

# **Rota de processo para produção de cloreto de lítio a partir do espodumênio**

## **Process route for the production of lithium chloride from spodumene**

**Camila Prestes Pinto**

Bolsista PCI, Técnica em Meio Ambiente.

**Paulo Fernando Almeida Braga**

Supervisor, Eng. Químico, D.Sc.

### **Resumo**

Baterias Li-S têm recebido atenção devido à sua alta densidade de energia específica teórica, que é de 3 a 5 vezes maior que as de íon-Li. Ao contrário das baterias de íon-Li, cujas principais matérias primas são o carbonato e o hidróxido de lítio, as de Li-S têm o cloreto de lítio como principal matéria-prima. O anodo utilizado na composição de baterias Li-S é de lítio metálico, produzido pelo processo de eletrólise do sal de cloreto de lítio fundido. Neste trabalho, foi proposta uma rota preliminar de produção do cloreto de lítio, a partir da reação entre o  $\alpha$ -espodumênio e os reagentes químicos como o cloreto de cálcio e cloreto de magnésio, em operações de tratamento de minérios e de natureza piro e hidrometalúrgica. Foi possível a extração de 95% de lítio em ensaios com relação mássica 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ( $\text{MgCl}_2\text{:CaCl}_2$ ), para um tempo de 30 min de calcinação na temperatura de 1150°C, obtendo extração de lítio acima de 95%.

**Palavras chave:** cloreto de lítio, espodumênio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio.

### **Abstract**

Li-S batteries have received attention due to their theoretical high specific energy density, which is 3 to 5 times higher than Li-ion batteries. Unlike lithium ion batteries, whose main raw materials are lithium carbonate and hydroxide, Li-S batteries have lithium chloride as their main raw material. The anode used in the composition of Li-S batteries is lithium metal, produced by the molten lithium chloride salt electrolysis process. In this work, a preliminary route for the production of lithium chloride was proposed, based on the reaction between  $\alpha$ -spodumene and chemical reagents, such as calcium chloride and magnesium chloride, using mineral dressing processes and piro and hydrometallurgical operations. It was possible to extract 95% lithium in assays with mass ratio of 1:6 (spodumene:chlorides) and molar ratio of 2:1 ( $\text{MgCl}_2\text{:CaCl}_2$ ) for 30 minutes of calcination at 1150 °C.

**Key words:** lithium chloride, spodumene, calcium chloride, magnesium chloride, tachydrite.

## 1. Introdução

O lítio, o mais leve de todos os metais, tem densidade aproximada da metade da água e grande potencial eletroquímico. Assim, o lítio torna-se um material estratégico para uma nova geração de baterias recarregáveis (íon-Li) para uso em dispositivos eletrônicos ou em ferramentas elétricas portáteis.

No Brasil as ocorrências de lítio estão associadas às rochas pegmatíticas localizadas nos estados de Minas Gerais, Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba. Os principais minerais pegmatíticos carreadores de lítio são a amblygonita, o espodumênio, a petalita e a lepidolita. O espodumênio é um aluminossilicato ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) com teor de 1 a 1,5 % de  $\text{Li}_2\text{O}$  e no Brasil, é explorado comercialmente no estado de Minas Gerais.

Atualmente, a extração do lítio de pegmatitos, tem-se viabilizado em função do aumento gradativo dos preços e da demanda, principalmente devido ao uso em baterias de equipamentos eletroeletrônicos (BRAGA, FRANÇA e SANTOS, 2010).

As baterias de íon-Li transformaram a eletrônica portátil e desempenharão um papel fundamental na eletrificação do transporte. No entanto, os veículos elétricos (Evs), tem uma autonomia ainda restrita (máximo 300 km) devido à capacidade de armazenamento de suas baterias de íon-Li.

Baterias Li-S têm recebido atenção devido à sua alta densidade de energia específica teórica, que é de 3 a 5 vezes maior que a das baterias de íon-Li, porém, ainda existem obstáculos para se alcançar essa alta densidade de energia e, principalmente, alta resistência interna e auto descarga (BRUCE et al, 2012).

Ao contrário das baterias de íon-Li, cujas principais matérias primas são o carbonato e o hidróxido de lítio, as baterias de Li-S têm o cloreto lítio como principal matéria-prima. O anodo utilizado na composição de baterias Li-S é de lítio metálico, produzido pelo processo de eletrólise de sal de cloreto de lítio fundido.

