

Série Estudos e Documentos

Lítio: Um Mineral Estratégico

Paulo Fernando Almeida Braga

Sílvia Cristina Alves França

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

Lítio: Um Mineral Estratégico

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Marco Antonio Raupp

Ministro da Ciência, Tecnologia e Inovação

Luiz Antonio Rodrigues Elias

Secretário-Executivo

Arquimedes Diógenes Ciloni

Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Frenando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Cosme Antônio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Marisa Bezerra de Mello Monte

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

ISSN 0103-6319

ISBN 978-85-8261-006-0

SED - 81

Lítio: Um Mineral Estratégico

Paulo Fernando Almeida Braga

Eng. Químico, D.Sc.

Sílvia Cristina Alves França

Eng. Química, D.Sc.

CETEM/MCTI

2013

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

Carlos César Peiter

Editor

Zuleica Castilhos

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Francisco R. C. Fernandes (CETEM), Gilson Ezequiel Ferreira (CETEM), Alfredo Ruy Barbosa (consultor), Gilberto Dias Calaes (ConDet), José Mário Coelho (CPRM), Rupen Adamian (UFRJ).

A Série Estudos e Documentos publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Valéria Cristina de Souza

Editoração Eletrônica

Andrezza Milheiro

Revisão

Braga, Paulo Fernando Almeida

Lítio: Um mineral estratégico/Paulo F. Almeida
Braga/Silvia Cristina Alves França. —Rio de Janeiro:
CETEM/MCTI, 2013.

41p.: il (Série Estudos e Documentos, 81).

1. Lítio. 2. Minerais estratégicos. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. França, Silvia Cristina Alves. III. Título. IV. Série.

CDD – 553.499

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
2 USOS E APLICAÇÕES	13
2.1 Graxas Lubrificantes	15
2.2 Condicionadores de Ar/Gás	15
2.3 Eletrólise do Alumínio	16
2.4 Baterias e Acumuladores	16
2.5 Cerâmicas, Fritas e Vidros	16
2.6 Indústria Farmacêutica	17
2.7 Borracha e Plástico	17
3 PANORAMA MUNDIAL DO LÍTIO	18
3.1 Consumo Setorial Mundial	18
3.2 Preços Internacionais para Carbonato e Hidróxido de Lítio e Concentrado de Espodumênio	21
3.3 Principais Produtores de Lítio	22
4 PANORAMA DA INDÚSTRIA DE LÍTIO NO BRASIL	24
4.1 Histórico da Produção de Lítio	24
4.2 Produção Nacional	27
4.3 Comércio Exterior	29
4.4 Preços	30

5 OPORTUNIDADES EM PESQUISA E DESENVOLVIMENTO	31
5.1 Purificação do Li_2CO_3	31
5.2 Obtenção Direta do LiOH: Rota Alcalina	31
5.3 Obtenção de Lítio a Partir da Água do Mar	31
5.4 Caracterização das Águas-mães de Salinas	32
5.5 Aproveitamento Integral dos Pegmatitos	32
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

RESUMO

O Grupo de Trabalho Interministerial sobre Minerais Estratégicos - GTI-ME foi instituído por portaria interministerial (MME – Ministério das Minas e Energia/MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação) em 2010, com a finalidade de elaborar propostas de integração, coordenação e aprimoramento das políticas, diretrizes e ações voltadas para minerais estratégicos.

São considerados estratégicos aqueles minerais vitais para a aplicação oportuna do poder nacional e requisitados pelas tecnologias de ponta. Nesse contexto, foram eleitos para um estudo abrangente sobre geologia, mercado e tecnologias os minérios e minerais contendo terras-raras, lítio, rochas e minerais aplicados na agricultura (agrominerais) e outros.

No mundo, em 2012, foram produzidas cerca de 150.000 toneladas de LCE (*lithium carbonate equivalent*), quase o triplo do produzido no ano 2000. O uso crescente de baterias recarregáveis em dispositivos portáteis resulta em um aumento médio na demanda por lítio da ordem de 6,4% a.a. Para o ano de 2013, a previsão de consumo é de 162.000 toneladas de LCE e para 2020, cerca de 280.000 toneladas de LCE, em função do início de produção mundial de veículos elétricos (EV), híbridos (HEV) e plug-in híbrido (PHEV), cujas baterias deverão ser à base de íon-lítio.

Com o crescimento da demanda e dos preços, os minerais de lítio como espodumênio, petalita, ambligonita e outros considerados antieconômicos para produção de carbonato de lítio começam a apresentar viabilidade econômica. Novos projetos com base em minerais de lítio estão em desenvolvimento em vários países, visando produzir carbonato de lítio grau bateria (99,95% Li_2CO_3), aproveitando a crescente demanda e o momento econômico favorável.

Um panorama internacional e as demandas de mercado para produtos que contêm lítio são apresentados neste trabalho. No cenário nacional foram abordados aspectos sobre custo de produção do lítio a partir de salmouras e de minérios. Finalmente, apresenta-se a experiência em atividades de PD&I realizadas pelo CETEM relacionadas ao lítio ao longo dos anos.

Palavras-chave

minerais estratégicos, lítio, espodumênio, processos tecnológicos, veículos elétricos.

ABSTRACT

The Interministerial's Work Group on Strategic Minerals, GTI-ME was created in 2010 by the Brazilian Government, involving the Ministry of Mines and Energy (MME) and the Ministry of Science, Technology and Innovation (MCTI), with the purpose of elaborating proposals of integration, coordination and upgrading of the governmental politics and guidelines focusing on strategic minerals.

Those minerals that are vital for the opportune application of the national power and requested by the high technologies are considered strategic. In that context, were chosen for an including study on geology, market and technologies the ores and minerals bearing rare earth, lithium, minerals and rocks for production of fertilizers (agrominerals) among others.

The world production, in 2012, was about 150.000 tons of LCE (lithium carbonate equivalent), almost three times of the production reached in 2000. The growing use of rechargable batteries in portable devices results in a demand increase of 6.4% per year. To 2013, the consumption forecast is of 162.000 tons of LCE, and in 2020, around 280.000 tons of LCE in function of the beginning of world production of electric vehicles (EV), hybrid (HEV) and hybrid plug-in (PHEV), whose batteries should be manufactured with the lithium-ion technology.

With the growth of the demand and prices, lithium minerals as spodumene, petalita, ambligonite and others, considered uneconomical in the past for the production of lithium carbonate, became economically attractive. New projects based on lithium minerals are being developed in several countries, aiming to produce high pure grade lithium carbonate (99,95% Li_2CO_3), taking advantage of the current demand and of the favorable economical moment.

An overview of the international scenery and the market demand for products that contain lithium are presented in this work. For the domestic scenery, aspects related to the effect of the cost of lithium compounds production from brines and ores are focused. Finally, it is reported the experience of CETEM team in activities of RD&I related to lithium minerals processing along the years.

