

RECUPERAÇÃO DE LÍTIO DE SALMOURAS COM ELEVADA RAZÃO MG/LI

RECOVERY OF LITHIUM FROM BRINES WITH HIGH MG/LI RATIO

Gabriel Delier Santos da Silva

Aluno de graduação de Química 7º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período BIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2020 a julho de 2021

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Doutor em Química
mcarneiro@cetem.gov.br

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Co-orientador, Mestre em Química
aloliveira@cetem.gov.br

RESUMO

O lítio é o vigésimo quinto elemento de maior abundância e o metal mais leve encontrado na crosta terrestre, tendo uma vasta aplicação. Nas últimas décadas, a maior demanda de lítio provem do uso de baterias recarregáveis de íons lítio devido à sua alta densidade de energia. Dentre as fontes naturais de lítio, as salmouras são sistemas complexos que possuem concentração de sólidos totais dissolvidos variando entre 170 e 330 g L⁻¹. A extração de lítio de salmouras é um processo longo e de baixa eficiência, tendo perdas pela alta solubilidade do carbonato de lítio formado. Visando diminuir estas perdas, pode-se utilizar o fosfato como precipitante, já que o fosfato de lítio tem menor solubilidade. Apesar de se ter vantagens, a utilização do fosfato como precipitante pode apresentar desvantagens pela co-precipitação de outros fosfatos. Sendo assim, é importante avaliar como determinados fatores afetam a precipitação do fosfato de lítio, pureza e rendimento do produto final.

Palavras chave: Lítio, baterias, salmouras, fosfato.

ABSTRACT

Lithium is the 25th most abundant element and the lightest metal found in the earth's crust, having a wide application. In recent decades, the greatest demand for lithium comes from the use of rechargeable lithium-ion batteries due to its high energy density. Among the natural sources of lithium, brines are complex systems that have a concentration of total dissolved solids ranging from 170 to 330 g L⁻¹. The extraction of lithium in brine is a long and low-efficiency process, with losses due to the high solubility of lithium carbonate formed. To reduce these losses, phosphate can be used as a precipitant, since lithium phosphate has lower solubility. Despite having advantages, the use of phosphate as a precipitant can present disadvantages due to the co-precipitation of other phosphates. Therefore, it is important to assess how certain factors affect the lithium phosphate precipitation, purity, and yield of the final product.

Keywords: Lithium, batteries, brine, phosphate.

1. INTRODUÇÃO

O lítio é o vigésimo quinto elemento de maior abundância (20mg/kg) e o metal mais leve encontrado na crosta terrestre. É encontrado em diversos minerais, em argilas, salmouras (solução aquosa saturada de sal), águas geotérmicas e marinha. Utilizado na produção de cerâmicas, graxas lubrificantes, materiais de vidro, na indústria metalúrgica, química, farmacêutica, aeroespacial, na fabricação de polímeros, em reatores nucleares e baterias de íons lítio. Nas últimas décadas, a maior demanda de lítio é proveniente do aumento do uso de baterias recarregáveis de íons lítio devido á sua alta densidade de energia por peso. Estima-se que 39% da demanda total de lítio seja destinada para baterias recarregáveis de íons lítio (MESHRAM *et al*, 2014, SWAIN, 2017).

Um aumento contínuo e forte na demanda de lítio para fabricação de baterias de íons lítio em telefones celulares, notebooks, câmeras, sistemas de rastreamento, dispositivos militares e médicos, sistemas de armazenamentos de energia, veículos elétricos ou híbridos e ainda com seu potencial para armazenagem de energia proveniente de fontes renováveis faz com que haja uma pressão nos recursos de lítio na natureza. Com este aumento da aplicação e consequente demanda, de acordo com o Relatório sobre matérias-primas críticas para a União Europeia (2014), o lítio se encontra acima de um limite de importância para humanidade, estando muito perto do risco para seu abastecimento (FLEXER *et al*, 2018).