Estudos de El-Naggar (1988) mostraram que é possível extrair o lítio do espodumênio por meio de sua reação com o mineral taquidrita ( $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), neste caso, o produto final foi o cloreto de lítio.

O cloreto de lítio para ser utilizado em baterias Li-S deve ter pureza igual ou superior a 99,4%, conforme as especificações dos produtores (ALBERMALE, 2017; FMC, 2011).

## 2. Objetivo

Desenvolver uma rota de processo para produção de cloreto de lítio a partir do espodumênio por meio de reação com cloreto de cálcio e/ou cloreto de magnésio.

## 3. Metodologia

### 3.1. Matéria-prima e reagentes

Foram utilizados concentrado de espodumênio, com 4,5 % de  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{P}_{80}$ , em 74  $\mu\text{m}$ ; cloreto de magnésio anidro ( $\text{MgCl}_2$ ) fabricado pela SIGMA e cloreto de cálcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) fabricado pela VETEC.

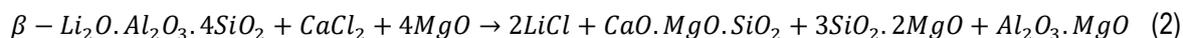
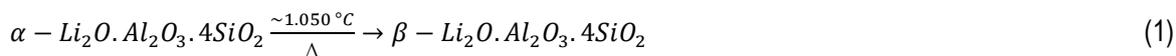
### 3.2. Materiais e equipamentos

Os ensaios para produção do cloreto de lítio foram realizados em escala de bancada e englobaram operações de beneficiamento de minérios (moagem e classificação) e processos de piro e hidrometalurgia (calcinação, lixiviação). Os principais equipamentos utilizados foram: moinho de bolas, peneiras série Tyler, forno mufla, estufa de secagem, prensa manual, cadinhos de alumina e porcelana, placas aquecedoras, balanças e vidrarias diversas.

O controle do experimento, análise de lítio, foi realizado com as técnicas de espectrofotometria de chama, espectrometria de absorção atômica e a difração de raios-X (DRX). A determinação da concentração de lítio foi realizada, após solubilizações das amostras com HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl.

### 3.3. Métodos

Os ensaios foram baseados nos estudos de Medina (1984) e El-Naggar (1988), realizados com o mineral taquidrita, porém, com a substituição deste mineral por uma mistura de cloreto de magnésio e cloreto de cálcio. Medina (1984) e El-Naggar (1988) utilizaram 1 grama de espodumênio (6,8% Li<sub>2</sub>O) para 8 gramas de taquidrita (2MgCl<sub>2</sub>.CaCl<sub>2</sub>), calcinação entre 550–1150 °C, seguidos de lixiviação aquosa à 98 °C para extração do lítio. As reações químicas que norteiam o presente trabalho estão apresentadas nas Equações (1) e (2).



A reação da Equação 1 mostra a transformação de fase do α-espodumênio, pouco reativo, em β-espodumênio, mais reativo e friável em temperaturas de ~1050°C. A Equação (2) propriamente dita, mostra a reação entre o β-espodumênio e a taquidrita com formação de LiCl, silicatos e aluminatos.

#### 3.3.1. Ensaios preliminares de extração de lítio

Foram realizados ensaios de extração de lítio com 1 grama de espodumênio e 8 gramas da mistura de cloretos (MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>) com diferentes relações molares entre o cloreto de magnésio e o cloreto de cálcio (2:1, 1:1, 1:2, 1:0, 0:1). As misturas, após homogeneização, foram condicionadas em cadinho de porcelana e submetidas a tratamento térmico por 120 min na temperatura de 1150 °C. O clínquer resultante do tratamento térmico foi cominuído em gral de ágata e lixiviado em água, durante 240 min, na temperatura de 95 °C. Utilizou-se uma relação sólido-líquido de 10% p/p. Ao final da lixiviação o licor e o resíduo foram separados por filtração a vácuo e analisados. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e o diagrama em blocos da Figura 1 mostra o procedimento operacional (BRAGA et. al., 2019).



Figura 1. Diagrama de blocos dos ensaios preliminares.

A Tabela 1 mostra as condições operacionais dos ensaios preliminares de extração de lítio.

