitamento racional dos corpos pegmatíticos.

Esta investigação visa esclarecer aspectos fundamentais relacionados com a flotação catiônica destes minerais através de medidas de potencial zeta e testes de microflotação.

Medidas microeletroforéticas mostraram que H^+ e OH^- são íons determinadores de potencial para os minerais de lítio estudados. Os

valores de IEP obtidos foram: pH 3,0 para espodumênio; pH 2,0 para petalita; pH 2,6 para lepidolita e pH 5,8 para ambligonita.

Testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado foram realizados com os minerais de lítio espodumênio, petalita, lepidolita e ambligonita, em presença de amina primária. A faixa alcalina demonstrou ser a mais favorável para a flotação. A lepidolita mostrou boa flutuabilidade mesmo na faixa ácida de pH.

Visando fornecer subsídios para a separação entre minerais de lítio e aqueles essenciais dos pegmatitos, foi testado o efeito de alguns agentes modificadores. Amido de milho deprime a flotação do espodumênio com amina em pH 10. Meta-silicato de sódio tem efeito depressor sobre petalita e muscovita, em presença de amina no pH 10, mas não sobre microclina e quartzo nas mesmas condições.

1. Introdução

O lítio, quer na forma metálica, quer como mineral ou composto químico, tem importância em diversas áreas como: cerâmica, metalurgia, condicionamento de ar e indústrias química, de combustíveis e de lubrificantes.

Utilizações não convencionais do lítio e seus compostos se acham em pesquisa na farmacologia, em acumuladores de energia e na fusão nuclear. A fusão nuclear talvez seja o setor mais importante de utilização futura. Nesse processo, ainda em pesquisa, o lítio poderia desempenhar funções como fonte de hidrogênio trítio, absorvedor de nêutrons de alta energia e transmissor de calor.

No Brasil, as reservas de lítio conhecidas estão situadas em corpos pegmatíticos. Os métodos de lavra e beneficiamento dos minerais de lítio espodumênio, lepidolita, ambligonita e petalita nesses corpos são bastante primitivos.

A flotação é utilizada, hoje, em alguns países (principalmente Estados Unidos) para obtenção de concentrados de minerais de lítio.

No presente trabalho foram realizados testes em tubo de Hallimond modificado com espodumênio, petalita, lepidolita e ambligonita em presença de amina primária. Estudou-se também o efeito depressor do amido de milho sobre o espodumênio e do meta-silicato de sódio sobre a petalita, quartzo, microclina e muscovita. Esses estudos fundamentais podem ser úteis visando aplicações industriais futuras.

2. Revisão de literatura

2.1. Lítio

O lítio é o metal de menor massa atômica. Tem baixa temperatura de fusão ($454^{\circ}K$).

Devido às suas características físicas (baixa resistência mecânica e alta reatividade) nunca é empregado na forma metálica em aplicações estruturais (1). Pertence ao grupo dos metais alcalinos e não ocorre em abundância na natureza ($6 \times 10^{-3}\%$) (2). Essa ocorrência se dá sob várias formas: em minerais, na água do mar, em certos lagos salgados, em águas termais, em vegetais e animais (3) (4).

O lítio está presente em grande número de minerais. Contudo, apenas alguns têm importância econômica: espodumênio, petalita, lepidolita e ambligonita. Estes quatro minerais ocorrem geralmente na natureza nos pegmatitos graníticos associados a quartzo, feldspato e mica. O lítio pode aparecer também em depósitos de origem sedimentar associado a argilo-minerais (5).

As reservas mundiais de lítio, atualmente aproveitadas, estão localizadas nos corpos pegmatíticos. Os Estados Unidos produzem e consomem cerca de metade do lítio do mundo e espera-se que esta tendência continue durante esta década.

As reservas brasileiras conhecidas estão situadas exclusivamente em corpos pegmatíticos. Minas Gerais é o estado que detém as maiores reservas e é responsável pela maior parte da produção brasileira, sendo a mesma proveniente principalmente da região de Itinga-Araçuaí (4).

