

# **Aproveitamento de lítio contido em finos de pegmatitos para produção de hidróxido de lítio**

## **Recovery of Lithium in pegmatite fines for the production of lithium hydroxide**

**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 veículos elétricos e equipamentos de portabilidade. Os produtos de lítio de maior interesse econômico são o carbonato e o hidróxido de lítio. As reservas brasileiras de lítio são provenientes de pegmatitos litiníferos, mais especificamente os minerais espodumênio e ambligonita. Na produção nacional de compostos de lítio, durante a etapa de lavra e beneficiamento, são gerados finos de pegmatitos que são descartados, estes possuem um teor de lítio (0,8 %  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Além disso, a produção nacional é baseada na rota ácida para obtenção do hidróxido de lítio, possuindo um elevado custo operacional, pela utilização de barrilha e ácido sulfúrico, que são insumos importados. Foi desenvolvido um método de beneficiamento dos rejeitos finos alternativo, partindo-se das etapas iniciais do processo ácido e concluindo-se com a rota alcalina, cujo princípio baseia-se na caustificação do sulfato de lítio, até a obtenção do hidróxido de lítio. A recuperação metalúrgica de lítio, nessa etapa do processo, foi superior a 98%. 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.

### **Abstract**

Lithium is a metal of great importance for the world energy matrix due to its application in the production of batteries for electric vehicles and portability equipment. The most important lithium products are lithium carbonate and hydroxide. Brazilian lithium reserves are derived from pegmatites, more specifically the minerals spodumene and ambligonite. The domestic industry during the stage of mining and processing spodumene generated pegmatite fines that are discarded, they have a low lithium content (0.8%  $\text{Li}_2\text{O}$ ). In addition, the domestic industry uses the acidic route for the production of lithium hydroxide, with a high operating cost due to the use of soda ash and sulfuric acid, expensive and imported inputs. A alternative method to increase the lithium percentual in the pegmatite fines was developed, starting from the steps in the acid process and ending with an alkaline route, the principle of which is based on the causticisation of lithium sulphate, to lithium hydroxide. Lithium metallurgical recovery in the developed route of the process was greater than 98%. The lithium hydroxide monohydrate obtained has a purity of 55.07%, a higher purity when compare with the domestic industry.

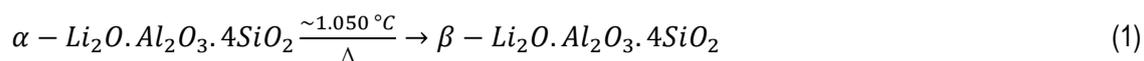
**Key words:** lithium; spodumene; lithium hydroxide; lithium carbonate.

## 1. Introdução

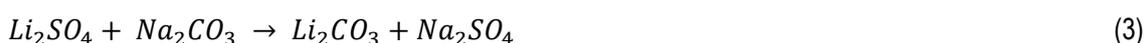
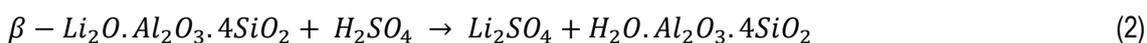
No Brasil, a extração do lítio é feita a partir de pegmatitos, em especial do mineral espodumênio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ). Onde para aumentar o teor de  $\text{Li}_2\text{O}$ , tornando-o adequado para utilização nas rotas hidrometalúrgicas, são empregadas etapas de beneficiamento, as quais são normalmente caras, pois envolvem diversos processos dentre eles a cominuição. Etapa que gera uma fração fina, em geral menor que 0,6 mm, que é atualmente descartada como rejeito. Entretanto, estes finos possuem um teor de 0,8 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , cujo beneficiamento é uma alternativa para agregar valor ao processo.

Após as etapas de beneficiamento mineral são aplicadas rotas hidrometalúrgicas para obtenção dos compostos de lítio como o carbonato e/ou hidróxido. Existem duas rotas tecnológicas distintas, sejam a rota ácida, consolidada na indústria nacional, e a rota alcalina, as quais foram desenvolvidas na década de 1940 (Braga e França, 2013).