Tabela 1. Condições operacionais dos ensaios preliminares.

| Ensaio | Relação mássica        | Relação molar                        | Calcinação |         | Lixiviação |         |
|--------|------------------------|--------------------------------------|------------|---------|------------|---------|
|        | (espodumênio:cloretos) | MgCl <sub>2</sub> :CaCl <sub>2</sub> | T (°C)     | t (min) | T (°C)     | t (min) |
| 1      | 1:8                    | 2:1                                  | 1150       | 120     | 95         | 240     |
| 2      | 1:8                    | 1:1                                  | 1150       | 120     | 95         | 240     |
| 3      | 1:8                    | 1:2                                  | 1150       | 120     | 95         | 240     |
| 4      | 1:8                    | 1:0                                  | 1150       | 120     | 95         | 240     |
| 5      | 1:8                    | 0:1                                  | 1150       | 120     | 95         | 240     |

### 3.3.2. Ensaios complementares de extração de lítio

Foram realizadas uma séries de ensaios complementares (Tabela 2) com o objetivo otimizar a extração de lítio, em função dos resultados obtidos nos ensaios preliminares. Foram realizados ensaios de calcinação/extração com uma relação mássica de 1:6 e 1:4 para a relação molar 2:1 e 1:1 (MgCl<sub>2</sub>:CaCl<sub>2</sub>). Em função da melhor extração de lítio na relação mássica 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 1:1 (MgCl<sub>2</sub>:CaCl<sub>2</sub>), foram realizados ensaios de otimização para diferentes tempos de calcinação (30, 60 e 90 min).

Tabela 2. Condições operacionais dos ensaios complementares de extração de lítio.

| Ensaio | Relação Mássica        | Relação molar                        | Calcinação |         | Lixiviação |         |
|--------|------------------------|--------------------------------------|------------|---------|------------|---------|
|        | (espodumênio:cloretos) | MgCl <sub>2</sub> :CaCl <sub>2</sub> | T (°C)     | t (min) | T (°C)     | t (min) |
| 6      | 1:6                    | 2:1                                  | 1150       | 120     | 95         | 240     |
| 7      | 1:4                    | 2:1                                  | 1150       | 120     | 95         | 240     |
| 8      | 1:6                    | 1:1                                  | 1150       | 120     | 95         | 240     |
| 9      | 1:4                    | 1:1                                  | 1150       | 120     | 95         | 240     |
| 10     | 1:6                    | 2:1                                  | 1150       | 30      | 95         | 240     |
| 11     | 1:6                    | 2:1                                  | 1150       | 60      | 95         | 240     |
| 12     | 1:6                    | 2:1                                  | 1150       | 90      | 25         | 240     |

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Ensaios preliminares

A Figura 2 mostra os resultados de extração de lítio dos ensaios preliminares onde foi estudado a influência da relação molar entre  $MgCl_2:CaCl_2$ , na recuperação do lítio contido no espodumênio. Verifica-se que a presença do magnésio em quantidade superior ou igual ao cálcio (relações 2:1 ou 1:1) propicia altas recuperações (>96%) do lítio presente na amostra mineral. Este resultado está de acordo com a reação da Equação 1, proposta por Medina (1988) na qual são necessário 4 moles de  $MgO$  para 1 mol de  $CaCl_2$ . A presença individual de  $MgCl_2$  ou de  $CaCl_2$  propiciaram uma baixa recuperação de lítio. Recordamos que toda essa série de ensaios preliminares foram realizadas com relação mássica 1:8. (espodumênio:cloretos).

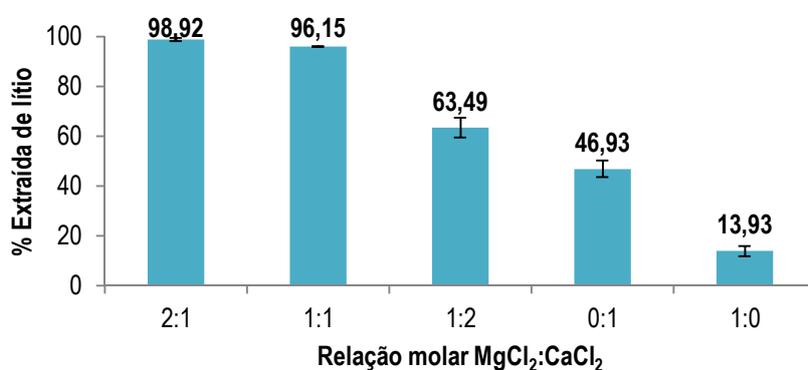


Figura 2. Extração de lítio com diferentes relações molares ( $MgCl_2:CaCl_2$ ) com relação mássica de 1:8 (espodumênio:cloretos).

