

104

Série Tecnologia Mineral

Tecnologias de extração de lítio de pegmatitos

**Gabriely Fornazier Brunhara
Paulo Fernando Almeida Braga**

CETEM
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL



SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Tecnologias de extração de lítio de pegmatitos

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Jair Messias Bolsonaro

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Marcos Cesar Pontes

Ministro de Estado

Sergio Freitas de Almeida

Secretário-Executivo

Alex Fabiano Ribeiro de Magalhães

Subsecretário de Unidades Vinculadas

Vanessa Murta Rezende

Coordenadora-Geral de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Silvia Cristina Alves França

Diretora

Marusca Santana Custodio

Coordenadora Substituta de Administração - COADM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Paulo Fernando Almeida Braga

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Marisa Nascimento

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

ISSN 0103-7382

STM - 104

Tecnologias de extração de lítio de pegmatitos

Gabriely Fornazier Brunhara

Eng. Química pela EQ/UFRJ

Bolsista PCI do CETEM/MCTI

Paulo Fernando Almeida Braga

Eng. Químico, D. Sc. em Engenharia Mineral pela EPUSP

Tecnologista Sênior do CETEM/MCTI

CETEM/MCTI

2021

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Marisa Bezerra de Mello Monte

Editora

Claudio Luiz Schneider

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Arnaldo Alcover Neto (CETEM), Fernando A. Freitas Lins (CETEM), Regina Coeli C. Carrisso, (CETEM), Reiner Neumann (CETEM), Ronaldo Luiz C. dos Santos (CETEM), Achilles Junqueira B. Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres (UFMG), José Aury de Aquino (CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino R. de Freitas (CVRD), Luciano Tadeu da S. Ramos (CVRD), Mário Rui M. Leite (IGM-PORTUGAL) e Maurício L. Torem (PUC-RIO).

A Série Tecnologia Mineral publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Marcelle de Fátima da Silva

Revisão

CIP – Catalogação na Publicação

B895

Brunhara, Gabriely Fornazier

Tecnologias de extração de lítio de pegmatitos / Gabriely Fornazier Brunhara, Paulo Fernando Almeida Braga. – Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2021.

63p. - (Série Tecnologia Mineral; 104).

ISBN 978-65-5919-003-4

1. Minerais estratégicos. 2. Lítio. 3. Espodumênio. 4. Processos tecnológicos. 5. Veículo elétrico. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Braga, Paulo Fernando Almeida. III. Série

CDD 553.499

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do CETEM/MCTI
Bibliotecário(a) Rosana Silva de Oliveira CRB7 - 5849

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 PANORAMA TECNOLÓGICO MUNDIAL	12
2.1 Evolução dos Processos de Extração de Lítio de Pegmatitos	12
2.2 Perfil dos Depositantes/Desenvolvedores	15
2.3 Características dos Processos Desenvolvidos	16
3 TECNOLOGIAS CONSOLIDADAS	19
3.1 Processo Alcalino	19
3.2 Processo Ácido Tradicional	21
4 TECNOLOGIAS EMERGENTES PARA PRODUÇÃO DE LÍTIO DE PEGMATITOS	26
4.1 Processo LieNa®	26
4.2 Processo SiLeach®	29
4.3 Processo Nemaska Lithium	32
4.4 Processo L-Max®	35
4.5 Processo Outotec de Hidróxido de Lítio	38
5 OUTRAS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE LÍTIO A PARTIR DE PEGMATITOS	41
5.1 Extração de Lítio a partir de β -espodumênio e Lixiviação com HF	41
5.2 Extração de Lítio a partir do Roasting Clorídrico do α -espodumênio	43

5.3 Processo para Extrair Cloreto de Lítio de Alta Pureza de Minério de Lítio	44
6 NÍVEL DE MATURIDADE TECNOLÓGICA	47
7 PANORAMA MUNDIAL	52
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

RESUMO

Os primeiros processos de extração e produção de lítio a partir de pegmatitos foram desenvolvidos nos Estados Unidos nos anos 30 e 40. A partir dos anos 80 ocorre uma mudança nos processos de produção de lítio, com a substituição dos pegmatitos por salmouras litínicas de países como o Chile e a Argentina. Este fato gerou o fechamento das unidades produtoras de lítio a partir de espodumênio, uma vez que os custos operacionais eram muito maiores comparados à produção a partir de salmouras. A alta demanda por compostos de lítio devido ao crescente uso em baterias de íon-Li principalmente nos equipamentos de portabilidade, acumuladores de energia e veículos elétricos, fez com que a produção a partir de minerais voltasse a ser economicamente viável, levando pesquisadores e empresas à busca por desenvolvimento de processos mais econômicos e competitivos que supram essa nova demanda. Este trabalho tem por finalidade apresentar as novas tecnologias emergentes para extração de lítio de pegmatitos, principal fonte de matéria prima.

Palavras-chave

Minerais estratégicos, lítio, espodumênio, processos tecnológicos, veículos elétricos.

ABSTRACT

The first processes for extracting and producing lithium from pegmatites were developed in the United States in the 1930s and 40s. From the 80s onward, there was a change in the lithium production processes, with the replacement of pegmatites by litiniferous brines from countries such as Chile and Argentina. This fact led to the closure of factories producing lithium from spodumene, since operating costs were much higher compared to production from brines. The high demand for lithium compounds due to the growing use in Li-ion batteries, especially in portable equipment, energy accumulators and electric vehicles, has made production from minerals economically viable again, leading researchers and companies to investigate the development of more economical and competitive processes to meet this new demand. This work describes the new emerging technologies for extracting lithium from pegmatites, the main source of the raw material.

Keywords

Strategic minerals, lithium, spodumene, technological processes, electric vehicles.

1 | INTRODUÇÃO

O lítio é o terceiro elemento da tabela periódica, o mais leve dos metais, com peso específico de $0,53 \text{ g/cm}^3$, possui alto calor específico, o menor raio iônico dentre os metais alcalinos terrosos e alto potencial eletroquímico. Por ser altamente reativo, o lítio não é encontrado puro na natureza, estando presente em depósitos de minerais (pegmatitos), de sais (evaporitos), de argilas (hectoritos) ou na água do mar.

Embora o lítio possa ser encontrado em cerca de 150 minerais, apenas o espodumênio, a lepidolita, petalita e amblygonita apresentam viabilidade econômica para produção de compostos de lítio (Tabela 1) (BRAGA e FRANÇA, 2013). No Brasil o principal mineral de lítio utilizado com valor econômico é o espodumênio, sendo encontrado principalmente na região do Vale do Rio Jequitinhonha, no nordeste do estado de Minas Gerais.

Tabela 1. Principais minerais litiníferos e algumas características físicas.

Minerais	Fórmula Empírica	Densidade	Dureza	%Li ₂ O	
				Teórica	Típica
Amblygonita	LiAl(PO ₄)(F,OH)	3	5,5–6	11,9	5,0
Espodumênio	LiAl(Si ₂ O ₆)	3–3,2	6,5–7,5	8,0	1,5–7,0
Lepidolita	K(Li,Al ₃) (Si,Al) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	2,8–3,3	2,5–3	3,3–7,8	3,0–4,5
Petalita	LiAl(Si ₄ O ₁₀)	2,3–2,5	6–6,5	4,9	3,0–4,5

Os primeiros processos de extração de lítio a partir de pegmatitos foram desenvolvidos pelas empresas Foote Mineral Co. e LITHICOA, nos anos 30 e 40. Entretanto, o Chile e a Argentina, que possuem fontes de lítio em salmouras e juntos somam cerca 60% das reservas mundiais de lítio (USGS, 2020), iniciaram em meados dos anos 80 a

produção de lítio com altos teores de pureza. Este fato gerou o fechamento das unidades produtoras de lítio a partir de espodumênio, uma vez que os custos operacionais eram muito maiores comparados à produção a partir de evaporitos (BRAGA e FRANÇA, 2011).

Em termos de aplicabilidade, o lítio apresenta muitas alternativas, podendo ser utilizado em fármacos para tratamentos de transtorno bipolar, como fundente na produção de vidros cerâmicos, em graxas e lubrificantes de alto desempenho e hoje, principalmente, na produção de baterias recarregáveis do tipo íon-Li.

O uso comercial de baterias de íon-Li iniciou-se no princípio dos anos 90 pela japonesa Sony, que utilizava em seus gravadores de vídeo (SIFON-AREVALO, 2019). De lá para cá, ocorreu o chamado “advento de um mundo recarregável”, trazendo o lítio para o centro das atenções, tornando-o um material crítico para a manutenção e o desenvolvimento sustentável da sociedade moderna.

As baterias de íon-Li possibilitaram o crescimento do mercado de equipamentos de portabilidade (ferramentas, *notebooks*, celulares, smartphones, etc); os grandes acumuladores de energia (*grid storages e ESS - energy storage system*) são importantes nos sistemas de geração a partir de fontes renováveis e sazonais, como a solar e eólica; além de serem, atualmente, a base dos veículos elétricos.

Esta alta demanda por compostos de lítio em usos mais nobres fez com que a produção a partir de minerais voltasse a ser economicamente viável, levando pesquisadores e empresas à busca por desenvolvimento de processos que atendam não só às atuais e rígidas especificações de pureza dos compostos de lítio para uso em baterias (Tabela 2), mas também que supram a demanda de produção que, segundo a Roskill excederá 1Mt LCE (carbonato de lítio equivalente) em 2027, com crescimento superior a 18% ao ano até 2030.

Tabela 2. Pureza recomendada para os produtos de lítio.

Pureza (%)	Grau Técnico (produzido no Brasil)	Grau Bateria
Carbonato de Lítio (Li_2CO_3)	98,8	>99,5
Hidróxido de Lítio (LiOH)	54,8	>56,5

2 | PANORAMA TECNOLÓGICO MUNDIAL

A produção comercial de compostos de lítio a partir de minerais começou na Alemanha em 1923 pela empresa Metallgesellschaft, utilizando o processo de eletrólise de uma mistura de sais fundidos (KCl e LiCl) (RODRIGUEZ e CONTRERAS, 2013).

Sete anos depois, em 1930, a Foote Mineral Co., a partir de espodumênio de Kings Mountain – Carolina do Norte, nos EUA, começou a produzir carbonato de lítio (Li_2CO_3) via processo alcalino. Em 1946, também na Carolina do Norte nos EUA, a LITHCOA (*Lithium Corporation of America*) desenvolveu o processo ácido para produzir carbonato de lítio a partir de espodumênio, sendo este processo mais eficiente do que o alcalino adotado pela Foote Mineral Co (BRAGA e FRANÇA, 2013 APUD ALMEIDA, 1973). No Brasil, a CBL – Companhia Brasileira de Lítio, desde sua criação em 1980, utiliza o processo ácido para produzir carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio.

Quase 100 anos se passaram desde a primeira produção comercial, muitos processos foram desenvolvidos e novas tendências tecnológicas surgiram. Nos tópicos seguintes serão apresentados resultados de um estudo de prospecção tecnológica, com base na análise do histórico de patentes sobre extração de lítio de pegmatitos em uma determinada base de dados. Informações sobre a cadeia produtiva do lítio, incentivos governamentais e desafios de processos serão fundamentais para a análise do cenário mundial.

2.1 | Evolução dos Processos de Extração de Lítio de Pegmatitos

Realizando o estudo de prospecção tecnológica do histórico de patentes depositadas sobre extração de lítio de pegmatitos, é possível

observar como a crescente demanda por lítio de alto grau de pureza promoveu a expansão da pesquisa e desenvolvimento de processos nesta área. Essa expansão de PD&I é confirmada pelo aumento da produção mineral, em 2010 foi de 28.100 t de lítio e, atualmente (2020), foi estimada em 82.200 t (USGS MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2012 e 2021).

Na Figura 1 tem-se a evolução dos depósitos de patentes na base de dados da WIPO (*World Intellectual Property Organization*), bem como os países depositantes.