As aplicações industriais convencionais e não convencionais do lítio e seus compostos se acham na tabela I.

Tabela I - Aplicações do lítio e seus compostos

| | Setor | Formas de utilização | Funções desempenhadas |
|------------------|---|--|--|
| Convencional | Cerâmica. | Carbonato de lítio, óxido de lítio, metaborato de lítio, silicato de lítio, sulfato de lítio, ambligonita e espodumênio. | Auxilia o espalhamento de esmaltes e vernizes, reduz viscosidade de silicatos fundidos, aumenta dureza das superfícies esmaltadas e participa da composição de vidros especiais. |
| | Fabricação de polímeros. | n-butil lítio, butil-lítio, formiato de lítio, oxalato de lítio, naftenato de lítio, hidróxido de lítio. | Iniciação ou catalização de reações de polimerização. |
| | Fabricação de combustíveis para foguetes. | Hidreto de lítio. | Obtenção do di-borano. |
| | Metalurgia. | Lítio metálico e carbonato de lítio. | Obtenção de ligas e melhora de rendimento na produção de alumínio primário. |
| | Fabricação de graxas. | "Sabões" de lítio. | Mantém propriedades lubrificantes em ampla faixa de temperatura. |
| | Condicionamento de ar. | Brometo de lítio, cloreto de lítio e nitrato de lítio. | Ação absorvente. |
| Não convencional | Farmacologia. | Carbonato de lítio. | Combate processos depressivos, quimioterapia. |
| | Baterias elétricas | Lítio metálico. | Agente redutor. |
| | Fusão nuclear. | Lítio metálico, lítio líquido. | Fonte de hidrogênio trítio, absorvedor de nêutrons, participação no sistema de refrigeração do reator. |

2.2. Principais minerais de lítio

Os minerais de lítio espodumênio, petalita, lepidolita e ambligonita são considerados os mais importantes em termos de aproveitamento econômico.

Espodumênio, petalita e lepidolita são minerais do grupo dos silicatos. Os silicatos, em geral, apresentam superfícies carregadas, quando imersos em água, em função da quebra de ligações superficiais Si-O, M-O (onde M é um metal) (6) (7) (8). No espodumênio (inossilicato de cadeia simples) a fragmentação causa aumento do número de ligações silício/oxigênio desfeitas tornando a carga de superfície mais negativa e dependente do pH. A petalita (tectossilicato) apresenta superfícies novas, geradas por fragmentação, associadas à quebra de ligações Si-O ou Al-O. Variação nas propriedades de superfície é característica da lepidolita em virtude de sua estrutura (6).

A ambligonita é um fluofosfato de lítio e alumínio bem menos comum na natureza que os anteriores. Sua unidade estrutural é a do átomo de fósforo rodeado por quatro

oxigênios numa configuração em forma de tetraedro que não compartilha oxigênio ou forma grupos polimerizados (9).

A flotação de espodumênio pode ser feita tanto com coletores aniônicos, como com aminas, empregando-se depressores de ganga. Utiliza-se às vezes combinação de coletores aniônicos e aminas. Dextrina, nitrato de alumínio e amido têm efeito depressor (10). Muitos trabalhos foram desenvolvidos para o estudo do espodumênio, principalmente visando sua separação do berilo.

A flotação catiônica e aniônica de petalita e lepidolita tem sido estudada por alguns autores mas de maneira ainda pouco intensa.

Dados sobre estudos em ambligonita, nesta área, não foram encontrados na literatura.

3. Materiais e métodos

3.1. Amostras minerais

As amostras minerais utilizadas são originárias de corpos pegmatíticos da região

de Itinga-Araçuaí (MG). Foram preparadas seguindo as etapas:

i. fragmentação: britagem, moagem (a seco) em moinho de porcelana com carga de sílica amorfa;

ii. classificação granulométrica: produtos de moagem foram colocados na faixa -100 + 200 mesh (escala Tyler);

iii. purificação: lixiviação (HCl 10%), lavagem em água destilada, separação magnética em tubo Davis e em separador magnético de alta intensidade, via úmida, de laboratório;

iv. caracterização: difração de raios-X e análise química.