O resíduo da extração de lítio do ensaio com relação mássica 1:8 e com relação molar 2:1 ( $MgCl_2:CaCl_2$ ), foi investigado pela a técnica de difração do raios-X (DRX). O difratograma de raios-X da Figura 3 mostrou a presença dos minerais forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ), espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) e periclásio ( $MgO$ ) no resíduo de lixiviação.3.

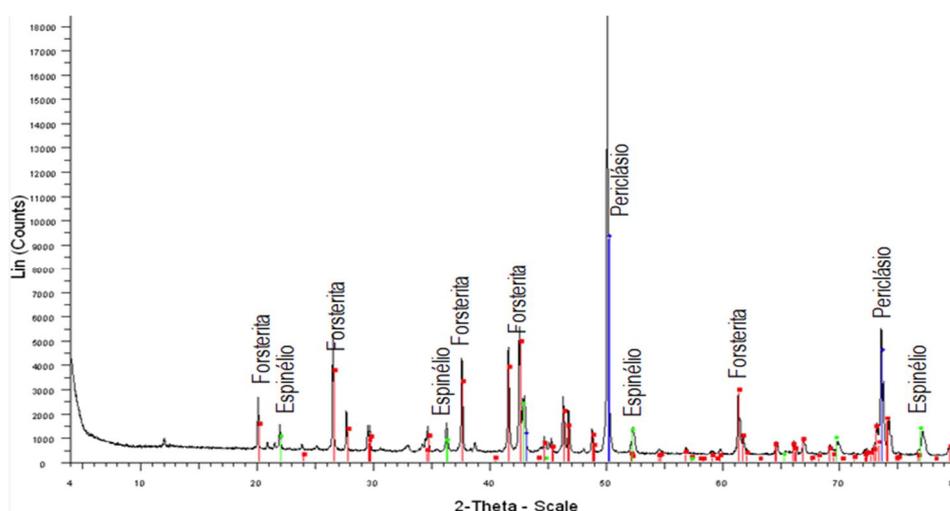


Figura 3. Difratograma de raios-X do resíduo de lixiviação.

No difratogram da Figura 3, não foi identificado a presença de silicatos e aluminatos de cálcio, bem como  $\beta$ -espodumênio. Pode-se inferir que sem o magnésio, o lítio permaneceria incorporado dentro das matrizes do silicato, assim, o magnésio atua auxiliando a transposição e extração do lítio.

#### 4.2. Ensaios complementares

Os ensaios complementares tiveram por objetivo verificar se a redução na relação mássica (espodumênio:cloretos) teria alguma influencia na recuperação do lítio contido. A Figura 4 mostra que é possível manter alta extração de lítio (97,46%) com relação mássica de 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ( $MgCl_2:CaCl_2$ ). Para o ensaio com relação mássica 1:4 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ( $MgCl_2:CaCl_2$ ) houve uma redução significativa na extração de lítio (34,72%), devido, provavelmente, à redução da presença de cloreto de cálcio na estequiometria da relação, mesmo em presença de magnésio. Neste caso, não houve cloreto suficiente para extração do lítio (LiCl).

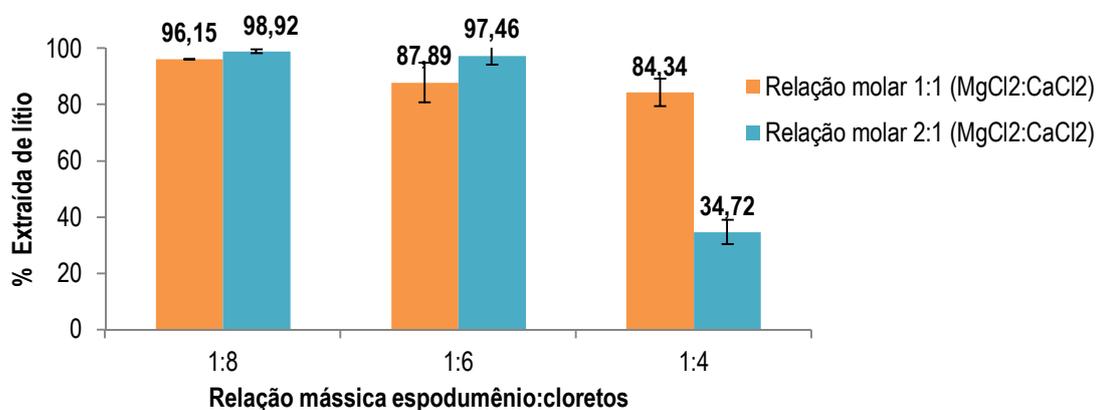


Figura 4. Extração de lítio com diferentes relações mássicas de (espodumênio:cloretos) para cada relação molar.