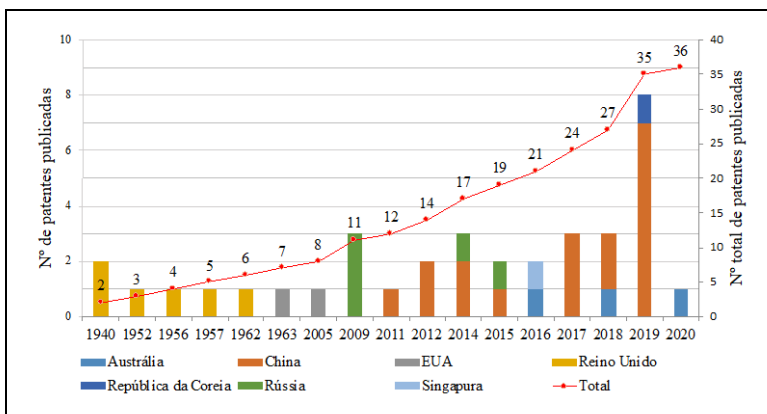


Figura 1. Evolução dos depósitos, e países depositantes, de patentes sobre extração de lítio de pegmatitos.

Analisando a Figura 1, observa-se que o Reino Unido foi o principal país depositante de patentes sobre extração de lítio de pegmatitos nos primeiros 23 anos da série histórica, entretanto como possui pouquíssimos depósitos de pegmatitos litiníferos, tendo extraído apenas uma pequena quantidade de lítio a partir de pegmatitos da região de Trelavour Downs no século 19, não retornou o investimento neste seguimento (BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2020). Face à

baixa ocorrência de minerais litiníferos e com o objetivo de suprir a demanda interna de lítio para produção de baterias, atualmente o Reino Unido está investindo no projeto de extração de lítio a partir de águas geotérmicas, denominado “*British Lithium*” (BRITISH LITHIUM, 2020).

Os Estados Unidos, por sua vez, depositaram sua primeira patente de extração de lítio a partir de pegmatitos nos anos 60, sendo a última da que podemos chamar de “fase pré-lítio de salmouras”, que veio a criar um grande *gap* tecnológico da extração de lítio de pegmatitos, retornando mais de 40 anos depois, o desenvolvimento tecnológico desta área.

Dados do Serviço Geológico dos Estados Unidos mostram que de 1994 a 2008 houve um aumento de cerca de 315% na produção mundial de lítio, com produção significativa a partir de minerais. Dessa forma, analisando a retomada de deposição de patentes, observa-se uma coerência no desenvolvimento de processos de extração de lítio de pegmatitos frente ao aumento da produção mundial e também à demanda pelo uso em baterias recarregáveis, que se iniciou nos anos 90.

Isto posto, observa-se que a partir do ano de 2009 entramos em uma crescente de desenvolvimento de processos de extração de lítio de pegmatitos, saltando de oito patentes em 2005 para 36 até o início de 2020. Destaque para a China, detentora de 18 patentes.

A publicação expressiva da China pode estar diretamente relacionada com o programa nacional de desenvolvimento estratégico, “*863 EV Program*”, iniciado em 2001 e focado no desenvolvimento de alta tecnologia para células combustível, veículos elétricos (EV) híbridos e tecnologia de EV puros (GREEN CAR CONGRESS, 2008).

A estratégia chinesa é justamente dominar toda a cadeia produtiva de baterias e EV, desde a extração do lítio que é a matéria-prima chave. Em consonância, segundo o jornal inglês Financial Times, as companhias chinesas têm se tornado umas das maiores produtoras de lítio no mundo, pois a Ganfeng Lithium e Tianqi Lithium possuem grandes participações societárias em empreendimentos na Austrália, Chile, Argentina, México e Irlanda (FINANCIAL TIMES, 2019).

Por fim, sendo discreta em quantidade, mas muito assertiva nas tecnologias desenvolvidas, a Austrália possui três patentes publicadas nos últimos quatro anos, onde duas delas estão em fase de testes em escala piloto e são consideradas promissoras e revolucionárias para a extração de lítio de espodumênio. Vale destacar que, de acordo com o Departamento de Indústria, Ciência, Energia e Pesquisa Australiano (2019), a Austrália é o maior produtor de lítio, com uma produção estimada de mais de 200.000 t de LCE em 2019, cerca de 55% da produção mundial.

2.2 | Perfil dos Depositantes/Desenvolvedores

Explorando o perfil dos depositantes das patentes, também chamados de desenvolvedores das tecnologias, observa-se o interesse econômico/comercial mundial no desenvolvimento de tecnologias para extração de lítio a partir de pegmatitos, visto que, conforme a Figura 2, 47% dos depósitos pertencem a empresas dos variados países.

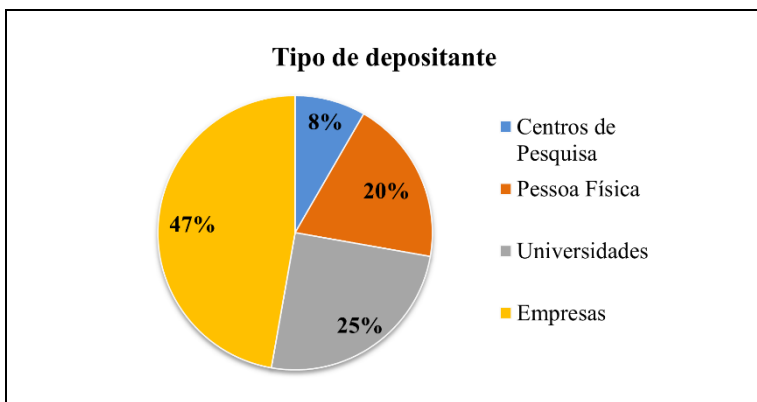


Figura 2. Perfil dos depositantes de patentes.

Universidades correspondem a 25% e o interessante é que, das nove patentes de universidades, oito são chinesas, reforçando o objetivo do país em dominar as tecnologias nesta área. Pessoas físicas, apesar de corresponderem a 20%, das oito patentes, seis são da Rússia, podendo indicar uma tendência específica do país. Os centros de pesquisa, por sua vez, são chineses (duas patentes) e norte americano (uma patente).

2.3 | Características dos Processos Desenvolvidos

O desenvolvimento de processos de extração de lítio de pegmatitos que sejam ambiental e economicamente viáveis é um grande desafio na atualidade, sobretudo quando se fala de espodumênio, principal mineral litinífero ao redor do mundo. O espodumênio, quando encontrado na natureza, apresenta-se na conformação alfa (α -espodumênio), sendo pouco reativo e refratário. Desta forma, a aplicação do processo de decratação/*roasting* como pré-tratamento torna-se necessária para convertê-lo a β -espodumênio, uma conformação de maior friabilidade e reatividade (SALAKJANI et al, 2019). Entretanto este processo consiste na “calcinação” do mineral

em temperaturas na faixa de 1050°C , ou seja, possui um alto custo energético, o que pode ser visto como um ponto negativo, mas também como uma oportunidade de melhoria.

O estudo de prospecção mostra que o investimento no desenvolvimento de processos que substituam a etapa de decriptação/*roasting* é um fato. A mudança no processo pode ser tanto pela adição de algum reagente que ataque a rocha e demande uma menor temperatura no tratamento térmico; quanto também pela adoção de processos alternativos, como por exemplo, o uso de fluorita e ácido sulfúrico em temperaturas mais brandas (90°C).

As patentes analisadas foram classificadas em quatro grupos diferentes, de acordo com a característica principal do processo de extração de lítio. Os resultados estão na Figura 3.

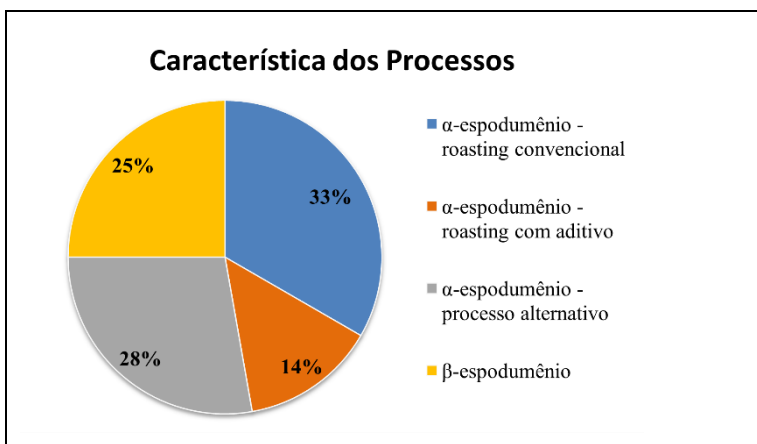


Figura 3. Classificação das patentes de acordo com os processos de extração.

De acordo com a Figura 3, 25% das patentes iniciam seu processo a partir do β -espodumênio, ou seja, a etapa de decriptação/*roasting* é considerada fundamental; 33% alimentam seu processo com α -espodumênio e aplicam o tratamento térmico convencional. Isto

significa que o processo de extração propriamente dito é realizado a partir do β -espodumênio. Desta forma, tem-se um total de 58% dos processos analisados dependentes da etapa de decrificação/*roasting* convencional.

Por outro lado, 14% dos processos aplicam etapa de decrificação com algum reagente aditivo (*roasting* com aditivo), de forma a otimizar o processo em algum aspecto e poder demandar menor consumo energético. Alguns exemplos de aditivos e temperaturas de operação são: mistura de carbonato e nitrato de sódio a 675°C; carbonato de cálcio e hidróxido de sódio a 950°C; mistura de cloreto de cálcio e de amônio a 800°C.

Os 28% restantes são processos capazes de extrair o lítio diretamente do α -espodumênio, apresentando vantagem competitiva em termos de custos com energia. Entretanto, mais da metade desses processos utilizam fluorita (ou outra fonte de flúor) em meio ácido (H_2SO_4), com objetivo de formação de HF *in situ*. Se por um lado há redução do custo de operação, por outro o custo de investimento tende a aumentar, uma vez que o ácido fluorídrico é altamente corrosivo e tóxico; todavia é perceptível o interesse e investimento em processos dessa natureza.

Por fim, acerca do uso de álcalis, 30% dos processos que extraem lítio a partir de α -espodumênio utilizam hidróxido de sódio sozinho ou combinado com carbonato de sódio.

3 | TECNOLOGIAS CONSOLIDADAS

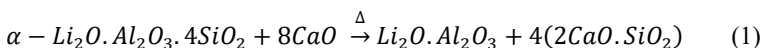
As principais tecnologias consolidadas, ou tradicionais, de produção de compostos de lítio a partir de minerais, são a rota ácida e a rota alcalina.

Vale ressaltar que é a partir dos processos já existentes e da demanda de mercado, como a qualidade e quantidade desejadas do produto, que são identificados os pontos de atenção e melhoria dos processos, viabilizando o desenvolvimento de novas tecnologias e a evolução da cadeia produtiva. Sendo assim, a seguir serão apresentadas de forma mais detalhada as etapas dos processos alcalino e ácido.

3.1 | Processo Alcalino

O processo alcalino para extração de lítio a partir de espodumênio foi desenvolvido pela Foote Mineral Co em 1930 e produz hidróxido de lítio utilizando carbonato de cálcio (CaCO_3). A Figura 4 mostra o processo simplificado.

A primeira etapa do processo é a caustificação, onde o concentrado de espodumênio e uma polpa de carbonato de cálcio com 65% de sólidos são transferidos para um forno rotativo de calcinação a 850°C . Nesta temperatura ocorre a calcinação do CaCO_3 formando óxido de cálcio (CaO), que reage com o espodumênio formando aluminato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e silicato de cálcio ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), conforme reação eq. (1). Este clínquer é moído, classificado e submetido a uma lixiviação aquosa.



