



FELIPE KEVEN DE CARVALHO NEVES

A INDÚSTRIA DO LÍTIO: PANORAMA E PERSPECTIVAS

LAVRAS – MG

2022

FELIPE KEVEN DE CARVALHO NEVES

A INDÚSTRIA DO LÍTIO: PANORAMA E PERSPECTIVAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof.^a Dr.^a Natália Maira Braga Oliveira

Orientadora

LAVRAS – MG

2022

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Neves, Felipe Keven de Carvalho.

A indústria do lítio: panorama e perspectivas / Felipe Keven de Carvalho Neves. - 2022.

72 p.

Orientador(a): Natália Maira Braga Oliveira.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Espodumênio. 2. Hidróxido de lítio. 3. Carbonato de lítio. 4. Pegmatito. I. Oliveira, Natália Maira Braga. II. Título.

FELIPE KEVEN DE CARVALHO NEVES

A INDÚSTRIA DO LÍTIO: PANORAMA E PERSPECTIVAS
THE LITHIUM INDUSTRY: OVERVIEW AND PERSPECTIVES

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADO em 15 de setembro de 2022.

Dr.^a Natália Maira Braga Oliveira - UFLA
Germano Silveira Oliveira – AMG BRASIL
Dr.^a Suellen Mendonça Nascimento - UFLA

Prof.^a Dr.^a Natália Maira Braga Oliveira

Orientadora

LAVRAS – MG

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, em especial a minha mãe e meu irmão, Márcia e Arthur, que apesar de todas adversidades e dificuldades encontradas neste caminho se mantiveram firmes e sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis. Deixo também meus agradecimentos a meu pai, Claudinei, que sempre sonhou com este momento e me incentivou nesta jornada. A meus amigos de morada e de universidade, que se fizeram presente no meu cotidiano prestando suporte nos momentos de dificuldades e trazendo acolhimento e prosperidade para seguir nesta caminhada. À Deus por toda iluminação e discernimento para enfrentar os conflitos do dia a dia. À minha orientadora, Professora Dr^a Natália Maira Braga Oliveira, pelo apoio e contribuição prestados durante o desenvolvimento do presente trabalho. Ao corpo docente do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Lavras por todo ensinamento e incentivo durante a graduação. À empresa AMG Brasil por todo ensinamento e formação que obtive em meu programa de estágio, em especial aos gestores e à equipe de Pesquisa e Desenvolvimento. E por fim, agradeço a Universidade Federal de Lavras por me proporcionar esta oportunidade de formação e por todos os ensinamentos que obtive durante ela.

RESUMO

O elemento lítio é caracterizado por possuir baixa massa específica, elevada condutividade elétrica bem como uma alta reatividade. O mercado do lítio está em constante crescimento nos últimos anos, com crescente demanda, acompanhada de um desenvolvimento deste setor industrial, fazendo-se importante o estudo sobre o tema, com o intuito de obter uma visão que contemple aspectos econômicos, históricos e tecnológicos acerca da indústria do lítio. Isso posto, o presente trabalho tem como intuito fazer um levantamento e análise dos aspectos que englobam a produção e consumo de insumos derivados do elemento lítio. Para realizar o que foi proposto, foi feita uma pesquisa bibliográfica, com base em trabalhos técnicos-científicos e multidisciplinares, como artigos, teses e dissertações, livros e documentos, de modo a fundamentar e embasar a abordagem e discussão da temática. Pode-se afirmar que a pesquisa foi dividida em duas fases: em um primeiro momento, realizou-se uma análise do panorama técnico, histórico e econômico da cadeia produtiva de compostos derivados do lítio, bem como ressaltou-se os aspectos que percorrem desde suas formas de ocorrência, métodos de obtenção e as aplicações que esses compostos possuem. Em seguida, foi realizado um levantamento mais específico, de dados sobre o beneficiamento do espodumênio, descrevendo suas etapas, e os processos de obtenção de hidróxido de lítio e carbonato de lítio, destacando as características das principais rotas e as operações envolvidas, assim como as tecnologias emergentes que adentram neste setor. Como resultado, notou-se que as rotas já consolidadas se diferem substancialmente, possuindo vantagens e desvantagens em suas aplicações. O rendimento de extração de lítio na rota ácida é de 95%, sendo superior ao da rota alcalina, que é de 85%. Porém, foi notado que a rota ácida apresenta elevado custo com insumos, como é o caso do carbonato de sódio, que precisa ser importado. Já no processo alcalino, os insumos são economicamente mais viáveis, com menor custo, sendo encontrados no mercado nacional. Outro fator que pode comprometer a viabilidade do processo ácido para obtenção do hidróxido de lítio é a formação do carbonato de lítio como intermediário, necessitando de uma série de operações posteriores à obtenção do carbonato para se obter o hidróxido. Além das rotas consolidadas, tecnologias emergentes adentram este mercado, como é o caso dos processos da Nemaska Lithium Inc. e da Outotec, os quais buscam a obtenção de derivados de lítio com elevado grau de pureza e a redução de gargalos presentes nas rotas consolidadas, tornando-se mais eficientes e viáveis. Sendo assim, conclui-se que a pesquisa realizada se mostrou satisfatória, uma vez que este trabalho se constitui em um panorama atualizado da indústria do lítio, o qual serve de base para pesquisas futuras relativas a este setor industrial e para o desenvolvimento de novas tecnologias a serem nele aplicadas.

