

Desenvolvimento de Tecnologia para Produção de Compostos de Lítio com Alta Pureza

New Technology for High Grade Lithium Compounds Production

Guilherme Campos Moreira

Bolsista Capacitação Institucional, Técnico em Química, IFRJ

Paulo Fernando Almeida Braga

Supervisor, Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

O lítio é um metal de grande importância para matriz energética mundial devido a sua aplicação na produção de baterias para carros e eletroportáteis. Os compostos de lítio de maior interesse econômico são o carbonato de lítio e hidróxido de lítio, sendo o hidróxido de alta pureza o utilizado em baterias. As reservas brasileiras de lítio são provenientes de pegmatitos litíferos, especificamente o espodumênio e a amblygonita. A indústria nacional utiliza uma rota ácida, estabelecida desde a década de 40, a qual possui um alto custo operacional devido a utilização de barrilha e ácido sulfúrico, insumos caros e importados. Com o intuito aumentar a sustentabilidade do processo e a competitividade da indústria brasileira no mercado global, fornecendo um produto de maior pureza, percebeu-se a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de obtenção destes compostos. Foram estudadas rotas alternativas para obtenção do hidróxido de lítio, partindo-se das etapas iniciais do processo ácido e concluindo-se com a rota alcalina, cujo princípio baseia-se na caustificação do o sulfato de lítio, até a obtenção do hidróxido de lítio. O balanço global do processo hidrometalúrgico indicou um rendimento de 94,6%. O hidróxido de lítio monohidratado obtido possui uma pureza de 55,07%, superior a do produto produzido pela indústria nacional.

Palavras chave: Lítio; Espodumênio; Hidróxido de Lítio; Carbonato de Lítio; Hidrometalurgia.

Abstract

Lithium is a metal of great importance to global energy due to its application in the production of batteries for cars and appliances. The lithium compounds with elevated economic value are lithium carbonate and lithium hydroxide, with high purity hydroxide used in batteries. Brazilian lithium reserves are from pegmatites, specifically spodumene and amblygonite. The national industry uses an acidic route, established since the 40's, which has a high operating cost due the use of soda ash and sulfuric acid, and expensive imported inputs. In order to increase the sustainability of the process and the competitiveness of Brazilian industry in the global market, providing a higher purity product, we realized the need to develop new technologies for obtaining these compounds. Alternative routes for obtaining lithium hydroxide were studied, starting from the initial stages of the acid route, and ending up with the alkaline route, whose principle is based on causticizing of lithium sulfate to obtain lithium hydroxide. The overall balance of the hydrometallurgical process indicated a yield of 94.6%. The lithium

hydroxide monohydrate obtained has a purity of 55.07%, higher than the product produced by the domestic industry.

Key words: Lithium; Spodumene; Lithium Hydroxide; Lithium Carbonate; Hydrometallurgy.

1. Introdução

O elemento lítio, primeiramente descoberto no mineral petalita, não é encontrado na natureza em sua forma elementar. É um metal alcalino com características físicas e químicas distintas, sejam baixa densidade, menor peso molar dentre todos os metais, e elevado potencial eletroquímico. Além disso, possui maior potencial eletroquímico quando comparado ao eletrodo padrão de hidrogênio (JEPPSON D. W., 1978). Os principais compostos derivados do lítio, utilizados na indústria, são o carbonato de lítio (Li_2CO_3), o hidróxido de lítio (LiOH) e o butil-lítio ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$). O carbonato de lítio é principalmente utilizado na produção de alumínio e na indústria vidreira. Já o hidróxido de lítio é usado na produção de baterias de íon-Li e graxas lubrificantes. O butil-lítio tem sua aplicação voltada para a área de farmacêuticos e agroquímicos (Braga e França, 2013). A produção destes compostos pode ser proveniente de salmouras, pegmatitos litíferos, argilas hectoríticas e água do mar (Figura 1). A nível mundial, os compostos litíferos são normalmente obtidos a partir de salmouras (59%) como o Salar de Atacama, o Salar del Hombre-muerto e alguns desertos na China. A produção de compostos litíferos a partir de pegmatitos concentra-se principalmente na Austrália (MORENO, L., 2013).

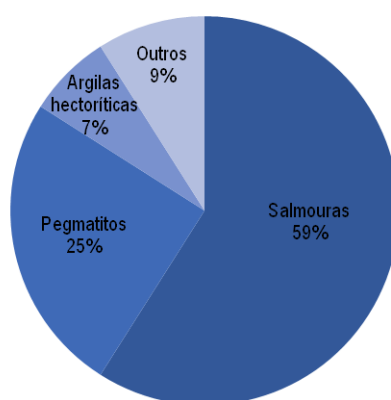
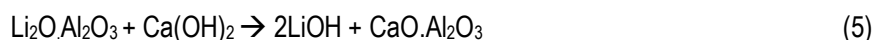
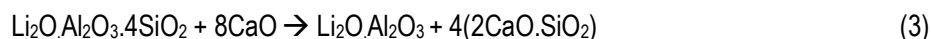


Figura 1. Distribuição mundial dos tipos de depósitos litíferos. Fonte: Energy e Capital, 2015.