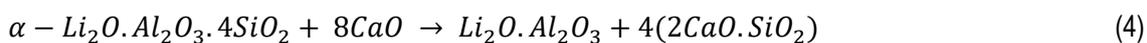
Ambas iniciam-se com a conversão (Equação 1), por tratamento térmico ( $T \sim 1050^\circ\text{C}$ ), de  $\alpha$ -espodumênio (espécie in natura) em  $\beta$ -espodumênio, o qual possui maior friabilidade e reatividade (Medina e El-Nagar, 1984).



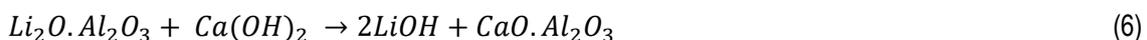
Assim, no processo ácido o  $\beta$ -espodumênio, após sulfatação com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), é lixiviado com água para a formação do sulfato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) (Equação 2). A solução de sulfato de lítio é purificada de contaminantes (Fe, Al, Ca e Mg) e em seguida é convertida a carbonato de lítio pela reação com o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Equação 3) (Habashi, 1997).



No processo alcalino o  $\alpha$ -espodumênio é misturado com cal ou calcário para decrepitação e caustificação (reação sólido/sólido) simultaneamente (Equação 4), em fornos calcinadores, dando origem a aluminato de lítio e silicato de cálcio (Braga, França, Silva, Rosales, 2015).



Na etapa de extração (lixiviação), o excesso de cal é hidrolisado (Equação 5), e posteriormente reage com o aluminato de lítio para formação do hidróxido de lítio (Equação 6) (Almeida, 1973).



A rota ácida apresenta um rendimento (em termos de extração de lítio) superior aos da rota alcalina, porém os insumos utilizados são importados e de elevado custo (Braga e França, 2013). Já os insumos referentes à rota alcalina são à base de óxido de cálcio (cal ou calcário), e facilmente supridos pelo mercado nacional e de baixo custo. Entretanto, devido ao uso do LiOH na fabricação de graxas lubrificantes, o carbonato de lítio obtido (Equação 3) deve ser caustificado para a produção do hidróxido correspondente (Equação 7).



Verifica-se que o processo ácido, utiliza insumos mais caros e importados como o carbonato de sódio (barrilha), que acaba sendo eliminado na caustificação do carbonato e consequente produção do hidróxido de lítio. Percebe-se, então, que o uso da barrilha é necessário para produzir um produto da rota ácida (carbonato), mas que na operação subsequente, produção do hidróxido de lítio (Equação 7) é eliminada sob forma de carbonato de cálcio.

Em vista dessas características dos processos citados uma nova rota foi proposta com objetivo de reduzir o custo de produção do hidróxido de lítio, por este ser um produto de maior uso no mercado nacional e mundial, seja na fabricação de graxas automotivas ou na produção de baterias de Li-íon.

## 2. Objetivos

O objetivo desse trabalho é realizar estudos para aproveitamento dos finos de pegmatito gerados na etapa de lavra e beneficiamento da indústria mineral, afim de aumentar a recuperação de lítio no processo. Além disso, será desenvolvida uma nova tecnologia, utilizando-se características específicas da rota ácida, em conjunto com a rota alcalina, na elaboração de um processo de produção do hidróxido de lítio, principal produto demandado pelo mercado brasileiro.

