

ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE LÍTIO PRODUZIDO NO BRASIL

CHARACTERIZATION AND PURIFICATION TESTS OF LITHIUM HYDROXIDE PRODUCED IN BRAZIL

Rosales, G.¹, Brigido, C. R. dos S.², Batista, B.T.², Braga, P. F. A. ²

¹Laboratório de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Argentina.

²Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 21941-908, Brasil.

gd_rosales@hotmail.com

RESUMO

Atualmente, o composto de lítio mais utilizado industrialmente é o carbonato de lítio (Li_2CO_3). Houve um aumento exponencial das importações mundiais de Carbonato de Lítio Equivalente (LCE) de 319,84 t em 2010 para 326.710,41 t em 2022, alavancadas pela venda de carros elétricos e pela criação de novas categorias de produtos, principalmente os eletrônicos. Nos últimos anos, o hidróxido de lítio (LiOH) vem ganhando importância no mercado mundial de lítio. Isso se deve ao fato de que o LiOH é a matéria-prima mais importante para a fabricação de cátodos de bateria do tipo LFP (LiFePO_4). Este tipo de bateria tem uma melhor densidade de carga, ciclo de vida mais longo e maior segurança do que as baterias do tipo LCO (LiCoO_2). A produção de LiOH no Brasil é realizada pela reação de Li_2CO_3 com Ca(OH)_2 . O LiOH produzido é utilizado principalmente na fabricação de graxas e lubrificantes automotivos de alto desempenho. O principal desafio apresentado pela produção de LiOH por esta rota é a obtenção de LiOH grau de bateria, controlando as impurezas tanto de Ca^{+2} , Na^+ quanto de CO_3^{-2} . Este trabalho apresenta o estudo de caracterização de uma amostra de LiOH monohidratado fabricada no Brasil. O estudo consistiu em identificar as características físico-químicas da amostra e a presença de impurezas. Além disso, foram realizados testes preliminares de purificação para eliminar as impurezas detectadas.

Palavras Chaves: Carbonato de lítio, hidróxido de lítio, bateria íon-lítio.

ABSTRACT

Currently, the most industrially used lithium compound is lithium carbonate (Li_2CO_3). There was an exponential increase in world imports of Lithium Carbonate Equivalent (LCE) from 319.84 t in 2010 to 326,710.41 t in 2022, leveraged by the sale of electric cars and the creation of new product categories, mainly electronics. In recent years, lithium hydroxide (LiOH) has been gaining importance in the world lithium market. This is due to the fact that LiOH is the most important raw material for the manufacture of LFP type battery cathodes (LiFePO_4). This type of battery has a better charge density, longer cycle life and greater safety than LCO (LiCoO_2) type batteries. The production of LiOH in Brazil is carried out by the reaction of Li_2CO_3 with Ca(OH)_2 . The LiOH produced is mainly used in the manufacture of high-performance automotive greases and lubricants. The main challenge presented by LiOH production by this route is to obtain battery grade LiOH , controlling the impurities of both Ca^{+2} , Na^+ and CO_3^{-2} . This work presents the characterization study of a sample of LiOH monohydrate manufactured in Brazil. The study consisted of identifying the physicochemical

characteristics of the sample and the presence of impurities. In addition, preliminary purification tests were carried out to eliminate the detected impurities.

Keywords: Lithium carbonate, lithium hydroxide, lithium-ion battery.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente demanda por lítio no mercado internacional tornou-se cada vez mais visível [1]. O lítio ocorre na natureza em várias formas, principalmente como cloretos e óxidos. Podemos encontrá-lo nas salinas, que representam as maiores reservas mundiais desse elemento/metalo (Salar de Atacama, no Chile; Salar del Hombre Muerto, na Argentina; Salar de Uyuni, na Bolívia; e outros na China). Também o encontramos em pegmatitos, como espodumênio (principal fonte de lítio no Brasil, Austrália e Canadá), lepidolita e amblygonita. Outras fontes podem ser água do mar e argilas litíferas (hectorita) [1].

