

Hidróxido de lítio grau bateria: Uma estratégia de purificação

Purification strategy for battery-grade lithium hydroxide

João Marcos Silva Rosendo dos Santos
Bolsista PCI, Químico, Tec.

Paulo Fernando Almeida Braga
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

O hidróxido de lítio é amplamente empregado na produção de cátodos para baterias de íon-lítio, exigindo alta pureza. Este estudo desenvolveu uma rota de purificação de LiOH 1,0 mol·L⁻¹ baseada em precipitações sucessivas para remover íons carbonato e cálcio. O processo utilizou hidróxido de cálcio para precipitar carbonatos como CaCO₃ e ácido oxálico para remover cálcio como CaC₂O₄, avaliando-se temperaturas entre 25 e 100 °C. A 25 °C foram obtidas os resultados mais satisfatórios de remoção dos íons. A solução purificada pode ser utilizada nas etapas subsequentes de cristalização, visando atingir o grau de pureza necessário para aplicações em baterias de íon-lítio.

Palavras-chave: purificação; hidróxido de lítio; precipitação; grau bateria.

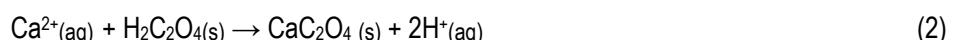
Abstract

Lithium hydroxide is widely used in the production of cathodes for lithium-ion batteries, requiring high purity. This study developed a purification route for 1.0 mol·L⁻¹ LiOH based on successive precipitation steps to remove carbonate and calcium ions. The process employed calcium hydroxide to precipitate carbonates as CaCO₃ and oxalic acid to remove calcium as CaC₂O₄, evaluating temperatures between 25 and 100 °C. At 25 °C, the most satisfactory removal results for the ions were obtained. The purified solution can be used in subsequent crystallization steps to achieve the purity level required for lithium-ion battery applications.

Keywords: purification; lithium hydroxide; precipitation; battery grade.

1. Introdução

O hidróxido de lítio (LiOH) é um componente essencial para cátodos de baterias, permitindo maior teor de níquel e melhor desempenho energético (LIU & AZIM, 2022). A produção nacional de LiOH *battery grade* ainda está em desenvolvimento, exigindo o aperfeiçoamento de rotas de purificação a partir do LiOH *technical grade* (BALARAM et al., 2024). Impurezas como cálcio e carbonato comprometem a eficiência eletroquímica das baterias (BOROUMAND et al., 2024). Entre as técnicas de purificação, destaca-se a precipitação, utilizando hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) para remoção de carbonatos (Equação 1) e ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) para remoção do cálcio precipitando oxalato de cálcio (Equação 2), composto insolúvel que pode ser removido por filtração (GRÁGEDA et al., 2017).

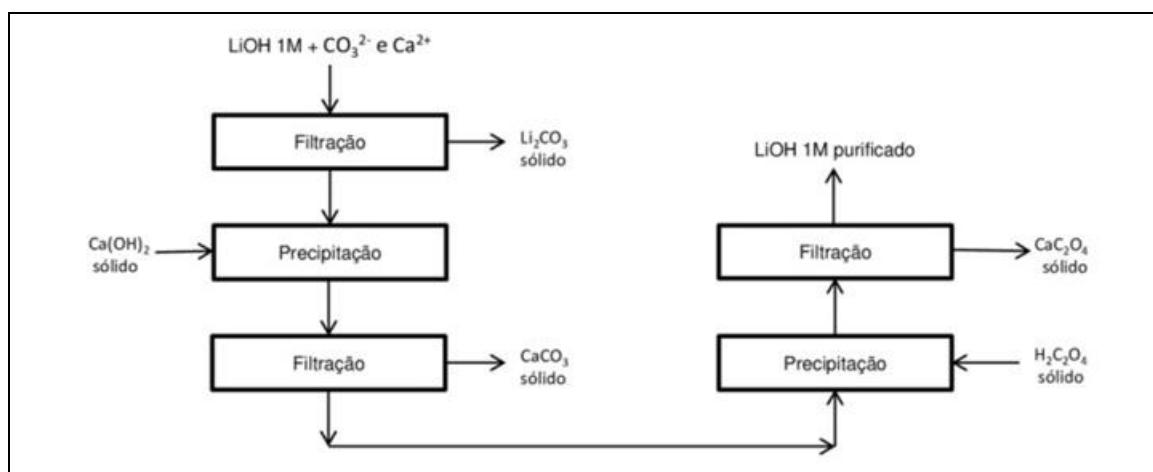


2. Objetivos

Apresentar uma rota viável de purificação para hidróxido de lítio, baseada na adição de agentes precipitantes para remoção seletiva de íons carbonato e cálcio, melhorando assim a competitividade da indústria nacional.

3. Material e Métodos

Para a realização dos experimentos utilizou-se uma placa de aquecimento com agitação IKA C-MAG HS7 e um agitador mecânico IKA RW 20 digital. A filtração foi conduzida com um kit a vácuo utilizando membrana de 47 mm. Os principais reagentes foram LiOH *technical grade* (cedido pelo IEN/CNEN), Ca(OH)_2 P.A. (Isofar) e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P.A. (NEON). Uma solução de LiOH 1,0 mol.L⁻¹, preparada a partir de LiOH·H₂O *technical grade*, foi purificada em três etapas: 1) remoção de Li_2CO_3 por filtração; 2) precipitação de CO_3^{2-} com Ca(OH)_2 (20,4 g), eliminando CaCO_3 ; e 3) remoção de Ca^{2+} com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, precipitando CaC_2O_4 (figura 1). Ensaios com 200 mL de solução foram realizados a 230 rpm por 30 min, em temperaturas de 25°C, 50°C, 75°C, 90°C e 100 °C. O sobrenadante purificado foi enviado para caracterização química após a última filtração.