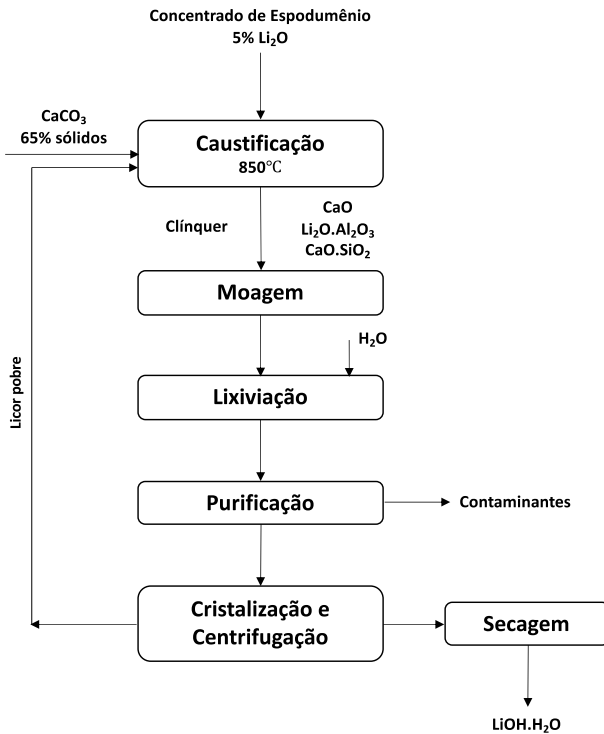
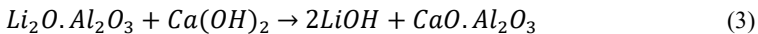


Figura 4. Processo alcalino para produção de lítio a partir de espodumênio.

Na etapa de lixiviação adiciona-se água e a primeira reação que ocorre é a hidrólise do CaO, eq. (2), formando cal hidratada/hidróxido de cálcio, (Ca(OH)₂). A cal hidratada é a responsável pela reação com o aluminato de lítio, produzindo LiOH e aluminato de cálcio (CaO.Al₂O₃), conforme eq. (3).



Devido ao fato das impurezas serem insolúveis e precipitarem, enquanto o LiOH encontra-se solubilizado, a etapa de purificação consiste em espessamento e filtração das impurezas. Em seguida, de posse do licor rico em LiOH, faz-se a cristalização do hidróxido contido na solução saturada que é posteriormente separado por centrifugação, finalizando com a secagem de forma a retirar qualquer umidade residual.

3.2 | Processo Ácido Tradicional

Desenvolvido na década de 40 pela LITHCOA, o processo ácido para extração de lítio a partir de espodumênio é utilizado até hoje, sendo inclusive o processo utilizado pela Companhia Brasileira de Lítio – CBL e pela quarta maior empresa produtora de carbonato de lítio do mundo, a Galaxy Resources, na planta de Jiangsu.

A Figura 5 apresenta um diagrama de blocos do processo, que é iniciado com a etapa de calcinação/*roasting*, transformando o α -espodumênio em β -espodumênio (esta operação também é conhecida como decriptação do minério de espodumênio). Nesta etapa o concentrado de espodumênio é submetido à temperatura de 1050°C por cerca de 15 minutos, ocorrendo uma transformação na estrutura cristalina do mineral, de monocíclico para tetragonal. Esta mudança do arranjo cristalino do espodumênio torna-o mais reativo e friável, viabilizando a extração do lítio pelo uso de ácidos (SALAKJANI, et al, 2020).

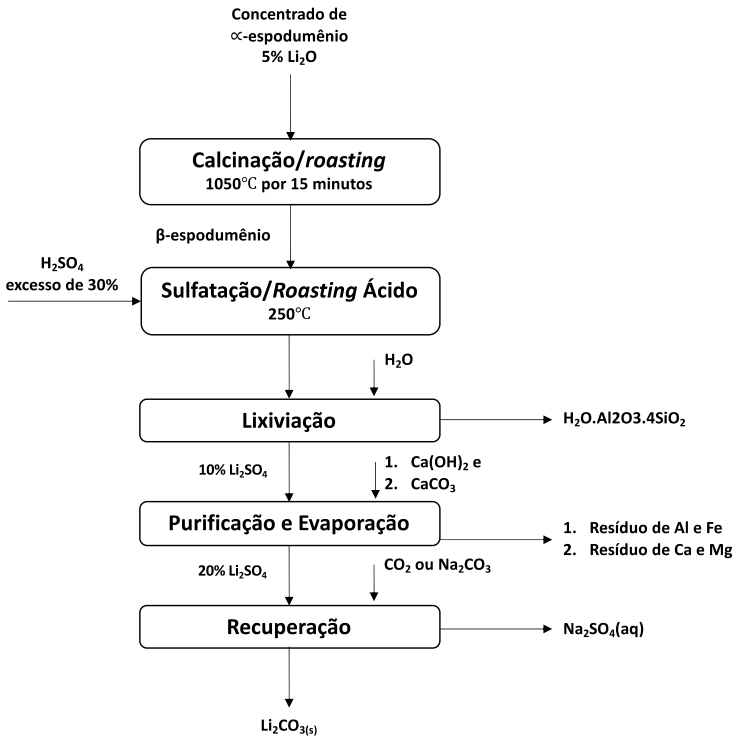
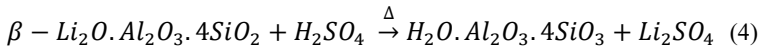


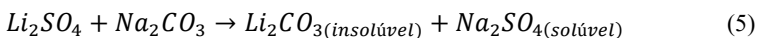
Figura 5. Processo ácido convencional para extração de lítio de espodumênio.

A segunda etapa é o *roasting* ácido, que consiste na sulfatação do β -espodumênio com H_2SO_4 em temperatura média de $250^\circ C$, não podendo exceder $300^\circ C$ devido à decomposição do ácido sulfúrico. Em seguida a polpa é lixiviada em água, formando uma solução de 10% de sulfato de lítio (Li_2SO_4) e impurezas insolúveis. A reação global das etapas supracitadas está descrita na eq. (4).



As etapas subsequentes são de filtração e purificação, de forma a obter uma solução pura de Li_2SO_4 . A remoção de impurezas como alumínio e ferro, sob forma de hidróxidos insolúveis, é realizada pela adição de cal hidratada ou carbonato de cálcio.

Após as etapas de purificação, a solução de Li_2SO_4 passa por processo de evaporação com o objetivo de aumentar a concentração de sulfato de lítio de 10% para 20%. Em seguida adiciona-se a barrilha (Na_2CO_3), produzindo carbonato de lítio e sulfato de sódio, conforme a eq. (5).



Devido ao fato do Li_2CO_3 ter baixa solubilidade, ao adicionar a barrilha, ele é formado e precipita rapidamente, enquanto o Na_2SO_4 permanece solubilizado. Desta forma, aplica-se uma centrifugação seguida de secagem para obtenção do produto final purificado sólido. Em paralelo, produz-se Na_2SO_4 pela evaporação da solução sobrenadante, seguida de cristalização.

Caso haja interesse na obtenção de hidróxido de lítio, o Li_2CO_3 ainda úmido é considerado um produto intermediário do processo, sendo necessária a adição de novas etapas (Figura 6). Para produzir LiOH a partir do Li_2CO_3 produzido pelo processo ácido submete-se o carbonato de lítio à uma reação com hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), processo conhecido também como caustificação.

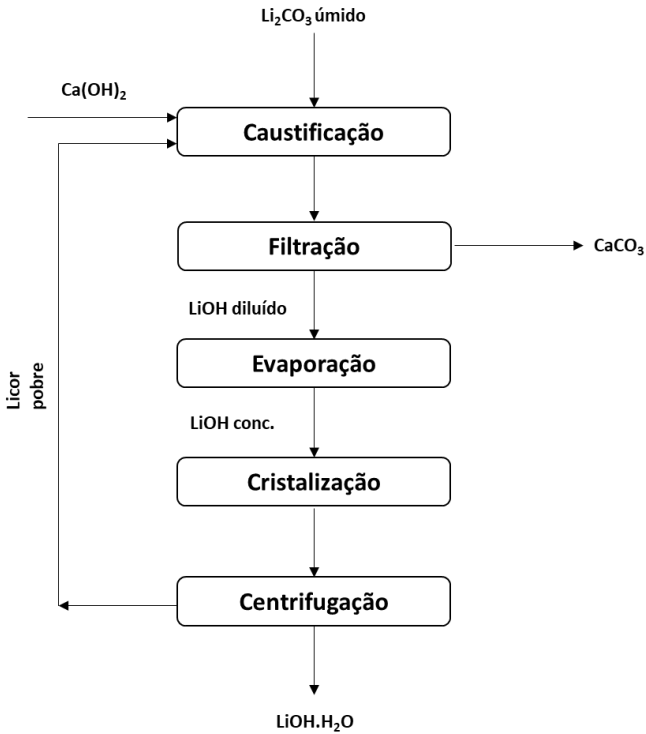
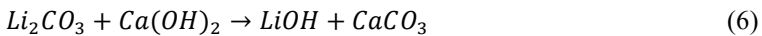


Figura 6. Produção de LiOH via processo ácido.

Na caustificação, eq. (6), são produzidos LiOH, solubilizado, e CaCO_3 , que tem baixa solubilidade e precipita. Sendo assim, para purificar a solução de LiOH utiliza-se métodos convencionais de filtração, retirando o CaCO_3 . Com a solução purificada, a obtenção do sal LiOH é realizada por etapas sequenciais de evaporação, cristalização e centrifugação.



Do ponto de vista técnico e econômico, o processo ácido tradicional tem três pontos de melhoria que podem ser explorados:

- Dependência da decriptação/*roasting* para viabilizar a extração do lítio, a qual demanda alto consumo energético, ou seja, o processo possui altos custos operacionais.
- Necessidade da barrilha, reagente relativamente caro, para formação do Li_2CO_3 .
- Não possui produção direta de LiOH , exigindo o Li_2CO_3 intermediário.

4 | TECNOLOGIAS EMERGENTES PARA PRODUÇÃO DE LÍCIO DE PEGMATITOS

Face aos tradicionais processos de extração de lítio de pegmatitos, que apresentam diferentes limitações ou pontos de melhoria, atualmente há cinco processos que chamam atenção e prometem revolucionar a produção de lítio a partir de minerais.

Os processos aqui apresentados contêm diferentes abordagens e técnicas e, encontram-se em fases de testes mais avançadas, sendo já validados em escala de bancada e alguns também em escala piloto. Entretanto ainda não são aplicados em escala industrial.

4.1 | Processo LieNa®

O processo australiano LieNa®, patentado como *Caustic Digestion Process* pela Lithium Australia NL (Patente nº AU2017306576), consiste na digestão alcalina de silicatos de lítio como espodumênio e lepidolita em solução de hidróxido de sódio; uma alternativa à tradicional etapa de decriptação/*roasting* já comentada. A tecnologia foi desenvolvida objetivando, principalmente, o processamento do espodumênio fino, uma vez que é inerente do processo de beneficiamento a geração de milhões de toneladas de resíduo fino devido ao fato dos processos de concentração atuais demandarem maior granulometria. Segundo a Lithium Australia NL, a Austrália Ocidental deve atingir a marca de processamento de 5 milhões de toneladas por ano de espodumênio, o que poderá gerar resíduos finos de cerca de 1.7 milhões de toneladas, com potencial para produzir 170.000 toneladas de LCE através do LieNa®. Realizando um comparativo com a produção nacional, seriam quase 186 vezes o que o Brasil produziu em LCE no ano de 2018. O diagrama de blocos da Figura 7 apresenta as etapas do processo LieNa®.