Keywords

strategic minerals, lithium, spodumene, technological processes, electric vehicles.

1 | INTRODUÇÃO

O lítio é o mais leve dos metais, com peso específico de 534 kg/m³. Como os demais metais alcalinos, ele é altamente reativo e não é encontrado na natureza como um elemento puro. Existem cerca de 150 minerais portadores de lítio, entretanto apenas quatro são, de fato, considerados minerais de lítio, por terem aproveitamento econômico: o espodumênio, a lepidolita, a petalita e a amblygonita (Tabela 1).

Tabela 1. Principais minerais de lítio.

Minerais	Fórmula	Dureza	Densidade	%Li ₂ O	
				Teórica	Típica
Amblygonita	LiAl(PO ₄)(F,OH)	3	5,5-6	11,9	5
Lepidolita	$\text{K(Li,Al}_3\text{)(Si,Al)}_4\text{O}_{10}\text{(F,OH)}_2$	2,8-3,3	2,5-3	3,3-7,8	3,0-4,0
Petalita	LiAl(Si ₄ O ₁₀)	2,3-2,5	6-6,5	4,9	3,0-4,5
Espodumênio	LiAl(Si ₂ O ₆)	3-3,2	6,5-7,5	8	1,5-7,0

Fonte: Harben (2002).

O mineral petalita foi descoberto pelo cientista brasileiro José Bonifácio de Andrada e Silva, no final do século XVIII, durante uma visita à Suécia. O lítio foi descoberto por Johan August Arfvedson, em 1817, enquanto analisava um minério de petalita. O isolamento do metal deu-se apenas em 1855, pelos pesquisadores Bunsen e Mattiesen, a partir da eletrólise do cloreto de lítio.

A Alemanha foi a primeira produtora industrial de minerais de lítio a partir de minérios provenientes da Bohemia e Saxônia e a primeira produção comercial do metal data de 1923, também

na Alemanha, pela Metallgesellschaft, a partir da eletrólise de uma mistura de sais fundidos (KCl e LiCl).

Em 1930, a Foote Mineral Co. inicia sua produção de carbonato de lítio, via processo alcalino, a partir do espodumênio contido em alaskitos, na Carolina do Norte, EUA. Em 1946, a Lithcoa desenvolveu o processo ácido, mais eficiente que o alcalino, para produção de carbonato de lítio, também a partir de espodumênio.

A produção de lítio a partir de salmouras com alto teor teve início em 1986, no Chile (Cyprus Foote) e na Argentina (FMC Lithium Division); esse fato levou ao fechamento das unidades produtoras de lítio a partir do minério de espodumênio nos Estados Unidos, devido aos altos custos de processamento, quando comparados aos de produção a partir de salmouras.

Atualmente, com o advento das baterias de íon-lítio, diversos novos depósitos - tanto de minérios quanto de salmouras - começaram a ser pesquisados e avaliados economicamente. Entretanto, segundo Garret (2004), "O lítio é um elemento relativamente raro, embora seja encontrado em muitas rochas e em algumas salmouras, mas sempre em baixas concentrações. Existe um número bastante grande de ambos os depósitos, minerais ou salmouras de lítio, mas apenas poucos deles têm valor real ou potencialidade comercial. Muitos são pequenos, outros têm concentração muito baixa".

2 | USOS E APLICAÇÕES

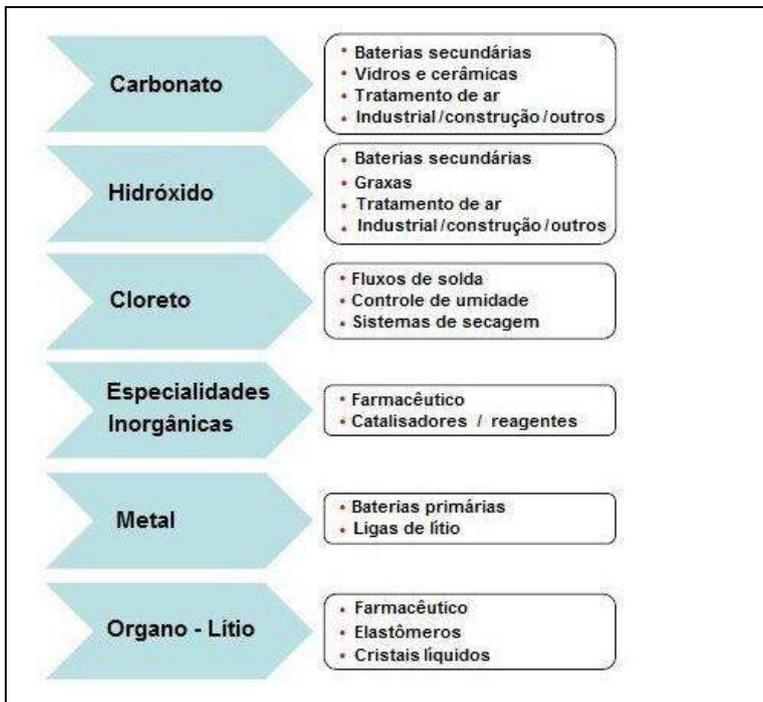
O hidróxido de lítio (LiOH) e o carbonato de lítio (Li_2CO_3) são as principais formas em que o lítio é usado industrialmente. São considerados como derivados mútuos, pela carbonatação e descarbonatação, respectivamente.

O hidróxido e o carbonato de lítio são obtidos a partir dos minerais e salmouras ricas em lítio. Já seus outros compostos são geralmente obtidos pela reação dos primeiros (hidróxido e carbonato) com o ácido do sal desejado. Assim, pelo tratamento adequado, o hidróxido e o carbonato são as matérias básicas para a preparação de outros compostos e do metal (Braga e Sampaio, 2008).

No Brasil e no mundo, o carbonato de lítio tem sido o principal produto inicialmente obtido a partir de salmouras e concentrados minerais. O hidróxido de lítio ($\text{LiOH.H}_2\text{O}$) é o segundo produto do lítio em termos de consumo industrial, podendo ser obtido diretamente a partir de salmouras e/ou concentrados (processo alcalino), ou ainda a partir do próprio carbonato de lítio. Tanto o carbonato quanto o hidróxido de lítio são insumos básicos para a obtenção de grande variedade de outros produtos de lítio.

Os principais usos do lítio incluem aplicações química e técnica. Aplicação química: como carbonato de lítio, brometo de lítio, cloreto de lítio, butil lítio e hidróxido de lítio (baterias, fármacos, indústria do alumínio, lubrificantes e tratamento de ar). Aplicação técnica: quando o concentrado mineral (espodumênio ou petalita) é usado diretamente na indústria de vidros, cerâmicas e fundição de aço.

Na Figura 1 estão apresentadas as principais aplicações do lítio nos diversos setores industriais, baseadas em estudo de mercado realizado pela empresa FMC Lithium Division (Norris, 2012).