As fontes de lítio se subdividem em duas classes: fontes primárias e secundárias. As fontes primárias consistem na extração de lítio de minerais, argilas e salmouras. Os minerais com maior abundância de lítio são os pegmatitos, espodumênio e petalita (EVANS, 2008). A extração de lítio a partir destes minerais é feita por um expressivo processo hidrometalúrgico com diversas etapas. As salmouras localizadas na região do Triângulo ABC, que compreende os países Argentina, Bolívia e Chile, representam as maiores reservas de lítio mundial (43%), seguida das encontradas na América do Norte e Australásia (Austrália, Nova Zelândia e Nova Guiné), compondo 25% das reservas cada. Chile apresenta a maior fonte, tendo a maior produção de lítio mundial extraído das salmouras do Salar do Atacama, seguido da Bolívia e Argentina (MOHR *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2020, GROSJEAN *et al.*, 2012).

As fontes secundárias compreendem a reciclagem das baterias de íons lítio. Os métodos para sua reciclagem são a partir da piro-metalurgia e hidrometalurgia. A recuperação a partir da piro-metalurgia é extremamente baixa. O processo hidrometalúrgico produz um rejeito que contém fluoreto, de difícil tratamento e alta capacidade poluente. Estas baterias também apresentam boa quantidade de outros metais (MESHRAM *et al*, 2014). A recuperação de lítio a partir das baterias não é economicamente viável se comparado com mineração e extração de outras fontes primárias (CHEN, 2017).

Dentre estas fontes, as salmouras representam, aproximadamente, 70% do lítio recuperado. As salmouras são sistemas complexos que possuem concentração de sólidos totais dissolvidos variando entre 170 e 330 g L⁻¹ (FLEXER *et al.*, 2018). Os principais íons são: Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻ e BO₃³⁻. Dentre eles, sódio, potássio e magnésio são os mais abundantes, enquanto a concentração de lítio varia entre 0,01 a 0,2% (VIKSTRÖM *et al.*, 2013). A Tabela 1 apresenta a composição química de algumas salmouras.

Tabela 1. Composição de algumas salmouras em % m/m e razão Mg^{2+}/Li^+ . (TRAN *et al.*, 2013; WOONG *et al.*, 2012).

Salmoura	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Li^+	Na^+	K^+	B	Cl	SO_4^{2-}	Mg^{2+}/Li^+
Clayton Valley, EUA	0,019	0,045	0,0163	4,69	0,40	0,005	7,26	0,34	1,16
Silver Peak, EUA	0,03	0,02	0,023	6,20	0,53	0,01	10,06	0,71	1,43
Hombre Muerto, Argentina	0,085	0,05	0,062	9,79	0,62	0,04	15,80	0,853	1,37
Cauchari, Argentina	0,131	0,03	0,052	9,55	0,47	0,08	14,86	1,62	2,52
Atacama, Chile	0,96	0,03	0,15	7,60	1,85	0,06	16,04	1,65	6,40
Maricunga, Chile	0,69	1,31	0,104	7,14	0,75	0,05	16,06	0,06	6,63
Rincon, Argentina	0,303	0,06	0,033	9,46	0,66	0,04	16,06	1,02	9,29
Uyuni, Bolívia	0,65	0,05	0,035	8,75	0,72	0,02	15,69	0,85	18,6

O processo de extração de lítio de salmouras consiste basicamente em uma concentração por evaporação e precipitação de carbonato de lítio, agente de precipitação mais comum, ou aluminato de lítio. Este processo de extração é mais economicamente viável com um custo menor de 30 a 50% quando comparado com os processos de extração de minerais portadores de lítio (ABE, 2010). Por mais que o custo operacional do processo seja menor, o capital desembolsado para construção da instalação por inteira é alto. Uma instalação localizada na Argentina foi estimada em 250 milhões de dólares (FLEXER *et al.*, 2018).

De modo geral, a salmoura é bombeada para lagoas rasas de evaporação pelo sol, ao ar livre, por um período de um a dois anos, cristalizando determinados sais, cloretos de sódio, potássio e magnésio. Quando se atinge uma concentração ótima de lítio, o produto é bombeado para uma planta de tratamento, onde espécies indesejadas que não precipitaram anteriormente são removidas, utilizando extração por solvente e troca iônica. Após removidas, trata-se a salmoura com carbonato de sódio de modo a precipitar o carbonato de lítio. Quando o lítio precipitado é destinado para produção de baterias, que necessitam de lítio de alta pureza, há um processo de purificação do carbonato de lítio por meio da redissolução e reprecipitação (FLEXER *et al.*, 2018). Em geral, obtém-se uma pureza de 99,5% ou maior para o carbonato de lítio produzido (ZHANG *et al.*, 2019).

