



Ministério da Educação – Brasil
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM
Minas Gerais – Brasil
Revista Vozes dos Vales: Publicações Acadêmicas
ISSN: 2238-6424
QUALIS/CAPES B1 – LATINDEX
Nº. 25 – Ano XIII – 05/2024
<http://www.ufvjm.edu.br/vozes>

Análise das propriedades físico-químicas do silicato de alumínio (resíduo mineral oriundo da Companhia Brasileira de Lítio): Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de raios-X (DRX), Termogravimetria (TGA/DTA), Dilatometria Linear, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

Pedro Henrique Amaral Lima
Graduado em Engenharia Civil - UFVJM/MG - Brasil
Mestre em Tecnologia, Ambiente e Sociedade
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM
<http://lattes.cnpq.br/3128359296518109>
E-mail: pedrohenriqueamaral11@hotmail.com

Thayná Karen Barbosa
Graduada em Engenharia Civil - UNIPAC/MG - Brasil
Mestra em Tecnologia, Ambiente e Sociedade
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM
<http://lattes.cnpq.br/8616101814334631>
E-mail: thaynakbarbosa@gmail.com

Resumo: O presente artigo objetivou-se na análise das propriedades físico-químicas do resíduo mineral oriundo da Companhia Brasileira de Lítio, intitulado como silicato de alumínio. Para a determinação da composição mineralógica do silicato de alumínio foi utilizada a difração de raios-X (DRX). Por sua vez, a caracterização química foi realizada através da fluorescência de raios-X (FRX), enquanto que a análise da morfologia foi realizada por meio do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Foram analisadas também as características térmicas através da termogravimetria (TGA/DTA) e da dilatometria linear. Os resultados indicam que, quanto aos aspectos físicos, as partículas do resíduo possuem formatos irregulares e tamanhos

pequenos. Através do EDS é admitido que os principais elementos presentes na amostra são Alumínio (Al) e Silício (Si). O ensaio de DRX evidencia que o silicato de alumínio predominantemente apresenta fases de bassanita, franzinita, quartzo e tecto de hidrogênio aluminossilicato. Quanto aos aspectos químicos, observou-se que os principais óxidos encontrados são SiO_2 , Al_2O_3 e CaO , representando respectivamente os valores de 57,82%, 23,65% e 7,44%. A perda ao fogo do silicato de alumínio foi de 7,57%, corroborando com as análises de termogravimetria e termodiferencial, as quais apresentaram perda de massa de aproximadamente 8% à temperatura de 1000°C. Ademais, o respectivo material obteve uma variação de volume (retração) de 6,77% no ensaio de dilatométrica linear.

Palavras-chave: Resíduo Mineral. Companhia Brasileira de Lítio. Silicato de Alumínio. Caracterização.

Introdução

O lítio é um metal alcalino com ampla distribuição geográfica, encontrado principalmente em minérios de espodumênio, aluminossilicato de lítio (petalita), lepidolita (micas) e aluminita amblygonita, dos quais o espodumênio é um dos minérios economicamente mais viáveis para a extração de lítio (HABASHI, 1997; BRAGA; SAMPAIO, 2008; KARRECH *et al.*, 2020).

O metal é encontrado principalmente em pegmatitos, que de acordo com o Anuário Mineral Brasileiro 2010, em relação a toda extração bruta do país considera-se o espodumênio responsável por 96,5% de toda produção mineral (BRASIL, 2010).

O lítio é um metal que pode ser usado em muitas manufaturas. É utilizado na forma metálica, em diversos compostos químicos ou concentrados minerais, em áreas como vidreira, olaria, farmacêutica, eletrônica, agroquímica, indústria de baterias, entre outras (VIEGAS, MARTINS, OLIVEIRA, 2012).

O crescente consumo global tem sido dominado pelas indústrias de cerâmica e vidro, pois a utilização do lítio aumenta a durabilidade física destes materiais (KOK *et al.*, 2017). No entanto, a evolução tecnológica nos veículos elétricos, a entrada no mercado e o crescimento global previsto neste setor aumentaram significativamente a procura de lítio, uma vez que constitui a base das baterias utilizadas nos veículos (VIEGAS, MARTINS, OLIVEIRA, 2012).