O lítio é o mais leve dos metais, com uma densidade de $0,535\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e com maior potencial eletroquímico dentre todos os metais [2]. Devido a essas características, o lítio tornou-se um material estratégico para a nova geração de tecnologias, sendo o mais adequado e empregado para a produção de baterias recarregáveis de íon-lítio, que armazenam energia para aparelhos eletrônicos portáteis. O lítio se destaca por ser utilizado na composição de dispositivos de armazenamento com alta energia e baterias de veículos elétricos (EVs), que exigem grande rendimento energético e leveza. Devido às suas propriedades particulares e reconhecidas aplicações no armazenamento de energia além do fato de não ser considerado poluente, caso descartado de forma correta e/ou reciclado, o lítio tem sido considerado por muitos como a melhor alternativa aos combustíveis fósseis e desde então tem sido chamado de “petróleo branco” [3].

Atualmente, o composto de lítio mais utilizado industrialmente é o carbonato de lítio (Li_2CO_3). Houve um aumento exponencial das importações mundiais de Carbonato de Lítio Equivalente (LCE) de 319,84 t em 2010 para 326.710,41 t em 2022, alavancadas pela venda de carros elétricos e pela criação de novas categorias de produtos, principalmente eletrônicos. Nos últimos tempos, o hidróxido de lítio (LiOH) vem ganhando importância no mercado mundial de lítio. Isso se deve ao fato do LiOH ser a matéria-prima mais importante para a fabricação de cátodos das baterias do tipo LFP (LiFePO_4). Este tipo de bateria tem uma maior densidade de carga, ciclo de vida mais longo e mais segurança do que as baterias do tipo LCO (LiCoO_2).

Apesar de todo esse potencial tecnológico e econômico, o Brasil produz atualmente apenas compostos de lítio com grau técnico (Li_2CO_3 ~98% e LiOH ~ 54,8% de pureza). O LiOH é produzido pela reação de Li_2CO_3 com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, utilizado principalmente na fabricação de graxas e lubrificantes automotivos de alto desempenho. O principal desafio apresentado pela produção de LiOH por esta rota é a obtenção de LiOH grau de bateria (>56,5% de pureza), controlando a remoção das impurezas, que geralmente consistem em íons de Ca^{+2} , Na^{+1} e CO_3^{-2} . Nesse cenário, é fundamental que a indústria brasileira de lítio participe desse mercado e gere produtos de lítio com maior pureza.

Este trabalho apresenta o estudo de caracterização de uma amostra de LiOH monohidratado fabricado no Brasil. A pesquisa consistiu em identificar as características físico-químicas da amostra e a presença de impurezas. Além disso, foram realizados testes preliminares de purificação para eliminar as impurezas detectadas.

METODOLOGIA

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM recebeu duas (02) barricas de aproximadamente

130 L com amostras de hidróxido de lítio monohidratado (LiOH.H₂O). Para verificar se houve contaminação nas amostras, foram realizadas coletas dentro das duas barricas, selecionando três pontos distintos e em dois níveis de altura, um superior e outro inferior. A identificação foi realizada com relação à barrica (B1 e B2), ponto de amostragem (1, 2 e 3) e nível (S ou I).

Testes de caracterização

Determinação da densidade aparente: a determinação foi analisada por meio de balança analítica com duas verificações de massa. A primeira se tratou de uma (01) proveta de 100 mL e a segunda da massa da proveta contendo amostra do hidróxido de lítio monohidratado (LiOH.H₂O) aferido a 100 mL. A densidade aparente encontrada foi a massa de LiOH.H₂O dividido pelo volume da proveta [4,5].

Determinação de porcentagem de hidróxido (OH⁻) e carbonato (CO₃²⁻): as análises de titulação foram realizadas no equipamento da marca Metrohm de modelo 848 Titrimo Plus, tendo sido preparada uma solução de 5 g.L⁻¹ de hidróxido de lítio para cada amostra e acidificadas com ácido clorídrico a 0,99 mol.L⁻¹, todos os testes foram realizados em triplicata.

Determinação de umidade: um cadinho de porcelana foi pesado e posteriormente adicionada uma massa conhecida de LiOH.H₂O. O cadinho foi armazenado na estufa durante 2h e 30 min em 100 °C. Após a evaporação da água presente na amostra, o cadinho foi deixado em dessecador até atingir temperatura ambiente e novamente foi verificada a massa de LiOH.H₂O em balança analítica. A diferença das massas da amostra antes e depois da estufa foi considerada como a massa de H₂O evaporada.

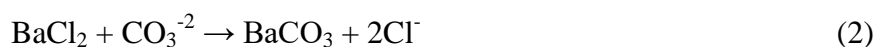
Determinação de metais (sódio (Na⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca⁺) e Lítio (Li⁺): para a determinação da concentração dos íons foi realizada a fotometria de chama no fotômetro de marca Digimed modelo DM-64-5E. Todos os testes foram realizados em duplicata com padronização antes da leitura e limpeza do sistema com água Miliq entre cada análise.