Fonte: adaptado de Norris (2012).

Figura 1. Principais aplicações do lítio nos diversos setores industriais.

A seguir, serão apresentados os usos específicos dos compostos de lítio por setores (Braga e Sampaio, 2008).

2.1 | Graxas e Lubrificantes

O setor de graxas e lubrificantes é a maior aplicação industrial do hidróxido de lítio, sendo, pois, utilizado na fabricação do estearato de lítio. As graxas de lítio possuem elevada resistência à umidade e à alta temperatura, sendo o lítio responsável pela viscosidade adequada para a utilização das mesmas em temperaturas de até 200°C. Assim, esse produto é intensamente utilizado na lubrificação de rolamentos de automóveis, aeronaves e maquinaria pesada.

2.2 | Condicionadores de Ar/Gás e Tratamento de Ar

O brometo de lítio, na concentração de 54%, é usado como um absorvente de umidade em sistemas de refrigeração industrial. O princípio da absorção está baseado na troca de calor decorrente da transferência de água entre o vapor e a fase líquida. A solução de brometo de lítio pode ser reciclada nesses sistemas, em razão de sua estabilidade físico-química.

As soluções de cloreto de lítio são usadas em controle da umidade industrial e sistemas desumidificantes, além de higienização de ambientes, pela sua propriedade antibacteriana. Também têm aplicação em processos fotográficos, laboratórios, processamento de alimentos, fabricação de fármacos, etc.

O óxido, hidróxido e peróxido de lítio servem para a remoção de gás carbônico do ar. Esses compostos de lítio são usados, especialmente, em sistemas fechados que exigem alto desempenho tal como em submarinos, aviões e ônibus espaciais.

2.3 | Eletrólise do Alumínio

O processo produtivo do alumínio primário utiliza a adição do carbonato de lítio (1-3%) no banho de criolita (Na_3AlF_6) com a finalidade de reduzir a temperatura do banho, gerando uma redução no consumo de energia por meio do aumento da condutividade elétrica, resultando em uma menor viscosidade do eletrólito. Em termos de benefícios ambientais, as emissões de flúor podem ser reduzidas em até 30% com a adição do carbonato de lítio ao eletrólito. Os *smelters* modernos usam um banho mais ácido (alto teor de AlF_3) na composição e utilizam sistemas de lavagem mais eficiente, em detrimento do carbonato de lítio.

2.4 | Baterias e Acumuladores

O lítio metálico é utilizado na fabricação das baterias de lítio, conhecidas como pilhas de alta densidade de energia. Diversos sais de lítio (cloreto, brometo, iodeto, perclorato e nitrito) são usados como eletrólitos em baterias de lítio primárias.

As baterias secundárias (recarregáveis) de íon-lítio são compostas por um catodo, normalmente feito com lítio-cobalto (Li-Co), lítio-ferro-fosfato (Li-Fe- PO_4) ou lítio-manganês (Li-Mn). Os anodos são de grafite e o eletrólito composto por sais de lítio dissolvidos em compostos orgânicos.

2.5 | Cerâmicas, Fritas e Vidros

Minerais de lítio e carbonato de lítio são largamente utilizados na fabricação de fritas, cerâmicas e vidros. O óxido de lítio (Li_2O) adicionado à massa da frita promove a redução da temperatura de fusão da fase vítrea e reduz a expansão

térmica, melhorando assim a viscosidade do meio. Outras vantagens adicionais incluem a melhoria na resistência química e nas condições de moldabilidade da peça. Uma aplicação clássica é na fabricação de painéis de vidro com grande resistência a choques térmicos. Tubos de cinescópio para televisores e monitores para computador utilizam o carbonato de lítio na sua formulação.

2.6 | Indústria Farmacêutica

Uma extensa variedade de produtos de lítio é usada como insumo em sínteses farmacêuticas, defensivos agrícolas, aromatizantes e outros intermediários orgânicos. O lítio metálico dissolvido em amônia líquida atua como um agente redutor nas reações de redução parcial de aromáticos durante a preparação de esteroides e vitaminas. O carbonato de lítio é um ingrediente ativo usado na indústria farmacêutica para o tratamento psiquiátrico de distúrbios bipolares.

2.7 | Borracha e Plásticos

Uma das aplicações industriais mais importantes dos compostos de lítio está na utilização do butil-lítio como iniciador da reação de polimerização de compostos aniônicos para a produção de vários tipos de borrachas sintéticas e plásticos. Outra aplicação refere-se ao uso do butil-lítio na produção de copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS), usados na fabricação de solas de calçados.

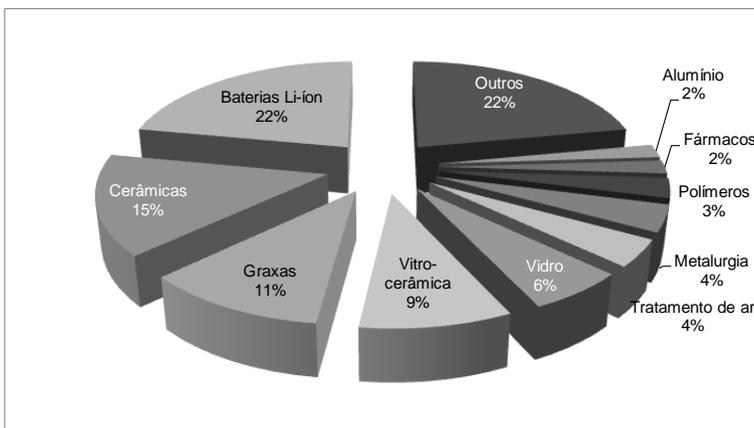
3 | PANORAMA MUNDIAL DO LÍTIO

Em 2012 foram produzidas cerca de 150.000 t de LCE (*lithium carbonate equivalent*), quase o triplo da produção do ano 2000 (Roskill, 2012). O crescente uso de baterias recarregáveis em dispositivos portáteis (*notebooks*, *palmtops*, câmeras fotográficas, mp3 *players*, ferramentas elétricas, etc) nos últimos anos justifica o aumento na demanda pelo lítio de 6,4% a.a. para o período de 2000 a 2012, não obstante a crise mundial no final de 2008 (Jaskula, 2012; Baylis, 2012).

Esse crescimento na demanda pelo lítio ainda não contempla o impacto relativo ao início de produção dos veículos elétricos (EV), híbridos (HEV) e *plug-in* híbrido (PHEV), cujas baterias deverão ser à base de íon-lítio. Independentemente da crise mundial, a indústria automobilística continua avançando em seus programas para desenvolver veículos híbridos e elétricos. Empresas como Hyundai, Nissan, Mitsubishi e Mercedes Benz lançaram, durante o ano de 2009, veículos que usam baterias de íon-lítio para armazenar energia. Portanto, é esperado um crescimento positivo para os próximos anos para esse setor industrial (Industrial Minerals, 2011).