Em termos percentuais, o lítio está espalhado na crosta terrestre em uma taxa de 0,004%, usualmente em associação a silicatos de alumínio, potássio, sódio e ferro (JIANKANG *et al.*, 2015). Existe um número relativamente grande de depósitos

de minérios ou salmouras de lítio distribuídos pelo mundo. Uma vez que se trata de um material relativamente raro e de grande interesse comercial, a busca por meios de produção mais eficazes de lítio tem crescido gradativamente (OLIVEIRA, 2016).

A saber, é válido salientar que nos últimos anos houve também um aumento considerável na produção oriunda de salmouras e de concentrados minerais para utilização direta de lítio, tal como na produção de carbonato e hidróxido do metal (SWAIN, 2017).

Nesse contexto, enfatiza-se a Companhia Brasileira de Lítio (CBL), uma empresa nacional, localizada no município de Araçuaí e Itinga onde está situada a lavra subterrânea de minério de lítio (Mina da Cachoeira) e a planta de beneficiamento no município de Divisa Alegre-MG. Os principais produtos comercializados pela empresa são os concentrados de espodumênio, carbonato de lítio e hidróxido de lítio (CBL, 2024).

De acordo com Braga e França (2013), o concentrado de espodumênio produzido passa por um processo de transporte até a fábrica da CBL em Divisa Alegre, Minas Gerais, onde é transformado em carbonato de lítio e hidróxido de lítio através da rota ácida de processamento. No ano de 2016, a capacidade de produção da empresa culminou 30.000 toneladas/ano do concentrado do espodumênio na ordem de 5,5 %.

O processo produtivo do carbonato de lítio ocorre por intermédio da calcinação do espodumênio, seguindo para o processo de moagem e submetido ao método de sulfatação com ácido sulfúrico. O material resultante passa por lixiviação e em seguida filtra-se a polpa e o material sólido residual é o silicato de alumínio (CBL, 2024).

Em síntese, o silicato de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se trata de um componente químico residual produzido durante o processo industrial de extração de lítio do mineral espodumênio, que é submetido a temperaturas de 1.200°C e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (CASTRO *et al.* 2016).

O silicato de alumínio hidratado possui a estrutura química da argila de caulim, que é composta principalmente de caulinita. É então formado pelo empilhamento das camadas na proporção 1:1, resultando em uma estrutura fortemente polar (SALINAS, 2013).

Metodologia Experimental

Para a determinação da composição mineralógica do silicato de alumínio foi utilizada a difração de raios-X. Por sua vez, a caracterização química foi realizada através da fluorescência de raios-X, enquanto que a análise morfológica foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura e da espectroscopia por energia dispersiva. Foram analisadas também as características térmicas através da termogravimetria (TGA/DTA) e da dilatométrica linear. As metodologias experimentais supracitadas serão abordadas detalhadamente nas seções posteriores.

Fluorescência de Raios-X (FRX)

Por meio da técnica de FRX foi possível determinar a composição química do silicato de alumínio. Para tal, o procedimento envolveu o uso de 100 gramas do material peneirado em malha de 200 #, sendo analisado com o auxílio de um espectrofotômetro de fluorescência de raios-X UNICAM, Solar 969, do Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais do SENAI em Criciúma, Santa Catarina.

Difração de Raios-X

A caracterização estrutural (Difratometria de Raios-X/DRX) foi realizada em parceria com o Instituto SENAI de Tecnologia Cerâmica em Criciúma – Santa Catarina (SC). Através desta técnica foi possível avaliar o formato dos grãos. Para isto, foi utilizado um microscópio modelo Quanta FEG 250, equipado com um detector de elétrons secundários e um detector de EDS (Espectroscopia por Dispersão de Elétrons). Em uma superfície lisa e bem limpa, foi colada uma fita dupla face de carbono, onde foi depositada uma fina camada do pó a ser analisado. Em seguida, as amostras foram metalizadas utilizando um equipamento Bal-Tec SCD 050 Sputter Coater, onde as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro e paládio, e então analisadas quanto à sua morfologia.