Fonte: Autores.

Figura 1. Fluxograma das etapas de purificação de 1 mol.L⁻¹ LiOH.

Para determinar as concentrações de Li^+ e Ca^{2+} , utilizou-se espectrometria de absorção atômica. Os íons OH^- e CO_3^{2-} foram quantificados por titulação e a análise estrutural foi realizada por DRX. Calculou-se a eficiência de remoção (%Ef) com base nas concentrações inicial e final de Ca^{2+} e CO_3^{2-} .

4. Resultados e Discussão

A solução de LiOH 1 M formou precipitado insolúvel de Li_2CO_3 por carbonatação com CO_2 atmosférico. A filtração removeu 25% do Li^+ e CO_3^{2-} , gerando 2,84 g de resíduo. Após a filtração, os principais contaminantes na solução foram CO_3^{2-} ($1.314 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Ca^{2+} ($15,12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ambos acima do nível *battery grade*. As concentrações de OH^- e Li^+ foram 17.834 e $7.592 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A remoção de CO_3^{2-} por precipitação como CaCO_3 variou com a temperatura, atingindo 54,5% a 25°C e caindo a 0% a 100°C . A remoção de Ca^{2+} como CaC_2O_4 manteve eficiência >92% em toda a faixa, chegando a 95,9% a 25°C (figura 2).

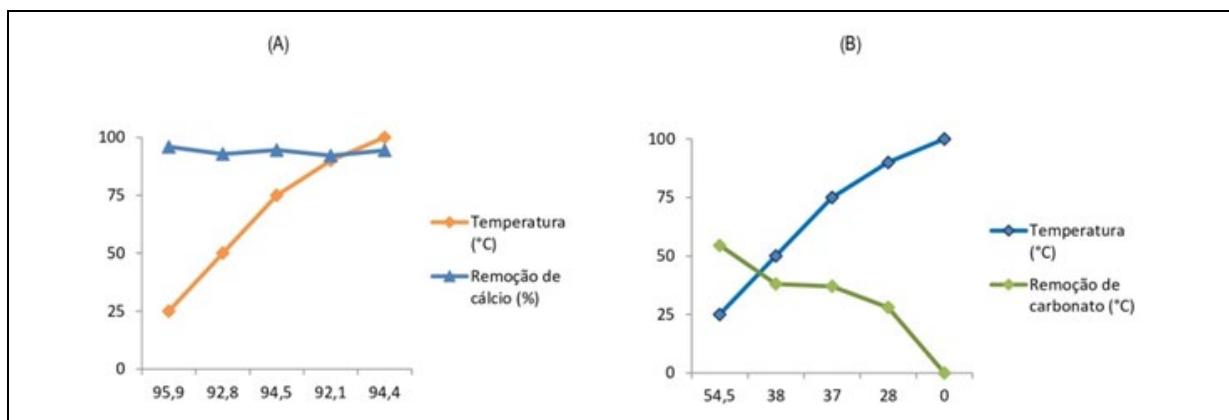


Figura 2. A) Eficiência da remoção de Ca^{2+} . B) Eficiência da remoção de CO_3^{2-} .

A Tabela 1 mostra as taxas de remoção mais satisfatórias para íons CO_3^{2-} e Ca^{2+} , ambos a 25°C . Esses dados evidenciam que o controle da temperatura é determinante na purificação do LiOH , favorecendo reações em condições próximas à temperatura ambiente. A remoção mais eficiente das impurezas melhora a qualidade do $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtido e demonstra o potencial da técnica para aplicações industriais.

Tabela 1. Caracterização final da solução de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiOH .

Espécie	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) inicial	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) final	Taxa de remoção (%)
Li	7.592	7.592	-
OH^-	17.834	17.834	-
CO_3^{2-}	1.314	597	54.5
Ca	15.2	0.63	95.9

5. Conclusão

A purificação da solução de LiOH é afetada pela carbonatação, que forma Li_2CO_3 por absorção de CO_2 atmosférico e gera resíduos insolúveis. Os testes em diferentes temperaturas mostraram melhor desempenho a 25 °C para remoção dos íons carbonato e cálcio, enquanto a 100 °C a eficiência caiu devido ao aumento da solubilidade dos precipitados. Esses resultados mostram a importância do controle temperatura para remover impurezas antes da cristalização do LiOH, garantindo maior pureza e melhor desempenho do produto para uso em baterias de íon-lítio.

6. Agradecimentos

Ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações pelo incentivo à pesquisa no Brasil, via CNPq e Programa de Capacitação Institucional (PCI-CETEM/MCTI), que financiou esta pesquisa. Agradeço aos meus supervisores, Dr. Paulo Braga, Dr^a. Caroline Brigido e Dr. Leonardo Bastos, pelo suporte no desenvolvimento desta pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

BALARAM, V.; SANTOSH, M.; SATYANARAYANAN, M.; SRINIVAS, N.; GUPTA, H. Lithium: A review of applications, occurrence, exploration, extraction, recycling, analysis, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, v. 15, p. 101868, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2024.101868>.

BOROUMAND, Y.; RAZMOJU, A. Adsorption-type aluminium-based direct lithium extraction: The effect of heat, salinity and lithium content. *Desalination*, v. 577, p. 117406, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117406>.

GRÁGEDA, M.; GONZÁLEZ, A.; GRÁGEDA, M.; USHAK, S. Purification of brines by chemical precipitation and ion-exchange processes for obtaining battery-grade lithium compounds. *International Journal of Energy Research*, v. 42, p. 2386-2399, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.4008>.

LIU, H.; AZIMI, G. Production of battery grade lithium hydroxide monohydrate using barium hydroxide causticizing agent. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 179, p. 106115, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106115>.