Apesar de a extração de lítio de salmouras por evaporação e precipitação ser um método de menor custo, com um produto de alta pureza, e de baixo impacto para o meio-ambiente, este apresenta problemas. O processo em si é extremamente lento, levando um período de um a dois anos para ser concluído. Possui uma forte dependência do clima onde será instalada a planta do processo, já que o processo depende da incidência da radiação solar, temperatura, da força dos ventos, da frequência e intensidade das chuvas e umidade. A eficiência do processo depende da composição da salmoura, ou seja, dos íons presentes nela e que não precipitam na evaporação, podendo ser difíceis de remover prejudicando a pureza do produto final. Dentre os íons, o que gera maiores problemas está o Mg^{2+} . Este apresenta um raio iônico e propriedades bem semelhante ao lítio, co-precipitando $MgCO_3$ com Li_2CO_3 quando sua concentração não é diminuída em etapas anteriores, e que devido às suas semelhanças, dificulta a separação (VIKSTRÖM *et al.*, 2013, FLEXER *et al.*, 2018). Além disso, a precipitação de carbonato de lítio deve ser realizada em temperaturas próximas de 100°C para reduzir a solubilidade deste, o que acarreta um aumento no consumo de energia (XIAO; ZENG, 2018).

O elevado tempo que o lítio leva para ser extraído das salmouras a torna uma fonte dispensável quando se deseja suprir aumentos repentinos ou urgentes na demanda de lítio. Em consequência disso, de 2014 para 2016 o preço do carbonato de lítio grau bateria aumentou de 6000 US\$ para

15000 US\$ a tonelada (The Economist, 2016). A maioria das empresas atuantes neste mercado não divulgam seus valores de recuperação obtido. Sabe-se apenas que varia entre 70 e 50%, podendo, em alguns casos, ser menor (FLEXER *et al*, 2018).

Um dos motivos desta baixa recuperação se deve as perdas devido à elevada solubilidade que o carbonato de lítio apresenta ($K_{ps} \text{Li}_2\text{CO}_3 = 2,5 \times 10^{-2}$, solubilidade de 0,18 mol/L). Além de se levar em conta o fator de gastos com compra de altas quantidades de Na_2CO_3 , agente precipitante comumente utilizado. Após o processo de filtração para obter-se o produto final verifica-se que há quantidade apreciável de Na_2CO_3 no resíduo, dificultando ainda mais seu tratamento. De modo a diminuir esta perda pela solubilidade, e contaminação pelo resíduo do agente precipitante, pode-se estudar novos agentes químicos para a precipitação que gerem compostos com uma menor solubilidade. Uma possibilidade é a precipitação do fosfato de lítio, Li_3PO_4 . Este composto apresenta uma menor solubilidade ($K_{ps} \text{Li}_3\text{PO}_4 = 2,37 \times 10^{-11}$, solubilidade igual a $9,68 \times 10^{-4}$ mol/L), o qual conseqüentemente geraria menor perda pela solubilização, menores gastos com quantidade de agente precipitante, já que seu K_{ps} é baixo, além da estequiometria do sal indicar uma razão molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{Li}^+ = 1:3$ (Equação 1), enquanto o carbonato de sódio é $\text{CO}_3^{2-}/\text{Li}^+ = 1:2$ (Equação 2). Acrescido a estes fatores, a precipitação do fosfato de lítio pode ser realizada a temperatura ambiente (XIAO; ZENG, 2018).



Em um estudo realizado por Xiao e Zang (2018), utilizando $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, em uma quantidade 1,1 vezes maior do que a quantidade estequiométrica de PO_4^{3-} , obteve-se uma recuperação de 96,5% de lítio para uma solução sintética de LiCl contendo 2,94 g/L de Li^+ . A concentração de lítio é diminuída de acordo com o aumento da concentração de fósforo em solução, sendo diminuída para 0,022 g/L, tendo sido verificado como faixa ótima de trabalho o pH entre 11 e 13.