Análise de Termogravimetria e Análise Termodiferencial (TGA e DTA)

Foram realizadas análises térmicas simultâneas (TGA e DTA) para a amostra de silicato de alumínio, onde 8,835 mg do material seco e peneirado a 200 mesh foram dispostos em um porta-amostra de platina com capacidade inferior a 1 g e conduzidos a um analisador térmico modelo DTG 60/60H da marca Shimadzu com taxa de aquecimento de 10°C/min e com atmosfera de ar até a temperatura máxima de 1050 °C. As análises foram realizadas no Instituto de Química, na Universidade Federal de Goiás – UFG.

Dilatometria Linear

Para esta análise, preparou-se uma amostra em forma cilíndrica com cerca de 2 g de resíduo de silicato de alumínio. As dimensões da amostra são 10 mm de diâmetro por 10,03 mm de comprimento. Foi utilizado um dilatômetro da marca NETZSCH, modelo DIL 402, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura máxima de 1050°C. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A caracterização microestrutural (morfologia) do silicato de alumínio se deu através de imagens originadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS), que possibilitou a análise qualitativa dos elementos químicos que constituem a amostra. Para esse procedimento, foi utilizado um microscópio da marca FEI, modelo Quanta FEG 250, equipado com um detector de elétrons secundários e um detector de EDS, ambos do Instituto Militar de Engenharia – IME, no Rio de Janeiro.

Resultados e Discussões

Os resultados e discussões estão embasados nas abordagens metodológicas supracitadas e serão discutidos nas próximas seções.

Fluorescência de Raios-X

A Tabela 01 evidencia a composição química do resíduo mineral silicato de alumínio.

Tabela 01 – Composição em óxidos do silicato de alumínio (% em peso) por FRX

Componente químico	Silicato de Alumínio (%)
SiO ₂	57,821
Al ₂ O ₃	23,653
CaO	7,436
SO ₃	3,182
Na ₂ O	0,720
Fe ₂ O ₃	0,569
K ₂ O	0,314
P ₂ O ₅	0,220
MgO	0,077
SrO	0,074
MnO	0,068
TiO ₂	0,055
Perda ao Fogo	7,57

Fonte: Elaborada pelos autores.

Observa-se que os principais óxidos encontrados são SiO₂, Al₂O₃, CaO representando respectivamente os valores de 57,82%, 23,65% e 7,44%, embora outros óxidos também estão presentes, porém em menores quantidades, como Fe₂O₃, Na₂O e K₂O. Enfatiza-se o somatório dos óxidos SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ obtido por FRX, que foi de 82,043%.

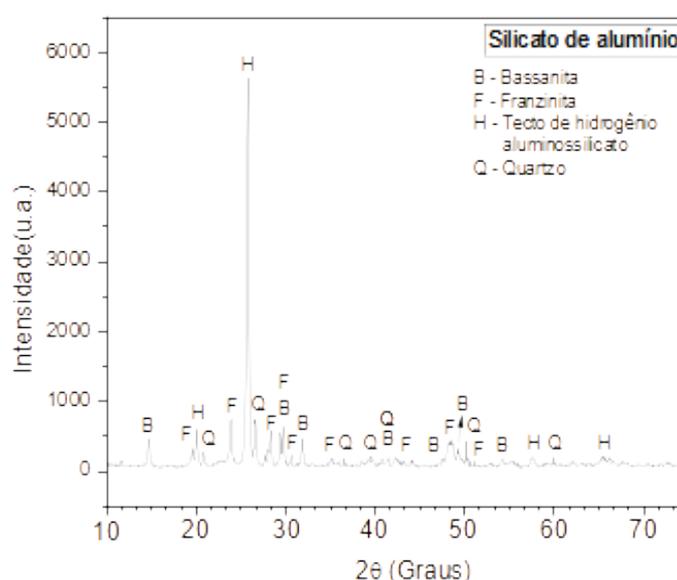
Em Borges *et al.* (2016), o somatório dos óxidos para a escória de lítio apresentou em sua composição química 69,17% de SiO₂, 20,025% de Al₂O₃ e 0,450% de Fe₂O₃. Li, Y. *et al.* (2021) obteve para a escória de lítio – proveniente da extração de lítio do espodumênio – percentuais de 57,46%, 21,37% e 0,86% referentes ao SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, respectivamente. Constatou-se também no material residual a presença de outros óxidos, tais como CaO (8,53%), Na₂O

(0,29%), K₂O (1,65%), P₂O₅ (0,10%), etc.