Distribuição dos tamanhos de grãos: realizou-se um ensaio de granulometria ^[4] por meio de um conjunto de sete (07) peneiras de mesh #24, #35, #48, #65, #100, #150, #200 mais o fundo, com auxílio de um agitador mecânico durante 20 minutos, tendo como massa inicial 52,2466 g de LiOH.H₂O.

Testes de purificação

A amostra B12I nomeada conforme a seção anterior foi selecionada para os testes de purificação. De acordo com os resultados obtidos, a maior impureza presente nas amostras de LiOH é o CO₃²⁻. Tendo em conta os valores de CO₃²⁻ determinados, foram realizados testes de eliminação desta impureza por adição de Ca(OH)₂ e BaCl₂. Estes compostos foram escolhidos devido à baixa solubilidade dos carbonatos correspondentes (CaCO₃ = 0,0012 g.L⁻¹ e BaCO₃ = 0,0022 g.L⁻¹). Para cada teste, uma massa de 45 g de LiOH foi pesada e dissolvida em 1 L de água destilada. Esta concentração foi proposta tendo em conta que a solubilidade do LiOH.H₂O duplica. A mistura foi agitada magneticamente até completa dissolução em temperatura ambiente para então realizar o processo de precipitação.

As reações propostas para a purificação foram as seguintes:



A purificação foi realizada em duas etapas, na primeira foi adicionado o agente precipitante, deixou-se reagir por 5 min até observar a formação de um precipitado branco, em seguida a

solução foi filtrada e o precipitado seco, pesado e caracterizado. Na segunda parte, a solução obtida foi evaporada até que seu volume diminuísse 50%. Em seguida, a solução foi filtrada novamente, e o sólido obtido foi filtrado e o precipitado seco, pesado e caracterizado. A quantificação do percentual de recuperação foi realizada por gravimetria^[4]. As soluções finais obtidas foram analisadas para determinar o teor de Ba^{2+} e Ca^{2+} nelas e corrigir os valores encontrados por gravimetria.

RESULTADOS

Testes de caracterização

A densidade aparente encontrada do hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) foi de $0,32 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Na Figura 1 se mostram os resultados da determinação de OH^- , CO_3^{2-} e H_2O . Na barrica n° 01 o hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) tem em média 60,77 % de hidróxido (OH^-), 1,41% de carbonato (CO_3^{2-}) e 37,82% de água (H_2O), como pode ser observado na Figura 1. Na barrica n° 02 tem em média 60,22 % de hidróxido (OH^-), 1,21 % de carbonato (CO_3^{2-}) e 38,57 % de água (H_2O). Quando comparados os valores médios das barricas n° 01 e 02 é possível observar uma variação de 0,55 % de hidróxido (OH^-), 0,2% de carbonato (CO_3^{2-}) e 0,75 % de água (H_2O). Após os resultados de titulação foi possível perceber que as porcentagens do carbonato, hidróxido e H_2O são similares, podendo concluir uma homogeneidade nas amostras armazenadas nas barricas.

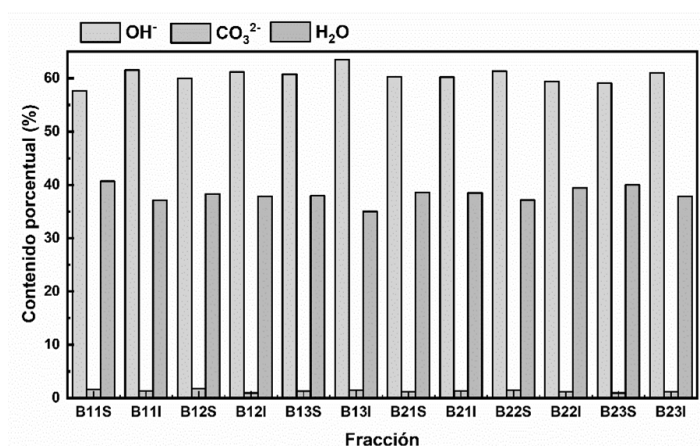


Figura 1. Porcentagem de hidróxido (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) e água (H_2O) nas barricas n° 01 e 02.