3.2. Reagentes

Os reagentes empregados foram:

i. amina Hoe F 2792 caracterizada por Viana (11);

ii. amido de milho collam1 descrito por Araújo (12);

iii. meta-silicato de sódio, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, cloreto de sódio todos de pureza analítica;

iv. água destilada foi empregada no preparo de todas as soluções;

v. argônio com 99,9% de pureza foi utilizado como fase gasosa nos testes de microflotação.

3.3. Aparelhagem

Foram utilizados:

i. aparelho microeletroforético Ranck Brothers com montagem utilizando célula plana;

ii. tubo de Hallimond modificado segundo montagem convencional (11) (12) (13).

3.4. Metodologia

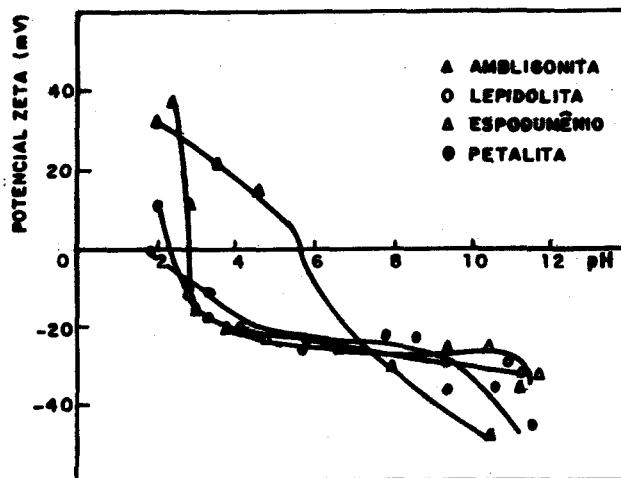
As medidas microeletroforéticas realizadas em aparelho Ranck-Brothers, bem como os testes de microflotação seguem o procedimento detalhado descrito por Valadão (13).

4. Resultados e discussão

4.1. Medidas de potencial zeta

As curvas de potencial zeta em função do pH, na presença de 10^{-3} M de NaCl, para os minerais espodumênio, petalita, lepidolita e ambligonita são mostradas na figura 1. Estas curvas indicam que H^+ e OH^- são íons determinadores de potencial para os quatro minerais.

FIGURA 1 - Curvas de potencial zeta em função do pH para espodumênio, petalita, lepidolita e ambligonita.



Para o espodumênio o valor do IEP encontrado, pH 3, está em razoável concordância com o valor de 2,6 relatado por Deju e colaboradores (8) e por Lai (14).

Para a petalita o valor do IEP foi determinado em pH 2,0. Não foram encontrados dados na literatura para efeito comparativo.

Para a lepidolita o pH do IEP situou-se em torno de 2,6, valor ligeiramente superior a 1,8, citado por Leja (15). A discrepância entre os dois valores pode ser motivada, principalmente, pela capacidade de troca de íons inerente a esse mineral, assim como pela forma de preparação da amostra.

O IEP experimentalmente medido para a ambligonita situou-se em pH 5,6, não tendo sido encontrados dados na literatura para efeito comparativo.