Difração de Raios-X

A seguir, tem-se a Figura 01 com o difratograma obtido para a amostra de silicato de alumínio estudada com os picos representativos na faixa de varredura $2\theta = 10^\circ$ - 70° .

Figura 01 – Difratograma de raios-X obtido para amostra de Silicato de Alumínio



Fonte: Elaborado pelos autores.

A partir da representação da Figura 01, em relação à amostra estudada, pode-se observar que o silicato de alumínio predominantemente apresenta fases de bassanita, franzinita, quartzo e tecto de hidrogênio aluminossilicato.

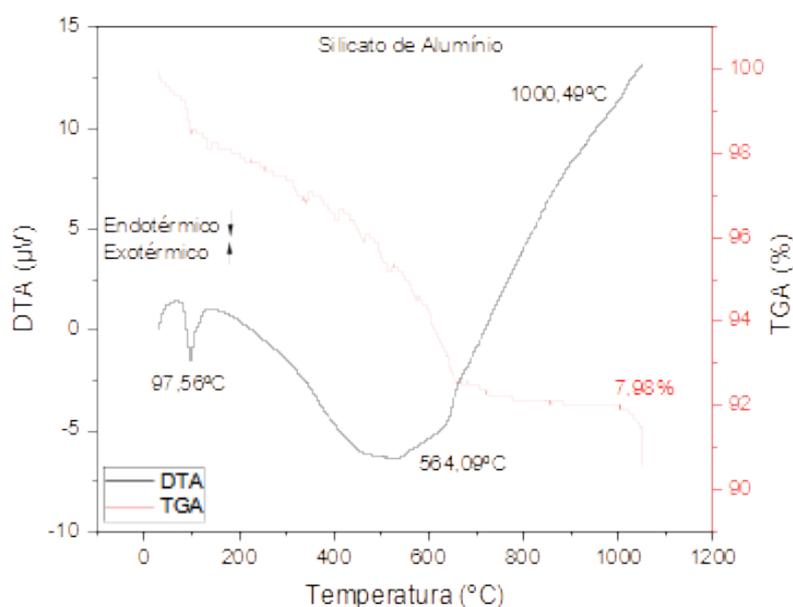
Em comparação à literatura, Yiren *et al.* (2019) ressaltam que as fases da escória de lítio estudadas por alguns pesquisadores usando DRX incluíram principalmente as fases de quartzo (SiO₂), gesso (CaSO₄·2H₂O), calcita (CaCO₃), pirofilita (Al₂Si₄O₁₀(OH)₂), SiO₂ e Al₂O₃ amorfos, além de uma pequena quantidade de espodumênio (LiAlSi₂O₆), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)) ou carbonato de lítio (Li₂CO₃), entre outras. No trabalho de Li, Y. *et al.* (2021), um dos principais componentes da

escória residual da extração de lítio do espodumênio foi o mineral $H(AlSi_2O_6)$, intitulado como tecto de hidrogênio aluminossilicato.

Análise de Termogravimetria e Análise Termodiferencial (TGA e DTA)

De acordo com a Figura 02, pode-se observar que inicialmente há uma perda de umidade da amostra do silicato de alumínio, que ocorre aproximadamente em na temperatura de $97,56^\circ\text{C}$. Posteriormente, o gráfico assume uma curva mais acentuada, seguida de uma expansão térmica, reforçando assim os resultados apresentados no ensaio de dilatometria linear e fluorescência de raios-x (perda ao fogo), sendo de aproximadamente 8% de perda de massa da amostra.

