



Produção direta de hidróxido de lítio a partir de concentrado de espodumênio

Tímmon Christian Vargas

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Ricardo Pires Peçanha, Ph. D.

Sílvia Cristina Alves França, D.Sc.

Paulo Fernando Almeida Braga, D.Sc.

Outubro de 2014

PRODUÇÃO DIRETA DE HIDRÓXIDO DE LÍTIO A PARTIR DE CONCENTRADO DE ESPODUMÊNIO

Tímmon Christian Vargas

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

Hudson Jean Bianchini Couto, D. Sc.

Orientado por:

Prof. Ricardo Pires Peçanha, Ph. D.

Sílvia Cristina Alves França, D. Sc.

Paulo Fernando Almeida Braga, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2014

Vargas, Tímmon Christian.

Produção direta de hidróxido de lítio a partir de concentrado de espodumênio / Tímmon Christian Vargas. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2014.

viii, 46 il.

(Projeto final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientador: Prof. Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

1. Hidróxido de Lítio 2. Espodumênio 3. Pegmatitos 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ / EQ).
5. Ricardo Pires Peçanha, Sílvia Cristina Alves França e Paulo Fernando Almeida Braga. I.
Produção direta de hidróxido de lítio a partir de concentrado de espodumênio

AGRADECIMENTOS

A todos os familiares, pelo apoio explícito, manifestado em cada encorajamento, e implícito, presente em cada elogio, desde os tempos de criança até hoje. Em especial a meus avós Arthur e Cleo, que já nos deixaram, e Jorge, Telma e Anna, que até hoje me apoiam.

Aos amigos, por entenderem os momentos de ausência, sempre fornecendo o suporte emocional necessário. E aos colegas, pela companhia e colaboração ao longo dessa singular jornada acadêmica.

Aos orientadores, por toda paciência e compreensão ao longo do desenvolvimento do projeto, mas principalmente pelo aprendizado adquirido a partir de seus ensinamentos e práticas. Ao CETEM e todos seus colaboradores que de alguma forma contribuíram para esse trabalho.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

PRODUÇÃO DIRETA DE HIDRÓXIDO DE LÍTIO A PARTIR DE CONCENTRADO DE ESPODUMÊNIO

Tímmon Christian Vargas

Orientadores: Prof. Ricardo Pires Peçanha, Ph. D.; Sílvia Cristina Alves França, D.Sc.; e Paulo Fernando Almeida Braga, D.Sc

Este trabalho faz uma revisão da indústria do lítio: da ocorrência e beneficiamento de seus minerais comerciais, em especial o espodumênio, até a produção de seus compostos (carbonato e hidróxido de lítio). Embora nos últimos anos os compostos de lítio tenham experimentado um aumento da demanda devido a seu uso na fabricação de baterias, no Brasil essa tendência não se verifica, com a principal aplicação sendo na produção de graxas e lubrificantes. As duas principais fontes de extração do lítio são os minerais e as salmouras, sendo que estas, por apresentarem processamento menos custoso, são economicamente mais competitivas. O Brasil possui reservas somente de minerais e a produção é realizada a partir do espodumênio. Apesar de o produto de maior demanda na indústria nacional ser o hidróxido de lítio, é utilizada a rota ácida de processamento, que produz carbonato.

O trabalho caracterizou um concentrado de espodumênio (5,5% Li_2O) e avaliou a viabilidade de uma rota alcalina para produção direta de hidróxido de lítio. Foram utilizadas técnicas de concentração (líquido denso e classificação em peneiras) visando separar os minerais de ganga e aumentar o teor de lítio no concentrado a ser lixiviado.

A separação em líquido denso apresentou separações mais eficientes em granulometrias mais altas. O tratamento térmico, aliado a uma classificação em peneiras, elevou em 22% o teor de Li_2O no concentrado. A metodologia proposta no trabalho foi capaz de produzir hidróxido de lítio a partir de uma mistura espodumênio-calcário de 1:5, tendo a extração por lixiviação alcalina atingido recuperações em torno de 80% para um tempo de 150 minutos.

Índice

I – Introdução	9
II – Objetivo	12
III – Revisão Bibliográfica	13
III.1 – Pegmatitos litíferos	13
III.2 – A indústria do lítio	16
III.3 – Benefiamento e produção de compostos de lítio no Brasil.....	21
IV – Materiais e Métodos	30
IV.1 – Preparação da amostra	31
IV.2 – Caracterização da amostra	32
IV.3 – Separação em líquido denso.....	33
IV.4 – Decriptação	33
IV.5 – Concentração do espodumênio	34
IV.6 – Ensaio de lixiviação alcalina	34
V – Resultados e Discussão	34
V.1 – Caracterização da amostra.....	34
V.2 – Separação em líquido denso	35
V.3 – Concentração do espodumênio.....	36
V.4 – Decriptação	37
V.5 – Ensaio de lixiviação alcalina	39
V.6 – Cristalização do hidróxido de lítio	42
VI – Conclusões e Sugestões	43
VII – Bibliografia	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I – Porcentagem de lítio produzido a partir de pegmatitos	10
Figura II – Estados detentores de reservas litiníferas	11
Figura III – Minerais litiníferos comerciais.....	15
Figura IV – Cristal de espodumênio proveniente de Araçuaí-MG.....	16
Figura V – Compostos de lítio produzidos no Brasil	20
Figura VI – Beneficiamento de minério de espodumênio brasileiro.....	16
Figura VII – Diagrama em blocos da rota ácida do concentrado de espodumênio	26
Figura VIII – Aplicações de compostos de lítio no mundo.....	28
Figura IX – Principais setores de aplicação dos compostos de lítio no Brasil	28
Figura X – Diagrama de blocos da rota proposta	31
Figura XI – (a) Concentrado recebido (-6 mm) e (b) concentrado britado (-2 mm)	32
Figura XII – (a) Amostra de concentrado de espodumênio; (b) homogeneização e coleta de alíquotas	32
Figura XIII – Equipamentos usados na caracterização mineralógica.....	33
Figura XIV – Forno mufla e cadinhos.....	33
Figura XV – Amostras de produtos da separação de espodumênio em líquido denso... 35	
Figura XVI – Espodumênio antes e após a etapa de decriptação e classificação.....	37
Figura XVII – Difractogramas de raios-X do espodumênio natural e decriptado	38
Figura XVIII – Amostras de clínquer.....	39
Figura XIX – Ensaio de lixiviação a quente em laboratório	40
Figura XX – Curva cinética de extração de lítio em água (T= 90°C)	41
Figura XXI – Hidróxido de lítio cristalizado.....	42

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I – Principais minerais presentes no minério de espodumênio e suas densidade	14
Tabela II – Principais minerais litiníferos e seus respectivos teores de Li ₂ O.....	14
Tabela III – Reservas atuais em termos de Li ₂ O	18
Tabela IV – Valores de referência para unidade produtos de lítio de pegmatitos.....	20
Tabela V – Composição química do concentrado de espodumênio	34
Tabela VI – Teores e recuperação de lítio por fração granulométrica após decriptação e concentração	37
Tabela VII – Resultados da lixiviação aquosa a quente dos produtos da decriptação em mufla com diferentes proporções mássicas entre espodumênio e calcário	40
Tabela VIII – Insumos utilizados na produção de 1 tonelada de hidróxido de lítio a partir de minério de espodumênio	43

LISTA DE SIGLAS (em ordem de aparição)

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

MME – Ministério das Minas e Energia

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

RFP – Relatório Final de Pesquisa

USGS – United States Geological Survey (Serviço Geológico dos Estados Unidos, em inglês)

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (Serviço Geológico do Brasil)

ROM – Run of Mine (direto da mina, em inglês)

LITHCOA – Lithium Corporation of America (Corporação de Lítio da América, em inglês)

CBL – Companhia Brasileira de Lítio

LCE – Lithium Carbonate Equivalent (carbonato de lítio equivalente, em inglês)

OPEX – Operational Expenditure (custo operacional, em inglês)

CAPEX – Capital Expenditure (custo de capital, em inglês)

I – Introdução

O lítio é o mais leve dos metais e, assim como os demais metais alcalinos, é altamente reativo, tem grande potencial eletroquímico e baixa densidade. Devido a essas características, seu uso intensivo em baterias de equipamentos eletro-eletrônicos e o crescimento significativo da fabricação de veículos elétricos ou híbridos, cujas baterias são feitas à base de íon-lítio, o chamado “mineral portador do futuro” tem merecido grande destaque no mundo (Braga e França, 2011).

É considerado um elemento relativamente raro na crosta terrestre, sendo o 27º mais abundante. Embora existam, disseminados pelo planeta, muitos depósitos de minerais e salmouras de lítio, poucos apresentam viabilidade econômica de exploração (Garret, 2004). As dificuldades no aproveitamento não se limitam às baixas concentrações de lítio e localização remota de diversos depósitos, mas se estendem à cadeia produtiva, com altos custos envolvidos no beneficiamento e processamento do minério.

Os principais países produtores mundiais de compostos de lítio são o Chile, a Argentina, a China, a Austrália e os Estados Unidos, e que somados com a Bolívia e Canadá são detentores das reservas mais expressivas do mundo. O lítio é extraído a partir de duas fontes principais: os minerais e as salmouras. Chile, Argentina, Estados Unidos e Canadá são detentores de depósitos de sal (salmouras), enquanto que países como Brasil, Austrália e Canadá possuem reservas de minério, especialmente de espodumênio. Na China são encontradas reservas e recursos de ambas as fontes. A Bolívia detém grandes reservas de salmouras de lítio no salar de Uyuni, que se confirmadas, podem representar cerca de 50% das reservas mundiais (Garcia, 2013).

Atualmente a maior aplicação do lítio e seus compostos é na produção de baterias de íon-lítio, para tanto é necessário um carbonado de lítio de alta pureza (99% grau técnico; 99,5% grau bateria), tornando o processamento mais caro de acordo com a origem do lítio extraído. Nesse contexto, o lítio extraído a partir de minérios apresenta vantagens em termos de menor quantidade de contaminantes, quando comparados aos produzidos a partir das salmouras (Braga e França, 2011). As salmouras são compostas por uma gama de outros sais, que são separados entre si por meio da cristalização fracionada. O produto final, LiCl, sempre apresenta contaminantes de outros cátions e ânions, devido à dependência da característica dos produtos de solubilidade dos diferentes sais presentes nessas salmouras (Kesler *et al.*, 2012).

Um estudo feito por Braga e França (2011) mostra que previsões da empresa de consultoria especializada, SignumBOX de Santiago do Chile, indicam que o mercado de hidróxido de lítio deverá atingir a marca de 183 milhões de toneladas no ano de 2025. O mercado mundial atual de hidróxido é de 26 milhões de toneladas, e fabricantes de baterias chineses estão tendo um maior interesse em utilizar o hidróxido de lítio em vez do carbonato. O mercado de baterias para celulares deverá crescer de 27 milhões de toneladas para cerca de 100 milhões de toneladas no ano de 2025 (Moore, 2011).

Embora a maior parte do lítio extraído no mundo seja proveniente de salmouras e devido à demanda crescente da China por compostos de lítio nos últimos anos, tem crescido a produção a partir de pegmatitos, conforme mostrado na Figura I, segundo informações publicadas pela SignumBOX (2011).