Os resultados das fotometrias são apresentados na Figura 2. Para a barrica n° 01 as determinações indicam que a maior concentração dentre os íons investigados foi de lítio (Li^+) com uma média de $8,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em todos os pontos. A maior concentração dentre os contaminantes (Na^+ , K^+ e Ca^+) foi do íon cálcio (Ca^+) com média de $0,14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Na barrica n° 02 foi possível verificar que a maior concentração dentre os íons investigados foi de lítio (Li^+) com uma média de $8,14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em todos os pontos. A maior concentração dentre os contaminantes (Na^+ , K^+ e Ca^+) foi do íon sódio (Na^+) com média de $0,17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. São variações aceitáveis para a produção de graxas, contudo ainda necessita de purificações para aplicações em baterias de íon-lítio.

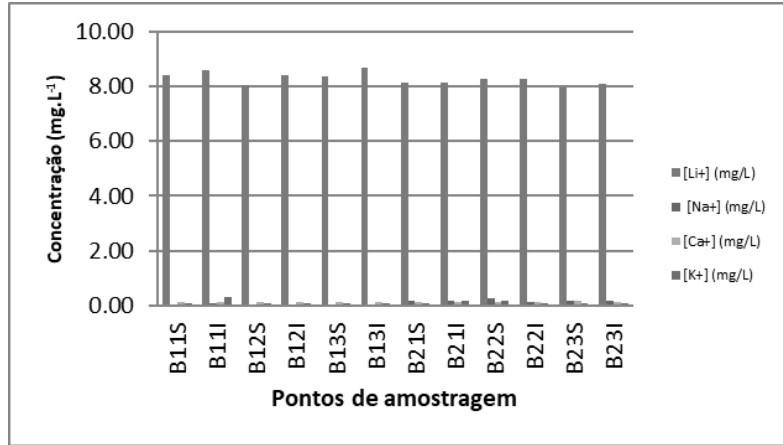


Figura 2. Concentração dos íons de sódio (Na⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca⁺) e lítio (Li⁺) nas Barricas n° 01 e 02.

A Figura 3 apresenta os resultados da análise granulométrica. Nestes ensaios foi observado que a maior porcentagem de grãos varia entre 0,710 a 0,211 mm, alcançando 87,17% de massa passante, como pode ser observado na Figura 3.

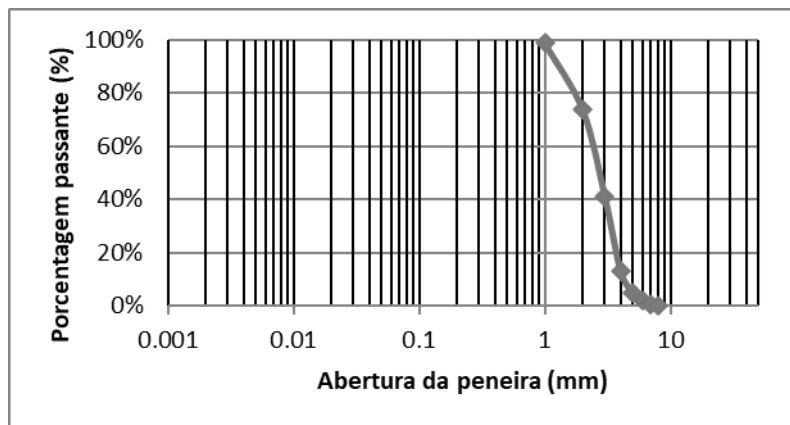


Figura 3. Granulometria do hidróxido de lítio monohidratado (LiOH.H₂O) nas barricas n° 01 e 02.

Testes de purificação

A Figura 4 mostra os resultados da análise gravimétrica da purificação de soluções de LiOH.

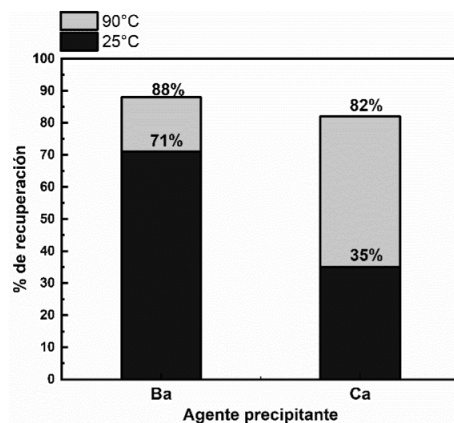


Figura 4. Análises gravimétricas da purificação de LiOH.