Em oposição a estas vantagens, a precipitação do fosfato de lítio não é recomendada para extração de lítio de salmouras de alta razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+$, devido à co-precipitação possível de seus respectivos fosfatos. Tran *et al* (2013) e Hamzaoui *et al* (2003) avaliaram a possibilidade de prévia remoção dos íons cálcio e magnésio, antes da precipitação do lítio, pela precipitação com ácido oxálico e carbonato de sódio. Em ambos os casos, uma alta parcela de cálcio e magnésio foi removida, entretanto, a perda de lítio por intercalação na estrutura do oxalato de magnésio e co-precipitação de carbonato de lítio fornece indícios de que a remoção prévia de cálcio e magnésio por precipitação pode diminuir a recuperação de lítio.

Mediante as vantagens e desvantagens que a precipitação de lítio de salmouras na forma de fosfato de lítio, a avaliação de como o pH, razão molar P:Li, temperatura, controle da concentração de magnésio ou cálcio e utilização de agentes mascarantes de Mg^{2+} e Ca^{2+} afetam a precipitação se faz interessante.

2. OBJETIVOS

Estudar a viabilidade das melhores condições experimentais para precipitação seletiva do fosfato de lítio, sem precipitação simultânea de fosfatos de cálcio e magnésio avaliando variáveis como pH de precipitação, razão molar P:Li, temperatura e tempo de precipitação.

3. METODOLOGIA, RESULTADOS E CONCLUSÃO

Em virtude da pandemia mundial ocasionada pelo novo coronavírus (Sars-CoV-2) e do enquadramento do bolsista no grupo de risco (asmático), a parte experimental prevista para este trabalho não foi executada.

4. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Andrey Linhares Bezerra de Oliveira e ao Manuel Castro Carneiro pela oportunidade e orientação, ao CETEM, a toda equipe da COAMI e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, Y. Rare metal series — current status of lithium resources. **JOGMEC Mineral Resources Report**, 2010.

CHEN, H., SHEN, J., A degradation-based sorting method for lithium-ion battery reuse. **PLoS One**, v. 12, p. 1-15, 2017.

EVANS, R. K. An Abundance of lithium. CiteSeerX, 2008. Disponível em: < CiteSeerX — AN ABUNDANCE OF LITHIUM (psu.edu)> Acesso em 25 jun. 2021.

FLEXER, V.; FERNANDO, C.; INÉS, C. Science of the Total Environment Lithium recovery from brines : A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 1188-1204, 2018.

GROSJEAN, C. et al. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1735-1744, 2012.

HAMZAOUI, A. H. et al. Contribution to the lithium recovery from brine. **Desalination**, v. 158, n. 1–3, p. 221-224, 2003.

LIU, G., ZHAO, Z., HE, L. Highly selective lithium recovery from high Mg/Li ratio brines. **Desalination**, v. 474, n. August 2019, p. 114185, 2020.

MESHARAM, P. et al. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive Review. **Hydrometallurgy**, v. 150, p. 192-208, 2014.

MOHR, S. H. et al. Lithium Resources and Production: Critical Assessment and Global Projections. **Minerals**, v. 2, p. 65-84, 2012.

SWAIN, B. Recovery and recycling of lithium: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 388-403, 2017.

TRAN, K. et al. Hydrometallurgy Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 93-99, 2013.

VIKSTRÖM, H.; DAVIDSSON, S.; HÖÖK, M. Lithium availability and future production outlooks. **Applied Energy**, v. 110, p. 252–266, 2013.

WOONG, J. et al. Hydrometallurgy Recovery of lithium from Uyuni salar brine. v. 118, p. 64-70, 2012.

XIAO, C.; ZENG, L. Hydrometallurgy Thermodynamic study on recovery of lithium using phosphate precipitation method. **Hydrometallurgy**, v. 178, n. April, p. 283–286, 2018.

ZHANG, Y. et al. Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches. **Minerals Engineering**, v. 139, p. 105868, 2019.