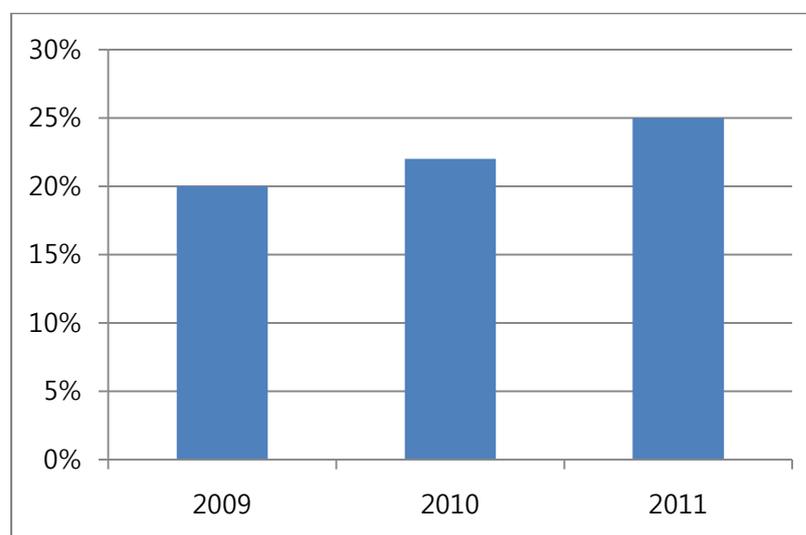


Figura I – Porcentagem de lítio produzido a partir de pegmatitos, em relação à produção total mundial

Os principais compostos de lítio são o carbonato e o hidróxido de lítio. No Brasil, a produção industrial de compostos de lítio é obtida diretamente do mineral espodumênio, um aluminossilicato ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) que é também explotado na Austrália, o maior produtor de lítio de pegmatitos. O espodumênio é o mais abundante dos minerais de lítio, e a rota utilizada para o seu processamento define que composto de lítio será produzido. A rota alcalina têm o hidróxido de lítio como produto final, enquanto que na rota ácida o produto é o carbonato.

No Brasil a comercialização internacional (exportação e importação) de minérios, minerais e compostos de lítio é controlada pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), devido à possível utilização destes insumos no setor nuclear. As crescentes demandas do mercado e a importância do lítio para a matriz energética

mundial induziram o Governo Brasileiro, por meio de uma ação conjunta entre os Ministérios das Minas e Energia (MME) e da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), a contemplar, em 2010, o lítio como um dos minerais estratégicos mais importantes para o desenvolvimento do país, estando priorizado no Plano Nacional de Mineração 2030.

O Brasil possui reservas de minerais de lítio, proveniente de pegmatitos situados nas regiões sudeste e nordeste. Os estados são indicados na Figura II.

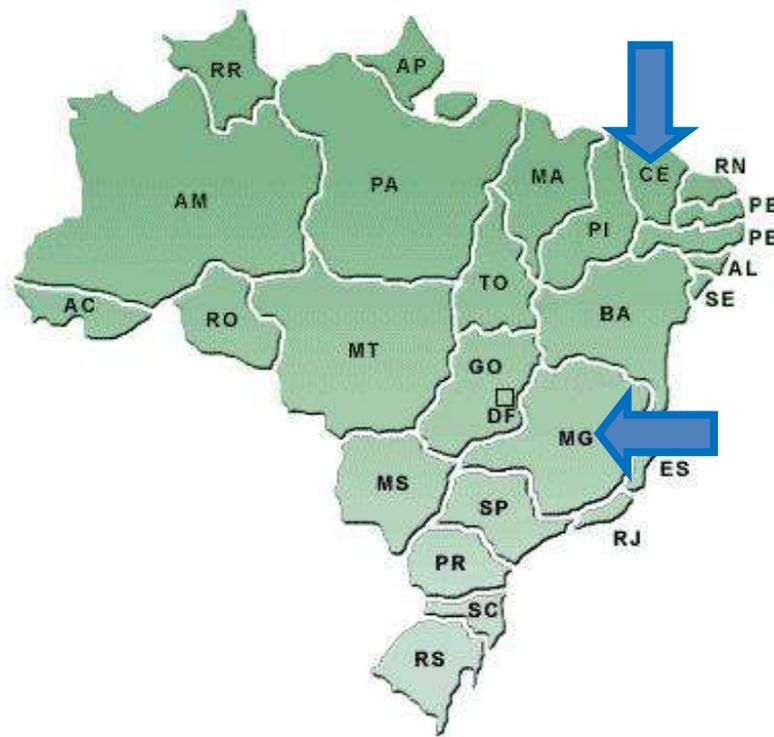


Figura II – Estados detentores de reservas litiníferas

As reservas nacionais, lavráveis estão localizadas no estado de Minas Gerais, havendo ainda Relatórios Finais de Pesquisa (RFP) que indicam a presença de reservas também no Ceará, num total de cerca de 46 mil toneladas de Li_2O . Isso representa 0,4% das reservas mundias, segundo dados do Serviço Geológico Americano – Unites States Geological Survey (USGS, 2014).

No Brasil, a produção de compostos é realizada por apenas uma empresa que, em 2012, produziu 222 toneladas de carbonato de lítio e 427 toneladas de hidróxido de lítio mono-hidratado (Garcia, 2013). Ainda que a produção declarada de carbonato tenha sido esta, todo o hidróxido de lítio produzido foi convertido a partir de carbonato. Assim, há atualmente um descompasso entre a demanda do mercado nacional e a rota de produção vigente.

Apesar do processamento no Brasil ser realizado somente pela rota ácida, o composto de lítio de maior demanda é, há anos, o hidróxido, que é utilizado na fabricação de graxas automotivas. Assim, a maior parte do carbonato de lítio produzido precisa ser convertida em hidróxido antes de ser comercializada, encarecendo ainda mais o custo de produção daquele que é atualmente o principal produto da empresa. Desta forma, a implantação de uma rota de produção direta de hidróxido de lítio pode tornar-se uma alternativa economicamente interessante no sentido de adequar a produção nacional à sua atual demanda de mercado.

A mais importante aplicação do hidróxido de lítio é na indústria de graxas lubrificantes, das quais as graxas de lítio representam cerca de 70%. As graxas de lítio são largamente utilizadas devido ao seu alto desempenho (resistentes à umidade e temperatura elevada), e esta aplicação foi o destino de 94,7% das vendas internas de hidróxido de lítio em 2012 (Anuário ABIQUIM, 2012).

II – Objetivo

Este trabalho tem como objetivo avaliar uma rota tecnológica para produção direta de hidróxido de lítio, a partir de um concentrado de espodumênio com teor de 5,5% Li_2O . A substituição de insumos importados utilizados no processamento pela rota ácida (ácido sulfúrico e barrilha) por calcário nacional pode diminuir os custos da produção de hidróxido de lítio no Brasil.

O projeto tem como objetivos específicos:

- Propor uma rota alcalina de processamento do concentrado de espodumênio para a produção direta de hidróxido de lítio;
- Caracterizar química e mineralógicamente o concentrado de espodumênio;
- Retirar minerais de ganga presentes no concentrado de espodumênio através da separação em líquido denso;
- Estudar a etapa de tratamento térmico e aproveitar a friabilidade conferida para, através de uma classificação em peneiras, promover um aumento no teor de Li_2O no concentrado a ser lixiviado;
- Realizar um estudo cinético da lixiviação alcalina, no sentido de favorecer a extração do lítio presente no concentrado mineral;
- Produzir hidróxido de lítio por meio da rota alcalina pela metodologia proposta

no trabalho.

III – Revisão Bibliográfica

III.1 – Pegmatitos litiníferos

III.1.1 – Geologia e ocorrência

Pegmatitos são rochas ígneas de granulação grosseira, contendo usualmente como minerais majoritários feldspato, quartzo e mica. Os pegmatitos têm forma de lentes ou veios, e ocorrem em rochas ígneas intrusivas ou metamórficas. Podem apresentar extensão desde poucos metros até quilômetros. O resfriamento lento de fluidos aquosos densos de magma, que se separaram na fase final de cristalização, é associado à formação da maioria dos pegmatitos. Esse processo favoreceu o crescimento de cristais de minerais portadores de elementos raros como lítio, céσιο, rubídio, berílio, nióbio, tântalo e boro. As combinações de raios e cargas iônicas destes não se adequam aos minerais que usualmente formam rochas, sendo assim chamados de minerais pegmatofílicos (Viana, 2006).

A distribuição do lítio presente em rochas ígneas está relacionada com seu tamanho, carga e com a presença de magnésio e ferro. Na cristalização inicial do magma, a abundância destes elementos favorece a formação de minerais ferromagnesianos, em detrimento do lítio, que acaba sendo concentrado em pegmatitos silicatados (Braga e Sampaio, 2008).

Na maioria dos pegmatitos litiníferos, existem diversas zonas com composições variáveis dos diferentes minerais de lítio e dos minerais graníticos usualmente presentes em pegmatitos (quartzo; micas como a muscovita, biotita e lepidolita; e feldspatos sódico, a albita, ou potássico, o microclínio), assim como outros minerais raros. Os minerais de lítio são normalmente encontrados na zona intermediária-final, no cerne do pegmatito, sendo bastante ampla a variedade de número de zonas e diferentes processos de mineralização em que estes ocorrem (Garrett, 2004).

A Tabela I apresenta os principais minerais encontrados nos pegmatitos litiníferos brasileiros e suas respectivas densidades. A densidade é uma propriedade física utilizada nos processos de separação gravíticos, como o meio denso, que é a principal operação aplicada no beneficiamento do minério de espodumênio no Brasil.

Tabela I – Principais minerais presentes no pegmatito litinífero e suas densidades

Mineral	Densidade (g/cm³)
Espodumênio	3,20
Muscovita	2,87
Quartzo	2,66
Microclínio	2,54

Fonte: Viana, 2006

Conforme verificado na Tabela I, existe uma diferença entre a densidade do espodumênio (3,20 g/cm³) e dos outros minerais (2,87 a 2,54 g/cm³). Essa é a principal propriedade diferenciadora usada na concentração do espodumênio.

III.1.2 – Minerais litiníferos comerciais

São conhecidos mais de 145 minerais contendo lítio como elemento majoritário (teor maior que 0,002% Li₂O), e cerca de 25 contendo acima de 2% Li₂O. No entanto poucos apresentam teor suficiente para serem considerados comerciais. Os principais minerais comerciais de lítio, bem como seus teores típicos e teóricos, são agrupados e listados na Tabela II (Garret, 2004). Alguns destes são apresentados na Figura III.

Tabela II – Principais minerais litiníferos e seus respectivos teores de Li₂O

Grupo	Mineral	% Li₂O teórica	% Li₂O típica	Densidade
Aluminossilicatos	Eucryptita	11,9	4,5 a 6,5	2,65
	Espodumênio	8,0	2,9 a 7,7	3,20
	Petalita	4,9	3,0 a 4,7	2,50
Fosfatos	Amblygonita	10,1	7,5 a 9,5	3,00
	Montebrasita	10,3	7,5 a 9,5	3,00
Micas	Lepidolita	7,7	3,0 a 4,1	3,30
	Zinnwaldita	5,6	2,0 a 5,0	3,30

Fonte: (Garret, 2004); (Wietelmann e Bauer, 2005); (Braga e Sampaio, 2008)



Figura III – Minerais litíferos com valor comercial. Fonte: CPRM

Oito elementos químicos compõem 98% da crosta terrestre: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, cálcio, sódio e potássio. Entre esses elementos, somente o oxigênio e silício correspondem a cerca de 70% da crosta. Essa abundância explica porque os minerais contendo silício e oxigênio, os denominados silicatos, são os mais abundantes da crosta terrestre (Viana, 2006).

O espodumênio é o mais abundante dos minerais de lítio, o de mais elevada dureza (6,5 a 7 Mohs) e atualmente o de maior produção no mundo. Sua cor normalmente é verde claro, mas varia de quase branco até verde escuro (Figura IV), de acordo com o teor de ferro presente. Quando em sua forma cristalina α -espodumênio, apresenta uma densidade de $3,2 \text{ g/cm}^3$ e é pouco reativo. Em torno da temperatura de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ sofre modificação irreversível de sua estrutura cristalina passando a β -espodumênio, forma mais reativa, friável e com densidade de $2,4 \text{ g/cm}^3$. Foi o mineral de lítio explorado por países como Estados Unidos e Canadá (Garret, 2004), e atualmente é produzido por Brasil, China e Austrália, sendo este último o maior produtor mundial de lítio a partir de pegmatitos.