Palavras-chave: Espodumênio. Hidróxido de lítio. Carbonato de lítio. Pegmatito.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de produção de compostos de lítio Nuclemon e CBL no Brasil.	14
Figura 2 - Distribuição do consumo mundial de lítio por segmento no ano de 2021.....	15
Figura 3 - Formação de dendritos na bateria Li-TiS ₂	17
Figura 4 - Esquema de bateria utilizando Li _x CoO ₂ como cátodo.....	18
Figura 5 - Etapa de inicialização da polimerização.....	21
Figura 6 - Etapa de propagação da polimerização.....	21
Figura 7 - Etapa de terminação da polimerização	21
Figura 8 - Produção mundial de lítio durante os anos de 2010 - 2021.....	24
Figura 9 - Empresas brasileiras e suas capacidades produtivas de lítio em 2022.	26
Figura 10 - Distribuição das formas de ocorrência de lítio.	29
Figura 11 - Ilustração do mineral petalita.....	31
Figura 12 - Ilustração do mineral de espodumênio.	32
Figura 13 - Fluxograma de beneficiamento de espodumênio da AMG Brasil.....	34
Figura 14 - Representação do funcionamento de um hidrociclone.	37
Figura 15 - Funcionamento de uma célula mecânica (Modelo WEMCO).....	40
Figura 16 - Funcionamento da coluna de flotação	41
Figura 17 - Esquema operacional espessador contínuo convencional.	42
Figura 18 - Circuito de beneficiamento de espodumênio CBL.....	44
Figura 19 - Classificadores do tipo cone sedimentador (a), espiral (b), de arraste (c) e de rastelos (d).	47
Figura 20 - Representações de grelha fixa (a) e peneira fixa (b).....	48
Figura 21 - Representação de peneiras vibratória (a), reciprocativa (b) e rotativa (c) e de grelha vibratória (d).....	48
Figura 22 - Rota ácida de obtenção do carbonato de lítio.	57
Figura 23 - Etapas de produção de hidróxido de lítio pela rota ácida.	58
Figura 24 - Rota alcalina de obtenção do hidróxido de lítio.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo produção de lítio em 2020 e 2021.	23
Tabela 2 - Minerais acessórios aos pegmatitos utilizados na obtenção de lítio.	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 LÍTIO: O OURO BRANCO	12
2.1 Histórico do lítio	12
2.2 Desenvolvimento industrial	13
3 APLICAÇÕES DOS COMPOSTOS DE LÍTIO	15
3.1 Baterias	15
3.2 Cerâmicas e vidros	18
3.3 Graxas lubrificantes	19
3.4 Polímeros	20
3.5 Tratamento de ar	22
4 ASPECTOS ECONÔMICOS	23
4.1 Cenário mundial	23
4.2 Preços de compostos de lítio	25
4.3 Cenário nacional	26
4.3.1 Companhia Brasileira de Lítio	26
4.3.2 Sigma Mineração	27
4.3.3 AMG Brasil	28
5 FORMAS DE OCORRÊNCIA	29
5.1 Salmouras	29
5.2 Pegmatitos litíferos	30
5.2.1 Petalita	31
5.2.2 Espodumênio	32
6 BENEFICIAMENTO DO ESPODUMÊNIO	33
6.1 Rota AMG Brasil	33
6.1.1 Classificação e moagem	35
6.1.2 Deslamagem	36
6.1.3 Separação magnética	37
6.1.4 Flotação	38
6.1.4.1 Reagentes e auxiliares	39
6.1.4.2 Equipamentos e operação	39
6.1.5 Espessamento	42
6.1.6 Filtração	43
6.2 Rota da CBL	43
6.2.1 Britagens Primária e Secundária	45

6.2.2 Classificação	46
6.2.3 Separação em meio denso	49
7 OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DE LÍTIO	52
7.1 Rota ácida	53
7.2 Rota alcalina	59
7.3 Comparação entre as rotas consolidadas	61
7.4 Novas tecnologias	62
7.4.1 Rota da Nemaska	63
7.4.2 Rota da Outotec	64
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

No decorrer do avanço da civilização, o uso de metais no cotidiano representou um grande impacto no desenvolvimento de novas tecnologias, o que veio a contribuir para os progressos industrial e econômico da sociedade. Nesta perspectiva, em 1800, um filósofo brasileiro - (José Bonifácio de Andrada e Silva) - realizou a descoberta de um mineral, no qual estava contido um elemento que se tornaria fundamental para a humanidade, o lítio.

O lítio teve seu nome derivado da palavra grega “lithus”, que em sua tradução significa pedra. Esse se trata de um metal alcalino, sendo caracterizado por possuir baixa massa específica, uma elevada condutividade elétrica, bem como uma alta reatividade e maleabilidade. Entre suas formas de obtenção, destaca-se os evaporitos, que advindos das salmouras de lítio, e a exploração dos pegmatitos, que são rochas ígneas que possuem uma granulometria grossa com composição de quartzo, feldspato e mica (BRAGA, 2008).

A busca por compostos de lítio atualmente ganhou bastante destaque no cenário mundial. O aumento dessa demanda pode ser justificado pela busca de novas tecnologias e fontes de energias alternativas, que consigam contornar os problemas ambientais e econômicos enfrentados pela sociedade contemporânea, causados, por exemplo, pelo uso de fontes de energia não renováveis, como os combustíveis fósseis.

Observando o comportamento deste mercado em um panorama nacional, tem-se que a exploração dos pegmatitos para a obtenção de derivados de lítio é comumente empregada no Brasil. Nota-se que as empresas vêm se desenvolvendo e expandindo cada vez mais nesta perspectiva, de modo a implicar no estudo de novas tecnologias e novos processos para suprir esse crescimento. Isso posto, o espodumênio, um tipo de pegmatito, surge como uma fonte de matéria-prima essencial para o desenvolvimento nacional da cadeia produtiva de compostos de lítio.

Para se obter esses compostos, é necessário, primeiro, passar o espodumênio por um processo de beneficiamento, o qual depreciará as impurezas provenientes dos outros minerais contidos nos pegmatitos e concentrará o mineral de interesse. Contudo, ao se analisar as aplicabilidades, percebe-se a necessidade de processar o concentrado de espodumênio para a obtenção de outras *commodities* derivadas do lítio, que por sua vez possuem maior valor agregado e amplas aplicações.

Quando se aborda sobre os produtos derivados de lítio é indispensável citar o carbonato de lítio (Li_2CO_3) e o hidróxido de lítio (LiOH), já que esses atuam como

matérias-primas para o desenvolvimento de diversos produtos que se tornaram imprescindíveis para o cotidiano da população. Ademais, esses compostos possibilitaram o desenvolvimento de novas tecnologias, impulsionando o mercado e contribuindo para sua valorização e pelo aumento da demanda dessas *commodities*.

Como abordado anteriormente, a aplicabilidade do lítio pode ser pontuada em diversas esferas industriais, seja através da matéria-prima em forma de concentrado mineral ou na forma de *commodities* químicas. Destaca-se como principais consumidores deste elemento as indústrias de cerâmica, metalúrgica, na produção de refratários e outros setores da indústria química, na produção de insumos, como graxas lubrificantes, e principalmente na indústria de baterias, em que o lítio entra como componente na produção de baterias especiais (MARTINS et al., 2014).

Pontuando-se a importância dos compostos derivados do lítio, e suas formas de obtenção, é indispensável que mais estudos sejam feitos para analisar o mercado e as rotas que possibilitam a produção destes insumos, sendo este o objetivo do presente trabalho. Logo, para se alcançar esse objetivo principal, o presente trabalho está dividido em duas partes. A princípio, se realizou um estudo dos aspectos econômicos, históricos e técnicos que abrangem a cadeia produtiva do lítio. Posteriormente, por meio de um levantamento de dados, foi realizada uma análise comparativa entre as principais rotas de obtenção do hidróxido de lítio e carbonato de lítio, destacando as características e operações envolvidas em cada uma delas, para na sequência apresentar perspectivas de processos produtivos, com base na pesquisa de trabalhos recentes sobre o tema.