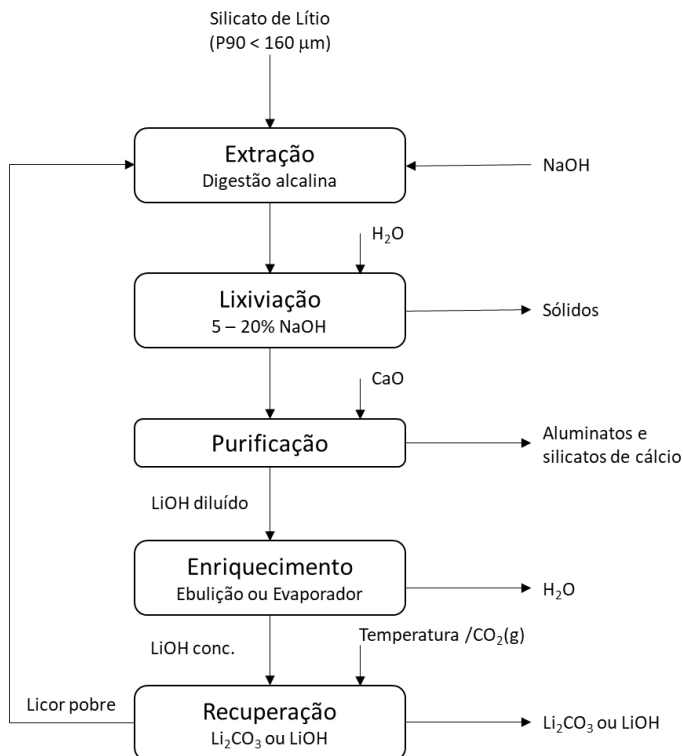


Figura 7. Diagrama de blocos do processo LieNa®.

A primeira etapa do processo é a extração do lítio a partir da digestão alcalina do mineral concentrado fino, podendo ocorrer em autoclave ou à pressão atmosférica. São misturados o mineral e a solução de NaOH e ajustadas as condições do processo de acordo com a pressão do meio. A Tabela 3 apresenta as melhores condições da etapa de extração, bem como os resultados atingidos.

Tabela 3. Condições da etapa de extração do processo Australiano LieNa®.

Parâmetro	Condição de processo	
	Autoclave	Pressão atmosférica
P ₉₀ (µm)	-	45
Porcentagem de sólidos (%)	10 – 25	40 – 50
Concentração de NaOH (t/t de minério)	2,8	2,6 – 4,8
Temperatura (°C)	240	300
Tempo de reacional (h)	2 – 4	1 – 2
Extração (%)	99	>90

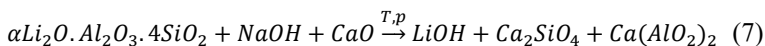
Fonte: Patente n° AU2017306576.

Em relação ao tempo de retenção da primeira etapa, ressalta-se que deve ser o suficiente para atingir a extração desejada, sendo dependente do tamanho e mineralogia da partícula; concentração da solução de hidróxido de sódio; densidade dos sólidos na mistura; e temperatura. A escolha pelo modo de operação, se contínua ou em batelada, dependerá justamente do tempo de residência empregado.

A segunda etapa do processo, consiste na lixiviação da polpa em meio alcalino (NaOH 5 a 20% (m/m)), seguido de filtração. A torta formada é repolpada com 6 L/kg e agitada por 20 min a 60 °C, sendo novamente filtrada. Este procedimento é realizado quatro vezes e caso necessário, podem ser adicionados espessantes e clarificantes. O filtrado resultante, solução de LiOH, segue para a etapa de purificação.

A etapa de purificação consiste na adição de óxido de cálcio (CaO) em excesso para precipitação de aluminatos e silicatos de cálcio (Ca(AlO₂)₂ e Ca₂SiO₄), sendo removidos por filtração e gerando uma solução de lítio. Entretanto, pela alta adição de CaO, pode ser necessária uma etapa extra de purificação em membranas de troca

iônica para retirar o cálcio solúvel. A reação apresentada na eq. (7) é a reação global equivalente às três primeiras etapas do processo LieNa®.



A solução de lítio purificada segue então para etapa de enriquecimento que pode ocorrer por duas vias: aquecimento para ebulição da água ou passagem em evaporador em baixa pressão; nesta etapa atingem-se resultados de até 500% de enriquecimento e teores de 8000 ppm.

A quinta etapa, de recuperação, apresenta duas rotas como alternativa: uma para produção de LiOH e outra para Li₂CO₃. A rota de produção de LiOH submete a solução rica a temperatura de 10 °C, forçando a precipitação de LiOH, eq. (8). Por outro lado, a produção de Li₂CO₃ ocorre em temperaturas de 90 – 100 °C e por processo de absorção do gás carbônico (CO₂), eq. (9). Ambos os produtos precisam de uma etapa de separação sólido-líquido, produzindo um licor pobre em Li e rico em NaOH, que é recirculado ao processo, enquanto o sólido é o produto de interesse.



4.2 | Processo SiLeach®

O SiLeach®, também desenvolvido e patenteado pela Lithium Australia NL (Patente n° AU2016900428), é um processo de extração e recuperação de lítio a partir de minerais como espodumênio, lepidolita, petalita e zinnwaldita. Alternativamente à etapa de decratação/*roasting* do processo de extração de lítio a partir do α-espodumênio, o SiLeach® apresenta uma digestão ácida com

formação de HF *in situ*, o qual será o agente responsável pela quebra de ligações e liberação não só do lítio, mas de todos os metais contidos no minério. A Figura 8 apresenta o diagrama de blocos do processo.

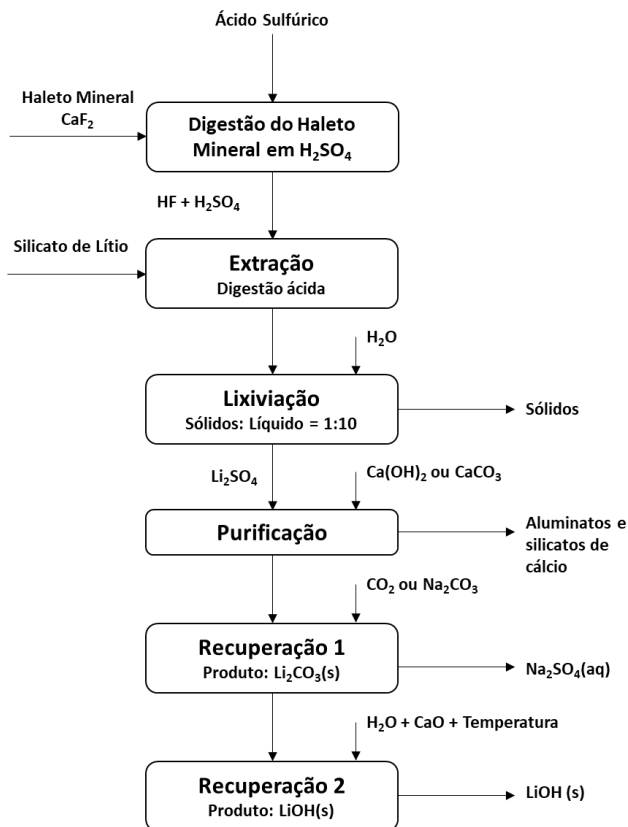
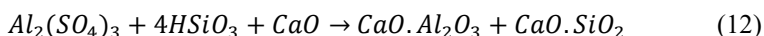
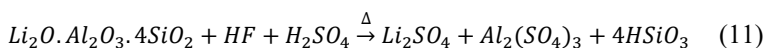


Figura 8. Diagrama de blocos do processo SiLeach®.

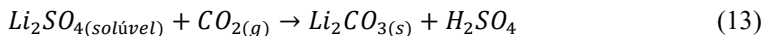
O processo inicia-se com a dissolução da fluorita em ácido sulfúrico, formando ácido fluorídrico *in situ*, conforme a eq. (10); a etapa seguinte é a digestão ácida do α -espodumênio. A digestão ácida ocorre

à pressão atmosférica, em temperatura de refluxo, tempo de retenção de 3 a 5h e concentração de HF de 4 a 15% m/m.

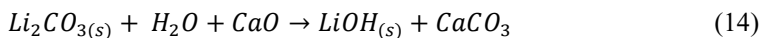
Na terceira etapa adiciona-se água ou solução ácida diluída, prosseguindo com uma lixiviação à pressão atmosférica, temperatura de 90°C e tempo de retenção de até 2h, produzindo então sulfato de lítio, sulfato de alumínio e HSiO_3 . A reação na eq. (11) descreve a reação global referente às segunda e terceira etapas. As etapas subsequentes são de purificação da solução de sulfato de lítio, combinando-se sucessivas etapas de separação sólido-líquido e correção de pH para precipitação de impurezas como aluminatos e silicatos de cálcio, conforme a reação da eq. (12).



Com o objetivo de recuperação de lítio na forma de carbonato, a solução purificada de Li_2SO_4 passa por um processo de absorção com CO_2 , eq. (13), ou adiciona-se barrilha (Na_2CO_3), como no processo ácido na reação da eq. (5), precipitando então o Li_2CO_3 .



Por outro lado, para produção de LiOH , o carbonato de lítio atua como produto intermediário, sendo submetido a uma lixiviação aquosa com adição de CaO , formando e precipitando o hidróxido de lítio, conforme a eq. (14).



4.3 | Processo Nemaska *Lithium*

O processo Canadense desenvolvido pela Nemaska Lithium Inc. (Figura 9) produz hidróxido de lítio de alta pureza sem a necessidade do produto intermediário, carbonato de lítio, sendo um grande diferencial, pois exclui a dependência pelo reagente carbonato de sódio (barrilha) e elimina o subproduto Na_2SO_4 , que não possui valor de mercado.

Para a produção direta do hidróxido de lítio grau bateria, o processo conta com tecnologias avançadas de colunas de troca iônica para purificação do sulfato de lítio, o qual é transformado em hidróxido de lítio por processo eletrolítico em eletromembranas. Estima-se uma produção nominal de 37.000 t por ano de LiOH , equivalente a mais de 91.000 t em LCE (MAGURAN et al., 2019).

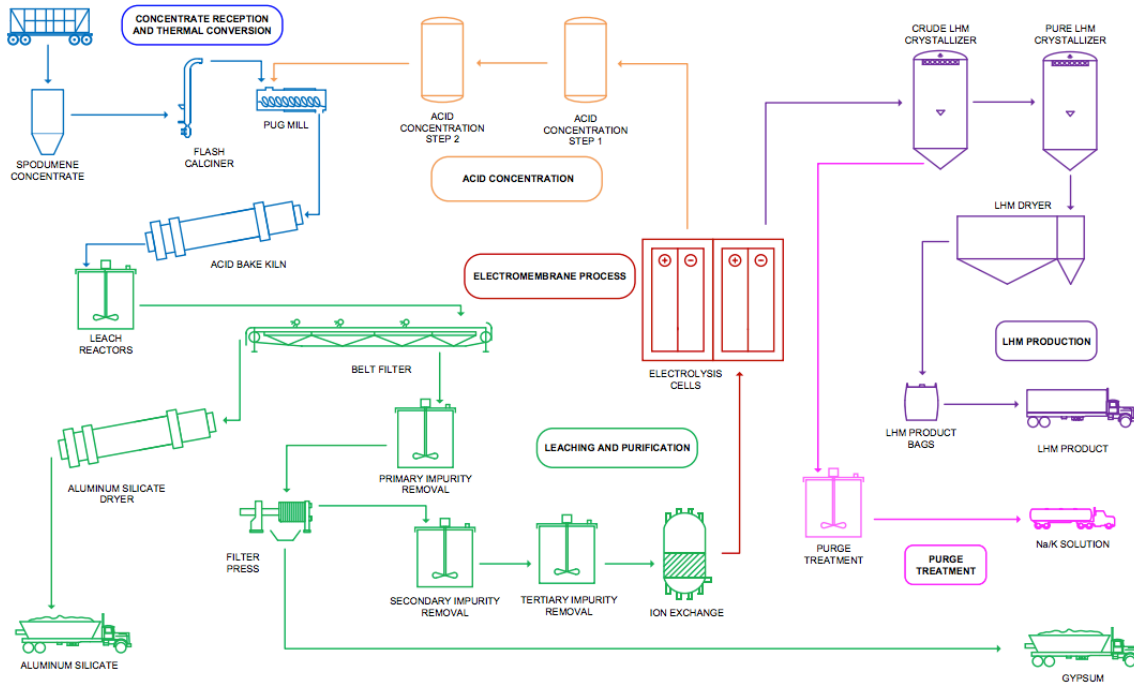


Figura 9. Fluxograma simplificado do processo Nemaska. Fonte: Maguran et al., 2019.