Figura IV – Cristal de espodumênio proveniente de Araçuaí-MG

III.2 – A indústria do lítio

III.2.1 – Histórico

O elemento lítio foi descoberto pelo geólogo sueco Arfvedson em 1817, no mineral petalita coletado de um pegmatito em Uto, Suécia. Notando se tratar de um novo elemento, Arfvedson nomeou-o com a palavra grega que significa pedra: lithos. O lítio não ocorre livre na natureza e foi isolado na forma metálica pela primeira vez em 1818 por Sir Humphrey Davy e Brande, em pequenas quantidades. Em 1854 Robert Bunsen e Mathiessen conseguiram produzir quantidades consideráveis de lítio metálico, mas a primeira produção em escala industrial ocorreu em 1925, pela empresa alemã Metallgesellschaft. A empresa utilizou o mineral de lítio zinnwaldita, encontrado na região de Zinnwald, na Alemanha (Wietelmann & Bauer, 2005). Os compostos de lítio só foram produzidos comercialmente nos Estados Unidos nos anos 1927 (Maywood Chemical Co.) e 1930 (Foote Mineral Co.), desde então os norte americanos passaram a dominar o mercado mundial de minérios e compostos de lítio (Braga e Sampaio, 2008).

A rota alcalina de processamento de espodumênio foi desenvolvida em 1930 pela Foote Mineral Co., localizada na Carolina do Norte. Sua produção era voltada para o carbonato de lítio, partindo de minério de espodumênio proveniente de jazida em Kings Mountains-NC. Em 1946 foi desenvolvida pela LITHCOA (Lithium Corporation

of America) a rota ácida de processamento de espodumênio, mostrando-se mais eficiente que a rota alcalina na produção de carbonato de lítio (Braga e Sampaio, 2008).

A produção de compostos de lítio a partir de salmouras iniciou-se em 1986. As empresas norte americanas Cyprus Foote Mineral Co. e FMC Corp. Lythium Division concentraram suas operações na extração de lítio de evaporitos (salmouras concentradas), com alto teor, do deserto do Atacama (Chile) e no salar del Hombre Muerto (Argentina). A produção de lítio de evaporitos mostrou-se muito menos custosa que o processamento de pegmatitos, levando ao fechamento nos Estados Unidos das fábricas que processavam minério de espodumênio (Braga e Sampaio, 2008).

A produção mundial de lítio está concentrada nas mãos de um duopólio formado pelas empresas norte-americanas Tanexco e Rockwood Lithium (que recentemente incorporou a alemã Chemetall) (Reis, 2013). Fazem parte da Tanex Corp. a SQM-Chile e Gwalia-Austrália, enquanto que a Rockwood Specialties Group Inc. inclui a Chemetall-Alemanha, Cyprus Foote-EUA e SCL-Chile. Essas duas empresas respondem por mais de 80% do mercado de compostos de lítio (Garcia, 2012).

A produção brasileira de compostos de lítio era realizada pela empresa estatal Nuclemon, que na década de 1970 produzia cerca de 100 toneladas por ano. Na década de 1980 essa produção foi caindo para patamares em torno de 30 toneladas por ano, até ser criada, no início dos anos 1990, a CBL – Cia Brasileira de Lítio, que substituiu a Nuclemon como produtora nacional de compostos de lítio, operando com mina própria. A planta química da empresa utiliza a rota ácida para a extração do lítio, usando o minério de espodumênio e tendo como produto final o carbonato e o hidróxido de lítio (Braga e França, 2010).

III.2.2 – Reservas

As reservas mundiais, em termos de óxido de lítio (Li_2O) e sem considerar a Bolívia, que não divulga seus dados, são em torno de 13 milhões de toneladas. O Chile detém 57,7% destas, seguido por China com 27%, Austrália com 7,7% e Argentina com 6,5%. Reservas brasileiras são da ordem de 46 mil toneladas de Li_2O , representando cerca de 0,4% das reservas mundiais, como mostra a Tabela III (USGS, 2014).

Tabela III – Reservas atuais em termos de Li₂O

País	Reservas (10³ t)
Brasil	46
China	3.500
Austrália	1.000
Chile	7.500
Argentina	850
Portugal	60
Zimbábue	23
Estados Unidos	38
Bolívia	N.D.
Mundo	13.000

Fonte: USGS, 2014. (N.D. = Não divulgado)

Dentre os países detentores das reservas mais expressivas, aqueles que as possuem na forma de pegmatitos são a China e a Austrália, enquanto que a região dos três países sulamericanos – Chile, Bolívia e Argentina – é reconhecidamente onde estão concentradas as maiores reservas globais do lítio, na forma de salares. Além de Austrália e China, possuem reservas lavráveis de pegmatitos, em menor escala, países como o Brasil, Estados Unidos, Portugal e Zimbábue (Garret, 2004).

Comparando-se os depósitos de pegmatitos e salares conhecidos no mundo: em termos de quantidades, os salares possuem reserva média de 1,45 Mt Li por depósito, muito mais elevada que a de um depósito de pegmatito, que apresenta cerca de 0,11 Mt Li. No entanto, as salmouras produzidas nos salares diferem muito entre si, não garantindo que o sucesso na extração de lítio em uma delas se repita em outras. Assim, os salares têm grande quantidade total de lítio (21,6 Mt), porém em baixas concentrações, enquanto reservas pegmatíticas, ainda que menores (3,9 Mt), possuem teores de lítio mais elevados, na faixa 1-2% Li₂O (Kesler *et al.*, 2012).

Existem ainda outras fontes não usuais de lítio que podem tornar-se importantes: rochas expostas à ação de salmouras ou soluções hidrotermais subterrâneas (3,4 Mt Li) e fontes geotérmicas ou salmouras presentes em campos de exploração de petróleo (2 Mt Li). Entretanto, essas fontes alternativas necessitam de métodos de processamento diferentes e ainda são pouco desenvolvidas para ter sua extração viabilizada. Cabe ressaltar que existem indicativos de quantidades significativas de sais de lítio na camada

do pré-sal, o que aumentará ainda mais o volume de recursos desse bem mineral no Brasil (Kesler *et al.*, 2012).

Assim como o Brasil, nações como os Estados Unidos e a China também tratam de forma estratégica o elemento lítio. A existência de reservas de pegmatitos litiníferos nesses países os faz tratar com sigilo e controle os dados oficiais sobre lavra, produção e comercialização de minerais litiníferos ou seus compostos químicos. Os Estados Unidos consideram de “segurança nacional” as informações a esse respeito e, devido a isso, não informam a situação de seus estoques nem sua produção anual de compostos de lítio. Suas reservas são apresentadas anualmente pela USGS com valores uniformes (38 mil toneladas) desde o ano de 2009, quando houve mudança nos critérios utilizados para o cálculo das reservas dos países (Garcia, 2013).

III.2.3 – Produção e economia

A Talison Minerals é a maior produtora mundial de concentrado de minerais de lítio a partir de pegmatitos na atualidade, operando a mina e planta de beneficiamento em Greenbushes, no sudoeste da Austrália. Nos últimos anos, a China tem apresentado grandes altas em sua produção de compostos de lítio, chegando a um aumento de cerca de 30% entre os anos de 2010 e 2011. Empresas chinesas precisam importar concentrado mineral para suprir sua demanda por compostos químicos de lítio, no entanto sua produção mineral é de difícil estimativa devido ao tratamento sigiloso adotado pelo governo. Visando atender a essa crescente demanda chinesa por espodumênio de alto teor, desde 2012 a mineradora australiana Talison vem investido em melhorias para dobrar sua capacidade produtiva de lítio. (Garcia, 2013) (USGS, 2014).

Segundo publicação do USGS, que não inclui a produção dos Estados Unidos, em 2013 a produção mineral mundial foi estimada em 35 mil toneladas de óxido de lítio contido (Li_2O). A produção brasileira, consistindo essencialmente de concentrado de espodumênio, foi de 150 toneladas, o que representa 0,4% da mundial (USGS, 2014).

Com relação aos compostos de lítio, em termos de toneladas de LCE (carbonato de lítio equivalente, na sigla em inglês), a produção nacional nos últimos anos é apresentada no gráfico da Figura V.

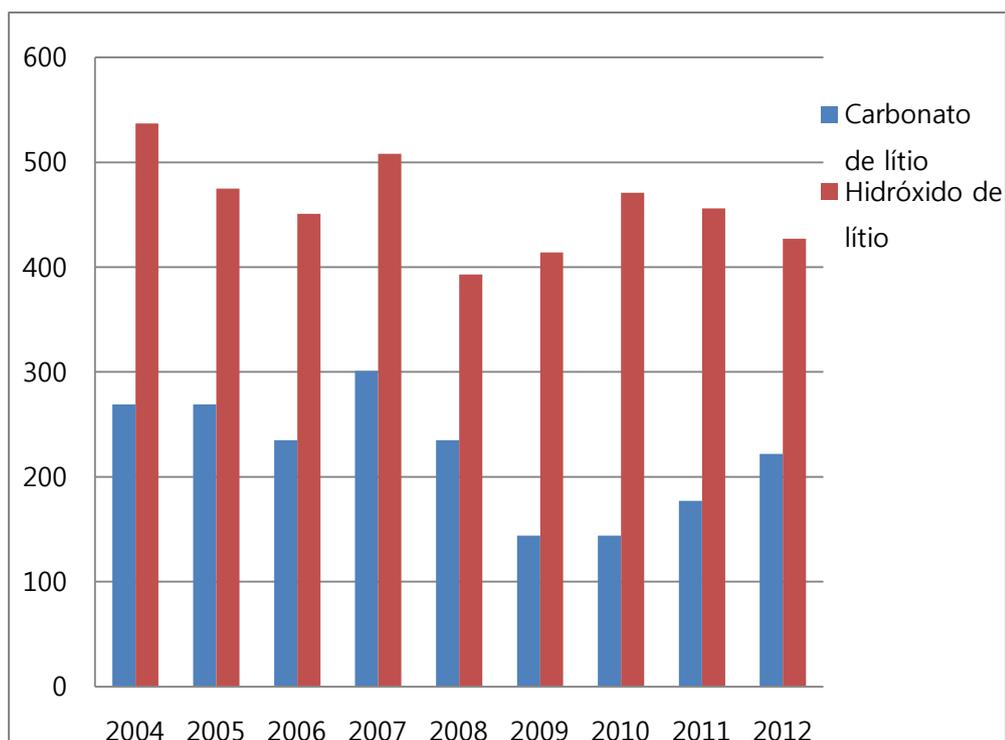


Figura V – Compostos de lítio produzidos no Brasil (em toneladas de LCE). Fonte: Garcia, 2005 - 2013

Os custos relativos ao investimento (CAPEX – Capital Expenditure) e operação exploração (OPEX – Operational Expenditure) de lítio a partir de salares ou minérios são ambos muito distintos. Os custos inerentes à lavra, cominuição e beneficiamento dos pegmatitos minerais são muito mais elevados em comparação com a extração a partir das salmouras obtidas nos salares, principalmente em países sulamericanos.

Um estudo de viabilidade feito em 2014 pela empresa canadense Nemaska, para implantação e operação de uma unidade produtora de carbonato de lítio a partir de espodumênio mostrou os custos de OPEX e CAPEX apresentados na Tabela IV.

Tabela IV – Valores de referência para unidade produtos de lítio de pegmatitos

	Lavra	Concentração	Planta química
OPEX (US\$/t)	82,85	62,44	278,73
CAPEX (US\$. 10⁶)	16,2	174,4	309,1

Fonte: Estudo de viabilidade – Nemaska, 2014

Uma comparação do custo de processamento, em US\$/t de carbonato de lítio produzido, indica que para salmouras oriundas dos salares de Hombre Muerto (Argentina) e Atacama (Chile) este é de cerca de 2.200 e 1.800, respectivamente. Já para o espodumênio explorado na China o custo está em torno de 5.500 US\$/t (Braga, 2011).

A extração do lítio de salmouras é pouco intensiva em investimentos tecnológicos, mas os processos de purificação dos sais lítio oriundos de salmouras são bem mais dispendiosos. Isso se deve principalmente à presença de outros cátions e ânions, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , nocivos para certas aplicações industriais. Já nos pegmatitos, as contaminações mais comuns são de ferro de origem mineral e o proveniente das etapas de moagem, sendo necessária uma etapa de separação magnética e/ou flotação para purificação.