2 LÍTIO: O OURO BRANCO

2.1 Histórico do lítio

No final do século XVIII, durante uma visita à Suécia, o cientista brasileiro José Bonifácio de Andrada e Silva realizou a descoberta do mineral conhecido como petalita. Logo em seguida, no ano de 1817, Johan August Arfwedson, ao analisar o mineral, conseguiu identificar o elemento que hoje é conhecido como lítio (BRAGA; FRANÇA, 2013). O registro dessa descoberta feita por Johan August Arfwedson foi realizado através de uma carta redigida por Berzelius para C.-L. Berthollet em fevereiro de 1818, na qual o autor redige: “o novo álcali foi descoberto pelo sr. Arfwedson (...) num mineral previamente descoberto pelo sr. d’Andrada numa mina de Utö e por ele chamado de petalita (...)” (PEIXOTO, 1995).

Porém, somente no ano de 1855 os pesquisadores Bunsen e Mattiesen conseguiram isolar o material a partir de um processo de eletrólise do cloreto de lítio (BRAGA; FRANÇA, 2013). Dentre suas propriedades químicas, o elemento possui um ponto de fusão de 180,54 °C, ponto de ebulição de 1342,8 °C e uma massa molar equivalente a 6,942 g/mol (PEIXOTO, 1995).

Segundo Hanemann (2010), o lítio pode ser considerado o vigésimo sétimo elemento mais abundante na natureza. Este elemento não se encontra na sua forma livre, mas sim em minérios, minerais, água do mar e nos tecidos vegetais e animais. Ele se caracteriza por ser o metal alcalino mais leve da tabela periódica, além de possuir alto calor específico e elevado potencial eletroquímico (MARTINS, 2011); outras propriedades relevantes são o baixo coeficiente de expansão térmica e o alto poder calorífico (BRAGA, 2013).

As particularidades associadas ao lítio, assim como suas formas de ocorrência e elementos associados a elas, trouxeram uma grande aplicabilidade. Ele pode ser utilizado desde em sua forma mineral ou metálica, e até mesmo na forma de compostos químicos, como no caso do carbonato de lítio e hidróxido de lítio, os quais podem ser obtidos através das salmouras ou a partir do processamento dos minerais de lítio (MARTINS, 2011).

As aplicações dos compostos químicos derivados do lítio, carbonato e hidróxido de lítio, ocorrem em diversos setores industriais, como no caso da indústria metalúrgica, na produção de cerâmicas, graxas lubrificantes, no setor farmacêutico, em segmentos nucleares e na produção de baterias, as quais estão mais detalhadas a seguir (MARTINS et al., 2014).

2.2 Desenvolvimento industrial

Abordando um panorama mundial da exploração de minerais de lítio, tem-se que a Alemanha foi a pioneira na obtenção destes materiais, usando como matéria-prima os minérios da Bohemia e Saxônia. Logo após, a França iniciou a exploração de amblygonita, em 1886, e em 1925 a Metallgesellschaft entrou neste cenário, iniciando a produção comercial do lítio metálico, utilizando como matéria-prima a zinnwaldita, uma mica rara contendo lítio (BRAGA, 2013).

Ainda dentro deste panorama, em 1930, localizada na Carolina do Norte – EUA, a Foote Mineral Co. iniciou o processo de produção de carbonato de lítio, utilizando como matéria-prima o concentrado de espodumênio e a rota tecnológica alcalina (BRAGA, 2013). Um tempo após isso, em 1946, a LITHCOA (Lithium Corporation of America) desenvolveu a produção de carbonato de lítio a partir do concentrado de espodumênio, porém utilizando como tecnologia a rota ácida, que promoveu uma maior eficiência quando comparada à rota alcalina (LANDOLT, 1957).

Na década de 1980, este cenário de produção de sais de lítio derivados de pegmatitos, como o espodumênio, sofreu uma reviravolta, se iniciando a produção do carbonato de lítio usando como matéria-prima os evaporitos advindos de salmouras, os quais possuíam alto teor e foram encontrados no Chile e na Argentina. Essa mudança de panorama trouxe adjunta a si o fechamento das indústrias produtoras de hidróxido de lítio, um importante composto de lítio, a partir de espodumênio devido ao alto custo de processamento quando comparado à exploração dos evaporitos (BRAGA; FRANÇA, 2011).

Segundo Braga e França (2013), o desenvolvimento industrial da produção de lítio no cenário nacional iniciou por volta de 1940, com a criação da Orquima Indústria Química, cujo objetivo era o beneficiamento de areia monazítica, que possui como propriedade a concentração natural de minerais pesados.

Após alguns anos, em 1988, a até então conhecida como Orquima foi renomeada como USAM - Usina Santo Amaro, sendo constituída por quatro unidades produtoras, das quais uma era conhecida como TQA - Tratamento Químico da Amblygonita (BRAGA; FRANÇA, 2013).

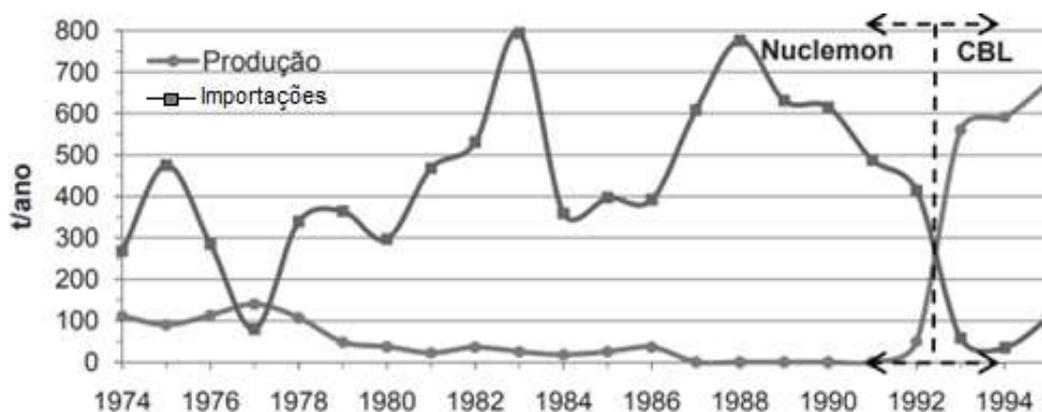
Após a implementação da TQA, se deu início à produção nacional de sais de lítio, usando como matéria-prima os insumos provindos de pequenas empresas, os quais eram obtidos através de lavra ou catação manual e por meio da garimpagem, que acontecia nos

estados de Minas Gerais e Ceará. Inicialmente, a unidade de Tratamento Químico da Ambligonita possuía uma capacidade de processamento estimada em 120 toneladas mensais, porém era operada geralmente em cerca de 60% da sua capacidade total. Dentre os principais produtos obtidos neste processamento, estavam o carbonato de lítio, hidróxido de lítio e fluoreto de lítio, mas além desses também eram produzidos sulfato de sódio, aluminato de sódio e fosfato trisódico (BRAGA, 2013).