De acordo com Maguran., et al. (2019) e o fluxograma simplificado da planta eletroquímica, observa-se uma subdivisão em seis macro etapas, sendo:

- Conversão térmica: o concentrado de espodumênio com 6,25% de Li_2O é recebido e alimentado no calcinador, convertendo α -espodumênio em β -espodumênio. A seguir, na etapa de *roasting* ácido, é adicionado H_2SO_4 ao β -espodumênio e aplica-se temperatura na ordem de 200 – 250°C; o produto desta etapa é uma solução de Li_2SO_4 e impurezas sólidas. As reações que ocorrem nesta etapa são as mesmas do processo ácido convencional, apresentada na eq. (4).
- Lixiviação e purificação: o produto da etapa 1 é diluído em água de forma a solubilizar todo sulfato presente e em seguida filtrado, separando da solução de sulfato de lítio os aluminossilicatos insolúveis. As etapas subsequentes, de purificação primária, secundária e terciária removem impurezas como Fe, Al, Si, Cu, Ca e Mg. Em seguida, a separação por troca iônica é utilizada para remover impurezas a nível de ppb (partes por bilhão), de forma a garantir o produto de grau bateria.
- Processo de conversão por eletromembranas: através do processo de eletrólise a solução de Li_2SO_4 é convertida em LiOH (solução catódica) e H_2SO_4 (solução anódica).
- Concentração ácida: o ácido sulfúrico produzido na etapa 3 é concentrado e retorna ao processo, sendo alimentado na etapa 1.

- Produção de Lítio: a solução de LiOH da etapa 3 passa por dois processos de cristalização, depois segue para secagem, é embalado e por fim transportado.
- Tratamento da corrente de purga: o efluente restante da primeira etapa de cristalização é purgado, recebe tratamento adequado, sendo recuperado o lítio presente e produzindo solução de Na e K.

4.4 | Processo L-Max®

Desenvolvido e patenteado pela subsidiária da Lepidico Ltd, a Li-Technology Pty Ltd, o processo L-Max® produz Li_2CO_3 a partir dos minerais lepidolita ou amblygonita, prometendo, segundo a Lepidico, ser um processo de baixo consumo de energia e uso de reagentes convencionais como H_2SO_4 , CaCO_3 , CaO e Na_2CO_3 . A Figura 10 apresenta de forma simplificada as etapas do processo L-Max®.

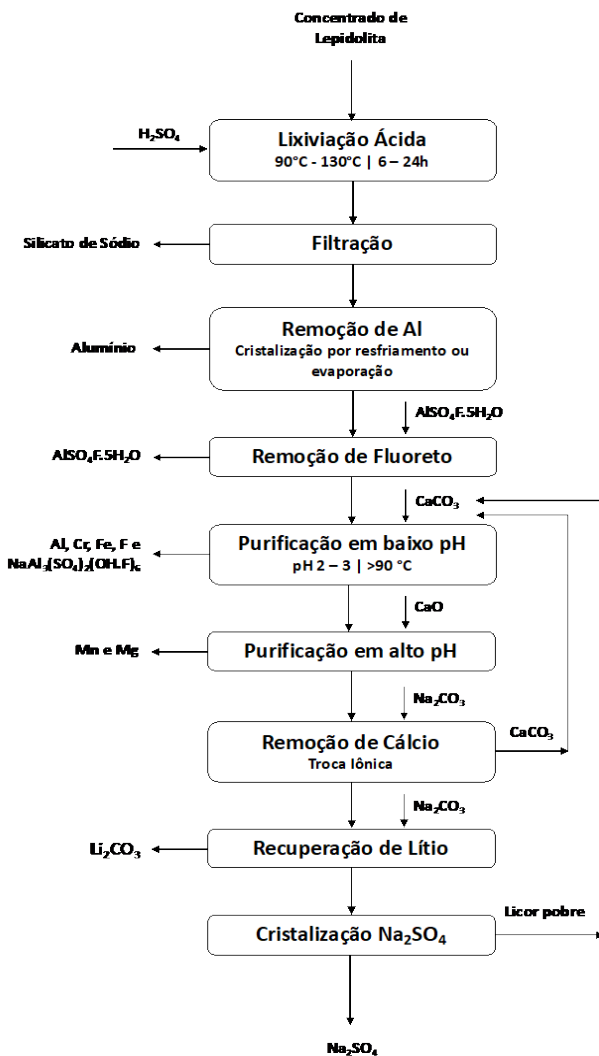


Figura 10. Processo L-Max® para extração de lítio a partir de lepidolita.

O processo inicia-se com uma lixiviação ácida do concentrado de lepidolita com H_2SO_4 saturado, operando em uma faixa de temperatura de 90 a 130°C e tempo de lixiviação de 6 a 24 horas. O resultado da lixiviação é uma polpa que contém silicatos insolúveis e diversos sulfatos em solução, inclusive o Li_2SO_4 . As etapas subsequentes são de purificação, que consistem em sucessivas filtrações, ajustes de pH – e demais estratégias – para remoção das impurezas.

A primeira filtração aplicada, após a lixiviação, retira silicatos, enquanto o filtrado segue para cristalização de alumínio por resfriamento ou evaporação. O alumínio é então removido por filtração e o filtrado segue no processo. Em seguida é adicionado fluoreto na forma de $\text{AlSO}_4\text{F}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para forçar a precipitação do fluoreto solúvel presente, sendo em seguida retirado por filtração.

Logo após a remoção de fluoreto, o filtrado é submetido a uma temperatura acima de 90°C, pH entre 2 e 3, e adiciona-se calcário (CaCO_3) para ocorrer a precipitação de impurezas como Al, Cr, Fe, F e $\text{NaAl}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH}\cdot\text{F})_6$, que são removidas por filtração. Na etapa seguinte adiciona-se CaO para aumentar o pH e precipitar Mn e Mg.

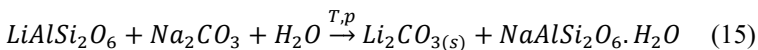
Avançando para as últimas etapas do processo, adiciona-se barrilha (Na_2CO_3) suficiente para precipitar impurezas de cálcio na forma de CaCO_3 e aplica-se o processo de purificação em resinas de troca iônica para retirada das impurezas residuais.

Finalmente obtém-se uma solução purificada de sulfato de lítio e adiciona-se barrilha para recuperação na forma de $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$, enquanto o filtrado passa por processo de cristalização do Na_2SO_4 e o licor pobre é recirculado.

4.5 | Processo Outotec de Hidróxido de Lítio

O processo de produção de LiOH desenvolvido pela finlandesa Outotec é baseado em dois estágios de lixiviação alcalina: o primeiro em autoclave e o segundo à pressão atmosférica (TIIHONEN, et al., 2019). Segundo a própria METSO: OUTOTEC (2019), o processo merece destaque devido ao fato de ser livre do uso de ácidos para obter um hidróxido de lítio monoidratado de grau bateria, além de produzir apenas resíduos inertes ou de fácil neutralização.

Analisando a Figura 11, que apresenta o diagrama de blocos do processo, a primeira etapa é a lixiviação pressurizada, na qual o concentrado β -espodumênio, na forma de polpa, reage com barrilha em autoclave por cerca de 1h, com pressão de operação acima de 15 bar e temperaturas na faixa de 200 a 220°C. De acordo com eq. (15) Os compostos obtidos nesta etapa são carbonato de lítio e um componente mineral que a Outotec caracteriza como analcite (*analcime*), com fórmula $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, além de quartzo e outros minerais.



Após a lixiviação pressurizada o material é filtrado e lavado, sendo utilizada a tecnologia de filtro prensa Outotec Larox® PF que deixa uma umidade residual de 20 – 23%. O filtrado, solução de carbonato de sódio, é recirculado no processo enquanto a torta é submetida a uma segunda lixiviação.

A segunda lixiviação tem por objetivo a conversão do Li_2CO_3 em LiOH eq. (16), para isto, a torta é repolpada e adiciona-se $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Após 1,5h de reação tem-se o produto de interesse, LiOH solúvel, e impurezas insolúveis na forma de analcite, $\text{CaCO}_{3(s)}$, quartzo e outros minerais, que serão removidas utilizando a mesma tecnologia de filtro prensa e depois neutralizadas e dispostas corretamente.

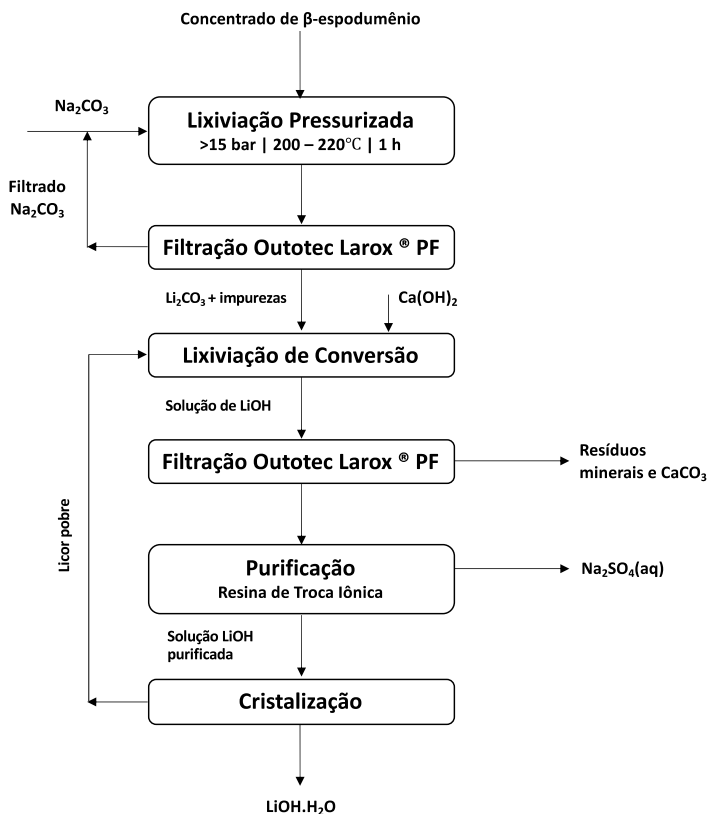
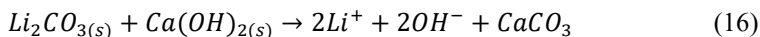
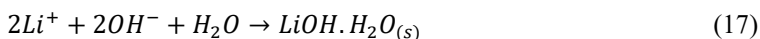


Figura 11. Processo Outotec para extração de lítio de espodumênio.

O filtrado resultante é o licor rico em LiOH, mas que ainda apresenta impurezas residuais, podendo influenciar na qualidade do produto final. Desta forma, aplica-se purificação em resinas de troca iônica, em substituição às sucessivas etapas de mudança de pH, precipitação de impurezas e filtração que são adotadas em outros processos.

De posse do licor rico e purificado, avança-se para a cristalização do LiOH eq. (17), onde inicialmente a solução sofre uma pré-concentração e em seguida é submetida a dois estágios de concentração a vácuo em série. O sal cristalizado de LiOH obtido apresenta concentração superior a 56,5%, estando dentro das especificações de grau bateria.



Analisando o processo da Outotec verificam-se três principais vantagens competitivas:

- Substituição do processo de purificação tradicional para o de resinas de troca iônica, o que evita a inserção de novos contaminantes como sulfatos, além de ser capaz de retirar impurezas residuais, aumentando a qualidade do produto;
- processo livre de sulfatos e ácidos e
- produção de LiOH grau bateria.