Das dificuldades relativas à produção de lítio no Brasil, as restrições tecnológicas das técnicas de concentração se destacam. Flotação e separação magnética, métodos comumente utilizados nas principais operações do mundo, ainda não foram implantados no Brasil devido às dificuldades relativas à seletividade do processo de separação do espodumênio dos outros minerais presentes no minério. A flotação é uma operação alternativa visando aumentar o valor agregado do processo, já que a fração fina, gerada ao longo das etapas de desmonte, britagem e cominuição, é descartada. O aproveitamento desta fração fina será capaz de promover maior competitividade à mineração dos pegmatitos brasileiros, seja pelo aumento da recuperação dos minerais de lítio ou pelo aproveitamento de outros minerais com aplicações industriais (feldspatos, quartzo e micas). Além disto, impactos ambientais podem ser diminuídos com a utilização dos minerais comerciais ainda presentes nesses rejeitos (Viana, 2006).

III.3 – Beneficiamento e produção de compostos de lítio no Brasil

III.3.1 – Beneficiamento de minério

Inicialmente o aproveitamento dos depósitos de pegmatitos litiníferos eram realizados por catação manual de seus minerais devido principalmente ao tamanho dos cristais ou aspectos visuais característicos, como hábito e coloração. Atualmente os principais métodos de concentração mineral dos pegmatitos litiníferos incluem a separação em meio denso, a separação magnética e a flotação, cada uma apresentando suas diferentes limitações e custos (Wietelmann & Bauer, 2005).

As operações de beneficiamento dos minérios de lítio são muito dispendiosas, em função do baixo teor do metal. A catação manual (*handsorting*), a separação em meio denso (tambor ou *dynawhirpool*) e a separação magnética de alta intensidade são as operações mais utilizadas. A separação em meio denso é um método gravítico, ou seja, se baseia na diferença de densidade dos minerais para separá-los. A concentração por flotação apresenta custos elevados, devido à complexidade do circuito a ser

montado. O aproveitamento do lítio de salmouras, de menor custo, fez a utilização dessa operação de separação de minerais pegmatíticos tornar-se incomum (Garret, 2004).

A produção brasileira utiliza o mineral/minério de espodumênio, lavrado na Mina da Cachoeira no município de Araçuaí-MG. O espodumênio lavrado é de cor esverdeada e o pegmatito encontra-se encaixado no xisto presente na formação geológica da região. A vida útil da reserva se estende por mais de trinta anos (Reis, 2013).

O beneficiamento do minério começa com as etapas de cominuição/classificação realizadas com britadores de mandíbula e cônicos, em um circuito de peneiras vibratórias. A concentração mineral é feita com minério ROM (1,5% Li_2O) na faixa granulométrica $-19,05 +0,8$ mm, e o concentrado beneficiado possui teor de cerca de 5% Li_2O , representando um aumento de mais de 3 vezes no teor. O diagrama da Figura VI mostra as etapas do beneficiamento (Viana, 2004).

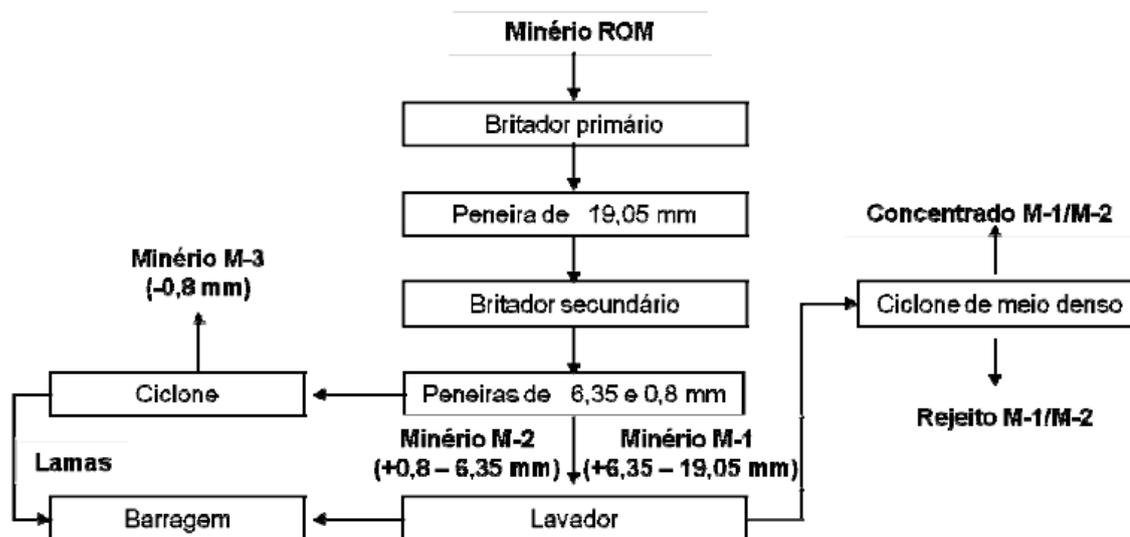


Figura VI – Beneficiamento de minério de espodumênio brasileiro. Fonte: Viana, 2004

Como observado na Figura VI, o circuito da planta de beneficiamento é constituído de britadores que, aliados a uma classificação em peneiras vibratórias, promovem a separação em 3 frações granulométrica: M-1 ($-19,05 +6,35$ mm), M-2 ($-6,35 +0,8$ mm) e M-3 ($-0,8$ mm). O minério M-3, a fração mais fina, é estocado para aproveitamento futuro, pois a separação em meio denso apresenta baixa eficiência nessa faixa granulométrica. Grande parte do espodumênio, cerca de 50%, se encontra nessa fração fina, atualmente não aproveitada (Viana, 2006). As operações de beneficiamento

consistem de uma etapa de lavagem e deslamagem, para retirada de finos. Em seguida os minérios seguem para a concentração em um hidrociclone de meio denso (*dynawhirlpool*) (Reis, 2013).

III.3.2 – Rotas de processamento utilizadas

Existem duas rotas principais para obtenção do carbonato e do hidróxido de lítio, a partir de concentrados minerais. A primeira desenvolvida foi a rota alcalina (1930), onde o concentrado mineral é calcinado com cal hidratada ou calcário e o clínquer formado é moído, lixiviado com água, filtrado e, em seguida, cristalizado sob forma de hidróxido de lítio monohidratado. A outra, mais eficiente e desenvolvida posteriormente (1946), é a rota ácida. Nesta, o concentrado mineral é calcinado (decriptado), sulfatado com ácido sulfúrico e, depois lixiviado com água. Após a lixiviação a solução de lítio é filtrada e precipitada como carbonato de lítio através da reação com a barrilha (Braga e Sampaio, 2008). Atualmente, apenas a rota ácida é utilizada. Isso ocorre devido aos altos gastos de energias requeridos pelo forno rotativo e à baixa recuperação de lítio que a rota alcalina apresenta, quando comparada à rota ácida (Wietelmann & Bauer, 2005).

Ainda que seja possível, no caso dos minerais amblygonita e lepidolita o ataque com agente químico sem pré-tratamento térmico, para minerais como o espodumênio isso não ocorre. Tanto pela rota ácida quanto pela alcalina, é necessária uma etapa de transformação, conhecida como decriptação, para que ocorra a conversão do α -espodumênio em β -espodumênio. A decriptação costuma ocorrer em fornos rotativos em temperaturas da ordem de 1.100°C , o que resulta em um aumento de volume do mineral em torno de 30% (Wietelmann & Bauer, 2005). Essa transformação além de torná-lo mais reativo e mais friável, permite as reações de troca iônica (Garrett, 2004), favorecendo a separação entre os minerais de interesse e os minerais de ganga (Vargas, 2012).

Além das conhecidas rotas ácida e alcalina, há ainda um terceiro processo de produção, menos utilizado, que se baseia na troca de íons promovida pelo aquecimento de minério de lítio com sais de sódio e potássio. Nesse processo, há a substituição dos íons Li^+ do minério pelos Na^+ e K^+ e formação de um sal solúvel de lítio; o sal comumente formado é o cloreto de lítio (Wietelmann & Bauer, 2005).

- Rota alcalina

O processo de digestão alcalina ocorre através da reação do concentrado mineral com a cal, que pode ser obtida pela calcinação do calcário (Equação 1). Assim, é possível realizar em uma única etapa a deciptação do espodumênio, a calcinação do calcário (formando cal) e a troca iônica do lítio pelo cálcio. Essa etapa de tratamento térmico deve ser realizada em forno rotativo de calcinação aquecido com chama direta. No forno, o espodumênio reage com a cal (CaO) formando um silicato de cálcio e um aluminato de lítio (Equação 2). Durante a lixiviação, o excesso de cal remanescente é convertido em hidróxido de cálcio (Equação 3), que reage com o aluminato de lítio formando hidróxido de lítio solúvel e um precipitado de aluminato de cálcio (Equação 4).



O hidróxido de lítio é então filtrado e concentrado em vários estágios de evaporação, para sua cristalização sob a forma de hidróxido de lítio monohidratado (Wietelmann & Bauer, 2005).

A alimentação do forno onde ocorre a deciptação/calcinação/reação é feita com uma parte de minério de espodumênio para cada 4 partes de calcário, e a temperatura, fator crítico para o sucesso do processo, deve ser mantida em torno de 1.040 °C. O controle eficiente da temperatura do forno é uma das dificuldades encontradas por essa rota de processamento. Temperaturas altas demais levam a sinterização do clínquer formado, enquanto que baixas demais levam à reação incompleta. A utilização de *quenching* (choque térmico) favorece a moabilidade do clínquer formado (Wietelmann & Bauer, 2005).

- Rota ácida

O processo de digestão ácida inicia-se com a etapa de tratamento térmico (decriptação) realizada em forno rotativo a temperaturas entre 1.050 – 1.100°C, para a conversão do α -espodumênio em β -espodumênio. Em seguida, ocorre a adição de ácido sulfúrico (93% p/p) em excesso (35%) a uma temperatura em torno de 250°C, nos chamados fornos sulfatadores. A troca iônica ocorre formando sulfato de lítio e resíduos de aluminossilicato (Equação 5), que são separados por filtração. O sulfato de lítio formado é então lixiviado com água e em seguida purificado, para retirada de metais alcalinos terrosos, ferro e alumínio. Por fim, a adição de barrilha (Na_2CO_3) provoca a formação e precipitação do carbonato de lítio (Li_2CO_3) como mostra a Equação 6. O sulfato de sódio formado é um co-produto do processo (Wietelmann & Bauer, 2005).



A utilização intensiva de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e barrilha (Na_2CO_3), insumos importados, tornam a rota ácida mais custosa do ponto de vista dos reagentes utilizados. Além disto, as condições agressivas que compõem suas etapas exigem instalações e equipamentos de preços mais elevados, além de aumentar o custo de manutenção do circuito. Os efluentes gerados pelo processamento via rota ácida também apresentam ameaça ao ambiente e por isso demandam tratamentos de elevado custo antes de seu descarte.

O diagrama de blocos da rota ácida de processamento de espodumênio é apresentado na Figura VII.