A Companhia Brasileira de Lítio – CBL surgiu em meados da década de 1980, após o encerramento das atividades da Nuclemon (uma empresa que atuava no setor, também conhecida como USAM), com o viés de produzir compostos de lítio e seus derivados. O surgimento desta companhia se deu devido à alta disponibilidade de matéria-prima e à existência de um mercado promissor, que era definido pela dependência das importações. Além disso, havia os incentivos governamentais e as oportunidades de investimentos, que surgiram nesta época devido à paralisação no setor especulativo financeiro como consequência do Plano Cruzado (BRAGA; FRANÇA, 2013).

Ainda nesta perspectiva, em 1991 a CBL deu início às operações na Mina da Cachoeira e, em 1992, iniciou-se sua produção de compostos de lítio. Simultaneamente a isso, ocorreu a implementação de restrições pelos órgãos governamentais que impediam a importação dos compostos de lítio. Com isso, a produção desses produtos teve um crescimento rápido e em um curto prazo, como ilustrado na Figura 1 (BRAGA, 2010).

Figura 1- Curva de produção de compostos de lítio Nuclemon e CBL no Brasil.



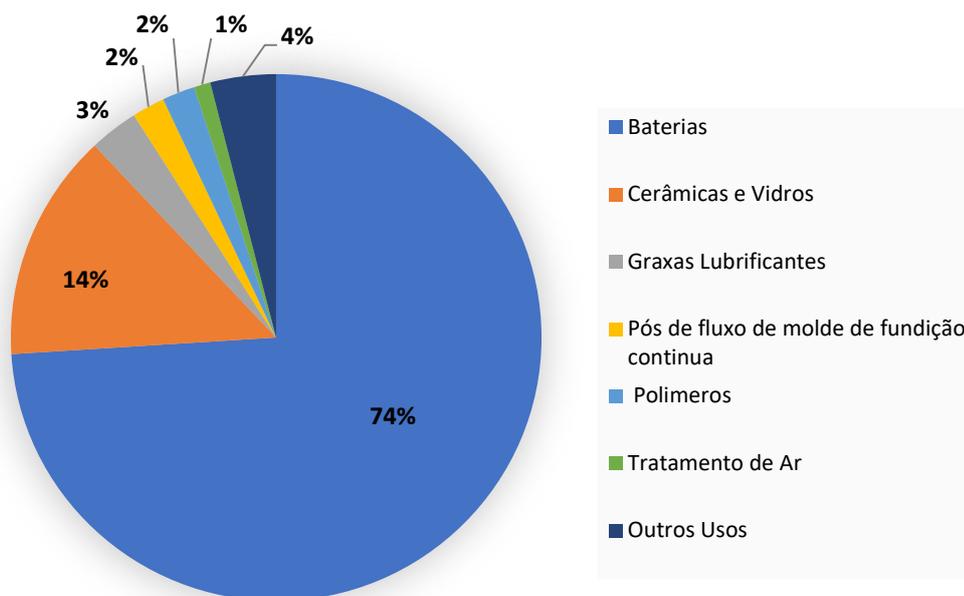
Fonte: Adaptado de Braga (2010).

3 APLICAÇÕES DOS COMPOSTOS DE LÍTIO

Quando se observa um panorama sobre as aplicabilidades dos compostos de lítio, seja na sua forma mineral ou como *commodity* química, pode-se notar que este elemento está presente em diversos setores industriais e no cotidiano da sociedade moderna (MARTINS et al., 2014).

Dentre as formas de aplicação, apesar das proporções de mercado variarem de acordo com as regiões e países, tem-se que o consumo de lítio em um panorama global se dá como ilustrado na Figura 2. Nota-se que as principais aplicações incluem as baterias, as quais são protagonistas deste cenário, as cerâmicas e vidros que sucedem as baterias na questão de consumo, e outros usos que são encontrados em baixas proporções como graxas lubrificantes, pós fluxo de molde de fundição contínua, polímeros, no tratamento de ar e outros (US GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

Figura 2 - Distribuição do consumo mundial de lítio por segmento no ano de 2021.



Fonte: Adaptado de Mineral Commodity Summaries (2022).

3.1 Baterias

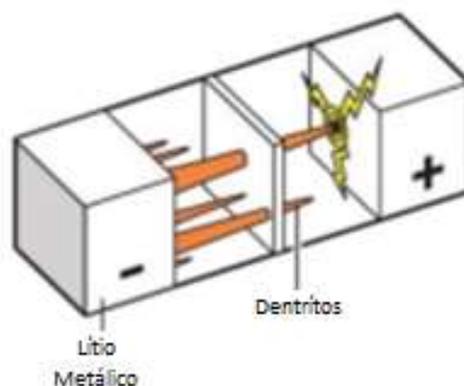
O uso da energia provinda de fontes elétricas tem se intensificado exponencialmente com o passar dos anos. Neste cenário, fontes energéticas de alto desempenho e que proporcionem uma maior flexibilidade e portabilidade surgem como protagonistas, visando suprir as necessidades da sociedade moderna. Devido a essa

demanda, as baterias de alta capacidade emergem para abastecer o setor de utensílios e ferramentas movidos a fontes energéticas, que por sua vez demandam determinada portabilidade e mobilidade (WHITTINGHAM, 2019).

Isso posto, o uso de baterias, também conhecidas como acumuladores, aplicações cotidianas é evidente ao se analisar todo um panorama histórico de desenvolvimento social. Adentrando nas tecnologias desenvolvidas para o melhoramento desses produtos, pode-se destacar a descoberta das baterias de íons de lítio, que consistem em baterias recarregáveis, classificadas como secundárias. Esse tipo de bateria é caracterizado por proporcionar um maior desempenho energético quando comparada às baterias convencionais, além disso destaca-se por possuir dimensões reduzidas e baixo peso. A descoberta dessa nova tecnologia se deu entre a década de 1970 e 1980, através de três cientistas, M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough e Akira Yoshino (BOCCHI; BIAGGIO; ROCHA-FILHO, 2019).

O funcionamento de uma bateria recarregável de lítio consiste na inserção e extração de íons de lítio, através de uma matriz que é denominada eletrodo ou composto de intercalação/inserção, durante o carregamento e descarregamento. Esse processo é decorrente de uma redução/oxidação do eletrólito com o consumo/liberação de elétrons para um circuito externo à fonte. Tal abordagem foi demonstrada em 1976 por Whittingham, através de uma bateria recarregável constituída de um ânodo de lítio, um cátodo de dissulfeto de titânio (TiS_2) e um eletrólito não aquoso (BOCCHI; BIAGGIO; ROCHA-FILHO, 2019).