4.2. Microflotação

4.2.1. Espodumênio

Curvas de flutuabilidade em função do pH obtidas em tubo de Hallimond modificado para três concentrações distintas de amina estão ilustradas na figura 2. Estes resultados mostram que a concentração de 1,0 mg/l foi insuficiente para se obter porcentagem fluada acima de 40%, sendo a faixa mais favorável situada aproximadamente entre pH 7 e pH 8. Em concentrações de 2,5 mg/l e 5,0 mg/l nota-se que existe a partir de pH 3 um aumento rápido na flutuabilidade com aumento do valor do pH até se alcançar um patamar de flutuabilidade máxima que fica entre pH 9 e pH 10,5 para a concentração de 2,5 mg/l e entre pH 7 e pH 11 para 5,0 mg/l. A partir desses valores há queda acentuada na porcentagem fluada com o aumento do valor do pH. A comparação das figuras 1 e 2 sugere que a interação eletrostática pode ser efetiva na faixa entre pH 3 e pH 11. Contudo esta análise não explica a queda de flutuabilidade na faixa mais alcalina de pH. Sistemas semelhantes, envolvendo quartzo e amina, têm sido muito estudados. Smith (16) e outros autores por ele citados sugeriram que

deveria ocorrer a coadsorção de íons e moléculas de amina sobre a superfície do quartzo de tal maneira que as moléculas reduzam a possível repulsão existente entre os grupos polares das espécies iônicas adsorvidas. A queda na flutuabilidade em pH mais alcalino era explicada pela diminuição sensível da concentração de espécies iônicas em solução devido às características de dissociação da amina.

FIGURA 2 - Curvas de flutuabilidade em função do pH para espodumênio em presença de amina.

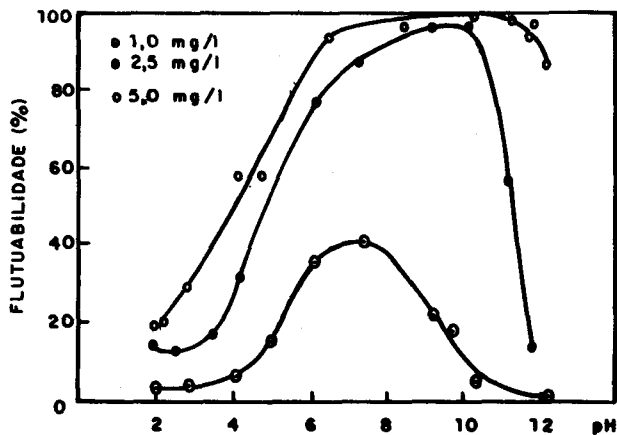
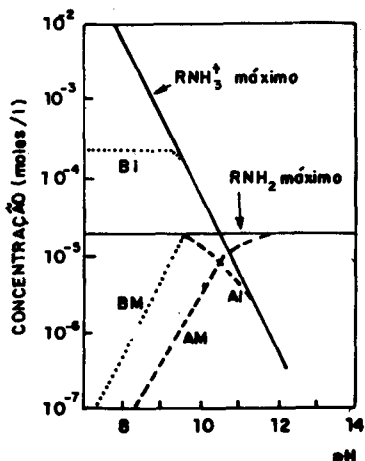


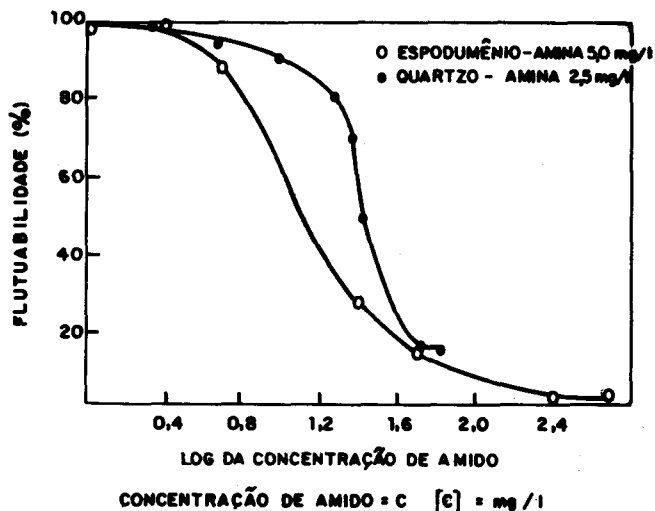
Gráfico de distribuição das espécies iônicas e moleculares para cloreto de dodecilamônio em concentrações de 2×10^{-5} moles/l e 2×10^{-4} moles/l em função do pH é mostrado na figura 3. Somasundaran (17) cita diversos trabalhos realizados mais recentemente e indica a possibilidade de formação de complexos ionomoleculares (em faixa de pH próxima a 10) que melhorariam a flotação devido a maior atividade superficial desses complexos em relação às espécies iônicas e moleculares.