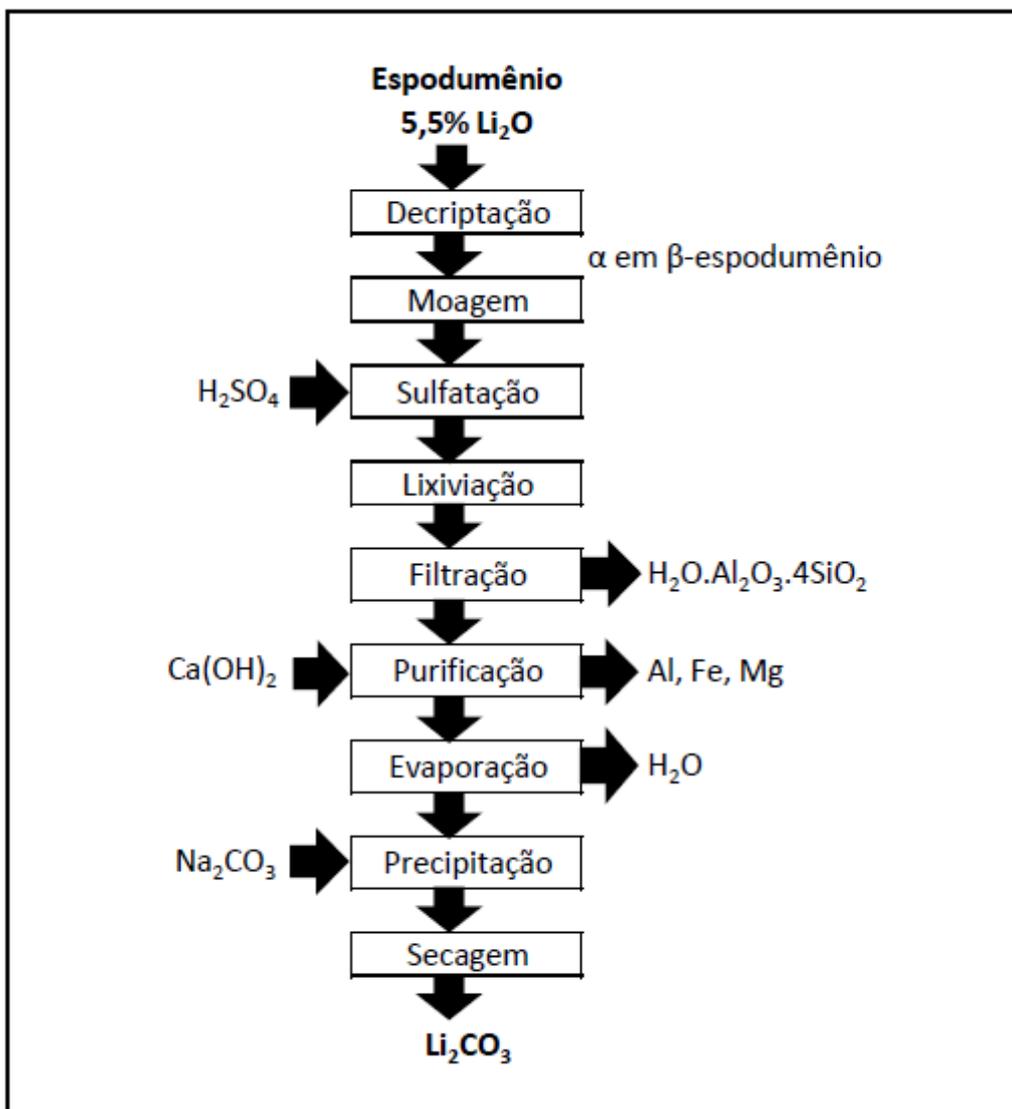


Figura VII – Diagrama em blocos da rota ácida do concentrado de espodumênio

- Produção nacional

No Brasil, a produção de compostos de lítio é feita pela rota ácida, a partir do processamento do minério de espodumênio, tendo como produto final o carbonato de lítio. Essa rota foi escolhida não somente por apresentar recuperações mais elevadas (Wietelmann & Bauer, 2005), mas também devido a maior demanda de mercado pelo carbonato do que pelo hidróxido de lítio. No entanto, essa tendência se inverteu a partir do início dos anos 2000. A aplicação principal do carbonato de lítio no Brasil era na produção de alumínio primário, pela empresa Valesul. Com a gradual diminuição da produção da empresa e encerramento de suas atividades em 2009, a produção de carbonato passou a ter parcelas cada vez maiores convertidas em hidróxido de lítio.

Com a adição de cal hidratada, o carbonato, produzido pela rota ácida, é convertido em hidróxido de lítio, produto de maior demanda no mercado nacional.

A Equação 7 mostra como ocorre a conversão de carbonato de lítio em hidróxido.



Para a produção de 1 tonelada de carbonato de lítio pela rota ácida, é necessária a adição de cerca de 2 toneladas de ácido sulfúrico e 0,8 toneladas de barrilha. Para conversão de 1 tonelada de hidróxido de lítio são usados 0,9 toneladas de carbonato e 1,1 toneladas de hidróxido de cálcio (Equação 7). Assim, a utilização do carbonato de lítio como intermediário químico para produção do hidróxido torna o processamento pela rota ácida desfavorável, uma vez que a rota alcalina é bem conhecida e seus insumos são de produção nacional (Braga e França, 2011).

Um dos insumos que é utilizado por ambas as rotas de processamento é a cal (CaO), que pode ser obtida tanto a partir do calcário (CaCO₃) quanto da cal hidratada [Ca(OH)₂], como ilustram as reações das Equações 1 e 8



Estudos realizados em forno mufla por Vargas (2012), com a utilização dos 3 compostos citados em misturas com espodumênio em igual proporção mássica, mostraram vantagens na utilização do carbonato de cálcio, em detrimento do óxido ou hidróxido de cálcio. A liberação de CO₂ ao longo do tratamento térmico é responsável por formar um clínquer mais poroso e de mais fácil moabilidade. Além disto, o CaCO₃ é um insumo nacional mais acessível e de menor custo, quando comparado com o CaO e o Ca(OH)₂ (Vargas, 2012).

III.3.3 – Principais compostos e suas aplicações

No mundo, mais de um quarto de todos os compostos de lítio produzidos destinam-se à fabricação de baterias recarregáveis (com destaque para as indústrias instaladas nos Estados Unidos, Japão, China e Coréia). Juntamente com a produção de cerâmica e vidro e a manufatura de graxas e lubrificantes (principal aplicação no

Brasil), essas 3 principais aplicações totalizam mais de 70% do destino do lítio. A Figura VIII apresenta os principais destinos dos compostos de lítio (USGS, 2014).

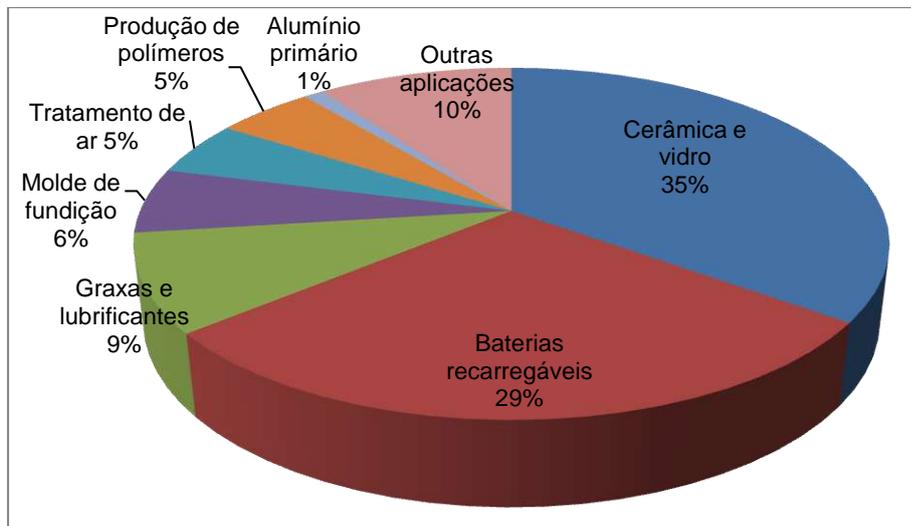


Figura VIII – Aplicações de compostos de lítio no mundo

No Brasil, os compostos de lítio mais utilizados pela indústria são o hidróxido e o carbonato. Até o início dos anos 2000 o carbonato era produzido em maior quantidade e tinha sua principal aplicação na produção de alumínio primário. A partir desses anos o hidróxido superou o carbonato em demanda no mercado nacional, sendo produzido em maior quantidade. Essa produção é quase que integralmente (95%) utilizada no setor produtivo de graxas e lubrificantes (ABIQUIM, 2012). A Figura IX mostra a distribuição das aplicações dos compostos de lítio produzidos no Brasil no ano de 2011.

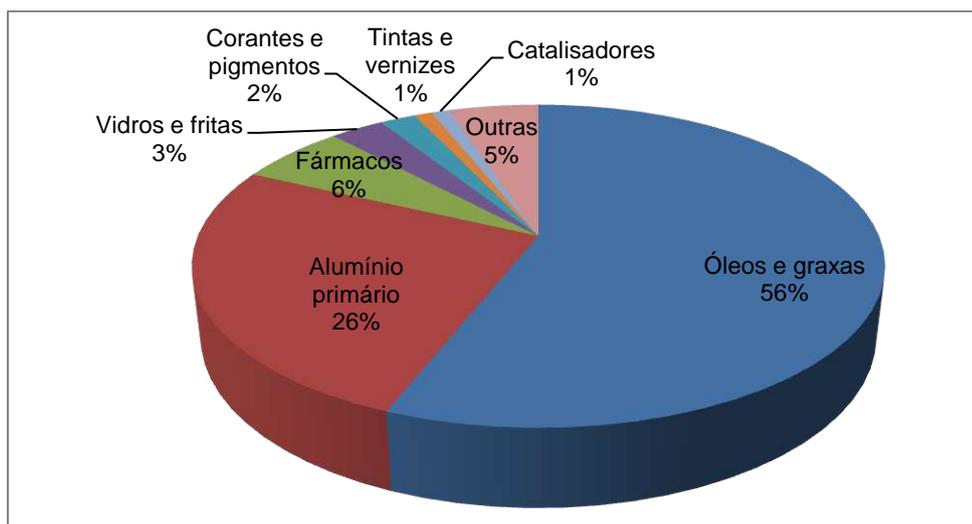


Figura IX – Principais setores de aplicação dos compostos de lítio no Brasil. Fonte: ABIQUIM, 2011

Na falta de informações mais atualizadas sobre o mercado brasileiro, são apresentados os dados referentes ao ano de 2011. Os outros compostos químicos de lítio

de importância industrial são o brometo e cloreto de lítio, o butil lítio e o próprio lítio na forma metálica.

- Carbonato de lítio

As principais aplicações do carbonato de lítio são na indústria farmacêutica, na de cerâmicas e vidros e na produção de alumínio primário, além de servir como matéria de partida para a produção de qualquer outro composto químico de lítio.

Sua aplicação mais importante no Brasil era como aditivo ao banho de criolina (Na_3AlF_6), na produção eletrolítica de alumínio primário. A adição de 1 a 3% de carbonato de lítio provoca diminuição na temperatura do banho de criolina, reduzindo o já elevado consumo de eletricidade (Braga e Sampaio, 2008).

A utilização de carbonato em cerâmicas e vidros favorece a fusão da fase vítrea ao reduzir a temperatura de fusão e expansão térmica, ao mesmo tempo em que melhora a viscosidade do meio. Outros benefícios incluem uma melhor resistência química e trabalhabilidade do material (Braga e Sampaio, 2008). Essa é uma aplicação em que também é possível a utilização diretamente de minerais de lítio moídos (o que entre os anos de 2008 e 2010 foi um tendência no mercado brasileiro) (Garcia, 2011).

Carbonato de lítio de alta pureza é usado pela indústria farmacêutica no tratamento de maníacos depressivos e de transtornos bipolares. Foram reportados tratamentos bem sucedidos para doenças como herpes, alcoolismo com o uso de carbonato de lítio (Wietelmann & Bauer, 2005).

- Hidróxido de lítio

Tem sua maior aplicação, principalmente no Brasil, na produção dos sabões de lítio, componente essencial em graxas lubrificantes de alto desempenho. As graxas a base de sabão de lítio possuem elevada resistência à umidade e alta temperatura, inclusive apresentando propriedades de viscosidade adequadas à sua utilização em temperaturas de até 200 °C. Esse produto é intensamente utilizado na lubrificação de rolamentos de automóveis, aeronaves e maquinaria pesada, e corresponde a cerca de 70% das graxas produzidas no país.

Assim como o óxido e o peróxido, o hidróxido de lítio pode ser utilizado para remoção de gás carbônico do ar. Aplicação usada em sistemas fechados como

submarinos e ônibus espaciais. A indústria de construção também adiciona hidróxido de lítio à água de mistura, visando prevenir a deterioração em estruturas concretadas com cimento portland (Wietelmann & Bauer, 2005).