Figura 02 – Resultado dos ensaios de TGA e DTA para o Silicato de Alumínio



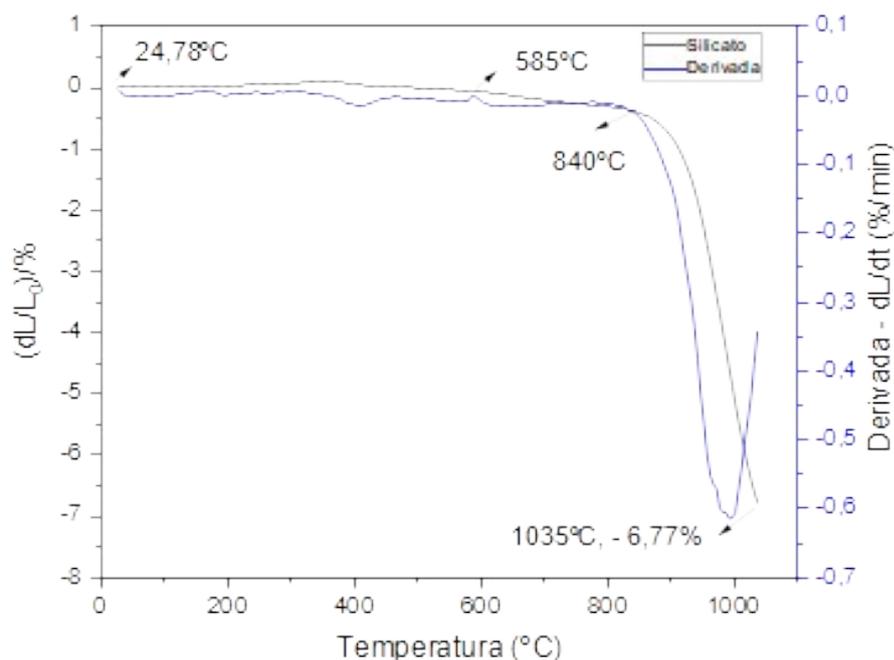
Fonte: Elaborado pelos autores.

Dilatometria Linear

Conforme a Figura 03, não há alterações consideráveis na amostra até cerca de 800°C . Enquanto que em aproximadamente 585°C , pode-se observar um pico indicando a presença de quartzo livre, o qual corresponde à transição do quartzo α para o quartzo β (de baixa temperatura para alta temperatura), representando uma

alteração dimensional devido ao aumento do seu volume. Por volta de 840°C, a curva apresenta um ponto de inflexão, com perda de massa de 6,77% por volta de 1035°C.

Figura 03 – Gráfico de Dilatometria do Silicato de Alumínio de 0 a 1050 °C



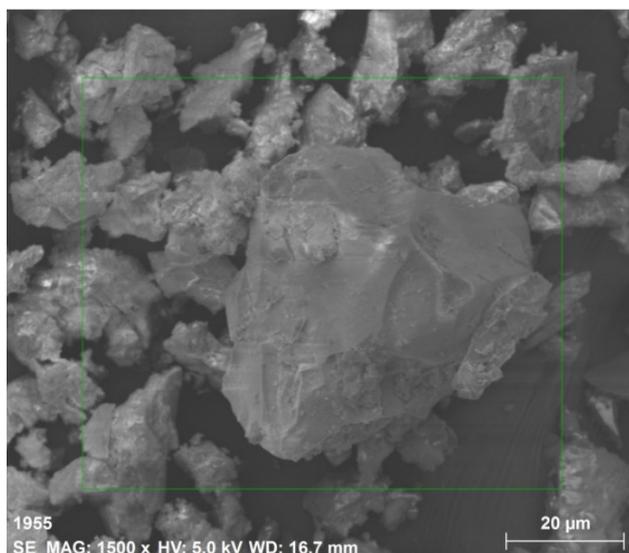
Fonte: Elaborado pelos autores.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A Figura 04 mostra a micrografia obtida para o silicato de alumínio numa ampliação de 1500x. Pode-se observar que, sobretudo, as partículas possuem formatos irregulares e tamanhos pequenos. Partículas com formas irregulares, além de superfícies rugosas, também foram encontradas por Li, M. *et al.* (2021) na análise da escória de lítio obtida na província de Jiangxi (China).