Apesar de se mostrar legítima, a proposta implementada por Whittingham em 1976 posteriormente foi refutada, e isso ocorreu devido à falta de controle sobre o lítio metálico utilizado na configuração proposta. A falha do sistema ocorria devido à formação de detritos na superfície do metal após determinado tempo de uso, com repetitivos ciclos de carga e descarga; visto que o amadurecimento desses detritos tem como consequência um curto-circuito, já que eles penetram na camada de separação e entram em contato com o eletrodo, como ilustrado na Figura 3. Assim, devido a fatores de segurança, em virtude de uma das consequências dessa falha no sistema ser a propagação de incêndios, a comercialização destas baterias foi interrompida (WHITTINGHAM, 2019)

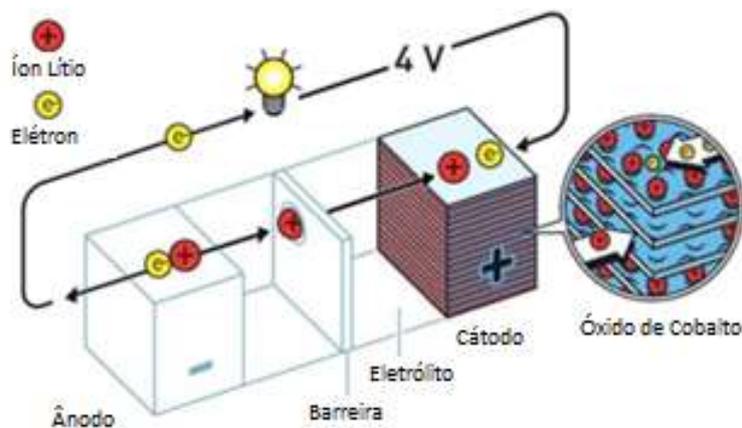
Figura 3 - Formação de dendritos na bateria Li-TiS₂.

Fonte: Adaptado de Whittingham (2019).

Devido a esse impasse, os estudos focados na otimização dessa tecnologia voltaram a protagonizar o cotidiano dos pesquisadores e a proposição de uma célula de transferência de íons, em que ambos os eletrodos acomodassem as cargas, ganhou ainda mais destaque (WHITTINGHAM, 2019). Além disso, as pesquisas que buscavam outros materiais para atuarem como cátodo continuaram em desenvolvimento, a fim de encontrar alternativas para se aumentar o potencial de célula e a capacidade específica (BOCCHI; BIAGGIO; ROCHA-FILHO, 2019).

Durante as décadas de 1980 e 1990, o cientista Goodenough juntamente a outros pesquisadores iniciaram estudos que avaliavam o uso de determinados óxidos como matéria-prima para a construção do cátodo. Dessa investigação, surgiram novas propostas, com o uso de óxidos de metais de transição que fossem compatíveis com os íons de lítio. Um exemplo desses resultados foi o cátodo formado por cobaltato de lítio, que apresentou resultados promissores, com potencial de cerca de 4,5 V e capacidade específica de 150 A.h.kg⁻¹. O sistema proposto pela equipe de Goodenough está ilustrado na Figura 4 (BOCCHI; BIAGGIO; ROCHA-FILHO, 2019; WHITTINGHAM, 2019).

Figura 4 - Esquema de bateria utilizando Li_xCoO_2 como cátodo.



Fonte: Adaptado de Whittingham (2019).

Mesmo com esse desenvolvimento, os problemas devidos à formação de detritos ainda eram um gargalo para a comercialização dessas baterias. Porém, a proposta de Goodenough abriu caminhos para novos estudos, em que se buscava materiais anódicos com potenciais mais elevados quando comparados ao do lítio metálico, impulsionando a busca por materiais carbonáceos que pudessem suprir a necessidade e contornar o impasse (WHITTINGHAM, 2019).

Em 1985, Yoshino e sua equipe proporcionaram um grande avanço para o desenvolvimento desta tecnologia, no momento que uma amostra de coque, subproduto da indústria petrolífera, foi reduzida eletroquimicamente e os íons de lítio adentraram ao material, devido ao potencial atrativo gerado pelo coque (BOCCHI; BIAGGIO; ROCHA-FILHO, 2019).

Assim, com todo desenvolvimento advindo dos estudos realizados por M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough e Akira Yoshino, foi possível obter uma bateria em que os elétrons e os íons de lítio fluem de forma espontânea em direção ao cátodo de óxido de cobalto. Além da estabilidade dessa bateria, vale-se destacar a leveza, a alta capacidade específica e o elevado potencial de célula de 4 volts (BOCCHI; BIAGGIO; ROCHA-FILHO, 2019; YOSHINO, 1985).

3.2 Cerâmicas e vidros

No que se refere ao histórico relativo à produção de cerâmicas e vidros, nota-se que a utilização de minérios de lítio sempre esteve presente na cadeia produtiva destes materiais. Atualmente, o uso dos minerais deste elemento ainda é frequente; um exemplo

disso é o uso do espodumênio como fundente no processo de fabricação tanto de cerâmicas quanto dos vidros (KAVANAGH, 2018).

Os fundentes são componentes responsáveis por reduzir a temperatura de fusão na etapa de formação da fase vítrea, proporcionando assim um potencial economia no processo, decorrente do menor consumo de energia. Outro fator a ser mencionado é o aumento da produtividade, pois com a adição de fundentes o tempo de desenvolvimento da fase vítrea é reduzido, facilitando a formação dessa fase e, conseqüentemente, aumentando a velocidade de geração de produtos (MOTTA, 2017).

Analisando-se a produção de materiais cerâmicos, é notório que o uso dos derivados do lítio está diretamente relacionado com a redução da temperatura de queima, como também com o aumento na resistência dos materiais produzidos. Portanto, além da adição destes compostos estar vinculada a fatores econômicos, também se observa um aumento na durabilidade dos produtos obtidos, tanto no caso da produção de cerâmicas quanto na produção de vidros. Essa questão se verifica pela obtenção de painéis cerâmicos e de vidros à prova de calor, na composição das quais está o lítio (KAVANAGH, 2018).

A utilização dos compostos de lítio na fabricação de vidros também pode ser justificada devido ao elemento possuir um baixo coeficiente de expansão térmica, como já mencionado anteriormente, consequência do seu pequeno raio atômico. Sendo assim, quando eles são inseridos ao vidro fundido, provocam uma redução da expansão térmica e da elasticidade da mistura.

Estudos realizados apontam que a adição de óxido de lítio (Li_2O) na obtenção de vidros pode proporcionar uma redução de 5% a 10% no consumo de energia do processo (KAVANAGH, 2018).

3.3 Graxas lubrificantes

Analisando o consumo de graxas lubrificantes, pode-se notar que a recorrência do uso destes materiais possibilitou uma grande melhoria, que abrange tanto fatores técnicos como fatores econômicos no setor industrial. Isto porque ocorre uma redução no atrito e da fricção em sistemas nos quais são aplicados estes produtos, representando uma redução nas perdas energéticas sob forma de calor e uma economia para o sistema (LAZARO, 2014).

Por sua vez, as graxas lubrificantes consistem em uma combinação entre um fluido e um espessante que geram um produto homogêneo e com grande potencial de lubrificação. As graxas são caracterizadas por proporcionar a lubrificação requerida pelo sistema e promover uma ação selante, protegendo o material da ação de contaminantes embora precisem ser considerados os impactos ambientais gerados pelo uso deste produto, devido a sua não biodegradabilidade (ANTUNES, 2013; LAZARO, 2014).