3.1 | Consumo Setorial Mundial

Na Figura 2 está apresentada a distribuição setorial de LCE no mundo. A principal aplicação do lítio é no setor de baterias (22%), devido à proliferação de equipamentos eletroeletrônicos portáteis, seguida dos setores de cerâmica (15%) e graxas (11%).

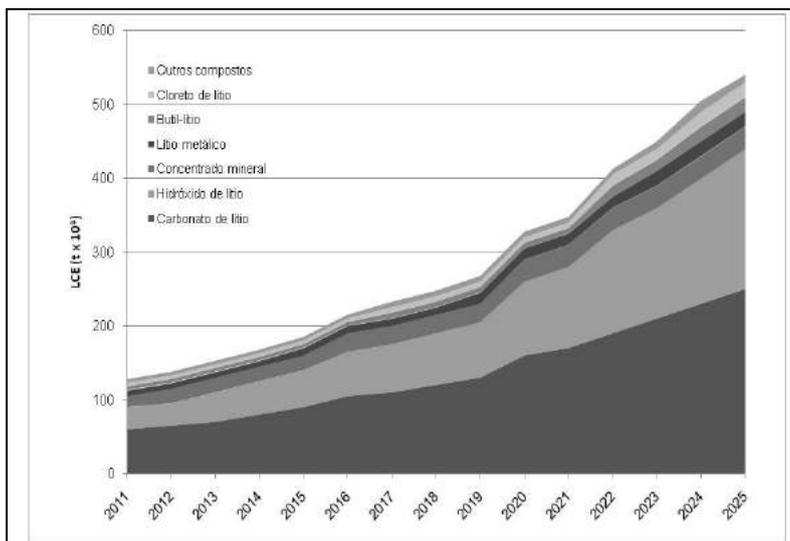


Fonte: Baylis (2012).

Figura 2. Consumo setorial de lítio.

Na Figura 3 está representada a previsão de crescimento da demanda de lítio por compostos para o período 2011-2025.

Verifica-se que, atualmente, o carbonato de lítio é o composto mais utilizado industrialmente; porém o hidróxido de lítio vem ganhando importância no mercado devido à sua utilização na fabricação de catodos de baterias Li-Fe-PO₄. Segundo Favre (2012), são estimados crescimentos de 11% no uso do carbonato de lítio, 15% no uso do hidróxido de lítio e 5% para os demais compostos.



Fonte: adaptado de Favre, 2012.

Figura 3. Demanda de lítio por compostos.

Em relação às demandas futuras, é esperada uma maior aplicação do lítio em setores como o de estocagem de energia (*grid-storage*), energia solar e no setor nuclear. Em contrapartida, haverá redução na demanda de setores tradicionais como graxas e lubrificantes e alumínio (Watts, 2011).

3.2 | Preços Internacionais para Carbonato e Hidróxido de Lítio e Concentrado de Espodumênio

A maior parte da produção mundial de compostos de lítio é proveniente das salmouras extraídas dos grandes salares da Argentina, Chile e China. Ressalta-se que os valores das exportações de carbonato de lítio desses países servem como indicadores para quantificar o preço praticado no mercado internacional.

A Tabela 2 mostra a evolução do preço do carbonato de lítio nos anos de 2007 a 2012 nos países produtores acima citados (Comtrade, 2013).

Tabela 2. Preços de carbonato de lítio em US\$/kg.

	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Argentina	3,81	4,64	4,69	4,19	3,93	4,25
China	6,73	6,50	6,88	7,44	6,43	6,75
Chile	4,59	5,14	5,02	4,26	4,23	4,42

Fonte: Comtrade (2008-2013).

Em relação ao hidróxido de lítio, com 55,5-57,5% LiOH, os preços (US\$/kg) praticados nos anos de 2011, 2012 e 2013 foram de 6,30, 7,00 e 6,25, respectivamente (Industrial Minerals, 2013).

As salmouras têm liderado mundialmente a lista de matérias-primas para a produção de carbonato de lítio, devido ao custo de produção relativamente baixo, quando comparado à produção a partir de rochas. Entretanto, nos últimos anos a demanda crescente por espodumênio, especialmente por parte

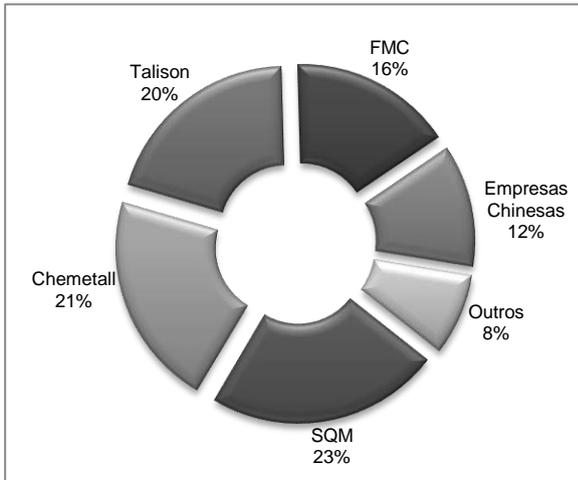
do mercado chinês, está promovendo a retomada da competitividade econômica dos minérios portadores de lítio (Jaskula, 2013).

Como exemplo da retomada da viabilidade econômica dos minerais de lítio, o concentrado de espodumênio grau vidro (*glass grade*) com 5% de Li_2O foi comercializado em 2009 na faixa de US\$ 308 a 354/t; já em 2012 os preços sofreram uma elevação de 30%, atingindo valores de US\$ 417 a 463/t (Jaskula, 2009 e 2012).

3.3 | Principais Produtores de Lítio

A América Latina é a principal produtora de lítio no mundo, com destaque para o Chile (Chemettal e SQM) e Argentina (FMC). No Chile, a Chemettal e a SQM extraem o lítio de evaporitos do Salar de Atacama, enquanto na Argentina a FMC extrai o lítio de evaporitos do Salar del Hombre Muerto. A Chemettal também produz lítio e derivados em Silver Peak, Nevada.

A China produz carbonato de lítio em Zhabuye e Qinghai. A Figura 4 mostra a participação das principais empresas no mercado mundial de lítio.



Fonte: USGS (2011).

Figura 4. Participação das principais empresas no mercado mundial de lítio.

Nota-se um crescimento na participação da China nesse mercado por meio da produção de compostos de lítio provenientes de salmouras e também de concentrado de espodumênio, importado da Austrália. Estima-se que as reservas de lítio da China estejam contidas 65% em salares e os 35% restantes em base mineral (Baylis, 2009).