FIGURA 3 - Gráfico da distribuição de espécies iônicas e moleculares para cloreto de dodecilamônio em função do pH. Concentrações das formas molecular (M) e iônica (I), em 2×10^{-5} moles/l (A) e 2×10^{-4} moles/l (B), de cloreto de dodecilamônio em função do pH se acham representadas. As linhas cheias indicam máxima solubilidade (Somasundaran, P. The role of ionomolecular surfactant complexes in flotation 1976) (17).



A figura 4 mostra a curva de flutuabilidade para espodumênio em função da concentração de amido de milho (em escala logarítmica) em presença de amina em concentração constante de 5,0 mg/l e em pH 10. Nota-se que o amido exerce papel depressor sobre o espodumênio, e que este efeito cresce à medida que aumenta a relação amido/amina. Curva de aspecto semelhante foi obtida por Araújo (12) para a depressão de quartzo com amido, também ilustrada na figura 4. Nota-se entretanto que a relação amido/amina é muito maior para a depressão do quartzo, sugerindo-se uma seletividade em relação ao espodumênio.

FIGURA 4 - Curvas de flutuabilidade em função da concentração de amido de milho para espodumênio e quartzo em presença de amina, em pH 10.

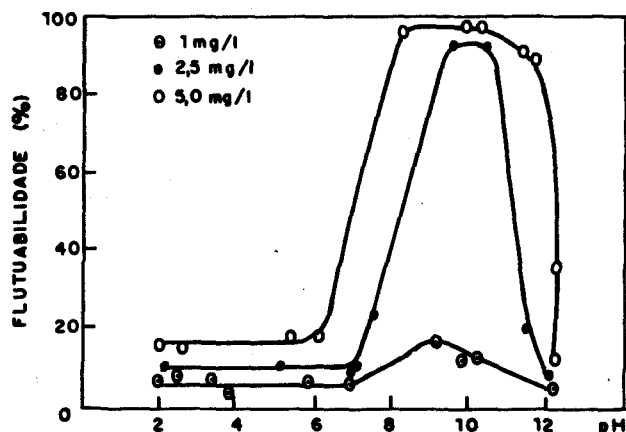


4.2.2. Petalita

A figura 5 mostra a flutuabilidade em função do pH obtida para três concentrações distintas de amina em tubo de Hallimond modificado. Vê-se que para 1,0 mg/l não se atinge 20%, mesmo na faixa de pH mais favorável. Em concentrações de 2,5 mg/l e 5,0 mg/l a flutuabilidade máxima é próxima de 100% sendo a faixa de pH mais favorável a de pH 9,5 a pH 10,5 para 2,5 mg/l, ampliada para pH 8 a pH 10,5 para 5,0 mg/l. As curvas mostram também flutuabilidade baixa e constante na região entre pH 2 e pH 7 para 2,5 mg/l e entre pH 2 e pH 6 para 5,0 mg/l. Verifica-se ainda queda de flutuabilidade bem pronunciada na faixa mais alcalina de pH. A comparação destas curvas com a de potencial zeta para a petalita (figura 1) indica que na faixa ácida de pH o mecanismo eletrostático não deve ser importante já que o aumento do potencial zeta em valor negativo, após o IEP, não é correspondido por aumento na flutuabilidade, que ocorre somente a partir de pH 7 para 2,5 mg/l e pH 6 para 5,0 mg/l. A melhor flutuabilidade, de forma semelhante àquela obtida para o espodumênio, foi alcançada na faixa alcalina de pH. A adsorção de espécies iônicas junto às moleculares ou a formação de complexos ionomoleculares pode ser o fator responsável pela maior flutuabilidade nesta faixa de pH. Por outro lado, a queda na faixa alcalina

deve-se provavelmente às características químicas da amina, isto é, a grande predominância de espécies moleculares.