A composição básica das graxas lubrificantes consiste em um óleo base, espessantes e aditivos. A maior parte das graxas produzidas atualmente é composta por óleo mineral derivado de petróleo e os espessantes utilizados consistem em sabões metálicos, dentre os quais o sabão de lítio se destaca, pela sua grande aplicação. Popularidade essa que é justificada pelo fato de as graxas provenientes do sabão de lítio possuírem um bom desempenho em processos que necessitam operar em alta temperatura (ANTUNES, 2013).

Para abastecer o uso recorrente de sabões de lítio como espessante na formulação das graxas lubrificantes, é necessário um processo de esterificação de ácidos graxos, utilizando-se hidróxido de lítio (ANTUNES, 2013).

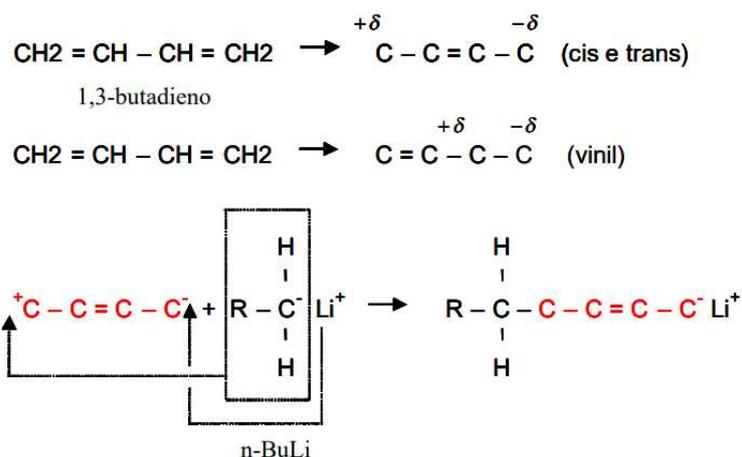
3.4 Polímeros

O uso de compostos de lítio para a fabricação de polímeros é observado em algumas reações de polimerização, que visam a produção de borrachas inorgânicas, como no caso do estireno-butadieno (SBR) e da borracha de polibutadieno (BR) (MARTIN, 2017).

Para a fabricação destes produtos, o n-butil lítio é comumente utilizado como iniciador das reações de polimerização. O n-butil lítio e, quando aplicado, em menores proporções, o sec-butil lítio favorecem a formação de polímeros com características termoplásticas, sendo essa a vantagem de seu uso no processo. (MARTIN, 2017).

A reação de polimerização pode ser dividida em três etapas: a inicialização, a propagação e a terminação. A etapa de inicialização consiste na formação das moléculas ativas; nesta fase, nota-se uma reação relativamente lenta e que tende a demandar uma alta energia de ativação. A Figura 5 demonstra a etapa de iniciação da polimerização, na qual se observa a ação do n-butil lítio (n-BuLi) ao entrar em contato com a molécula de butadieno (VIEIRA, 2003).

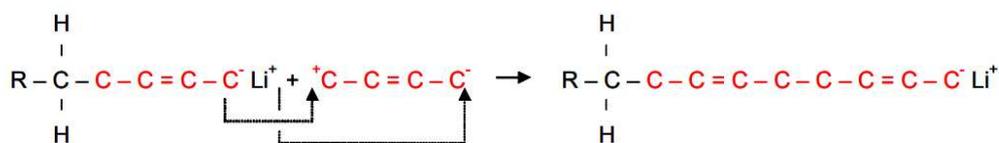
Figura 5 - Etapa de inicialização da polimerização.



Fonte: Vieira (2003).

Após a primeira fase da reação, inicia-se a etapa de propagação, que consiste no crescimento das cadeias. Nessa etapa, a energia de ativação é menor do que a demandada na fase anterior (VIEIRA, 2003). O processo de propagação pode ser descrito pela sequência apresentada na Figura 6.

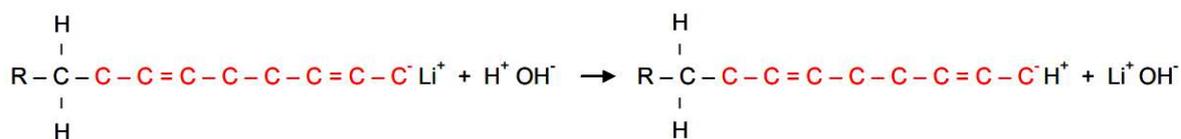
Figura 6 - Etapa de propagação da polimerização



Fonte: Vieira (2003).

Para se finalizar a formação do polímero, é necessária uma última etapa, que consiste na terminação. Nessa fase, as macromoléculas formadas são desativadas e o seu crescimento é interrompido (VIEIRA, 2003). A Figura 7 ilustra como ocorre o término da reação, ilustrando também o produto e os subprodutos gerados.

Figura 7 - Etapa de terminação da polimerização



Fonte: Vieira (2003).

3.5 Tratamento de ar

O uso de compostos de lítio em condicionadores de ar/gás e para o tratamento de ar representa uma parcela baixa, como mostra a Figura 2, porém ainda sim considerável quando leva-se em conta as aplicações dos derivados do lítio (US GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

Dentro desta perspectiva, é válido salientar algumas especificidades dos compostos de lítio. Segundo Paulo Fernando Almeida Braga, no seu trabalho realizado em colaboração com Silvia Cistina Alves França, em 2013, o uso de brometo de lítio é comum para empenhar a função de absorvente de umidade em sistemas de refrigeração em nível industrial e apresenta grandes vantagens devido a sua estabilidade físico-química.

Já as soluções que possuem em sua composição o cloreto de lítio, além de serem utilizadas em processos industriais como absorventes de umidade, também podem ser empregadas como agentes de limpeza e higienização devido ao seu grande potencial antibacteriano (BRAGA, 2013).

O óxido, o hidróxido e o peróxido de lítio por sua vez podem ser empregados como agentes que promovem a remoção do gás carbônico do ar, podendo ser aplicados em sistemas fechados, que tendem a exigir um maior desempenho, como em casos de submarinos, ônibus espaciais e até mesmo em aviões (BRAGA, 2013).

4 ASPECTOS ECONÔMICOS

4.1 Cenário mundial

Tendo em vista a vasta aplicabilidade dos compostos provenientes do lítio, é de grande importância ressaltar a forma que a capacidade produtiva destes insumos tem se comportado com o desenvolver da sociedade. Segundo o Mineral Commodity Summaries, referente ao ano de 2022, a produção de lítio apresentou um aumento significativo em 2021. Tem-se que, excluindo a produção proveniente dos Estados Unidos, a produção mundial de lítio apresentou um aumento de 21% comparada a do ano anterior, estimando-se que aproximadamente 100.000 toneladas foram produzidas durante esse período (US GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

A produção de lítio nos Estados Unidos foi exclusivamente de uma salmoura localizada em Nevada e a produção de compostos de lítio foi realizada por duas empresas jusantes. Os dados referentes a essas produções não foram expostos devido a restrições e políticas colocadas pelos proprietários das empresas (US GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

A Tabela 1 apresenta a distribuição dessa produção no cenário global, além de permitir uma comparação dos valores obtidos em 2021 com os correspondentes do ano anterior. Outro ponto a ser destacado nos dados expostos é a distribuição das reservas de acordo com cada país.