Em contrapartida, a extração do lítio é realizada em alta pressão a partir do β -espodumênio, conformação obtida após a etapa de decriptação/*roasting*, que possui alto consumo energético. Ou seja, apesar do alto gasto energético para obter a conformação beta, aplica-se um processo que também demanda alto consumo energético e de água, para realizar a extração do lítio.

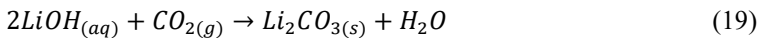
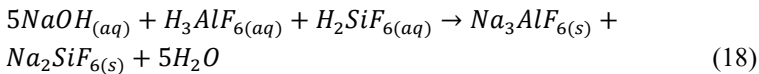
5 | OUTRAS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE LÍTIO A PARTIR DE PEGMATITOS

Atualmente, além dos processos em desenvolvimento que se encontram em fases mais avançadas, existem inúmeros processos que estão nas fases iniciais dos testes laboratoriais, desta forma, neste capítulo serão descritos três desses processos.

5.1 | Extração de Lítio a partir de β -espodumênio e Lixiviação com HF

O processo desenvolvido por Rosales., et al. (2014) viabiliza a extração de lítio a partir da lixiviação ácida do β -espodumênio, conforme Figura 12.

O processo inicia-se com a decriptação/*roasting* do α -espodumênio a 1.100 °C e em seguida o β -espodumênio é lixiviado com HF (40%, m/m). O material lixiviado é filtrado e ao licor é adicionado NaOH para formar LiOH e precipitar os contaminantes, conforme eq. (18). Logo depois o licor purificado é submetido a um processo de absorção com $CO_{2(g)}$, convertendo o LiOH em Li_2CO_3 eq. (19).



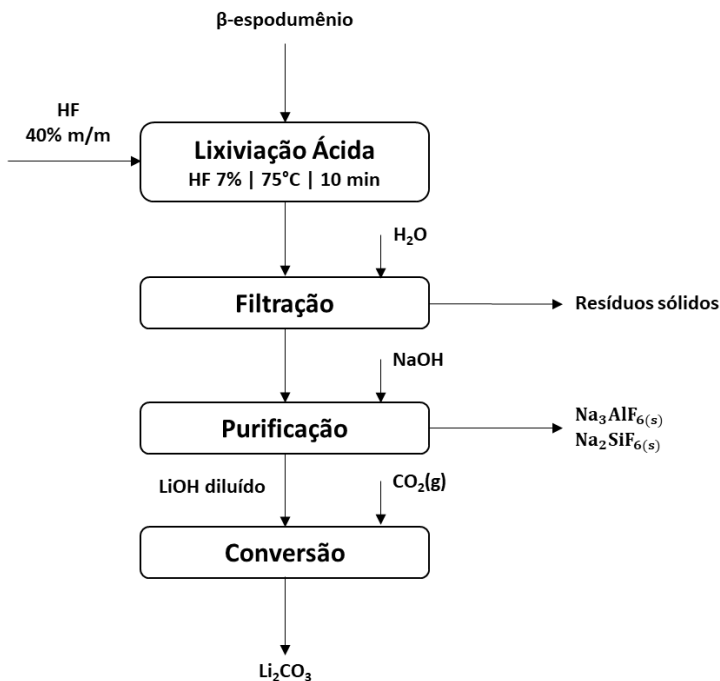


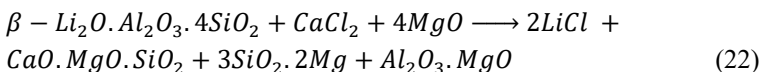
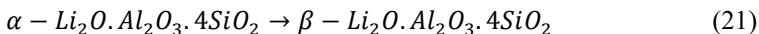
Figura 12. Processo Rosales, et al. (2014) para extração de lítio de espodumênio.

De acordo com os estudos de otimização do processo de lixiviação de Rosales., et al. (2014), as condições ótimas que remetem uma extração acima de 90% são: razão S/L 1,82% (m/v); 75°C; concentração de HF na solução lixiviante 7% (v/v); 330 rpm e 10 min de tempo de residência. O processo de recuperação utilizando NaOH e CO_{2(g)} atingem resultados acima de 90% de recuperação de lítio na forma de carbonato.

5.2 | Extração de Lítio a partir do *Roasting* Clorídrico do α -espodumênio

No processo desenvolvido por Braga., et al. (2020) uma combinação de cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de magnésio (MgCl_2) é adicionada na etapa de *roasting* do α -espodumênio para viabilizar a extração do lítio.

O processo inicia-se com a conformação do concentrado e reagentes sólidos (CaCl_2 e MgCl_2) em prensa hidráulica, visando aumentar a superfície de contato entre as fases sólidas que irão reagir. O material conformado é então submetido a 1150°C por um determinado tempo, ocorrendo as reações descritas nas eq. (20), eq. (21) e eq. (22); o clínquer produzido é lixiviado em água, solubilizando o lítio na forma de cloreto de lítio (LiCl). As etapas subsequentes são de purificação e recuperação do lítio, que se encontram em desenvolvimento.



Os estudos de Braga., et al. (2020) concluíram que adotando a razão mássica entre espodumênio e cloretos de 1:6 (espodumênio:cloretos), uma razão molar entre cloretos de 2:1 (MgCl_2 : CaCl_2) e tempo de retenção de 30 min na etapa de *roasting* é possível atingir valores de extração de lítio acima de 95%.

No que se refere à etapa de lixiviação, segundo Pinto e Braga (2020), atinge-se extração superior a 97% com os parâmetros otimizados em: temperatura de 25°C , tempo de residência de 30 min e relação sólido/líquido de 50% p/p. A Figura 13 apresenta de forma simplificada o processo com os parâmetros otimizados.

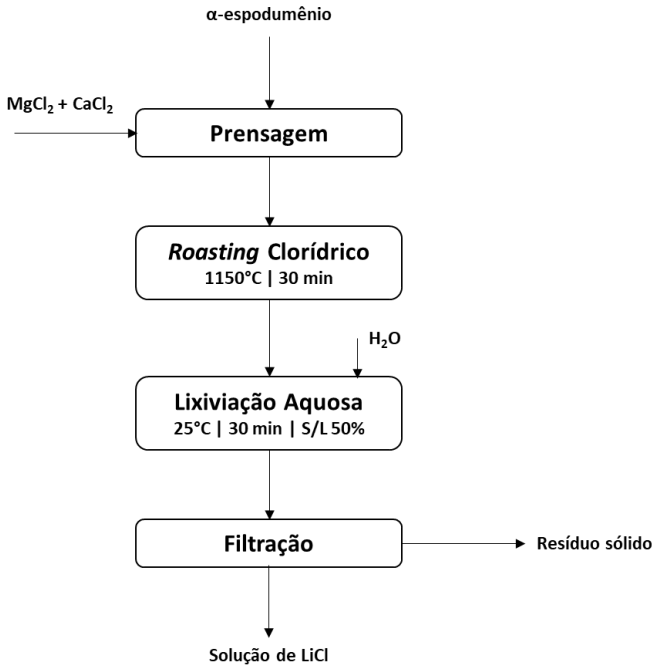


Figura 13. Processo Pinto e Braga. (2020) para extração de lítio de espodumênio.

5.3 | Processo para Extrair Cloreto de Lítio de Alta Pureza de Minério de Lítio

O processo desenvolvido e patenteado por Sha, et al. (2017), intitulado “*Technology for extracting high-purity lithium chloride from lithium ore*” (Patente n° 106365180) (Figura 14), utiliza do método de *roasting* clorídrico e promete ser um processo simples de operar, de baixo custo, não tóxico e não gerador de poluição, obtendo um cloreto de lítio com pureza de 99,9%.

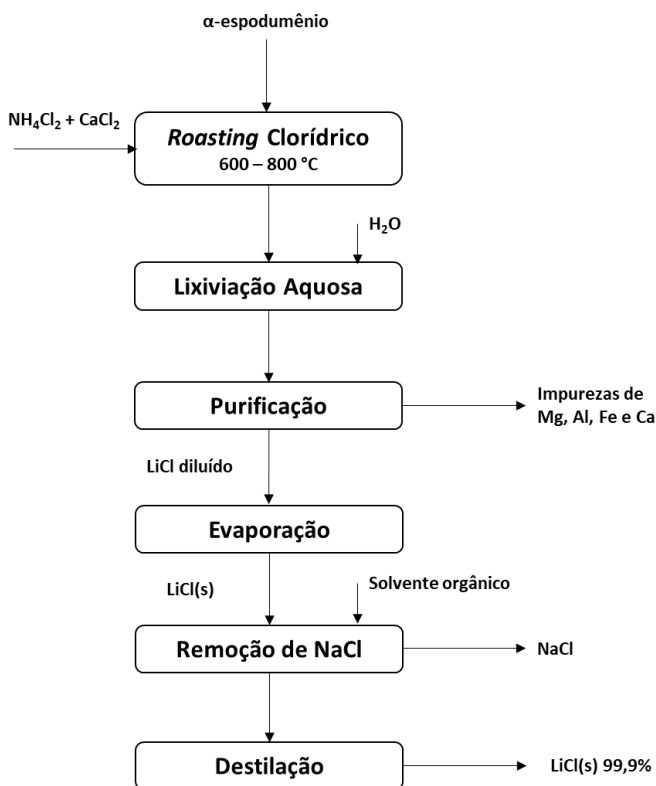


Figura 14. Processo Sha, et al. (2017) para extração de lítio de espodumênio.

O processo inicia-se com a etapa de *roasting* clorídrico, onde o concentrado de espodumênio é submetido a temperaturas na faixa de $600 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ juntamente com uma mistura de cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de cálcio (CaCl_2). Em seguida, o clínquer é moído e lixiviado em água deionizada e são aplicadas sucessivas etapas de purificação, que consistem na adição de reagente para precipitar um determinado contaminante e remoção por filtração.

A primeira etapa de purificação remove Mg pela adição do Ca(OH)_2 , logo após, adiciona-se Na_2CO_3 ao filtrado para precipitar Al e Fe. Ao final, precipitam-se impurezas de cálcio com a adição de oxalato de lítio.

Após a remoção dos contaminantes de Ca, Mg, Fe e Al, o licor de cloreto de lítio é submetido à evaporação visando obter o sal sólido de LiCl, o qual é diluído em solvente orgânico (acetona, metanol, etanol ou n-propanol). A solução orgânica é então filtrada em microfiltração, removendo impurezas de NaCl, sendo em seguida destilada para enfim obter o sal LiCl de alta pureza.

6 | NÍVEL DE MATURIDADE TECNOLÓGICA

O Nível de Maturidade Tecnológica (NMT), do inglês *Technology Readiness Levels – TRL*, é uma sistemática métrica com nove etapas desenvolvida pela *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) em 1974. O TRL permite ordenar as novas tecnologias, tendo como objetivos fundamentais possibilitar a comparação entre tecnologias e facilitar o entendimento sobre o estágio atual de desenvolvimento, bem como de sustentar decisões de fomento de recursos para a inovação e àquelas relacionadas à transição da tecnologia (VELHO, 2017).

Segundo a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) (ABDI, 2014) o Nível de Maturidade Tecnológica é definido como: *“Um sistema de medição e uma métrica sistemática empregada na avaliação da maturidade de uma tecnologia particular, assim como na comparação da maturidade de diferentes tipos de tecnologias, ou seja, trata-se de um avaliador do nível de maturidade de uma tecnologia.”*.

Neste sentido, a seguir são apresentados os níveis de maturidade tecnológica NMT/*TRL*, bem como a definição de cada um de acordo com a Embrapa (2018).

TRL 1 – Princípios Básicos: Pesquisa em bases documentais sobre o fenômeno; Identificação dos princípios físicos e químicos fundamentais que embasam tecnologia a ser desenvolvida.