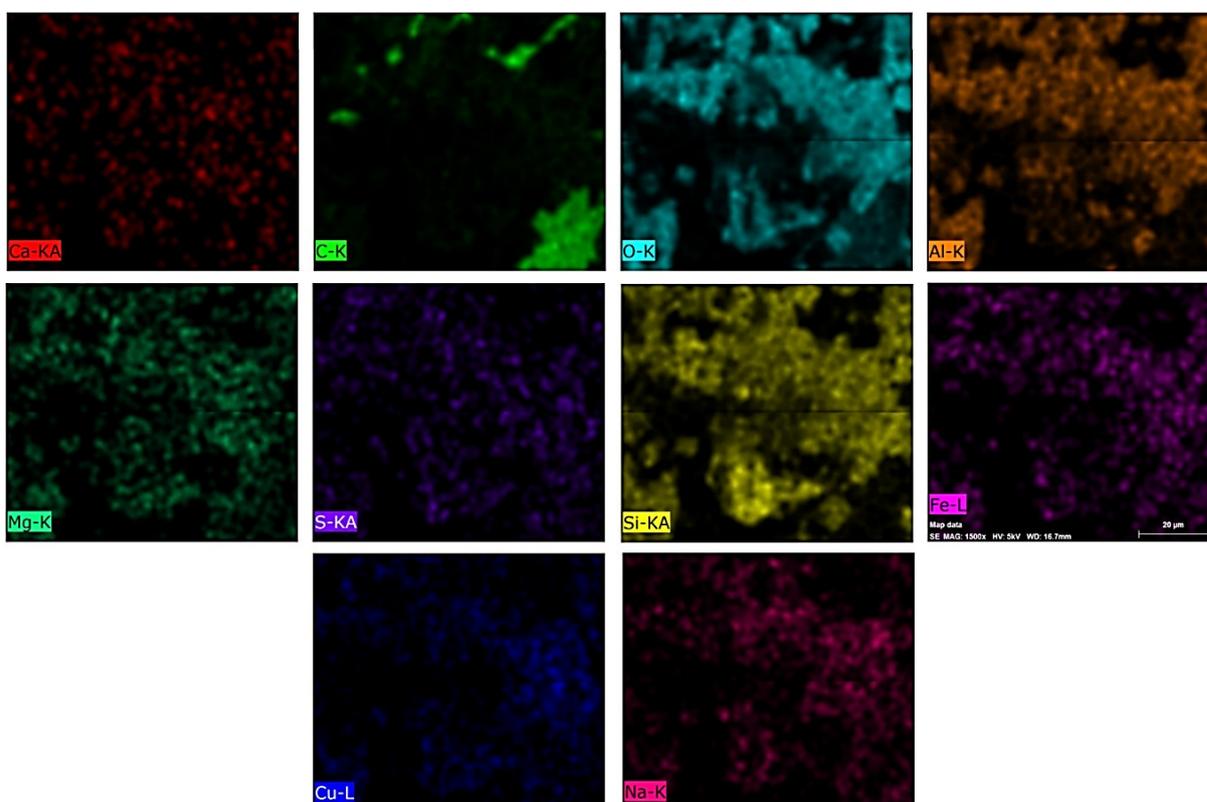
Através do EDS, é admitido que os principais elementos detectados foram Ca (Cálcio), C (Carbono), O (Oxigênio), Al (Alumínio), Mg (Magnésio), S (Enxofre), Si (Silício), Fe (Ferro), Cu (Cobre) e Na (Sódio), sendo os componentes majoritários Si, O e Al, como já apresentado na composição química por FRX.

Figura 04 – Amostra de Silicato de Alumínio para análise de MEV/EDS



Fonte: Acervo digital dos autores.

Figura 05 – Principais componentes químicos encontrados na amostra de Silicato de Alumínio



Fonte: Acervo digital dos autores.

Considerações Finais

A caracterização do silicato de alumínio permitiu obter dados sobre as propriedades físico-químicas deste material produzido em série pela Companhia Brasileira de Lítio.

Quanto à mineralogia, o silicato de alumínio é constituído por bassanita, franzinita, quartzo e tecto de hidrogênio aluminossilicato, conforme o ensaio de DRX. Em relação à sua composição química, apresenta óxidos como SiO₂, Al₂O₃ e CaO. Quanto aos aspectos físicos, as partículas do resíduo possuem formatos irregulares e tamanhos pequenos.