FIGURA 5 - Curvas de flutuabilidade em função do pH para petalita em presença de amina.

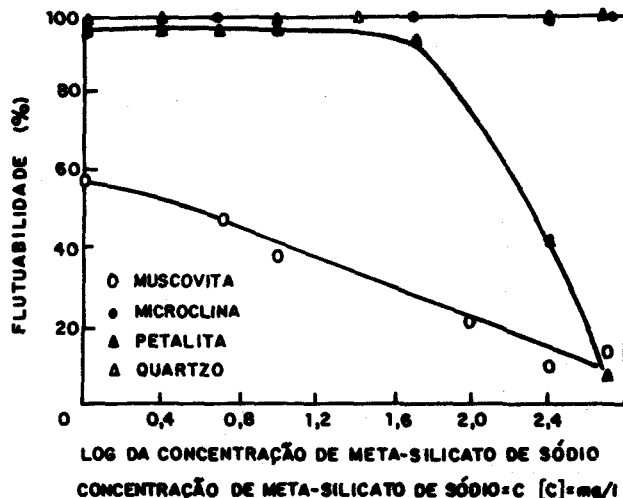


Meta-silicato de sódio foi testado, em presença de amina, em pH 10. A figura 6 mostra a curva de flutuabilidade em função da concentração de meta-silicato de sódio (escala logarítmica). A concentração de amina foi mantida em 5,0 mg/l e variou-se a de meta-silicato de sódio. Nota-se que o meta-silicato teve pouca influência na flutuabilidade da petalita para concentrações inferiores a 50 mg/l (1,7 no gráfico). Para concentrações superiores a este valor a flutuabilidade se reduz à medida que se aumenta a concentração de meta-silicato de sódio. Em concentração de 500 mg/l (2,7 no gráfico) a flutuabilidade foi pouco superior a 5%. Curvas sob as mesmas condições anteriores foram obtidas para quartzo, microclina e muscovita (que são os elementos essenciais dos corpos pegmatíticos) e se acham representadas também na figura 6. Nota-se uma possível seletividade na depressão da petalita num sistema contendo quartzo e microclina, já que para os últimos o efeito depressor do meta-silicato não foi observado. Note-se que as concentrações em microflotação são totalmente fora da realidade industrial. Testes com outros tipos de silicato de sódio com diferentes relações sílica/soda, bem como estudos de bancada e piloto são necessários para confirmação do efeito sugerido na microflotação.

4.2.3. Lepidolita

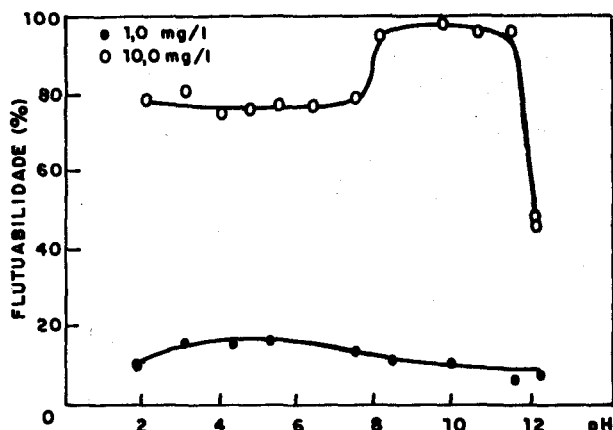
A figura 7 mostra os resultados dos testes de microflotação com amina em concentrações de 1,0 mg/l e 10,0 mg/l. Obteve-se flutuabilidade próxima de 100% em concentração de 10 mg/l na faixa de pH 8 a pH 11,5, havendo queda brusca da mesma para valores de pH acima deste último. Na faixa de pH entre 2 e 7 a flutuabilidade se manteve em torno de 80%. Nota-se que os valores de flutuabilidade alcançados na faixa ácida diferem pouco daqueles alcançados na região mais favorável (pH 8 - 11,5), tendo comportamento distinto daquele seguido por espodumênio e petalita. A maior flutuabilidade na região de pH 8 a 11,5 pode ser explicada pela adsorção conjunta de espécies iônicas e moleculares