4 | PANORAMA DA INDÚSTRIA DE LÍCIO NO BRASIL

No Brasil, as ocorrências de lítio estão associadas às rochas pegmatíticas localizadas nos estados de Minas Gerais, Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba. Os principais minerais pegmatíticos são a amblygonita, o espodumênio, a petalita e a lepidolita.

Os pegmatitos são rochas ígneas com granulometria grossa, que foram formadas pela cristalização de líquidos pós-magmáticos. Os pegmatitos estão associados, geneticamente, com seus vizinhos intrusivos. Quanto à mineralogia, os pegmatitos graníticos contêm feldspato, quartzo e mica, como os seus componentes principais, e uma variedade de elementos acessórios, como lítio, berílio, tântalo, estanho e cério, que podem ocorrer ou não em concentrações economicamente significativas (Luz *et al.*, 2003).

Alguns pegmatitos já eram conhecidos no Brasil desde 1924, mas, só em 1942, iniciaram-se a pesquisa e a lavra de alguns minerais de lítio. A exploração comercial começou em 1966, com o pesquisador Khalil Afgouni, que encontrou corpos lenticulares de pegmatitos (espodumênio) em Araçuaí, Minas Gerais (Afgouni e Silva Sá, 1977).

Na década de 1970, o Brasil já utilizava petalita, lepidolita e espodumênio na fabricação de cerâmicas, esmaltes e vidros especiais. A amblygonita era utilizada na fabricação de sais de lítio pela Nuclemon.

4.1 | Histórico da Produção de Lítio

A indústria de lítio no Brasil teve início na década de 1940, quando foi criada a Orquima Indústria Química, com o objetivo

de beneficiar areia monazítica, rica em urânio. No final da década de 1950, a Orquima foi adquirida pela CNEN- Comissão Nacional de Energia Nuclear, e passou a se chamar APM - Administração da Produção de Monazita. Em 1970, foi criada a CBTN- Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear- vinculada a CNEN. A partir de 1975, a CBTN passou a se chamar Nuclebrás, vinculada à CNEN. A Orquima/APM foi então denominada Nuclemon, vinculada à Nuclebrás. Em 1988, a Nuclebrás foi transformada em INB - Indústrias Nucleares do Brasil e a Nuclemon passou a ser reconhecida como USAM - Usina Santo Amaro (Nogueira *et al.*, 2009).

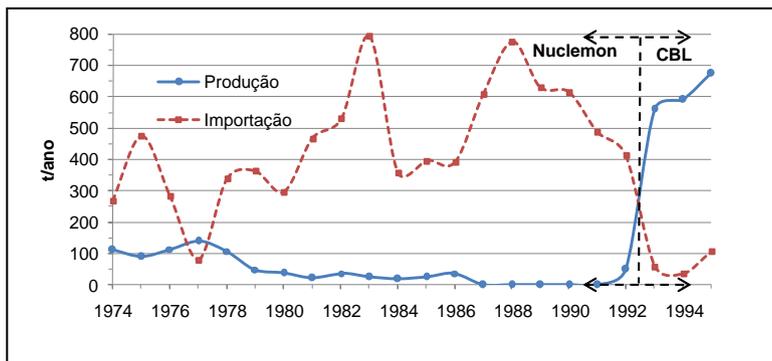
A USAM / Nuclemon era constituída de 4 unidades produtoras: TFM (Tratamento físico de minérios); TQM (Tratamento químico da monazita); TQA (Tratamento químico da ambligonita) e STR (Separação das terras raras).

A unidade produtora de sais de lítio, TQA, processava minério de ambligonita ($\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$) contendo de 3,5 a 4,2% Li, por meio do suprimento efetuado por pequenas empresas (lavra por catação manual) ou por meio de garimpagem nos estados de Minas Gerais e Ceará. A TQA tinha capacidade para processar 120 t/mês de ambligonita e, geralmente, operava com 60% de sua capacidade.

Os principais produtos da TQA eram o carbonato, hidróxido, cloreto e fluoreto de lítio, o sulfato de sódio (sal de Glauber), aluminato de sódio e o fosfato trissódico.

A Figura 5 mostra o consumo aparente (produção + importação) de produtos de lítio no período de 1974 a 1995. Verifica-se que, na década de 1970, a Nuclemon produzia cerca de 100 t/ano de compostos de lítio e o Brasil importava 250 t/ano. Na década de 1980, a produção nacional decaiu

para 30 t/ano e as importações estavam superiores a 500 t/ano. Em 1987, a Nuclemon paralisou a produção de sais de lítio, devido a dificuldades operacionais para garantir o suprimento de minério de amblygonita (pequena e irregular), depreciação e problemas ambientais em sua usina em São Paulo.



Fonte: Sumário Mineral, DNPM (1975-1996).

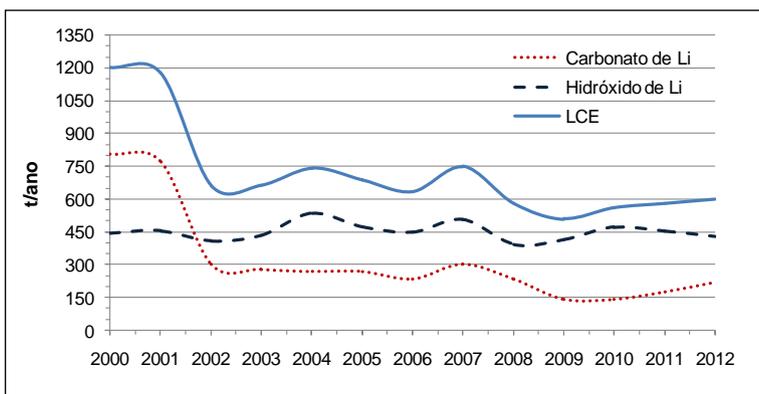
Figura 5. Consumo aparente de produtos de lítio de 1974 – 1995.

A CBL – Cia Brasileira de Lítio foi criada no final dos anos 1980, após fechamento da Nuclemon, com o objetivo de produzir compostos de lítio e derivados. Os principais fatores que motivaram a criação da CBL foram a disponibilidade de matéria-prima (espodumênio), a existência de mercado promissor, caracterizado pela dependência das importações, os incentivos dos Governos Federal e Estadual e as oportunidades de investimento no setor produtivo, uma vez que o setor especulativo financeiro estava paralisado (Plano Cruzado).

A CBL faz lavra subterrânea de minério de lítio em pegmatitos nos municípios de Araçuaí e Itinga-MG. O concentrado de lítio (espodumênio) produzido é transferido para a fábrica da CBL em Divisa Alegre, MG, onde é transformado em carbonato e hidróxido de lítio.

4.2 | Produção Nacional

No ano de 2012 foram produzidas 598 t de LCE, representadas por 222 t de carbonato de lítio e 427 t de hidróxido de lítio monohidratado (Garcia, 2013), considerando-se a relação molar $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O} = 0,881$. Face à produção mundial de cerca 150.000 t LCE, o mercado nacional representa 0,4% desta produção. A Figura 6 mostra a produção de carbonato e hidróxido de lítio no período de 2000 a 2012.