Tabela 1 - Comparativo produção de lítio em 2020 e 2021.

País	Produção de Mina (Mil toneladas)		Reservas (Mil toneladas)
	2020	2021	
Estados Unidos	-	-	750.000
Argentina	5.900	6.200	2.200.000
Austrália	39.700	55.000	5.700.000
Brasil	1.420	1.500	95.000
Chile	21.500	26.000	9.200.000
China	13.300	14.000	1.500.000
Portugal	348	900	60.000
Zimbábue	417	1.200	220.000
Outros Países	-	-	2.700.000
Total Mundial	82.500	100.000	22.000.000

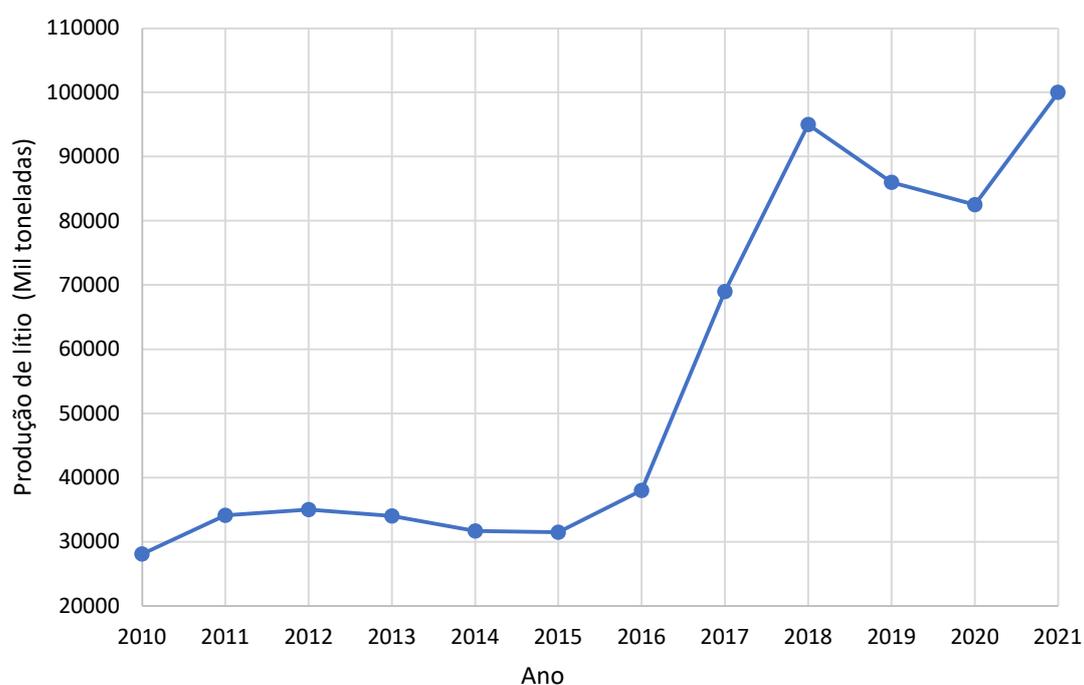
Fonte: Adaptado de Mineral Commodity Summaries (2022).

Quanto aos dados expostos na Tabela 1, é necessário pontuar que as reservas consistem no estoque de suprimentos da *commodity* de interesse das mineradoras. Os valores expressados na Tabela 1, relativos aos dados das reservas, são passíveis de sofrer variações, tendendo a diminuir, pois estão interligados tanto com a taxa de extração quanto com a viabilidade de realizá-la. Contudo, esses valores podem estar sujeitos a sofrer um aumento, devido a exploração e descoberta de novos depósitos, ou com a implementação de novas tecnologias que possibilitem realizar uma maior extração, mantendo a viabilidade econômica (US GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

É notório que, perante aos dados expostos (Tabela 1), que excluindo-se os dados dos EUA, a Austrália deteve mais de 50% da produção mundial de lítio em 2021, sendo considerada a maior produtora deste insumo. O Chile e a China seguem assumindo, respectivamente, o segundo e o terceiro lugares do *ranking* de produção no ano analisado.

O comportamento abordado na Tabela 1, que trata o aumento da produção de compostos de lítio de 2020 para 2021, também pode ser observado através da Figura 8 em um período maior. Nota-se que este comportamento é uma tendência que está presente no mercado desde o ano 2016. Porém, observa-se que em 2019 e 2020 ocorreu uma queda na produção de lítio, que pode ser decorrente dos desafios encontrados no ano de 2019 e dos impactos econômicos e sociais decorrentes da pandemia de Covid-19.

Figura 8 - Produção mundial de lítio durante os anos de 2010 - 2021.



Fonte: Adaptado de Statista (2022).

Observando na perspectiva da procura por este insumo, pode-se pontuar que o consumo de lítio em um panorama global atingiu cerca de 93.000 toneladas no ano de 2021, o que corresponde a um aumento de 33% quando comparado ao ano anterior (US GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

Alguns fatores que justificam os crescentes consumo e produção dos compostos de lítio estão diretamente relacionados à grande demanda por baterias e, conseqüentemente, à valorização deste material nos últimos anos. Isso porque a busca por novas tecnologias, com base em fontes energéticas alternativas às já existentes, está em constante desenvolvimento, vislumbrando assim contornar os impactos ambientais e econômicos que as fontes não renováveis apresentam, como no caso dos combustíveis fósseis.

4.2 Preços de compostos de lítio

Nota-se um comportamento promissor quanto ao aumento da produção de lítio atualmente. Ainda tomando como base os dados expostos no Mineral Commodity Summaries referentes ao ano de 2021, com a finalidade de avaliar os preços perante a este mercado, pode-se ressaltar o aumento considerável da cotação atual do carbonato de lítio na China, a qual atingiu cerca de US\$ 26.200 por tonelada no mês de novembro; valor bastante diferente do obtido no mês de janeiro desse mesmo ano, de US\$ 7.000 por tonelada, o que representa um aumento de 374%. Ressalta-se também que, para os contratos fixos, o carbonato de lítio apresentou um preço médio anual de US\$ 17.000 por tonelada em 2021 nos EUA, valor esse que simboliza mais que o dobro do valor do ano anterior (US GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

Em relação ao preço *spot* (valor do produto no momento da cotação) do hidróxido de lítio na China, também foi notado um aumento significativo. Registrou-se que no mês de novembro de 2021 essa *commodity* custava um montante de US\$ 27.400 por tonelada, valor que é bem discrepante do que estava sendo comercializada no mês de janeiro desse mesmo ano, que equivale a US\$ 9.000 por tonelada, ou seja, um aumento de 304%.