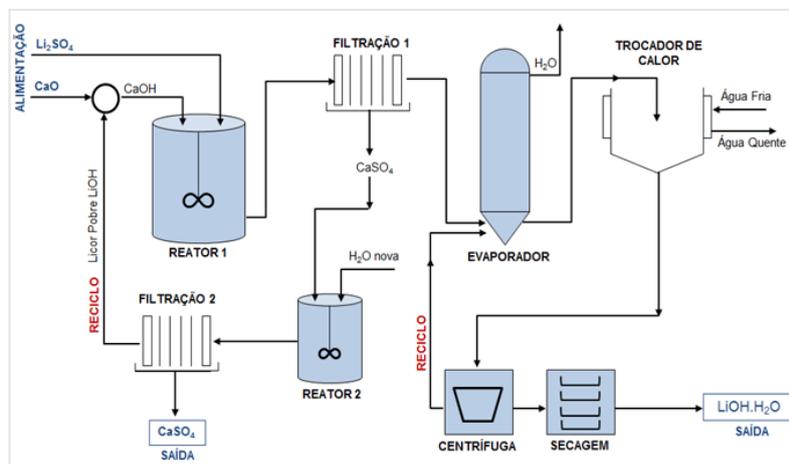
## 3. Material e Métodos

Na etapa de beneficiamento do rejeito fino foi realizado o tratamento térmico em forno mufla SPLABOR, na temperatura de 1050 °C por 15 min, para conversão do  $\alpha$ -espodumênio em  $\beta$ -espodumênio, seguido da desagregação e análise granulométrica na seguinte série de peneiras: 841  $\mu$ m, 420  $\mu$ m, 210  $\mu$ m, 149  $\mu$ m e 105  $\mu$ m. As frações obtidas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica (espectrômetro de absorção atômica Varian 55B SpectrAA).

Após a sulfatação do  $\beta$ -espodumênio, com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), e subsequente lixiviação com água para a extração do sulfato de lítio (Equação 2) na concentração de 100 g/L, segundo a rota ácida.

Como fonte de cálcio, foi utilizado o hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>], com pureza de 95,0%, da VETEC. No desenvolvimento deste processo foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: provetas graduadas diversas; béqueres diversos; béquer de aço inox 2L; kitassato com funil büchner; placa de aquecimento com agitação magnética; agitador mecânico; balança analítica e semi-analítica e medidores de pH.

Após o estudo das rotas tecnológicas existentes consolidadas para a extração de lítio de pegmatitos (Garrett, 2004), propõe-se um processo alternativo, no qual se utiliza a etapa inicial do processo ácido e conclui-se com a etapa final do processo alcalino. Neste caso o produto final é o hidróxido de lítio, de maior mercado no Brasil (Figura 1).



**Figura 1.** Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido.

Inicialmente uma solução de sulfato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) é caustificada com uma suspensão de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , em proporção estequiométrica (Equação 8), em reator de aço inox agitado mecanicamente. A reação é realizada na temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , para maior atividade reacional, durante 30 minutos, sob agitação vigorosa. Tem-se como produto da reação uma suspensão de hidróxido de lítio com sulfato de cálcio (gesso) precipitado.



Após a etapa reacional, a suspensão de hidróxido de lítio com sulfato de cálcio é filtrada a vácuo. O filtrado gerado é uma solução de hidróxido de lítio com concentração de 60 g/L. A solução de LiOH é então concentrada por evaporação até o limite de saturação (165 g/L), sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente e cristalizada sob forma de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Os cristais de sulfato de lítio são separados da solução mãe por filtração ou centrifugação e secos sob temperatura controlada. A solução mãe, com 25g/L de LiOH, realimenta a etapa de evaporação.

Durante a etapa de reação, a relação sólido:líquido (hidróxido de cálcio:sulfato de lítio) foi de 1:2. Relações inferiores aumentam a rigidez da polpa, dificultando a reação e relações superiores geram uma solução bastante diluída de hidróxido de lítio.

O controle do processo foi realizado com as técnicas de espectrofotometria de chama (fotômetro de chama Analyser 910), espectrometria de absorção atômica (espectrômetro de absorção atômica Varian 55B SpectrAA) e analisador de enxofre e carbono (LECO SC 632 Analyser). A análise de Li foi realizada no espectrômetro de absorção atômica, após solubilização da amostra por meio de solubilização ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e HCl.