No Brasil, a extração do lítio é feita a partir de pegmatitos, em especial do mineral espodumênio. Para isso, existem duas rotas hidrometalúrgicas distintas: a rota ácida e a rota alcalina. Ambas foram desenvolvidas na década de 40 (Braga e França, 2013). A rota ácida utiliza como princípio o tratamento térmico de α -espodumênio (espécie in natura) convertendo-o em β -espodumênio, o qual possui maior friabilidade e reatividade (MEDINA E EL-NAGAR, 1984). Assim, é possível a extração do sulfato de lítio (Li_2SO_4) por lixiviação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Reação 1). Ao sulfato obtido é adicionado carbonato de sódio (Na_2CO_3), vulgo barrilha, produzindo o carbonato de lítio (Reação 2) (HABASHI, F., 1997).



Na rota alcalina, por sua vez, após o mesmo tratamento térmico supracitado, o β -espodumênio é caustificado (Reações 3 a 5) para formação do hidróxido de lítio (LiOH) (HABASHI, F., 1997).



A rota ácida, consolidada na indústria nacional, apresenta um rendimento operacional superior ao da rota alcalina, porém os insumos utilizados nesse processo, ácido sulfúrico e carbonato de sódio, são importados e de elevado custo (Braga e França, 2013). Já os referentes à rota alcalina são a base de óxido de cálcio (CaO), e facilmente supridos pelo mercado nacional. Entretanto, graças a demanda de hidróxido de lítio, para fabricação de graxas lubrificantes, passou-se a caustificar o carbonato de lítio obtido (Reação 2) para a produção de hidróxido de lítio. Assim, além de utilizar insumos mais caros como a barrilha para obter o carbonado, este deve ser eliminado por caustificação. Percebe-se, então, que o uso tal insumo (barrilha) foi desnecessário para adequar o produto da rota ácida a demanda do mercado, aumentando ainda mais o custo de produção.

Em vista disso, foi proposta uma rota alternativa, a qual utiliza a etapa inicial do processo ácido e a etapa final do alcalino. Desta forma, o custo de produção seria reduzido na tentativa de se obter como produto final o hidróxido de lítio, com bom rendimento e alta pureza, por ser um produto mais interessante para o mercado nacional e mundial.

2. Objetivos

Desenvolver uma nova tecnologia de produção de compostos de lítio utilizando características específicas das rotas existentes, ácida e básica, visando obter um hidróxido de lítio com maior grau de pureza, baixo custo e maior sustentabilidade.

3. Material e Métodos

Para o desenvolvimento da rota alternativa foram utilizados os seguintes materiais, equipamentos e reagentes: reator de aço inox 2 L, funil de Buchenner, kitassato, papel de filtro quantitativo, agitador mecânico IKA, placa de aquecimento IKA, barrilha (CaO) e Sulfato de Lítio. A determinação da concentração de lítio nos intermediários do processo e nos produtos finais foi realizada pela técnica de Espectrofotometria de emissão óptica com plasma induzido, e complementada com a técnica de fotometria de chama (fotômetro de chama Analyzer).

A rota escolhida, na qual são representadas as etapas químicas e físicas realizadas, é apresentada na Figura 2. Empregou-se uma relação de trabalho sólido-líquido 1:2, devido à intrabalhabilidade da relação 1:1, pois o

subproduto CaSO_4 aumenta a rigidez da polpa. Utilizou-se como corrente de alimentação a solução de sulfato de lítio (Li_2SO_4) proveniente da lixiviação do β -espodumênio com ácido sulfúrico, rota ácida, segundo a Reação 6:

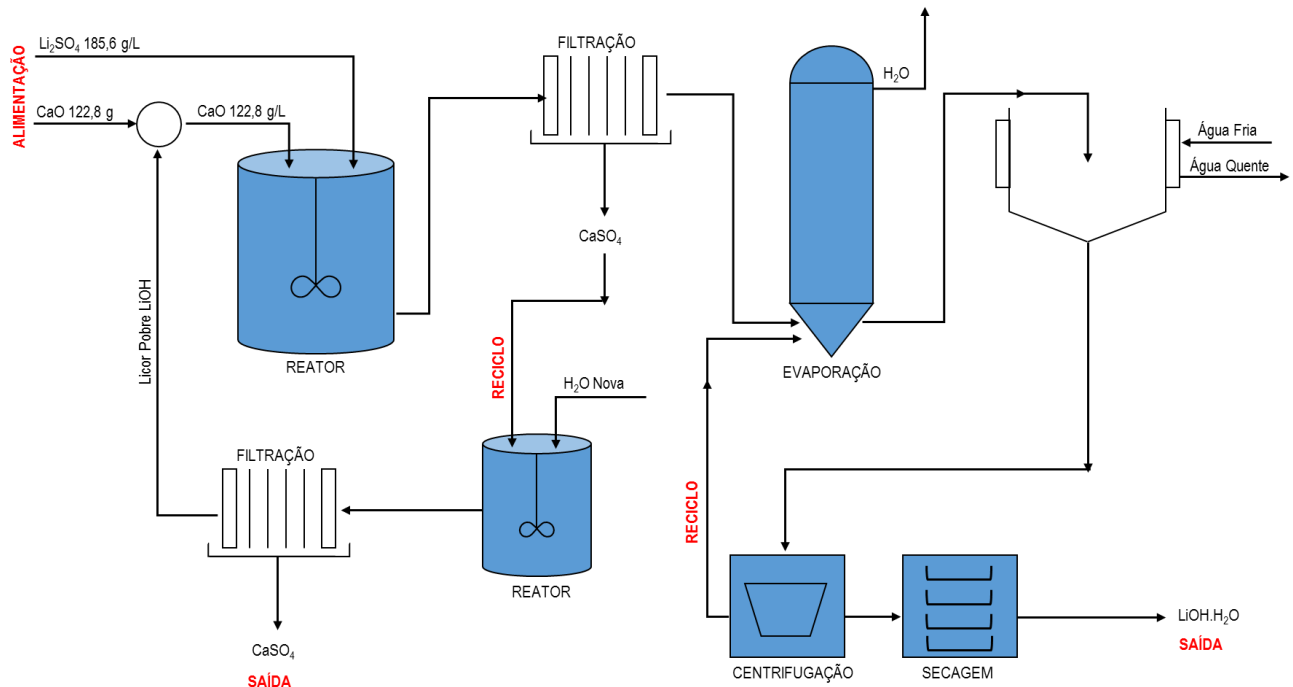
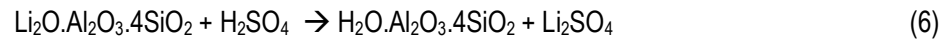
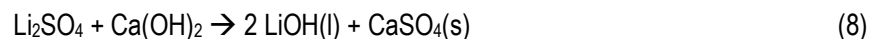


Figura 2. Fluxograma de processo da rota proposta.

O primeiro estágio do processo corresponde a etapa química, na qual hidratou-se 169,5 g de CaO em 1 L, formando uma solução 162,3 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, utilizada posteriormente na caustificação de 1L de solução de Li_2SO_4 185,6 g/L, com tempo de reação de 30 minutos e temperatura de 90 °C, obtendo-se ao final uma solução de hidróxido de lítio (LiOH) e precipitando sulfato de cálcio (CaSO_4) como descrito nas Reações 7 e 8.



Em seguida, realizou-se a filtração a vácuo da corrente de saída do reator, separando-a em 2 L de uma solução 61,2 g/L de LiOH e 300 g de CaSO_4 (s). Esta solução de LiOH obtida foi utilizada como corrente de alimentação para o evaporador onde seu volume foi reduzido em 83,4% do volume inicial, de forma a produzir uma polpa com 34,0% de sólidos. A polpa foi resfriada em um tanque com trocador de calor, e em sequência centrifugada, obtendo-se duas correntes: 234,9 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s) úmido, e uma solução mãe 43,48 g/L LiOH . Como representado no fluxograma (Figura 2), para aumentar a recuperação de lítio no processo, a solução mãe obtida pós-centrifugação (43,48 g/L LiOH) foi redirecionada ao evaporador, e o precipitado gerado na primeira etapa (CaSO_4), foi repolpado e realimentado na etapa de filtração.