FIGURA 6 - Curvas de flutuabilidade em função da concentração de meta-silicato de sódio para petalita, quartzo, microclina e muscovita em presença de amina, em pH 10.



ou de complexos ionomoleculares. A boa flutuabilidade entre pH 2 e 8 poderia indicar um efeito marcante da interação eletrostática caso houvesse queda brusca abaixo do pH do IEP. A não observação desta queda pode estar relacionada com o fato da curva de flutuabilidade não haver sido estendida até valores de pH em que o potencial zeta atingisse valores positivos elevados. Características de dissociação da amina devem causar a queda de flutuabilidade na faixa mais alcalina de pH.

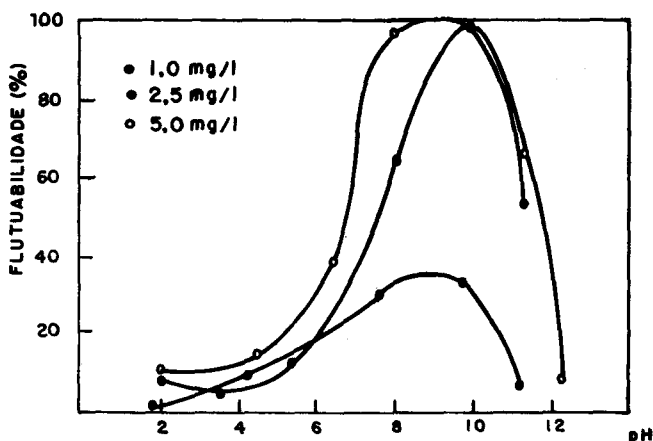
FIGURA 7 - Curvas de flutuabilidade em função do pH para lepidolita em presença de amina, em pH 10.



4.2.4. Ambligonita

Na figura 8 são mostradas as curvas de flutuabilidade em função do pH, obtidas em tubo de Hallimond modificado, para três concentrações distintas de amina. Para 1,0 mg/l a flutuabilidade máxima não alcançou 40% sendo a faixa mais favorável situada entre pH 8 e pH 10 aproximadamente. Para 2,5 mg/l e 5,0 mg/l obteve-se recuperações bem próximas de 100%. A faixa em torno de pH 10 foi a mais favorável para 2,5 mg/l. Para 5,0 mg/l ocorreu um patamar de máxima flutuabilidade numa faixa que estendeu de pH 8 a pH 10 aproximadamente.

FIGURA 8 - Curvas de flutuabilidade em função do pH para amblygonita em presença de amina, em pH 10.



A comparação da curva de potencial zeta (figura 1) com as de flutuabilidade (figura 8) sugere que o mecanismo eletrostático deve ser importante na faixa entre pH 2 e pH 10. Contudo, a queda de flutuabilidade na faixa mais alcalina seria mais uma vez explicada pela dissociação do coletor nesta faixa. A máxima flutuabilidade obtida em valor de pH próximo a 10 pode ser correlacionada com a coadsorção de espécies iônicas e moleculares ou com a formação e adsorção de complexos ionomoleculares.