A Figura 5 mostra os resultados dos ensaios calcinação (1150 °C) e em função de diferentes tempos de calcinação. Para um tempo de 30 min de calcinação foi extraído 96,89 % do lítio, resultado similar aos resultados de 60 e 90 min. Esses ensaios foram realizados com relação mássica de 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ( $MgCl_2:CaCl_2$ ).

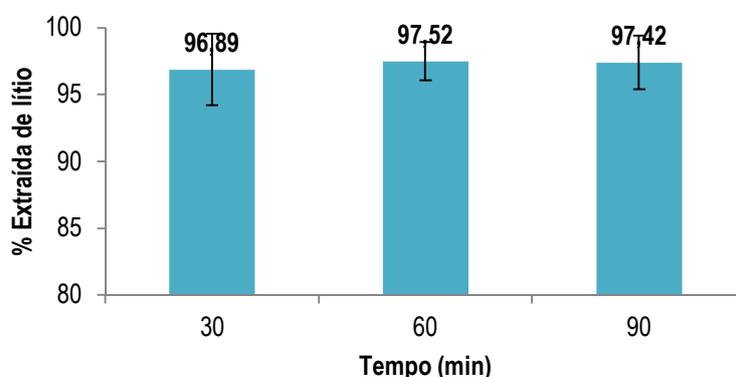


Figura 5. Resultado da % da extração média de lítio em função do tempo de calcinação.

## 5. Conclusão

Com base nos ensaios preliminares de extração de lítio é possível obter extrações superiores a 96% com uma mistura de cloretos, desde que, o magnésio esteja presente em quantidades molar superior ou igual ao cálcio relação molar 2:1 ou 1:1 ( $MgCl_2:CaCl_2$ ).

Os ensaios complementares mostraram que é possível otimizar a rota de processo utilizando-se a relação mássica 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ( $MgCl_2:CaCl_2$ ), para um tempo de 30 min de calcinação na temperatura de 1150°C, obtendo extração de lítio acima de 95%.

A alta extração de lítio é corroborada pela ausência do mineral espodumênio no resíduo ou de qualquer outra espécie que contenha lítio.

Novos estudos estão sendo realizados a fim de otimizar o tempo e a % de sólidos na etapa de lixiviação, bem como purificação da solução de cloreto de lítio, de forma a se alcançar um sal de pureza grau bateria.

## 6. Agradecimento

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa concedida, ao meu supervisor Paulo Braga e aos meus colegas de trabalho Guilherme Moreira e Gabriely Fornazier.

## 7. Referências Bibliográficas

BRAGA, P.F.A.; FRANÇA, S.C.A.; SANTOS, R.L.C. Panorama da indústria de lítio no Brasil. In: Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Part V - Outros. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. p.237-247.

BRAGA, P.F.A.; FRANÇA, S.C.A.; NEUMANN, R.; RODRIGUEZ, M.H.; ROSALES, G.D. Alkaline Process for Extracting Lithium from Spodumene. In: 11° Seminario Internacional de Procesos Hydrometalúrgicos, Hydroprocess 2019, Santiago. 11th international Seminar on Process Hydrometallurgy. Santiago: GECAMIN, 2019. v. 1. p. 1-9. ISBN: 978-956-397-016-6

BRUCE, P.G. et al. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage. **Nature Materials**, v. 11, p. 19-29, 2012.

EL - NAGGAR, M.M.A.A.; MEDINA, L.F.; ESPINOLA, A. The reaction between Spodumene na Tachyhydrite. **Metallurgical Transactions B**, v. 19B, p.663-668, 1988.

MEDINA, L.F.; EL - NAGGAR, M.M.A.A. An alternative method for the recovery of lithium from spodumene. **Metallurgical Transactions B**, v. 15B, n. 4, p. 725-726, 1984.