4. Resultados e Discussão

O balanço de massa do processo foi realizado utilizando-se a porcentagem de lítio presente nas correntes de alimentação, saída e reciclo conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Balanço de Massa em porcentagem de Lítio

Descrição da Corrente	Correntes	Porcentagem de Lítio (%)
Alimentação	Li ₂ SO ₄ (l)	100
	CaO(s)	-
Reciclo	CaSO ₄ (s) – Antes da repolpagem	6,92
	LiOH(s) – Solução Mãe	24,99
Saída	CaSO ₄ (s) – Depois da repolpagem	1,69
	LiOH.H ₂ O(s)	66,11

Assim, tem-se que o rendimento do processo, segundo a Equação 9, foi 94,6%, e a massa de produto obtida foi de 198,4 g de hidróxido de lítio monohidratado (LiOH.H₂O) seco.

$$\eta(\text{rendimento em Li}) = \frac{(M_{\text{Li Reciclo}}) + (M_{\text{Li Produto}})}{(M_{\text{Li Alimentação}})} \quad (9)$$

O LiOH.H₂O apresentou uma pureza de 55,07%, superior a do produzido pela indústria nacional (54,77%), porém ainda inferior ao produto grau bateria (56,50%), produzido pelo mercado internacional, como representado graficamente na Figura 3. Portanto, a rota alternativa proposta demonstrou resultados coerentes com o esperado, e promissores para novas pesquisas.

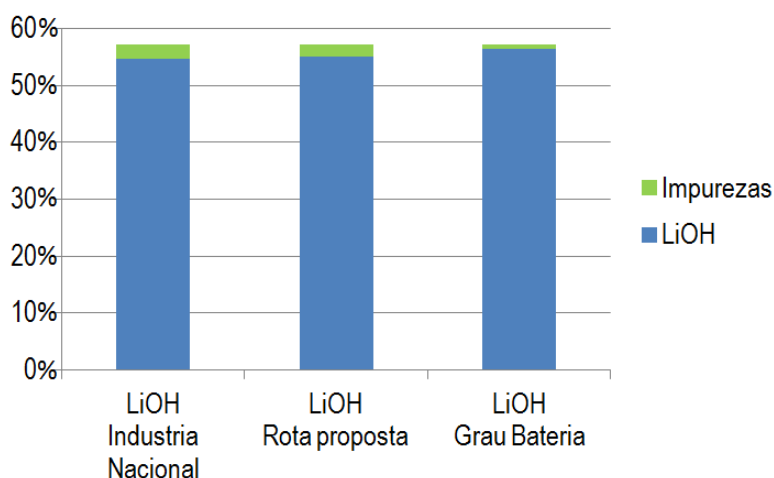


Figura 3. Correlação do LiOH.H₂O produzido VS LiOH.H₂O do mercado nacional e grau bateria.

5. Conclusão

A rota desenvolvida apresenta um menor custo operacional devido à ausência da utilização de carbonato de sódio, pois o óxido de cálcio (cal) é mais barato. Além disso, o processo apresentou rendimento de 94,6%, provando a eficiência da utilização de cal na obtenção do hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) de considerável pureza (55,07%). O produto da rota alternativa possui pureza superior ao comercializado no país. Por se tratar de um processo hidrometalúrgico é possível aplicá-lo em escalas industriais sem perda de eficiência.

6. Agradecimentos

Gostaria de primeiramente agradecer pela oportunidade dada a mim pelo CNPq, pois sem este apoio esta pesquisa não seria possível. Agradeço também ao meu supervisor Paulo F. A. Braga pela orientação acadêmica, ao CETEM pela infraestrutura, a COAM pelas análises, e a Carolina Pereira e Carolina Gonçalves pelo apoio ao longo do ano.

7. Referências Bibliográficas

- JEPSON, D. W., BALLIF, J. L., YUAN, W. W., CHOU, B. E.. **Lithium literature review: Lithium's properties and interactions**. Hanford Engineering Development Laboratory, 1978.
- DAVID R. LIDE (Editor in chief). **Handbook of chemistry and physics**, 85th Edition, 2004 – 2005, CRC Capítulo 4, p. 49-86. Chapter 8, p. 123-128.
- BRAGA, P. F. A., FRANÇA, S. C. A.. **Série Estudos e Documentos 81 – Lítio: Um Mineral Estratégico**. CETEM/MCTI 2013. Disponível em: < <http://www.cetem.gov.br/series/serie-estudos-e-documentos>> Acessado: 19 jul. 2016
- Medina, L.F. & El-Naggar, M.M.A.A. **An alternative method for the recovery of lithium from spodumene**. **Metallurgical Transactions 1984**; B, v. 15b, 725-726.
- HABASHI, F. **Handbook of Extractive Metallurgy**. Wiley-VCH, 1997
- MORENO, L. **Lithium Industry – A strategic energy metal. Significant increase in demand ahead, 2013**. Euro Pacific Canada. Disponível em: < http://www.theglobeandmail.com/globe-investor/investment-ideas/research-reports/article13854019.ece/BINARY/Euro_Pacific_Canada_Lithium_Report_Aug2013x.pdf > Acessado: 19 jul. 2016.