IV – Materiais e Métodos

Materiais:

- Concentrado de espodumênio (5,5% Li_2O)
- Carbonato de cálcio ou calcário (CaCO_3) - grau industrial
- Bromofórmio puríssimo ($d = 2,89$)
- Funis de separação de 500 ml
- Filtro de papel (15 cm de diâmetro), abertura de $0,7 \mu\text{m}$
- Solução Padrão de Li^+ (100 ppm), fabricante ANALYSER
- Cadinhos de alumina
- Conta gotas

Equipamentos:

- Britador de mandíbulas, fabricante DENVER
- Moinho pulverizador, fabricante FRITSCH, modelo “pulverisette 6”
- Forno mufla, fabricante FORNITEC – IND. E COM. LTDA.
- Chapa aquecedora, fabricante Nova Ética, modelo 208D
- Agitador mecânico, fabricante IKA LABORTECHNIK, modelo RW20DZM
- Fotômetro de chama, fabricante ANALYSER
- Lupa binocular LEICA EZ4D
- Peneiras série Tyler
- DRX – ATOMIC ABSORTION SPECTROMETER, modelo VARIAN-SPECTRA-55B
- ICP-OES – OPTICAL EMISSION SPECTROMETER, modelo HORIBA SCIENTIFIC – ULTIMA 2
- FRX – Thermo Scientific, modelo ARL QUANT’X EDXRF Analyzer
- MEV – FEI QUANTA 400

Metodologia:

Todas as análises, bem como os ensaios e experimentos, foram realizados em duplicatas. Valores presentes no trabalho são uma média dessas duplicatas, sendo que foram descartados resultados com erro superior a 10% entre si.

A Figura X apresenta o diagrama de blocos das etapas que compõem a rota tecnológica proposta pelo trabalho: produção direta de hidróxido de lítio monohidratado a partir de um concentrado de espodumênio.

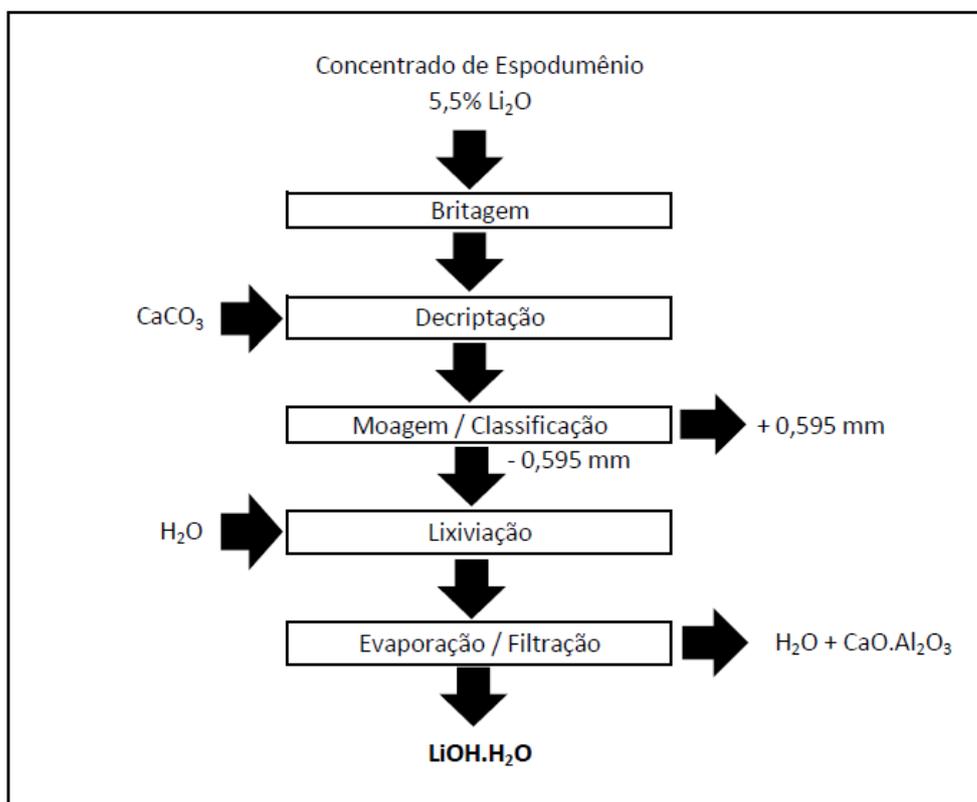


Figura X – Diagrama de blocos da rota proposta

IV.1 – Preparação da amostra

O presente estudo foi realizado com um concentrado de espodumênio de granulometria - 6 mm. A amostra foi cominuída em britadores de mandíbulas e rolos, para obtenção de um concentrado com granulometria - 2 mm (Figura XI), mais adequado ao processamento.

A amostra foi homogeneizada e quarteada para a retirada de alíquotas de cerca de 1 kg, utilizadas como material de partida para a metodologia experimental da rota proposta.



Figura XI – (a) Concentrado recebido (-6 mm) e (b) concentrado britado (-2 mm)

A amostra de concentrado de espodumênio britado foi homogeneizada e separada em alíquotas, como mostra a Figura XII.



Figura XII – (a) Amostra de concentrado de espodumênio; (b) homogeneização e coleta de alíquotas (Braga e França, 2012)

IV.2 – Caracterização da amostra

Foi realizada a caracterização química e mineralógica, utilizando técnicas de espectrofotometria de absorção atômica, espectrofotometria de chama, lupa binocular (Figura XIII) e difração de raios-X, para o concentrado de espodumênio recebido.

O acompanhamento do processo foi realizado por meio de análise química dos resíduos sólidos e dos filtrados. Para os resíduos sólidos foi realizado o procedimento de abertura ácida, seguido da técnica de espectrofotometria de chama (Figura XIII), para análise de lítio. Para os filtrados foram realizadas análises no fotômetro de chama.

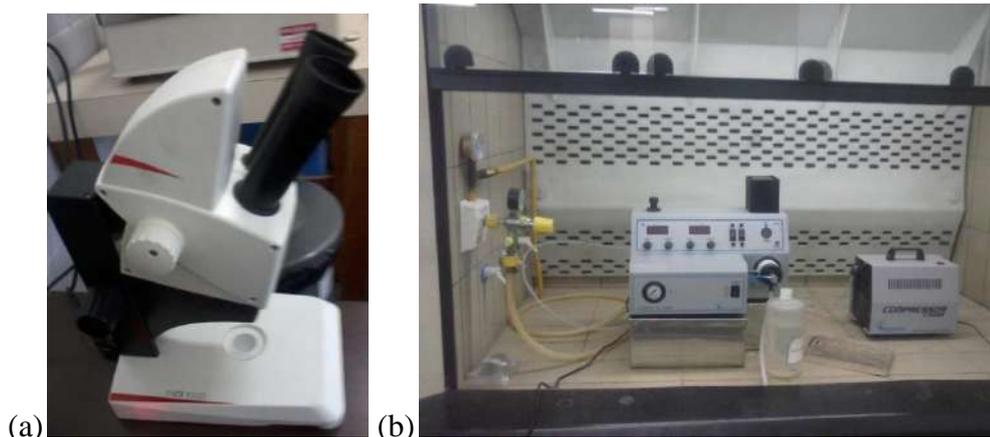


Figura XIII – Equipamentos usados na caracterização mineralógica [lupa binocular (a)] e química [fotômetro de chama (b)]

IV.3 – Separação em líquido denso

Ensaio de separação em líquido denso (afunda-flutua) foram realizados para faixas granulométricas previamente classificadas em peneiras, com uso de bromofórmio, de densidade 2,89. Este foi o líquido escolhido para os ensaios uma vez que os minerais de ganga presentes no minério possuem densidades na faixa de 2,6, enquanto o espodumênio têm densidade de 3,2. Espodumênio é o produto afundado e os minerais de ganga o flutuado.

IV.4 – Decrição

Os experimentos foram realizados em forno mufla (mostrado na Figura XIV) a temperaturas na faixa de 1050 °C, por um período de 30 minutos, otimizados em laboratório.



Figura XIV – Forno mufla e cadinhos (Braga e França, 2012)

Os ensaios foram realizados para diferentes proporções mássicas entre o espodumênio e o calcário, para avaliação da melhor condição experimental para o processo alcalino. Após ensaios preliminares que confirmaram o CaCO_3 como reagente

mais vantajoso que o Ca(OH)_2 e CaO (Vargas *et al.*, 2012), foram avaliadas as extrações obtidas com as proporções espodumênio:calcário de 1:1 ; 1:2 ; 1:3,5 ; 1:4 e 1:5 .

IV.5 – Concentração do espodumênio

O espodumênio tratado termicamente foi desagregado, aproveitando-se da friabilidade adquirida após a decriptação para separar os minerais de ganga. Em seguida, com o objetivo de concentrar o espodumênio, foi realizada uma classificação em peneiras da série Tyler, com as seguintes aberturas: 595, 420, 210, 149 e 105 μm .

IV.6 – Ensaios de lixiviação alcalina

A extração do lítio contido no concentrado obtido foi realizada por lixiviação alcalina aquosa a quente (80 – 90 °C), em polpa contendo porcentagem de sólidos entre 10 e 20%. Os ensaios de extração foram acompanhados por amostragens da lixívia, em tempos definidos, para a determinação da cinética da reação. No decorrer do ensaio cinético foram retiradas e filtradas, com filtro de papel, alíquotas da lixívia. As alíquotas foram cuidadosamente amostradas, sempre na mesma posição, visando garantir a reprodutibilidade do material retirado em cada tempo e evitando perdas materiais ou diluições. A alimentação do ensaio, assim como os resíduos sólidos e o filtrado de cada uma das alíquotas retiradas, tiveram seus teores de lítio analisados, para fechar o balanço material.

A lixívia resultante, contendo o hidróxido de lítio, foi concentrada por evaporação em placa de aquecimento e filtração para remoção do cálcio, e posterior cristalização do hidróxido de lítio.

V – Resultados e Discussão

V.1 – Caracterização da amostra

A composição química do concentrado de espodumênio usado no presente estudo é apresentada na Tabela V.

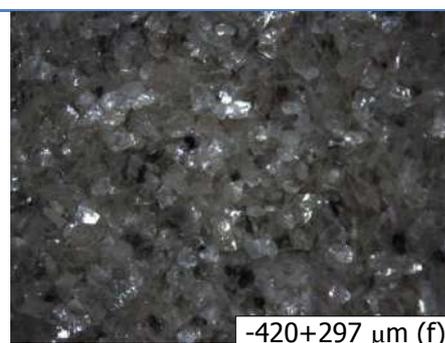
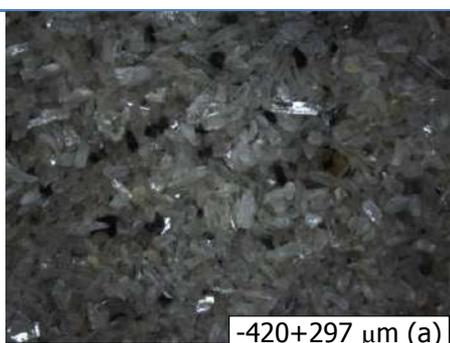
Tabela V – Composição química do concentrado de espodumênio

Amostra	Análise Química (%)										
	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	PF
Concentrado	5,50	23,3	56,8	1,07	0,04	0,17	1,40	0,79	0,65	0,14	9,8

Os resultados das análises química e mineralógica (difratometria de raios-X e lupa binocular) evidenciam a presença do espodumênio e dos minerais de ganga quartzo, feldspato (microclínio e albita), muscovita e mica-xisto (rocha encaixante).

V.2 – Separação em líquido denso

Com relação à distribuição dos minerais de ganga nas diversas frações granulométricas foi realizada uma etapa de separação em líquido denso (Figura XV), para verificação da possibilidade de concentração adicional do minério de lítio. O espodumênio têm densidade de 3,2, enquanto os minerais de ganga apresentam densidade de 2,87 (muscovita), 2,66 (quartzo) e 2,54 (microclínio) (bromofórmio d=2,89) (Vargas, 2006).



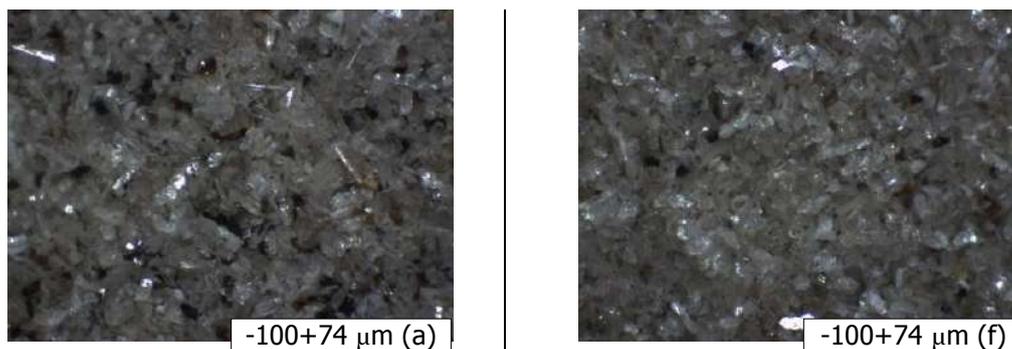


Figura XV – Amostras de produtos da separação de espodumênio em líquido denso: (a) afundado e (f) flutuado

Nas imagens da Figura XV, obtidas em lupa binocular, podem ser visualizadas algumas espécies minerais presentes no concentrado estudado, para os produtos afundado (a) e flutuado (f).