#### 4. Resultados e Discussão

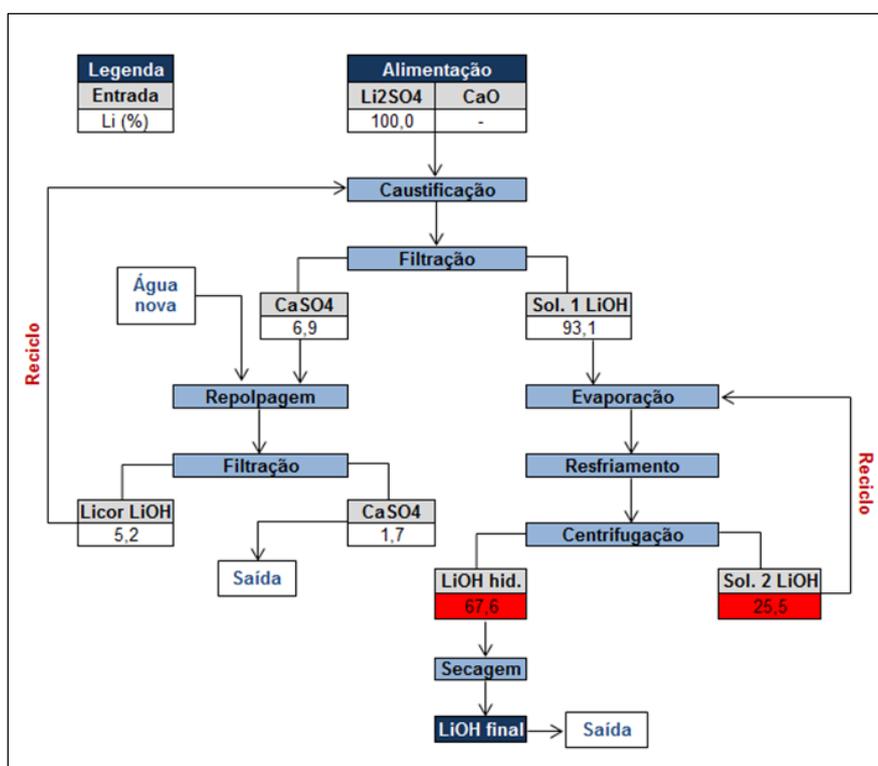
O tratamento térmico da fração fina de espodumênio, conjugado de etapas de desagregação e classificação de peneiras, proporcionou um aumento no teor de  $\text{Li}_2\text{O}$ , os resultados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados do ensaio de beneficiamento da fração fina.

Fração Granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	% retida	% acumulada	% $\text{Li}_2\text{O}$
+ 841	10,8	10,8	0,39
420	17,5	28,2	0,59
210	29,4	57,6	0,68
149	15,8	73,4	0,75
105	15,4	88,8	0,98
> 105	11,2	100,0	1,40

Apesar da fração abaixo de 105  $\mu\text{m}$  possuir teor de 1,4 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , com enriquecimento de 1,81 vezes, indicando um aumento de 75% em relação ao teor inicial da amostra, a recuperação metalúrgica por peneiramento ficou abaixo do esperado, fazendo-se necessário estudos complementares para melhorar a recuperação.

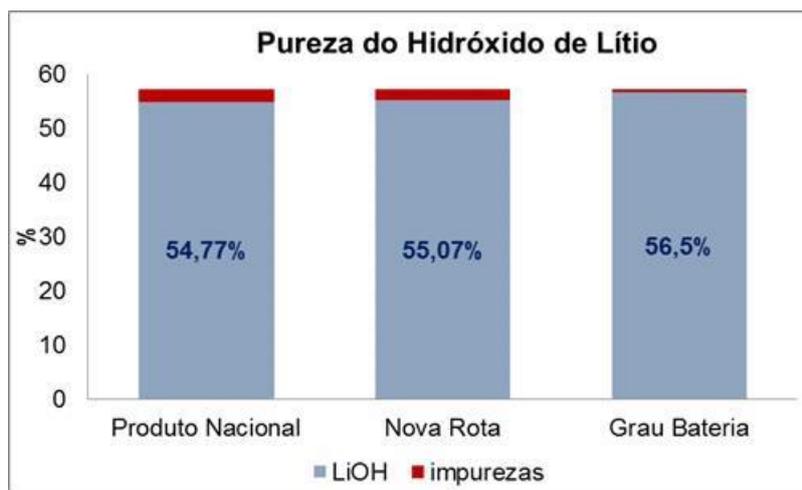
O balanço da etapa hidrometalúrgica do processo desenvolvido foi calculado em função da recuperação de lítio (%Li) contido nas correntes de alimentação, reciclo e saídas representados na Figura 2.