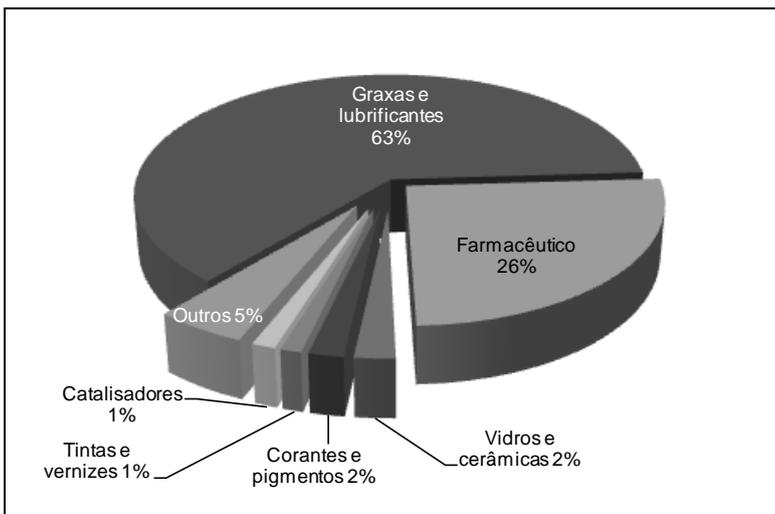
Fonte: Ramos (2001-2007), Garcia e Ramos (2008-2009), Garcia (2000-2013).

Figura 6. Produção de carbonato, hidróxido de lítio e LCE no período de 2000 a 2012.

A principal aplicação do LCE no Brasil é sob a forma de hidróxido de lítio, na produção de graxas automotivas á base de lítio, conhecidas como graxas de alto desempenho devido à sua elevada resistência à umidade e às altas temperaturas (até 200°C).

O carbonato de lítio tem importante aplicação na produção de alumínio primário para redução da temperatura do banho. Essa redução provoca o aumento da viscosidade do banho e, conseqüentemente, da condutividade elétrica, aumentando a eficiência do processo e reduzindo o consumo energético. Entretanto, conforme ilustrado na Figura 6, observa-se uma redução na produção nacional de LCE a partir de 2007, face à gradual diminuição da produção de alumínio primário pela empresa Valesul, que era a única empresa nacional a utilizar o carbonato de lítio na produção de alumínio primário e teve as suas atividades encerradas em 2009.

O consumo setorial de LCE no mercado brasileiro no ano de 2011 é apresentado na Figura 7, com base em informações contidas no Anuário Brasileiro da Indústria Química (Abiquim, 2012). Braga *et al.* (2013), em estudo sobre mercado internacional de lítio, ressalta a inexistência de aplicação de compostos de lítio para a fabricação de baterias no mercado nacional, em descompasso com os 25% aplicados mundialmente, o que pode ser observado na Figura 2.



Fonte: ABIQUIM, 2012.

Figura 7. Distribuição setorial do consumo de LCE no Brasil em 2011.

4.3 | Comércio Exterior

Devido a sua utilização na área nuclear, as atividades de industrialização, importação e exportação de minérios e minerais de lítio, produtos químicos orgânicos e inorgânicos, lítio metálico e ligas de lítio são supervisionadas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), conforme determina o Decreto nº 2.413, de 04/12/97, publicado no Diário Oficial da União (DOU), em 05/12/97 e prorrogado pelo Decreto 5.473 de 21/06/2005 até 31/12/2020. Face ao exposto, o comércio exterior de lítio e derivados é desprezível.

4.4 | Preços

Com base em informações obtidas por meio de empresas consumidoras de carbonato e o hidróxido de lítio, o preço final praticado para esses produtos no mercado brasileiro chega a alcançar valores superiores a 250% em relação ao praticado no mercado internacional. Informações obtidas junto à Valesul e com indústrias produtoras de graxas e óleos lubrificantes mostram que o carbonato e o hidróxido de lítio foram internalizados em suas unidades fabris ao preço de US\$ 19,40/kg (Li_2CO_3 , 2º semestre 2008) e US\$ 35,00/kg ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1º semestre 2009).

5 | OPORTUNIDADES EM PESQUISA E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

5.1 | Purificação do Li_2CO_3

O carbonato de lítio produzido no Brasil não tem a pureza requerida pela indústria de baterias de Li-íon (grau bateria $\geq 99,50\%$ Li_2CO_3). O processo de purificação do Li_2CO_3 para obtenção do produto com esta especificação envolve várias etapas de cristalização e recristalização e/ou processamento com resinas de troca iônica para a obtenção de um produto de pureza adequada à aplicação.

5.2 | Obtenção Direta do LiOH pela Rota Alcalina

Como no Brasil o principal produto de lítio é o hidróxido de lítio utilizado na fabricação de graxas e lubrificantes, uma mudança na rota de processamento poderá promover a redução dos custos de produção, por eliminação do uso de barrilha e ácido sulfúrico. O processo alcalino utiliza cal/calcário como principal insumo, com menor custo do que a barrilha e o ácido sulfúrico.

5.3 | Obtenção de Lítio a partir da Água do Mar

Considerando que as concentrações de lítio e sódio na água do mar são 0,15 e 10.800 ppm, respectivamente, um processo de concentração seletiva por troca iônica foi desenvolvido recentemente por pesquisadores da Saga University e University of Kitakyushu, no Japão. Os resultados demonstram que é possível extrair cerca de 30 g de LiCl a partir de 140 m^3 de água do mar ($\text{LiCl}/\text{Li} = 6$) para testes em escala de laboratório (Yoshizuka *et al.*, 2007).

5.4 | Caracterização das Águas-mães de Salinas

A produção brasileira de sal marinho foi de 4,8 milhões de toneladas em 2011, equivalente a 2,1% da produção mundial (Costa, 2012). No processo de produção de sal marinho, após a cristalização do cloreto de sódio, uma quantidade significativa de salmoura (águas-mães) é devolvida ao mar, com elevadas concentrações de íons K, Mg, B, I e Li (Melo *et al.*, 2008). A realização de um estudo para caracterização e recuperação do lítio contido nessas águas-mães poderá indicar uma possibilidade para aproveitamento econômico.

5.5 | Aproveitamento Integral dos Pegmatitos Litiníferos

A produção de lítio de pegmatitos, antes abandonada, está sendo retomada face ao aumento de preço e à crescente demanda do mercado mundial, proporcionado pelo uso crescente das baterias de Li-íon. Novos projetos de produção de lítio a partir de minérios são descritos no trabalho de Clarke (2013), que cita projetos no Canadá (Canadá Lithium e Nemaska), Estados Unidos (Western Lithium) e Austrália (Reed Resources, Altura Mining e Galaxy Resources), totalizando uma produção de 72.000 t LCE.