Verifica-se que os minerais de ganga, especialmente a mica, concentram-se preferencialmente nas frações mais grossas da amostra. Nota-se que no produto afundado são observados grãos bem definidos de espodumênio, de hábito prismático achatado e longo, enquanto na fração flutuada são observadas partículas de mica, quartzo e rocha encaixante.

Apesar de apresentar limitações para faixas granulométricas mais baixas (-0,8 mm), a separação em líquido denso é capaz de reduzir consideravelmente a presença dos minerais de ganga, além de concentrar espodumênio. A utilização deste método gravítico antes da etapa de decaptação contribui para economia no consumo de energia do forno, uma vez que menos energia é desperdiçada para aquecimento dos minerais de ganga.

V.3 – Concentração do espodumênio

A amostra submetida à decaptação foi processada em tambor desagregador e posteriormente classificada por peneiramento para remoção dos minerais de ganga e consequente concentração do espodumênio.

Na Figura XVI são mostrados o minério de espodumênio cominuído (-2 mm) e os produtos após o beneficiamento por decaptação, desagregação e classificação. A eficiência do processo de enriquecimento de lítio é confirmada pelos resultados de análise química e recuperação metalúrgica, para teores de Li_2O nos produtos, apresentados na Tabela VI.

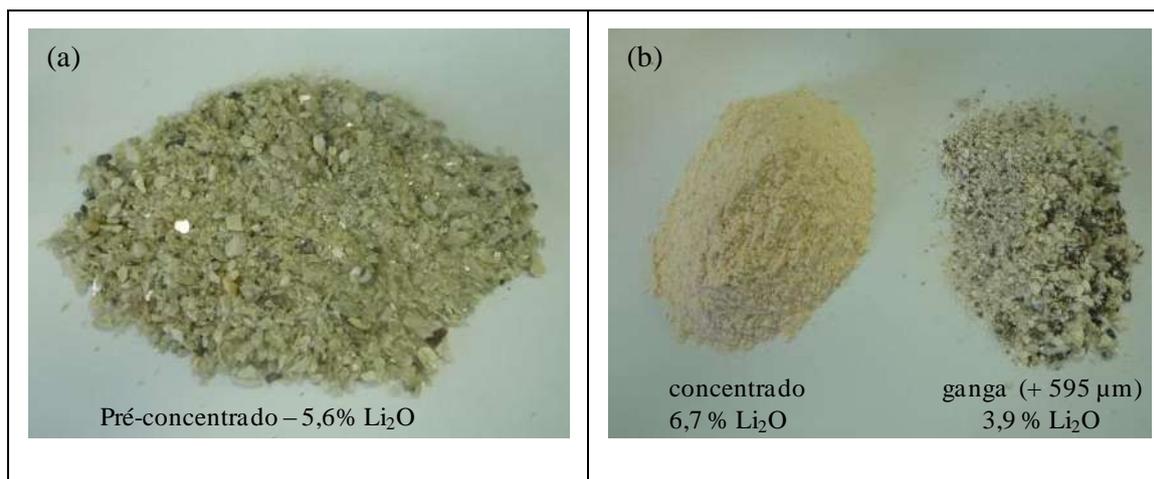


Figura XVI – Espodumênio antes (a) e após (b) a etapa de decriptação e classificação

Tabela VI – Teores e recuperação de lítio por fração granulométrica após decriptação e concentração

Fração granulométrica (μm)	% massa	% Li ₂ O	Rec. Li ₂ O acumulada (%)
+ 595	36,20	3,92	100,0
-595+420	3,10	5,37	74,92
-420+210	16,56	5,56	71,98
-210+149	9,14	6,49	55,74
-149+105	9,65	6,93	45,28
-105	25,35	7,49	33,49

O tratamento térmico do minério de espodumênio, conjugado com etapas de desagregação e classificação em peneiras, proporcionaram um enriquecimento adicional em lítio. A classificação da fração -595 μm (mais concentrada em lítio) promove a separação da fração mais grossa, onde estão mais concentrados os minerais de ganga. A elevação no teor de Li₂O do concentrado inicial, de 5,5% para 6,7% representa um enriquecimento de 22%, para uma recuperação metalúrgica de lítio de 75%. Ou seja, somente 25% do lítio presente no concentrado é perdido na fração mais grossa, sendo que esta representa mais de 36% da massa total decriptada.

V.4 – Decriptação

A decriptação do espodumênio leva à transformação do minério em uma fase mais friável e reativa. Tal transformação é evidenciada pelos difratogramas de raios-X das amostras natural e calcinadas, apresentados na Figura XVII. Nota-se a partir de 1.000°C o aparecimento dos picos do β-espodumênio, que é quimicamente reativo, com

maior nível de cristalinidade em 1.100°C, para um tempo otimizado de calcinação de 30 minutos.

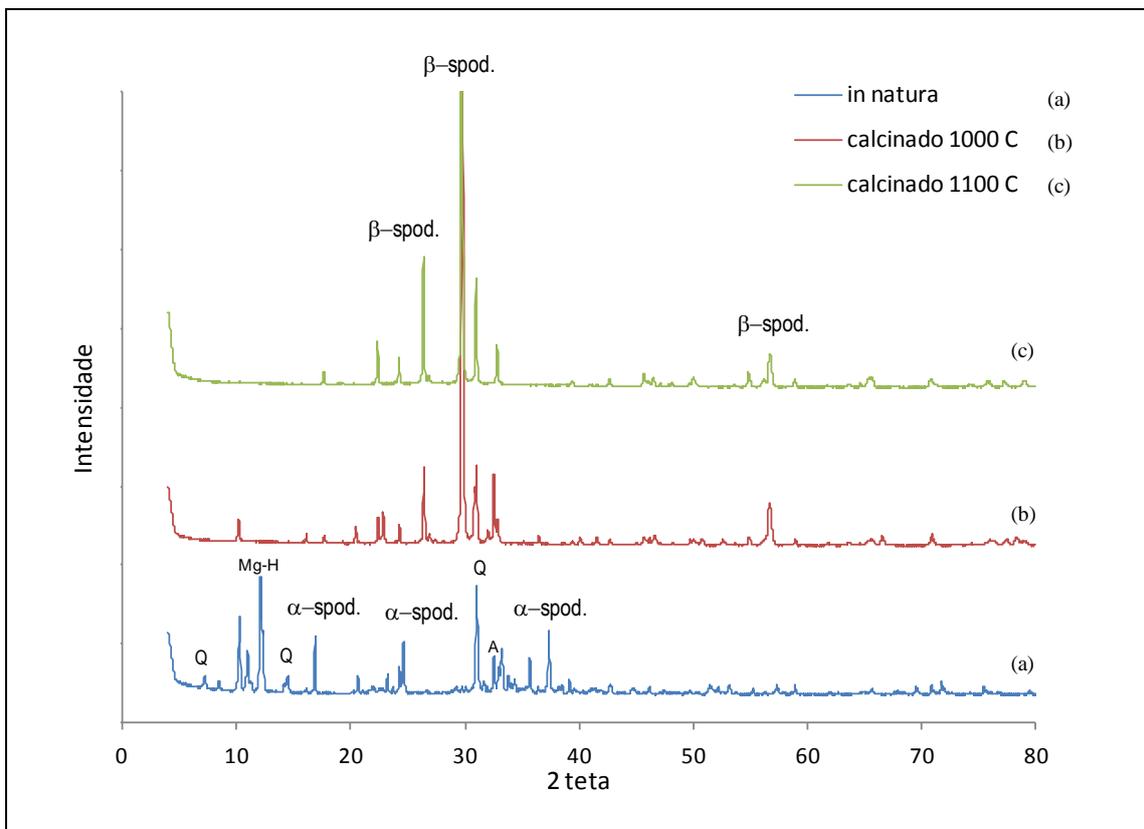


Figura XVII – Difratoformas de raios-X do espodumênio natural e decriptado

O difratograma mostra a presença, no concentrado in natura, dos minerais quartzo, albita e magnésio hornblenda, além da forma não reativa α -espodumênio. As amostras submetidas ao tratamento térmico não apresentam mais a forma α -espodumênio, evidenciando a eficiência da decriptação. Apesar de Garrett (2004) indicar que essa transformação ocorre nas proximidades de 1.040 °C, é possível notar que os picos presentes na amostra calcinada a 1.000 °C, são semelhantes aos na calcinada a 1.100 °C. O controle preciso da temperatura é apontado como fator crucial nessa etapa do processo. Em temperaturas mais elevadas ocorre sinterização do clínquer, desfavorecendo a moabilidade, enquanto que temperaturas mais baixas levam à transformação incompleta do α em β -espodumênio.

Para a preparação da mistura espodumênio-calçário, foram estudadas diferentes proporções mássicas entre espodumênio e carbonato de cálcio, para promoção da reação sólido-sólido, em forno mufla. O objetivo dos ensaios foi promover, em única etapa térmica, a calcinação do calcário (~720°C), a decriptação do espodumênio (~1.050°C) e, em seguida, a reação do espodumênio com o óxido de cálcio, segundo as reações:



Os ensaios de calcinação/decriptação/reação realizados em forno mufla por 30 minutos evidenciaram que ocorreu tanto a transformação de fase do espodumênio, quanto a reação deste com o carbonato de cálcio, tendo como produto um clínquer (como mostrado na Figura XVIII), formado por aluminato de lítio e excesso de óxido de cálcio, conforme apresentado na Equação (2).



Figura XVIII – Amostras de clínquer (Braga e França, 2012)

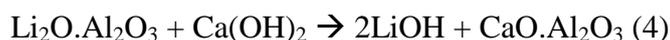
V.5 – Ensaios de lixiviação alcalina

A lixiviação aquosa do clínquer produzido por cada uma das proporções avaliadas, feita para uma polpa contendo de 10% a 20% de sólidos, foi realizada na temperatura de 80-90°C durante 4 horas sob agitação mecânica (em torno de 800 rpm), produzindo uma lixívia contendo aproximadamente 10g LiOH/L (Figura XIX).



Figura XIX – Ensaio de lixiviação a quente em laboratório

O excesso de óxido de cálcio presente no clínquer é convertido em hidróxido de cálcio, que reage com o aluminato de lítio produzido pela troca iônica, conforme as reações mostrada nas Equações 2, 3 e 4.



Para determinação da melhor proporção mássica entre espodumênio e calcário, foram realizados ensaios de lixiviação alcalina com amostragens após 2 e 4 horas de reação. Na Tabela VII são apresentados os resultados de extração de lítio.

Tabela VII – Resultados da lixiviação aquosa a quente dos produtos da decriptação em mufla com diferentes proporções mássicas entre espodumênio e calcário

Relação Mássica	Recuperação 2h	Total 4h
1:1	3,19%	3,19%
1:2	23,78%	23,78%
1:3,5	50,30%	79,81%
1:4	54,31%	79,03%
1:5	53,30%	74,52%

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela VII, notou-se que nas proporções de 1:1 e 1:2 a reação de troca iônica foi incompleta, evidenciada pela baixa eficiência de extração de lítio, com valores na faixa de 3 e 24%, respectivamente. Devido a essa baixa extração nas primeiras 2 horas, as lixiviações para essas proporções não foram levadas a diante. Para as proporções mássicas 1:3,5 ; 1:4 e 1:5 as eficiências de extração foram melhores, atingindo patamares na faixa de 50% em 2 horas. Os resultados mais interessantes foram obtidos para as proporções 1:3,5 e 1:4, com resultados de recuperação de lítio atingindo quase 80%, para extrações de 4 horas. A proporção 1:5 apresentou extrações semelhantes, mas ligeiramente inferiores, para as mesmas 4 horas.