TRL 2 – Conceito Técnico-Científico Definido: Identificação dos elementos básicos da tecnologia; Levantamento do estado da arte, incluindo pesquisa de anterioridade e prospecção tecnológicas realizadas; Estudos comprobatórios dos princípios básicos; Projeto de pesquisa dimensionado e orçado.

TRL 3 – Prova de Conceito: Validação dos conceitos básicos da tecnologia em testes na escala laboratorial; Identificação de pontos críticos e riscos do processo; Avaliação inicial de desempenho.

TRL 4 – Validação em Escala de laboratorial finalizada: Conclusão dos testes em escala de laboratório, Integração do sistema no laboratório; Identificação dos custos principais; Documentação do projeto conceitual finalizada.

TRL 5 – Validação em Escala Piloto: Testes em escala piloto realizados, validados e resultados registrados; Relatório de Viabilidade técnica preliminar; Integração dos sistemas básicos com detalhamento dos testes nas condições representativas e checagem de aspectos de segurança.

TRL 6 – Testes em Escala Protótipo: Detalhamento dos testes realizados em escala protótipo, incluindo demonstração de resultados e validação do projeto; Detalhamento do projeto do protótipo; Comprovação da viabilidade técnica e econômica do projeto; Projeto conceitual para planta em escala comercial completo.

TRL 7 – Teste de Campo (escala Semicomercial): Demonstração da validação em escala semicomercial; Detalhamento das alterações necessárias ao projeto; Definição dos parâmetros de limitação de custo; Demonstração da integração da escala semicomercial com o ambiente operacional.

TRL 8 – Teste Operacional (Escala Comercial): Detalhamento do projeto pronto para produção em escala industrial; Sistema real qualificado em testes; Projeto rodando com custos dentro do limite aceitável de mercado.

TRL 9 – Tecnologia Incorporada em operação: Atendimento dos requisitos dos clientes ou do mercado, validação do sistema comercial.

Analisando as tecnologias e processos apresentados nos capítulos anteriores, pode-se classificá-los de acordo com seus respectivos níveis de maturidade tecnológica. Avaliando primeiramente as tecnologias já consolidadas, processos alcalino e ácido, ambos já foram ou estão sendo aplicados em escala industrial, ou seja, estão incorporados à produção e, portanto, são classificados em TRL 9.

Seguindo para as tecnologias emergentes, de acordo com a bolsa de valores australiana (ASX, 2020), o processo LieNA® recebeu em 2020 um co-financiamento do governo federal australiano para a construção e operação de uma planta piloto, com previsão do início da construção ainda no mesmo ano. Desta forma, o LieNA® classifica-se com nível de maturidade TRL 4. A ASX (2020) relatou também que o processo SiLeach® tem apresentado resultados satisfatórios nos testes em escala piloto, conseqüentemente, classifica-se na interface de maturidade dos níveis TRL 4 e TRL 5, visto que os estudos em escala piloto ainda não foram concluídos.

Maguran., et al. (2019) divulgou, no último relatório técnico entregue à Nemaska Lithium, que está em andamento o comissionamento da mina de Wabouchi e da planta eletroquímica de Shawinigan, que compõem o complexo industrial do processo Nemaska. O projeto estima uma produção nominal de 215.000 tpa de concentrado de espodumênio e mais de 37.000 tpa LiOH.H₂O, oferecendo uma taxa interna de retorno de 30,3%, *payback* de 4 anos e meio, vida útil de 33 anos e um custo operacional de 2253,00 CAD\$/t LiOH.H₂O. A previsão do início da operação é em 2021. Portanto, este processo tem um TRL 8.

Baseado no relatório anual de 2020 da empresa Lepídico (LEPIDICO, 2020), o processo L-Max® possui uma planta comercial em Abu Dhabi com capacidade para processar 6,9tph de concentrado de lepidolita ou ambligonita, mantendo uma média de produção de 4.900

tpa de LiOH.H₂O grau bateria ou 7.000 tpa de LCE. Os resultados dos testes foram utilizados no *Phase 1 Project Definitive Feasibility Study* (Estudo de Viabilidade Definitivo da Fase 1 do Projeto), que se baseou também numa cadeia produtiva integrada composta por mina, planta de concentração e planta química. Os resultados do estudo demonstraram a viabilidade do projeto com custo de produção de US\$1.656/t LCE, taxa interna de retorno de 31% e *payback* em um pouco mais de 3 anos. A próxima etapa é a fase 2 do projeto, estimada para uma produção de 20.000 tpa de LCE. Sendo assim, pode-se classificar o L-Max® numa interface entre os níveis TRL 7 e TRL 8, visto que os testes em escala comercial ainda estão em andamento, mas já apresentaram resultados parciais satisfatórios.

Analisando o processo desenvolvido pela Outotec, em janeiro de 2020 a planta piloto de LiOH foi operada continuamente por mais de 330h, processando 100kg/dia de espodumênio e os resultados obtidos foram satisfatórios, o hidróxido de lítio monohidratado produzido atendia aos padrões de grau bateria (>56.5%) (METSO: OUTOTEC, 2020). Segundo a Metso: Outotec atualmente a planta piloto está disponível para que novos clientes façam testes com seus concentrados de espodumênio. Sendo assim, como os testes em escala piloto ainda estão sendo realizados, apesar de validado em um teste, esta tecnologia é classificada com nível de maturidade tecnológica na interface do TRL 4 e TRL 5.

Os níveis de maturidade tecnológica dos demais processos descritos encontram-se nos TRL 3 e/ou TRL 4, uma vez que os testes em escala laboratorial estão em andamento (PINTO E BRAGA (2020)) ou já foram concluídos (ROSALES, et al. (2014) e SHA, et al. (2017)), visando o desenvolvimento ou otimização das etapas dos processos.

A Tabela 4 sumariza os níveis de maturidade tecnológica das tecnologias de extração de lítio de pegmatitos apresentadas.

Tabela 4. Nível de maturidade tecnológica NMT/*TRL* dos processos de extração de lítio de pegmatitos.

	Processo	Nível de Maturidade Tecnológica (NMT/<i>TRL</i>)
Tecnologias Consolidadas	Processo Alcalino	TRL 9
	Processo Ácido	TRL 9
	NEMASKA®	TRL 8
Tecnologias Emergentes	L-Max®	Interface TRL 7 e 8
	SiLeach®	Interface TRL 4 e 5
	Outotec LiOH	Interface TRL 4 e 5
	LieNA®	TRL 4
Outras Tecnologias	Pinto e Braga (2020)	TRL 3
	Rosales, et al. (2014)	TRL 4
	Sha, et al. (2017)	TRL 4

Fonte: Elaborado pelo autor.

7 | PANORAMA MUNDIAL

Estima-se que em 2020 foram produzidas mais de 436 mil toneladas de LCE (82.200 t de Li contido), um aumento de 3 vezes em relação a 2010, quando foram produzidas cerca de 150.000 toneladas de LCE (USGS, 2012) (USGS, 2021). A Tabela 5 apresenta os principais países detentores de recursos e reservas de lítio, assim como suas respectivas produções nos anos de 2010, 2019 e 2020. A Bolívia, apesar de não aparecer separadamente na tabela, detém recursos de 21 milhões de toneladas de lítio em suas salmouras (25% dos recursos mundiais), entretanto ainda não explora suas riquezas.

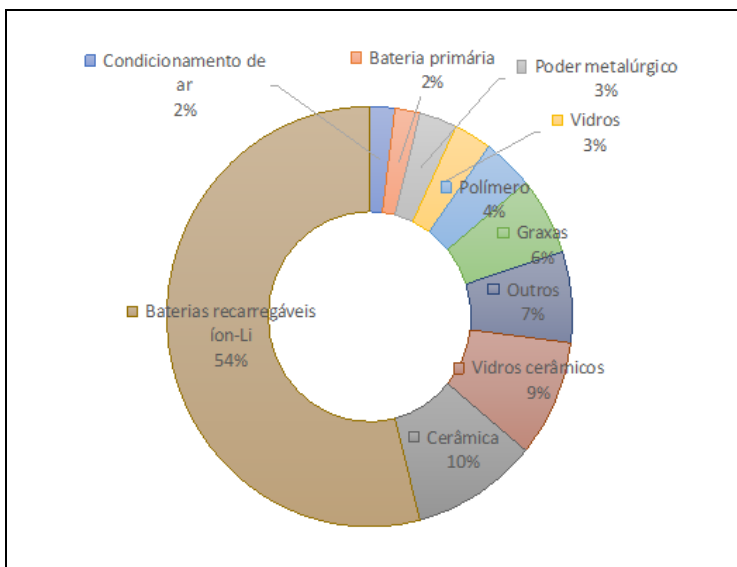
Tabela 5. Recursos, reservas e produção de lítio em toneladas de lítio contido.

Países	Recursos 2020	Reservas 2020	Produção		
			2010	2019	2020e
Estados Unidos	7.900.000	750.000	-	-	-
Argentina	19.300.000	1.900.000	2.950	6.300	6.200
Austrália	6.400.000	4.700.000	9.260	45.000	40.000
Brasil	470.000	95.000	160	2.400	1.900
Canadá	2.900.000	530.000	-	200	-
Chile	9.600.000	9.200.000	10.510	19.300	18.000
China	5.100.000	1.500.000	3.950	10.800	14.000
Portugal	270.000	60.000	800	900	900
Zimbábue	500.000	220.000	470	1.200	1.200
Outros países	33.070.000	2.100.000	-	-	-
Total Mundial	85.510.000	21.055.000	28.100	86.100	82.200

Fonte: USGS Mineral Commodity Summaries 2012 e 2021.

e: valor estimado

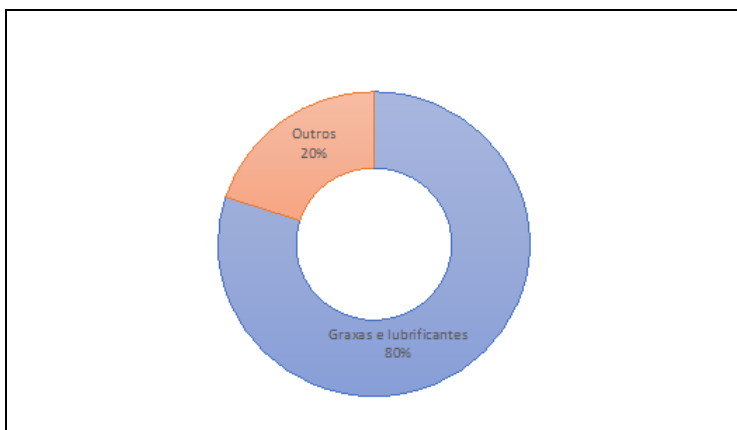
A Figura 15 mostra o consumo setorial (*market share*) de LCE no mundo, confirmando mais uma vez a importância do setor de baterias recarregáveis na cadeia produtiva do lítio, uma vez que é responsável por 54% do mercado.



Fonte: Roskill, 2020.

Figura 15. *Market share* mundial de lítio em 2019.

A Figura 16, por sua vez, apresenta o consumo setorial de LCE no Brasil, sendo que a principal aplicação nacional do lítio é no setor de graxas e lubrificantes de alto desempenho, um cenário muito diferente do restante do mundo.

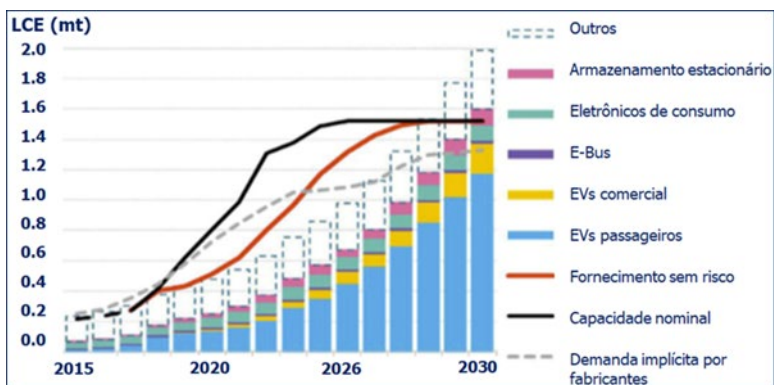


Fonte: ANM, 2018.