O processo produtivo de baterias de Li-íon com foco em veículos elétricos (EV), híbridos (HEV) e *plug-in* híbrido (PHEV) requer um carbonato de lítio de alta pureza (>99,50% Li_2CO_3), o qual poderá ser obtido com maior qualidade a partir de minérios.

Para a produção de lítio a partir de minérios ser economicamente viável é necessário o aproveitamento integral do pegmatito em que o mineral de lítio está contido. Isto é, a recuperação adicional dos demais minerais industriais contidos na rocha, como quartzo, feldspato e micas e minerais metálicos, como tantalita e cassiterita.

De uma maneira geral, o beneficiamento do pegmatito é feito utilizando-se moagem, separação magnética, concentração gravítica e flotação para produção dos diversos concentrados minerais. Um exemplo de fluxograma de beneficiamento para aproveitamento integral do pegmatito é apresentado na Figura 8, adaptado de Hedeker (1977), cujo processo foi aprimorado por Schlanz (2001) para o pegmatito litífero da província mineral de Spruce Pine, Carolina do Norte, Estados Unidos.

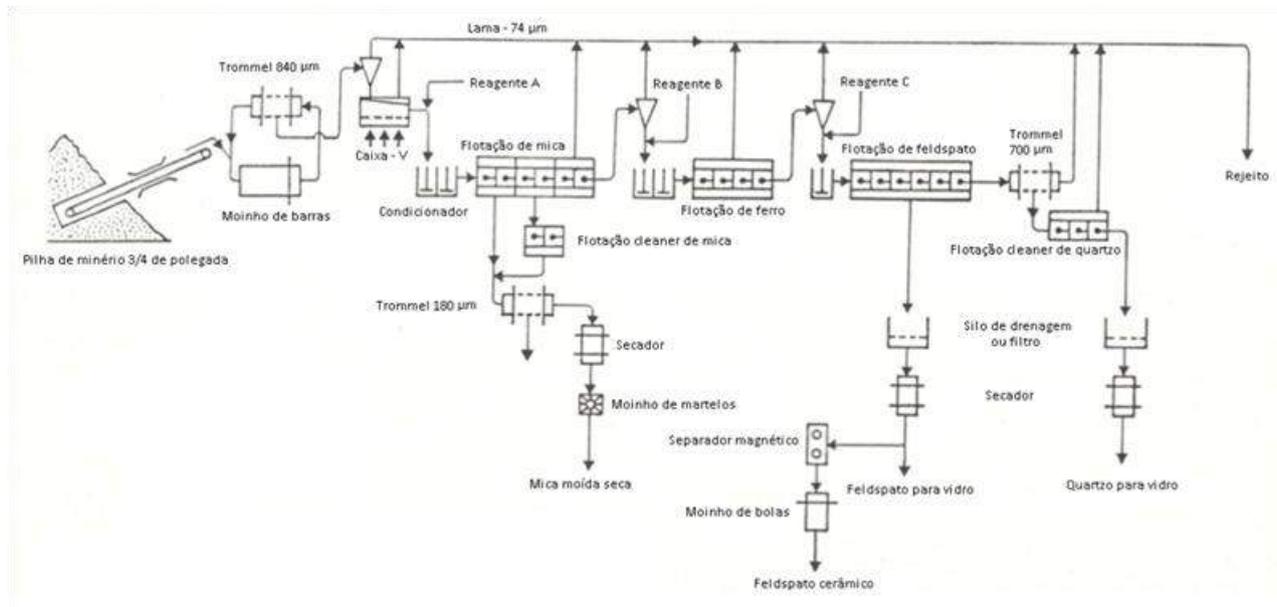


Figura 8. Fluxograma de beneficiamento de pegmatito para aproveitamento integral dos minerais.

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido a sua utilização na área nuclear, as atividades de industrialização, importação e exportação de minérios e minerais de lítio, produtos químicos orgânicos e inorgânicos, lítio metálico e ligas de lítio são supervisionadas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), conforme determina o Decreto nº 2.413, de 04/12/97, publicado no Diário Oficial da União (DOU), em 05/12/97 e prorrogado pelo Decreto 5.473 de 21/06/2005 até 31/12/2020.

O lítio no Brasil encontra-se sob proteção governamental até 2020. Essa proteção pode estar reprimindo o adensamento da cadeia produtiva do lítio no Brasil, tanto na sua utilização primária, como concentrado mineral, quanto na sua aplicação secundária, como insumo para a produção de baterias de Li-íon.

Um estudo realizado por Braga *et al.* (2013) aponta um mercado adicional de lítio de cerca de 1.900 t de LCE em 2012, provenientes da importação de baterias de Li-íon primárias e secundárias (recarregáveis) utilizadas em equipamentos eletro-eletrônicos portáteis (aparelhos celulares, câmeras fotográficas, *tablets*, *notebooks*, etc) e bicicletas elétricas (*e-bikes*). Esse mercado é superior à produção nacional (600 t/ano de LCE) e não tem controle governamental.

A RENAI (Rede Nacional de Informações sobre Investimentos), do MDIC (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior) vem realizando reuniões bilaterais (Brasil/China, Brasil/Japão, Brasil/França) com objetivo de estabelecer parcerias e atrair investimentos na cadeia produtiva do lítio no Brasil, com foco na produção de baterias de Li-íon para celulares, *notebooks* e veículos elétricos. A grande incógnita é

se os insumos e produtos necessários à produção dessas baterias estariam sob o regime de anuência prévia da CNEN. Esse regime impacta de maneira negativa o adensamento e a modernização da cadeia produtiva nacional.

A concorrência no mundo globalizado está aberta, os mais ágeis e competentes permanecerão; além disso, o mercado mundial de lítio está à espera de novos empreendimentos. As tecnologias são mundiais e estão disponíveis, podendo ser otimizadas ou tropicalizadas.