5. Conclusões

a) H^+ e OH^- mostraram ser íons determinadores de potencial para os minerais de lítio estudados.

b) Testes de microflotação com amina mostraram que a flutuabilidade máxima se situou na faixa alcalina de pH, em torno de pH 10, com expansão do patamar para maiores concentrações do coletor, para os minerais de lítio pesquisados. O fato pode ser explicado pela coadsorção de espécies iônicas e moleculares de amina sobre a superfície do mineral ou pela formação de complexos ionomoleculares. A queda na flutuabilidade verificada em pH mais alcalino pode ser explicada pela diminuição sensível da concentração de espécies iônicas em solução.

c) Amido de milho mostrou ter efeito depressor sobre espodumênio, em presença de amina, em pH 10.

d) Meta-silicato de sódio demonstrou ter efeito depressor sobre petalita e muscovita, em presença de amina, em pH 10, e mesmo não acontecendo com relação a quartzo e microclina.

e) A lepidolita foi o único mineral de lítio que apresentou elevada flutuabilidade com amina, na faixa ácida do pH, sugerindo seletividade em relação a quartzo e microclina.

f) A amblygonita, mesmo sendo um fosfato, mostrou flutuabilidade semelhante à dos demais minerais de lítio (silicatos) em presença de amina.

6. Bibliografia

- MAHAN, B.H. Química um curso universitário São Paulo, E. Blucher, 1972. p. 440-444.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. Monografía de sustancias minerales-lítio. Madrid, Servicio de Publicaciones, 1975. 61 p.
- CHRÉTIEN, A. et alii. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson. 1966.
- DINIZ FILHO, L.C. Perfil analítico do lítio. Brasília, Departamento Nacional da Produção Mineral, 1978. 63 p.
- HEINRICH, E.W. Lithium deposits: their location and economic potential throughout the world. Mining Engineering, 26 (9): 52-54, set. 1974.
- FUERSTENAU, D.W. & RAGAVAN, S. The crystal chemistry, surface properties and flotation behavior of silicate minerals. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE PROCESSAMENTO DE MINERAIS, 12, SÃO PAULO, 28 ago - 3 set. 1977, Anais... São Paulo, Nacional, 1980. V 2. p. 368-415.
- MANSER, R.M. Handbook of silicate flotation. Stevenage, Warren Spring Laboratory, 1975. 206 p.
- DEJU, R.A. & BHAPPU, A. Chemical interpretation of surface phenomena in silicate minerals. Transactions of society of Mining Engineers (AIME), (235): 329-332, 1966.
- DANA, J.D. & HURBUT, C.S. Manual de mineralogia. Rio de Janeiro, Livros Técnicos Científicos, 1976. 642 p.
- GLEMBOTSKI, V.A. et alii. Flotation. New York, Primary Sources, 1963, p. 587-593.
- VIANA, P.M. Estudo da interação entre a dolomita e reagentes de flotação. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 1981. (Tese de mestrado.)
- ARAÚJO, A.C. Influência de espécies contendo alumínio na flotação de quartzo e na floculação seletiva de hematita em sistemas hematita-quartzo. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 1982. (Tese de mestrado.)
- VALADÃO, G.E.S. Estudo de condições de flutuabilidade de alguns minerais de lítio. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 1983. (Tese de mestrado.)
- LAI, R.W. Ph.D. Thesis, College of Engineering, University of California, Berkeley, 1970, 52 p. Apud: FUERSTENAU, D.W. & RAGAVAN, S. The crystal chemistry, surface properties and flotation behavior of silicate minerals. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE PROCESSAMENTO DE MINERAIS, 12, SÃO PAULO, 28 ago-3 set. 1977, Anais... São Paulo, Nacional, 1980. V. 2 p. 368-415.

15. LEJA, J. Surface Chemistry of froth flotation. New York, Plenum Press, 1982. p. 488.
16. SMITH, R.W. Coadsorption of dodecylamine ion and molecule on quartz. Transactions of Society of Mining Engineers (AIME). (226): 427-432, Dez. 1963.
- 17- SOMASUNDARAN, P. The role of ionomolecular surfactant complexes in flotation. International Journal of Mineral Processing, (3): 35-40, 1976.