**Figura 2.** Balanço metalúrgico de lítio do processo desenvolvido.

A recuperação metalúrgica de lítio foi superior a 98%, nesta etapa. É observada uma perda de ~2% de lítio na corrente de sulfato de cálcio (gesso), decorrente de sulfato de lítio não reagido ou retido nas partículas de gesso.

A análise química do hidróxido de lítio apresentou, em termos de pureza, um teor de 55,07%, que é superior ao do produto nacional (54,7%), porém, inferior ao de um produto de grau bateria (56,5%). A Figura 3 mostra uma comparação entre as purezas dos produtos: (i) técnico nacional; (ii) desenvolvido pela nova rota de processo e; (iii) um produto típico grau bateria.



**Figura 3.** Pureza do hidróxido de lítio (produto nacional, nova rota, grau bateria).

Em relação ao teor de impurezas (íon sulfato, íon carbonato e cálcio) nos hidróxidos de lítio, o somatório das mesmas é de 2,37%, 2,07% e 0,64% para os produtos técnico nacional, desenvolvido pela nova rota de processo e um produto típico de grau bateria, respectivamente. Os teores de íons sulfato e de cálcio (principais contaminantes) estão diretamente associados à solubilidade do gesso, que apesar de baixa (1,84 g/L a 90°C) ainda é significativa para efeito de contaminação do hidróxido. A presença de íons carbonato é devido à carbonatação do hidróxido de lítio pelo gás carbônico da atmosfera, muito comum em processos equivalentes com soda-cloro.

Pode-se inferir que a nova rota proposta demonstra resultados coerentes e promissores para novas pesquisas, agora no sentido de purificação/eliminação de impurezas (refino) do hidróxido de lítio. O sucesso da “fusão” dos dois processos consolidados de extração de lítio, a rota ácida e a alcalina, não se deve apenas à ratificação da possibilidade de reação do sulfato de lítio e do hidróxido de cálcio, mas à redução de custos operacionais, devido ao uso de carbonato de sódio, que é um insumo importado.

## 5. Conclusão

Com base nos resultados do processo desenvolvido, concluiu-se que o beneficiamento do rejeito fino (~0,8% Li<sub>2</sub>O) foi eficiente obtendo-se um concentrado com 1,4 % de Li<sub>2</sub>O e recuperação mássica de 12 %, porém com um alto custo energético agregado, devido a etapa de calcinação.

A etapa hidrometalúrgica desenvolvida apresenta um menor custo operacional devido ao uso cal para caustificação direta da solução de sulfato de lítio, além da eliminação do uso do carbonato de sódio. Este processo apresenta uma alta recuperação de lítio na etapa hidrometalúrgica, superior a 98%.

O hidróxido de lítio monohidratado ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) produzido apresentou pureza de 55,07%, superior à do produto nacional que é de 54,7%, porém inferior à de um produto de grau bateria, que é de 56,5%.

Novos estudos estão sendo realizados para aumento do teor e recuperação dos rejeitos assim como refino da pureza do hidróxido de lítio produzido por esse novo processo, de forma a enquadrá-lo em produto grau bateria.

## **6. Agradecimentos**

Gostaria de primeiramente agradecer pela oportunidade dada a mim pelo CNPq. Agradeço também ao meu supervisor Paulo F. A. Braga pela orientação acadêmica e ao CETEM pela infraestrutura.

## **7. Referências Bibliográficas**

BRAGA, P. F. A. e França, S. C. A. Série Estudos e Documentos 81 – Lítio: Um Mineral Estratégico. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI; 2013.

BRAGA, P. F. A., França, S. C. A. Silva, T. T. e Rosales, G. D. Uma alternativa para a extração de lítio de pegmatitos. In.: Anais do XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios; 2015 Oct 18-22; Poços de Caldas, Brasil.

GARRETT, D. E. Handbook of lithium and natural calcium chloride: their deposits, processing, uses and properties. 1ª. ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press; 2004.

HABASHI, F. Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, 1997.

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.