Considerando o cenário nacional e internacional, bem como o aumento previsto para a demanda de lítio, vislumbra-se uma oportunidade para o Brasil encetar ações de PD&I, nas quais o CETEM pode contribuir para fortalecer a cadeia produtiva do lítio no Brasil, conforme a seguir:

- i) obtenção direta do LiOH, pela rota alcalina: redução dos custos de produção, por eliminação da necessidade de uso de barrilha (Na_2CO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- ii) caracterização das águas-mães de salinas: quantificar as concentrações dos sais (K, Mg, B, I e Li) remanescentes no rejeito (águas-mães) do processo de produção de NaCl, bem como estudo do fracionamento e aproveitamento econômico desses elementos;
- iii) aproveitamento integral dos pegmatitos litínicos: espodumênio, quartzo, feldspato, muscovita, dentre outros minerais de interesse econômico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. Anuário da Indústria química Brasileira, 2009. São Paulo.
- AFGOUNI, K e SILVA SÁ, J. H. Minério de Lítio no Brasil. Mineração e Metalurgia, Rio de Janeiro, nº 392, nov, 1977.
- BAYLIS, R. From Zhejiang to Zabuye—China's mountainous path to a self-sufficient, integrated lithium industry: 1st Lithium Supply & Markets, Santiago, Chile, presentation, 26 p., 2009.
- BAYLIS, R. Vehicle electrification and other lithium end-uses: How big and how quickly? 4th Lithium Supply & Markets, Buenos Aires, Argentina, presentation, 27 p., 2012.
- BRAGA, P. F. A e SAMPAIO, J. A. Lítio. In: Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações, ed: LUZ, A.B. e LINS, F. A. F., 2ª edição, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, p. 585-603, 2008.
- BRAGA, P. F. A. e FRANÇA, S. C. A. Tecnologias para produção de carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio e amblygonita. In.: Valorização de pegmatitos litíferos. Eds. Luís M. P. Martins, Daniel P. S. De Oliveira, Rita Silva, Helena M. C. Viegas, Roberto C. Villas Bôas - Lisboa, Portugal: DGEG/LNEG/ADI/CYTED, p. 585-603, 2011.
- BRAGA, P. F. A., FRANÇA, S. C. A. e SANTOS, R. L. C. Lithium in Brazil – Perspectives, technologies and challenges for production of lithium carbonate and hydroxide from ores. 4th Lithium Supply and Markets Conference, Buenos Aires, Argentina, presentation, 24 p., 2012.
- BRAGA, P. F. A., FRANÇA, S. C. A. e CELINO, E. Lítio – uma visão atualizada do mercado mundial. In: Anais do XXV ENTMME/VIII MSHMT, Goiânia, 2013.
- CLARKE, G. Projects in the pipeline: advancing lithium projects and expansion room for two or twelve new players by 2020. In: Industrial Minerals, January, 2013.

- COMTRADE - United Nations Commodity Trade Statistics Database. Acessado em agosto, 2013 em <http://comtrade.un.org/>.
- EBENSPERGER, A., MAXWELL, P. e MOSCOSO, C. The lithium industry: its recent evolution and future prospects. *Resources Policy*. Volume 30, Issue 3, p. 218 - 231, 2005.
- FAVRE, M. Newcomers in the lithium industry: ranking and cost estimation. 4th Lithium Supply & Markets Conference, Buenos Aires, Argentina, presentation, 20 p., 2012.
- GARCIA, I. J. Lítio. In: Sumário Mineral. Departamento Nacional da Produção Mineral, MME, 2010 a 2013. www.dnpm.gov.br.
- GARCIA, I. J. e RAMOS, L. J. Lítio. In: Sumário Mineral. Departamento Nacional da Produção Mineral, MME, 2008 e 2009, www.dnpm.gov.br.
- GARRET, D. E. Handbook of lithium and natural calcium chloride: their deposits, processing, uses and properties. Ed. Elsevier Academic Press, Amsterdam, Netherlands, p. 1 - 476, 2004.
- HARBEN, P. W. Lithium Minerals and Compounds. In: *The Industrial Minerals HandyBook IV – A Guide to Markets, Specifications, & Prices*, 4th Edition, p.184 - 192, 2002.
- INDUSTRIAL MINERALS, Lithium hidroxide, acessado em setembro, 2013, via <http://www.indmin.com/Prices/PriceDetail.aspx?ID=LI-P13>.
- JASKULA, B. W. Lithium [Advance Release]. *Minerals Yearbook-2012*, U.S. Geological Survey, chap. 44, 13p., sep. 2013.
- JASKULA, B. W. Lithium. *Mineral Commodity Summaries*, U.S. Geological Survey, p. 94-95, jan. 2013.
- JASKULA, B. W. Lithium. *Mineral Commodity Summaries*, U.S. Geological Survey, p. 92-93, jan. 2010.

- LUZ, A. B. LINS, F. A. F., PIQUET, B., COSTA, M. J. e COELHO, J. M., Pegmatitos do Nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado. Série Rochas e Minerais Industriais, nº 9, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 97p, 2003.
- NOGUEIRA, E. B., BARBOSA, S., FILIPONE, S. M. N. Desafios para gestão socioambiental: o caso Nuclemon um passado no presente. V Congresso Nacional de Excelência em Gestão, julho 2009.
- NORRIS, E. FMC Lithium's view of the lithium market. 4th Lithium Supply & Markets Conference, Buenos Aires, Argentina, presentation, 20 p., 2012.
- RAMOS, L. J. Lítio. In: Sumário Mineral. Departamento Nacional da Produção Mineral, MME, 2000 a 2007, www.dnpm.gov.br.
- REDEKER, I. H. Flotation of feldspar, spodumene, quartz and mica from pegmatites in North Carolina, USA. Sounderdruck aus Zeitschrift ERZMETALL, Band 30, H.12, p. 566-572, Stuttgart, 1977.
- ROSKILL. Lithium: Market Outlook to 2017, Roskill Information Services Ltd., 2012.
- SCHLANZ, J. W. Pilot plant testing of mica (alaskite beneficiation). Minerals Research Laboratory, North Carolina State University, 2001.
- SUMÁRIO MINERAL, Lítio. Departamento Nacional da Produção Mineral, MME, 1975 a 1995.
- WATTS, M. Lithium reality check. In: Industrial Minerals, abril, 2011. Acessado em agosto de 2013, via <http://www.indmin.com/Article/2797553/Issue/81829/Lithium-reality-check.html>.
- YOSHIZUKA, K., HOLBA, M., YASUNAGA, T. e IKEGAMI, Y. Performance evaluation of benchmark plant for selective lithium recovery from seawater. In: Journal of Ion Exchange, vol. 18, nº 4, pg. 450-453, 2007.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Estudos e Documentos

SED-80 - Sustainable Development Indicators Concerning the Natural Stone Sector. Carlos Cesar Peiter, 2011.

SED-79 - Ecoeficiência Aplicada à Redução da Geração de Resíduos Sólidos. Cristina Lúcia Silveira Sisino, Andréa Camardella de Lima Rizzo e Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos, 2011.

SED-78 - Avaliação de Risco Ecológico: conceitos básicos, metodologia e estudo de caso. Ana Paula de Castro Rodrigues, Zuleica Carmen Castilhos, Ricardo Gonçalves Cesar, Nádia Regina Pereira Almosny, Ana Rosa Linde-Arias e Edison Dausacker Bidone, 2011.

SED-77- Recriatividade: Criatividade na Área da Tecnologia Mineral Buscando a Inovação Tecnológica. Axel Paul Noel de Ferran, 2010.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

A missão do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é desenvolver tecnologia para o uso sustentável dos recursos minerais brasileiros.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 22 laboratórios, 3 usinas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 37 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 720 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.