Figura 16. *Market share* nacional de lítio em 2017.

Estimando demanda de lítio, a Figura 17 mostra que em 2030 80% do consumo de composto de lítio serão para atender o uso-fim energético, seja ele em veículos elétricos de passageiros, ônibus elétricos, artigos eletroeletrônicos ou armazenamento de energia. Somando uma demanda de 1,6 milhões de toneladas de LCE. Por outro lado, a demanda em outros setores não passará de 800 mil toneladas de LCE.

No contexto geral, em 10 anos, poderemos ter um aumento de 300% na demanda mundial de lítio.



Fonte: adaptado de METS Engineering, 2020.

Figura 17. Projeções de oferta e demanda de lítio no mundo.

8 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

As propriedades únicas do lítio, suas características e o desempenho de suas baterias conferem a este metal um mercado mundial superior a 450.000 t de LCE (USGS, 2021), com projeções para 1.000.000 t de LCE em 2027 e crescimento anual superior a 18% até 2030 (ROSKILL, 2020).

Acrescentando a este cenário a alta demanda por compostos de lítio em aplicações mais nobres, a busca por processos que sejam mais econômicos, produzam compostos de alta qualidade de forma eficaz e sustentável é uma realidade mundial. Este panorama é evidenciado pelo estudo de prospecção realizado pelos autores, destacando-se o aumento de patentes publicadas entre os anos de 2005 e 2020, saltando de oito para 36 publicações. Ressaltam-se também os cinco processos de extração de lítio a partir de minerais que foram apresentados, sobretudo o Nemaska e Lepidico, que se encontram em fases avançadas de testes.

Entretanto, no Brasil o cenário é diferente, pois apesar de estar entre os 10 principais países detentores de reservas de lítio e já apresentar um *gap* de mercado em relação ao mundo, também está passando por um *gap* tecnológico, não possuindo grandes incentivos nesta área. A indústria nacional atua sob carência de tecnologias inovadoras, o processo produtivo data da década de 1940, com poucas modificações e como resultado tem-se uma produção inexpressiva de cerca de 900 t de LCE (USGS, 2021), os quais são compostos de baixo valor agregado. Enquanto isso, o mundo clama por produtos de alta tecnologia para abastecer a indústria de veículos elétricos ou híbridos, ou para grandes acumuladores de energia (*grid storage*), provenientes da geração eólica ou solar.

Considerando os cenários nacional e mundial, bem como as projeções do mercado do lítio, conclui-se que dominar a tecnologia de produção de matéria prima à base de lítio para ser utilizado na fabricação das baterias íon-Li é um dos pilares fundamentais para alavancar a indústria nacional. Sendo que o compromisso com ações de PD&I são imprescindíveis para impulsionar a cadeia produtiva do lítio no Brasil e o CETEM pode contribuir de forma direta com o avanço tecnológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL – ABDI. Plataformas demonstradoras tecnológicas aeronáuticas, experiências com programas internacionais, modelagem funcional aplicável ao Brasil e importância da sua aplicação para o País. Brasília: 2014. 122p. ISBN: 978-85-61323-17-2.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO – ANM. Sumário Mineral – Lítio, 2018. Disponível em <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/litio_sm_2018>.

ALMEIDA, A.L. Lítio – Processos de obtenção, aplicações e perspectivas de produção no Brasil. São Paulo: Centro Técnico Aeroespacial. 1973.

ASX – AUSTRALIAN SECURITIES EXCHANGE., Lithium Australia corporate presentation., ago. 2020. Disponível em <<https://lithium-au.com/wp-content/uploads/2020/02/12082020-Lithium-Australia-corporate-presentation.pdf>>. Acesso em jan. 2021.

BRAGA, P.F.A.; FRANÇA, S.C.A., Lítio: um mineral estratégico. Série Estudos e documentos, n 81, Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, p. 11-12, 2013.

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, p. 585-603, 2008.

BRAGA, P.F.A. e FRANÇA, S.C.A. Tecnologias para produção de carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio e ambligonita. In.: Valorização de pegmatitos litiníferos. Eds. Luís M. P. Martins, Daniel P. S. De Oliveira, Rita Silva, Helena M.C. Viegas, Roberto C. Villas Bôas- Lisboa, Portugal: DGEGLNEG/ADI/CYTED, p. 55 - 61, 2011.

BRAGA, P.F.A., FRANÇA, S.C.A., PINTO, C.P., ROSALES, G.D., Recovery of lithium from spodumene by chlorination roasting. IMPC 2020: XXX International Mineral Processing Congress, 2020, Cidade do Cabo, África do Sul, 2020.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY e MINERALSUK. Center for sustainable mineral development. Raw Materials for decarbonization: The potential for Lithium in the UK, mai, 2020. Londres.

BRITISH LITHIUM. Disponível em <<https://britishlithium.co.uk/>>. Acesso em: 03 de nov. de 2020.

CHINA BAK Battery Li-ion Phosphate EV Project Now Part of 863 Program. **Green Car Congress**, 2008. Disponível em <<https://www.greencarcongress.com/2008/12/china-bak-batte.html>>. Acesso em: nov. de 2020.

DEPARTMENT OF INDUSTRY, SCIENCE, ENERGY AND RESOURCES., Lithium: Resources and Energy Quarterly June 2020. Austrália. 2020.

ELECTRIC cars: China powers the battery supply chain. **Financial Times**, 2019. Disponível em <<https://www.ft.com/content/455fe41c-7185-11e9-bf5c-6eeb837566c5>>. Acesso em: 03 de nov. de 2020.

Lepidico (ASX:LPD), Technology L-Max®. Disponível em <<https://www.lepidico.com/l-max-technology/l-max/>>. Acesso em 08 de fev. de 2021.

LEPIDICO., Lepidico Annual Report 2020. Disponível em <<https://www.lepidico.com/wp-content/uploads/2020/10/LPD-201020-Annual-Report.pdf>>. Acesso em: jan. 2021.

LITHIUM AUSTRALIA NL., About LieNa®. Disponível em <<https://lithium-au.com/about-liena/>>. Acesso em 27 de jul. de 2020.

LITHIUM AUSTRALIA NL., About SiLeach®. Disponível em <<https://lithium-au.com/about-sileach/>>. Acesso em 26 de jul. de 2020.

MAGURAN, D., et al., NI 43-101 Technical Report: Report on the Estimate to Complete for the Whabouchi Lithium Mine and Shawinigan Electrochemical Plant – Nemaska Project., ago. 2019. Disponível em <https://www.nemaskalithium.com/assets/documents/NMX_NI4301_20190809.pdf>. Acesso em: jul. 2020.

METS ENGINEERING. Lithium Processing Course. In 25th Annual Conference Proceedings – ALTA 2020.

METSO:OUTOTEC., Continuous lithium hydroxide pilot plant., jun. 2020. Disponível em <<https://www.mogroup.com/insights/blog/mining-and-metals/continuous-lioh-pilot-plant/>>. Acesso em jan. 2021.

METSO:OUTOTEC., The Outotec lithium hydroxide process – a novel direct leach process for producing battery-grade lithium hydroxide from spodumene. 11 de dez. de 2019. Disponível em <<https://www.mogroup.com/insights/blog/mining-and-metals/the-outotec-lithium-hydroxide-process--a-novel-direct-leach-process-for-producing-battery-grade-lithium-hydroxide-from-spodumene/?r=2>>. Acesso em 11 de fev. de 2021.

NASIM KH. SALAKJANI.; PRITAM SINGH & ALEKSANDAR N. NIKOLOSKI (2019): Production of Lithium –A Literature Review. Part 2. Extraction from Spodumene, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, DOI: 10.1080/08827508.2019.1700984

NASIM KH. SALAKJANI.; PRITAM SINGH e ALEKSANDAR N. NIKOLOSKI (2020) Production of Lithium – A Literature Review Part 1: Pretreatment of Spodumene, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 41:5, 335-348, DOI: 10.1080/08827508.2019.1643343

PINTO, C.P. e BRAGA, P.F.A. Otimização do processo para produção de cloreto de lítio grau bateria a partir de espodumênio. Anais da IX Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM, Rio de Janeiro, CETEM/MCTI, 2020.

ROSALES, G. D., RUIZ, M. D. C., & RODRIGUEZ, M. H.(2014): Novel process for the extraction of lithium from β -espodumene by leaching with HF, Hydrometallurgy – Vol. 147 – 148, p. 1 – 6, DOI <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.009>

ROSKILL. Lithium: Outlook to 2030, 17th Edition, Roskill Information Services Ltd., ago. 2020.

SIFON-AREVALO, R. Why lithium has turned from gold to dust for investor. **S&P Global**, 2019. Disponível em <<https://www.spglobal.com/en/research-insights/articles/why-lithium-has-turned-from-gold-to-dust-for-investors>>. Acesso em: 23 de nov. de 2020.

RODRIGUEZ, J.A.E. and CONTRERAS, J.L.S. An Assessment of Lithium Resources, chapter 1, in: *Lithium: technology, performance and safety* ed. TABARIS, F.L. ISBN: 978-162417-670-8 (eBook). Nova Publishers, New York, 2013. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/261699407_Lithium_Technology_Performance_and_Safety_Nova_Science.

TIIHONEN, M., et al., Outotec lithium hydroxide process -a novel direct leach process for the production of battery grade lithium hydroxide monohydrate from calcined spodumene. In *24th Annual Conference Proceedings – ALTA 2019*. Disponível em <[UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY., Lithium. In: *Mineral Commodity Summaries*. Estados Unidos da América 2012, p. 94 – 95. Disponível em <<https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/mcs/mcs2012.pdf>>. 2012.](https://www.outotec.com/globalassets/newsletters/hydromet/issue-1-2019/alta2019---tiihonen-lp059.pdf?_ga=2.179978785.424110111.1613695223-458423639.1607122023&_gl=1*41ky56*_ga*NDU4NDIzNjM5LjE2MDcxMjIwMjM.*_ga_FB3D51VK1B*MTYxMzc0Mzg0OS43LjEuMTYxMzc0NDA4My40Nw.>. Acesso em nov. 2020.</p></div><div data-bbox=)

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY., Lithium. In: *Mineral Commodity Summaries*. Estados Unidos da América 2020, p. 98 – 99. Disponível em <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lithium.pdf>>. 2020.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY., Lithium. In: *Mineral Commodity Summaries*. Estados Unidos da América 2021, p. 98 – 99. Disponível em <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>>. 2021.

VELHO, S. R. K., SIMONETTI, M. L., SOUZA, C. R. P. e IKEGAMI, M. Y. Nível de Maturidade Tecnológica: uma sistemática para ordenar tecnologias. *Parcerias Estratégicas / Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – Vol. 22, n. 45*, Brasília: CGEE, 2017. ISSN 1413-9375.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2020, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 360 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visitemos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Mineral

STM-103 - Inovações tecnológicas para o tratamento dos rejeitos de carvão visando a recuperação de áreas degradadas. Zuleica Carmen Castilhos, Ricardo Gonçalves Cesar, Sílvia Gonçalves Egler, Renata Alamino, Danielly de Paiva Magalhães, Bruna Alves Pinheiro, Rafael Oliveira Dantas, Mariana Vezzoni Tosta Rabela, Aline Freire Serrano, Claudio Luiz Schneider, 2021.

STM-102 - Processos biotecnológicos para a solubilização de rochas fosfáticas – O estado da arte. Tamara Azevedo Schueler, Marcelo de Luccas Dourado e Andréa Camardella de Lima Rizzo, 2019.

STM-101 - Modelagem do processo de extração por solvente de elementos terras-raras com extratantes organofosforados. Luciana Amaral Seruff, Ysrael Marrero Vera, 2018.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3865-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações - MCTI, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 43 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.