Através do EDS é admitido que os principais elementos presentes na amostra são Alumínio (Al) e Silício (Si). A perda ao fogo do material foi de 7,57%, corroborando com as análises de termogravimetria e termodiferencial, as quais apresentaram perda de massa de 7,98% à temperatura de 1000°C. Além disso, o silicato de alumínio apresentou uma variação volumétrica (retração) de 6,77% no ensaio de dilatométrica linear.

Conforme as suas propriedades físico-químicas, o silicato de alumínio apresenta potencial de utilização como matéria-prima na produção de materiais da construção civil, entretanto, para determinar seu uso, ressalta-se a necessidade de estudos complementares e a realização de pesquisas sobre misturas com outros materiais compósitos.

Referências

BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A. Lítio: **Um mineral estratégico**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. Série Estudos e Documentos, 81. 41 p.

BRAGA, P. F. A.; SAMPAIO, J. A. Lítio: **Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações**. 2. ed. 2008.

BRASIL – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro**, 2010.

BORGES, P. H. R. *et al.* Lithium Aluminosilicate Residue as Raw Material in the Production of Sustainable Concrete Masonry Units: A Brazilian Case. **The Open Construction and Building Technology Journal**, v. 10, p. 418-430, 2016.

CASTRO, E. B. *et al.* Silicato de alumínio em substrato para produção de mudas de *Corymbia citriodora*. **Floresta e Ambiente**, v. 23, n. 2, p. 229-236, 2016.

COMPANHIA BRASILEIRA DE LÍTIO (CBL). Conheça a CBL – Companhia Brasileira de Lítio. 2024. Disponível em: <https://cblitio.com.br/>. Acesso em: 18 mar. 2024.

JIANKANG, L. *et al.* The Metallogenetic Regularities of Lithium Deposits in China. **Acta Geologica Sinica - English Edition**, v. 89, n. 2, p. 652–670, 2015.

LI, M. *et al.* The effects of lithium slag on microstructure and mechanical performance of metakaolin-based geopolymers designed by response surface method (RSM). **Construction and Building Materials**, v. 299, 2021.

HABASHI, F. Handbook of extractive metallurgy. **Handbook of extractive metallurgy**, vol. 2, v. 1, n. January 1997, p. 737–752, 1997.

KARRECH, A. *et al.* A review on methods for liberating lithium from pegmatites. **Minerals Engineering**, v. 145, p. 106085, jan. 2020.

KOK, P. *et al.* The effect of internal roughness and bonding on the fracture resistance and structural reliability of lithium disilicate ceramic. **Dental Materials**, v. 33, n. 12, p. 1416–1425, 2017.

LI, M. *et al.* The effects of lithium slag on microstructure and mechanical performance of metakaolin-based geopolymers designed by response surface method (RSM). **Construction and Building Materials**, v. 299, 2021.

LI, Y. *et al.* Comprehensive Utilization of Lithium Extraction Waste Slag from spodumene: A Two-Step Hydrothermal Method to Convert Lithium Slag into Ammonioleucite. 2021. Disponível em: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3966984. Acesso em 12 fev. 2024.

OLIVEIRA, M. S. M. D. Síntese de zeólitas a partir de um resíduo sílico-aluminoso gerado na extração do lítio do espodumênio. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SALINAS, J. C. T. Efeito da aplicação de silicato de alumínio no rendimento e qualidade de sementes de soja. 2013. 58 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.

SWAIN, B. Recovery and recycling of lithium: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 388-403, 2017.

VIEGAS, H; MARTINS, L.; OLIVEIRA, D. Alguns aspectos da geoestratégia global do lítio. O caso de Portugal. **Geonovas**, v. 25, p. 19-25, 2012.

YIREN, W. *et al.* Micro-morphology and phase composition of lithium slag from lithium carbonate production by sulphuric acid process. **Construction and Building Materials**, v. 203, p. 304-313, 2019.

Processo de Avaliação por Pares: (*Blind Review* - Análise do Texto Anônimo)

Revista Científica Vozes dos Vales - UFVJM - Minas Gerais - Brasil

www.ufvjm.edu.br/vozes

QUALIS/CAPES - LATINDEX: 22524

ISSN: 2238-6424