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que tanto o uso de BaCl_2 quanto Ca(OH)_2 podem conseguir uma remoção de CO_3^{2-} de soluções de LiOH . No caso do cloreto de bário, a maior recuperação de CO_3^{2-} ocorre à temperatura ambiente com a solução não evaporada, aumentando em 17% ao aquecer a solução e diminuindo seu volume. Porém, trabalhando com Ca(OH)_2 , a maior recuperação de CO_3^{2-} é obtida trabalhando a 90°C (37%) e reduzindo o volume da solução pela metade. Isso pode ocorrer porque Ca(OH)_2 é um composto com baixa solubilidade.

A Figura 5 mostra os resultados da caracterização de ambos os precipitados. A análise por difratometria de raios X mostra que ambos os métodos de precipitação foram capazes de formar os carbonatos correspondentes. Porém, somente com a adição de BaCl_2 foi possível precipitar apenas carbonatos. No caso do cálcio, o Ca(OH)_2 não reagido também foi obtido.

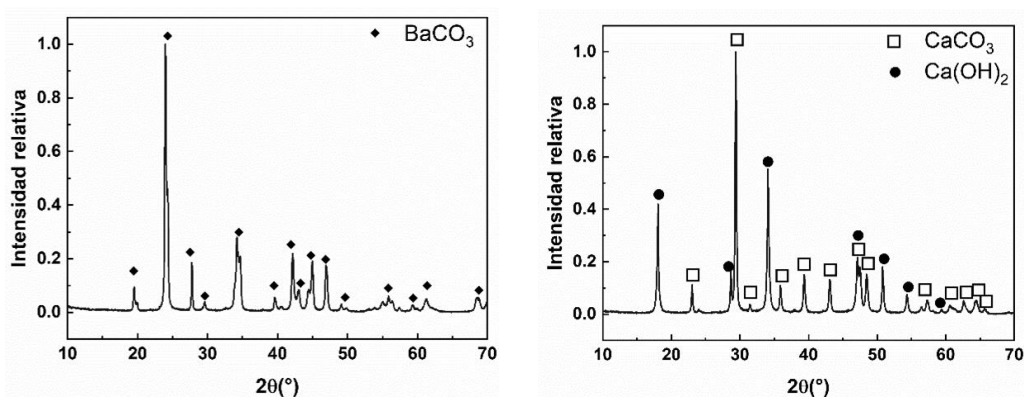


Figura 5. Caracterização XRD dos sólidos precipitados.

CONCLUSÃO

As amostras de LiOH puderam ser caracterizadas mediante as técnicas propostas. A densidade aparente encontrada do hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) foi de $0,32 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. As análises mostraram o seguinte teor médio nas amostras: 60,5 % de hidróxido (OH^-), 1,31% de carbonato (CO_3^{2-}) e 38,2% de água (H_2O). Quando comparados os valores médios das barricas nº 01 e 02 é possível observar uma variação de 0,55 % de hidróxido (OH^-), 0,2% de carbonato (CO_3^{2-}) e 0,75 % de água (H_2O). Os ensaios de precipitação mostraram que se pode eliminar o CO_3^{2-} presente como impureza no LiOH mediante o agregado dos compostos BaCl_2 o Ca(OH)_2 . A precipitação com o sal de Bário foi mais eficiente alcançando recuperações de 88% de CO_3^{2-} .

REFERENCIAS

1. MORENO, L. Lithium Industry – A strategic Energy Metal. Significant Increase in Demand Ahead. Euro Pacific Canada. Toronto ON. 2013.
2. JEPSON, D. W., BALLIF, J. L., YUAN, W. W., CHOU, B. E. Lithium literature review: Lithium's properties and interactions. Hanford Engineering Development Laboratory, 1978.
3. Spiess M. Petróleo Branco: Uma das oportunidades da década. Disponível em: <https://www.moneytimes.com.br/petroleo-branco-uma-das-oportunidades-da-decada/>. Acessado Em: 01 de Junho de 2023.
4. LUZ, A. B. da, FRANÇA, S. C. A., e BRAGA, P. F. A. (Ed). Tratamento de Minérios, 6° Ed - Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral. CETEM/MCTI, 2018.
5. SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A., e BRAGA, P. F. A. (Ed). Tratamento de Minérios: Práticas laboratoriais - Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral. CETEM/MCTI, 2007.