Buscando se aproveitar do excesso de CaO na lixiviação alcalina, a proporção 1:5 foi a escolhida para realização de um ensaio cinético, visando determinar a cinética da reação. As alíquotas, coletadas em intervalos de tempo definidos, foram filtradas e lavadas; as soluções resultantes e os resíduos sólidos foram analisados por meio das técnicas de espectrofotometria de chama e por espectrometria de emissão óptica com plasma.

A Figura XX mostra a curva cinética de extração de lítio em função do tempo na lixiviação alcalina aquosa a quente, com agitação mecânica.

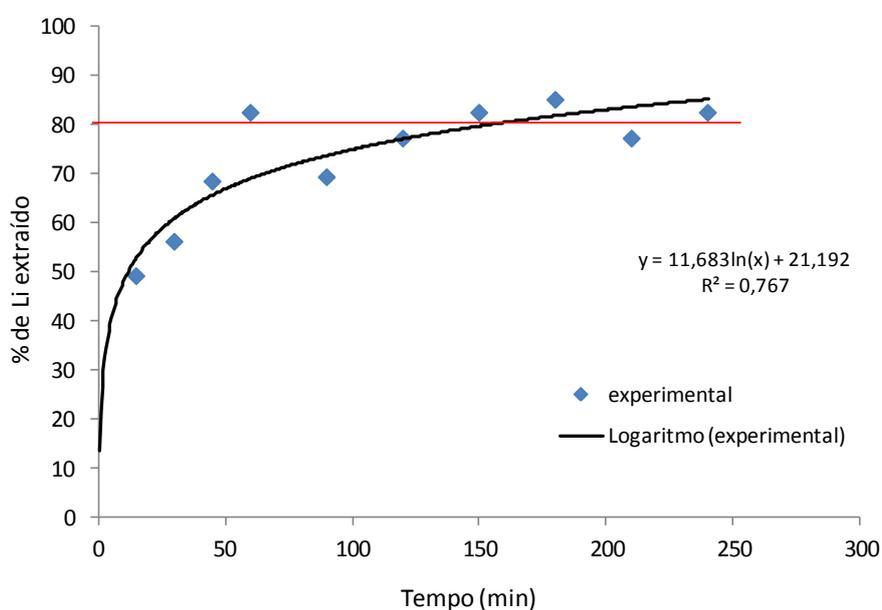


Figura XX – Curva cinética de extração de lítio em água (T= 90°C)

Observa-se a rápida cinética de extração de lítio nos primeiros 60 minutos de reação, chegando a valores próximos de 70%. Após esse tempo de reação ocorre uma redução significativa na cinética de extração, até 120 minutos, atingindo valores de 80%

de extração do lítio contido. Finalmente, após os 150 minutos de reação, pode-se notar a estabilização no percentual de lítio extraído.

V.6 – Cristalização do hidróxido de lítio

Ao fim das 4 horas de lixiviação, a lixívia resultante foi filtrada para obtenção do licor rico em hidróxido de lítio. O resíduo sólido (aluminato de cálcio) filtrado foi, em seguida, lavado a quente sob agitação por 10 minutos, para obtenção do licor pobre. Os licores rico e pobre foram unidos em um única lixívia resultante e colocados em chapas de aquecimento para a etapa de evaporação. Devido ao coeficiente de solubilidade (25,6 g em 100 mL, a 80°C) (Wietelmann & Bauer, 2005), o hidróxido mantém-se solúvel enquanto as turvações verificadas na solução são decorrentes da precipitação de compostos de cálcio (coeficiente de solubilidade: 0,185g em 100 mL).

Ainda que a maior parte do cálcio tenha ficado retida no resíduo sólido filtrado, sua presença na lixívia resultante é inevitável e precisa ser filtrada. Após sucessivas turvações, filtradas à vácuo em filtro de papel, o licor vai aumentando sua concentração em hidróxido de lítio e diminuindo em cálcio. A diferença considerável nos coeficientes de solubilidade entre lítio e cálcio torna possível que não hajam perdas de lítio nas filtrações de cálcio realizadas.

Partindo de uma lixívia com teores de hidróxido de lítio em torno de 10g/L, a evaporação durante cerca de 4 horas em placa de aquecimento à 300 °C, com agitação, seguida de filtrações sucessivas para retirada do cálcio remanescente, produziu os cristais de hidróxido de lítio úmido apresentados na Figura XXI.



Figura XXI – Hidróxido de lítio cristalizado após evaporação e resfriamento da lixívia

A Tabela VIII apresenta a comparação dos insumos utilizados no processamento de espodumênio para produção de 1 tonelada de hidróxido de lítio, pela rota ácida e pela rota alcalina. A estimativa foi realizada com as premissas de uma recuperação global de lítio de 85% para a rota ácida e 72% para a rota alcalina, partindo de um minério de espodumênio com teor de 5,5% de Li_2O e usando-se a proporção minério:calcário de 1:4.

Tabela VIII – Insumos utilizados na produção de 1 tonelada de hidróxido de lítio a partir de minério de espodumênio. Fonte: Braga e França, 2011; Abiquim, 2012; Garcia, 2013.

Insumo	Preço (US\$/t)	Rota Ácida		Rota Alcalina	
		Índice técnico (t)	Custo do insumo (US\$)	Índice técnico (t)	Custo do insumo (US\$)
Minério	140	13,23	1852	15,69	2196
H_2SO_4	100	3,08	308	-	-
Na_2CO_3	200	2,15	430	-	-
CaO	110	0,75	83	-	-
CaCO_3	16	-	-	62,77	1004
Total	-	-	2673	-	3200

Conforme mostrado na Tabela VIII, verifica-se que o custo de produção pela rota alcalina é em torno de 20% superior em relação à rota ácida. No entanto devem ser considerados os custos de uma unidade de processamento mais compacta (rota alcalina), os custos ambientais, como o abatimento de gases sulfurosos emitidos pela rota ácida, e a independência da importação de barrilha e enxofre, insumos não produzidos internamente.

VI – Conclusões e Sugestões

O concentrado de espodumênio estudado contém quartzo, muscovita, microclínio e mica xisto, como minerais de ganga. A remoção dos minerais de ganga, seja por separação em líquido denso ou classificação em peneiras, é de grande importância para o sucesso das etapas de processamento do concentrado, favorecendo a extração de lítio e a produção de seus compostos químicos.

Melhorias no processo de beneficiamento/processamento mineral são importantes e necessárias, na busca de matéria prima com maior qualidade e que produzirá, conseqüentemente, compostos de lítio com maior pureza, possibilitando maior abertura de mercado para esses produtos.

Após o tratamento térmico durante 30 minutos a 1.000-1.100°C não foi observada a presença de α -espodumênio, pouco reativo, mostrando a eficiência da decriptação. O controle da temperatura do forno na etapa de decriptação é de essencial importância. Temperaturas muito acima da ideal (em torno de 1.040°C) provocam a vitrificação do clínquer formado, dificultando a moagem e lixiviação subsequentes, enquanto temperaturas muito abaixo levam à reação incompleta, limitando a extração de lítio.

A decriptação/desagregação/classificação do minério levam a um enriquecimento de 22% no teor de Li_2O do concentrado de espodumênio, elevando-o para 6,7% Li_2O e atingindo uma recuperação metalúrgica de 75%.

A extração de lítio ocorre de forma mais intensa nos primeiros 60 minutos de reação, atingindo valores na faixa de 70%. Após esse tempo de reação ocorre uma redução significativa na cinética de extração, até 120 minutos, atingindo valores de 80% de extração do lítio contido. A estabilização do lítio extraído a partir dos 150 minutos de reação indica que este deve ser o tempo de lixiviação adotado, sem a necessidade dos 240 minutos utilizados.

O processamento do concentrado de espodumênio para produção de hidróxido de lítio via rota alcalina deverá proporcionar vantagens ao processo produtivo, especialmente na substituição de insumos de elevado custo, como ácido sulfúrico (H_2SO_4) e barrilha (Na_2CO_3), por calcário (CaCO_3) ou cal hidratada [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], de produção nacional e preços mais acessíveis.

Assim, é importante a realização de estudos para a otimização da rota alcalina, de forma a melhorar o rendimento global da extração de lítio (72%) tornando-a mais competitiva. Ainda, tem-se como resíduo final do processamento alcalino, um produto cálcico e alcalino com potencial aplicação na agricultura, enquanto o resíduo gerado pela rota ácida é agressivo ao meio ambiente, tornando-se um passivo ambiental.

Também é importante o desenvolvimento de estudos voltados para o aproveitamento integral dos pegmatitos, visando maior sustentabilidade econômica da

produção de lítio a partir de minérios, além da produção de seus compostos químicos a menores custos e maior pureza.

VII – Bibliografia

ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. Anuário da Indústria química Brasileira, 2012. São Paulo.

BRAGA, P.F.A., FRANÇA, S.C.A. e SANTOS, R.L.C. Panorama da indústria do lítio no Brasil. In: Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande-PB, Brasil, 2010, p. 237-347.

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, 2008, p. 585-604.

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 Litiníferos. Martins *et al.* (Eds), CYTED, Lisboa, Portugal, 2011, p. 55-61.

BRAGA, P.F.A. Caracterização e beneficiamento da molibdenita da região de Campo Formoso – BA. 2013, 146p. Tese de Doutorado, EPUSP, Brasil

GARCIA, I.J. Lítio. In: Sumário Mineral, Departamento Nacional da Produção Mineral, MME, 2007-2013 (www.dnpm.gov.br).

GARRETT, D.E. Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride, Part 1, Elsevier, 2004, p. 1-235.

JANDOVÁ, J., DVORAK, P. & HONG, N.V.U. Processing of zinwaldite waste to obtain Li₂CO₃. Hydrometallurgy, 103, p.12-18, 2010.

KESLER, S.E., GRUBER, P.W., MEDINA, P.A., KEOLEIAN, G.A., EVERSON, M.P. & WALLINGTON, T.J. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. Ore Geology Reviews, 2012 (in press), d.o.i. 10.1016/j.oregeorev.2012.05.006.

LUZ, A. B. *et al.* Pegmatitos do Nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. 49p.

MEDINA, L.F. & EL-NAGGAR, M.M.A.A. An alternative method for the recovery of lithium from spodumene. *Metallurgical Transactions B*, v. 15b, Dec., 1984, p. 725-726.

Moore B. 2011, *The Lithium Mining Game: My two days with Nemaska Lithium*, disponível em URL: <http://evworld.com/article.cfm?storyid=2037> (19/12/2011).

NEMASKA LITHIUM, estudo de viabilidade Whabouchi, disponível em URL: <http://finance.yahoo.com/news/nemaska-lithium-whabouchi-feasibility-study-172709874.html> Site acessado no dia 07/07/2014 as 22:00 horas.

RAMOS, L.J. Lítio. In: *Sumário Mineral*, Departamento Nacional da Produção Mineral, MME, 2000-2007 (www.dnpm.gov.br).

REDEKER, I.H. Flotation of Feldspar, Spodumene, Quartz and Mica from Pegmatites in North Carolina U.S.A. North Carolina State University, U.S.A. 1977, p. 566-572

REIS R. G. O Pioneirismo da CBL com o “Petróleo do Futuro”. *Brasil Mineral*, número 234, páginas 34-39, 2004.

REIS R. G. CBL: A luta pela sobrevivência do principal produtor de lítio do País. *Brasil Mineral*, número 328, páginas 46-57, 2013.

SIGNUMBOX, Report Analysis 04 – Lithium, Batteries and Vehicles – Perspectives and Trends; August, 2011.

U.S. Geological Survey - USGS, *Mineral Commodity Summaries*, February 2014

VARGAS, T.C. Beneficiamento de minério de espodumênio para produção de compostos de lítio. In: *Anais da XX Jornada de Iniciação Científica*, 2012, CETEM.

VIANA, P.R.M. Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovita e Quartzos com Coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e Mistura de Coletores. 2006. 202p. de Doutorado Dep. Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Brasil.

VIANA, P.R.M *et al.* (2004). Concentração de silicatos de lítio - uma revisão. In: *XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 2004, Santa Catarina v. 2, p. 325-332.

WIETELMANN, U. e BAUER, R. J. Lithium and Lithium Compounds in ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY , p. 1 – 25, 2005