Já o espodumênio registrou-se um aumento de US\$ 450 por tonelada no mês de janeiro de 2021 para aproximadamente US\$ 2.300 por tonelada em novembro de 2021, que corresponde a 511% de aumento no valor praticado no início daquele ano (US GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

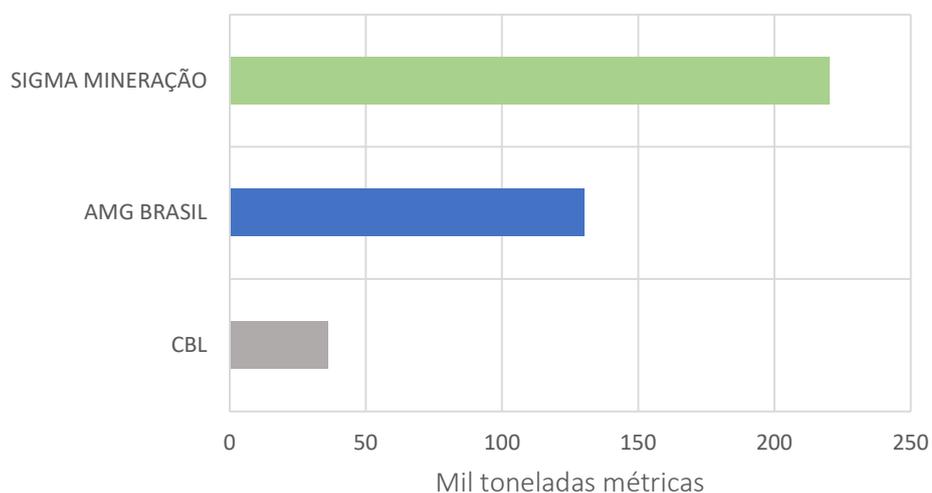
Por último, e não menos importante, ao se analisar o comportamento da valorização do lítio metálico (99,9% Li), nota-se que o preço *spot* deste na China atingiu um montante de US\$ 97.000 por tonelada em julho de 2021, apresentando assim um aumento razoável quando comparado ao que era avaliado no mês de janeiro desse mesmo ano, com um valor de US\$ 77.000 por tonelada (US GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

Tais aumentos de preço podem ser atribuídos ao aumento da demanda por esses produtos, mas também podem ter sido afetados pelos problemas logísticos que ocorrem em escala mundial no ano de 2021, em decorrência da pandemia de Covid-19.

4.3 Cenário nacional

Atualmente, pode-se observar que no Brasil a produção de lítio está sob responsabilidade de três empresas, que são a Sigma Mineração, AMG Brasil e a Companhia Brasileira de Lítio (CBL), cujas capacidades de produção em 2022, em toneladas métricas, estão demonstradas na Figura 9. É válido se pontuar que as empresas Sigma Mineração e AMG Brasil não se encontram operando em plena capacidade, sendo seus dados baseados em estimativas.

Figura 9 - Empresas brasileiras e suas capacidades produtivas de lítio em 2022.



Fonte: Adaptado de Statista (2022).

4.3.1 Companhia Brasileira de Lítio

Em meados da década de 1980, a Companhia Brasileira de Lítio (CBL), surgiu logo após o encerramento das atividades da Nuclemon. A empresa, que visa a produção de compostos de lítio e derivados se adentra neste cenário devido à quantidade de matéria-

prima disponível e ao promissor mercado que estava se formando, que antes era dependente das importações (BRAGA; FRANÇA, 2013).

A CBL é considerada a primeira empresa nacional a realizar a exploração subterrânea do pegmatito litinífero, como também é pioneira no beneficiamento de espodumênio, minerais dos quais o lítio é extraído. Esta companhia é caracterizada por integrar as tecnologias que compõem todo processo de produção dos compostos de lítio, desde a exploração, o beneficiamento e a obtenção dos compostos químicos (CBL, 2022a).

O pegmatito processado pela CBL é obtido através de uma mina subterrânea, Mina da Cachoeira, e, para o processo de concentração, a tecnologia aplicada é a separação em meio denso, a qual será detalhada posteriormente. Após esse beneficiamento, o concentrado de espodumênio é direcionado para a planta química desta empresa, na qual se utiliza a rota ácida para a obtenção do carbonato de lítio e hidróxido de lítio (CBL, 2022a).

São algumas das perspectivas para os próximos anos desta empresa, assumir a responsabilidade de atender as demandas de mercado nacional relativas ao consumo de hidróxido de lítio e carbonato de lítio, e iniciar o beneficiamento e comercialização dos coprodutos do processo (feldspato, quartzo e mica), como também de aditivos minerais obtidos do silicato de alumínio (CBL, 2022a).

4.3.2 Sigma Mineração

A companhia Sigma Lithium é uma empresa canadense, que por meio da Sigma Mineração busca se integrar no cenário de fornecimento global de veículos elétricos. Para isso, a empresa estuda novas estratégias que buscam formas sustentáveis e limpas para realizar a obtenção dos compostos de lítio (SIGMA LITHIUM, 2022).

A empresa está com sua unidade em pré-construção e na etapa de engenharia detalhada. O processo será conduzido a partir de concentração em meio denso que é apontada como ecologicamente viável e possui uma grande automação que facilitará na operação da planta. A planta projetada visa trabalhar de forma integral a parte de exploração e beneficiamento mineral da empresa. Na unidade o mineral de espodumênio que é extraído será processado para se obter concentrado de lítio de alta pureza para atender as especificações dos seus clientes (SIGMA LITHIUM, 2022).

4.3.3 AMG Brasil

A AMG (Advanced Metallurgical Group) consiste em uma organização que atua em um panorama global, produzindo metais especiais e produtos minerais de alta engenharia. No Brasil o grupo tem seu trabalho direcionado para três segmentos, que são: minerais críticos, materiais especiais e energia (AMG, 2022).

Os minerais críticos, que consistem em materiais disponíveis na natureza em quantidade reduzida, é um dos focos desta companhia e, dentro destes, se enquadra o tântalo, o estanho em lingotes, o feldspato e também o concentrado de espodumênio.

Em uma matéria escrita por Mara Bianchetti e publicada no Diário do Comércio, baseada em uma entrevista dada pelo CEO da AMG Brasil, Fabiano José de Oliveira Costa, a empresa pretende iniciar as obras de expansão da atual planta de concentração de espodumênio, que possui capacidade de 90 mil toneladas anuais, ainda nos meses de junho e julho do ano de 2022. Essa expansão proporcionará um aumento de 45% da produção de concentrado de espodumênio, chegando ao marco de 130 toneladas anuais.

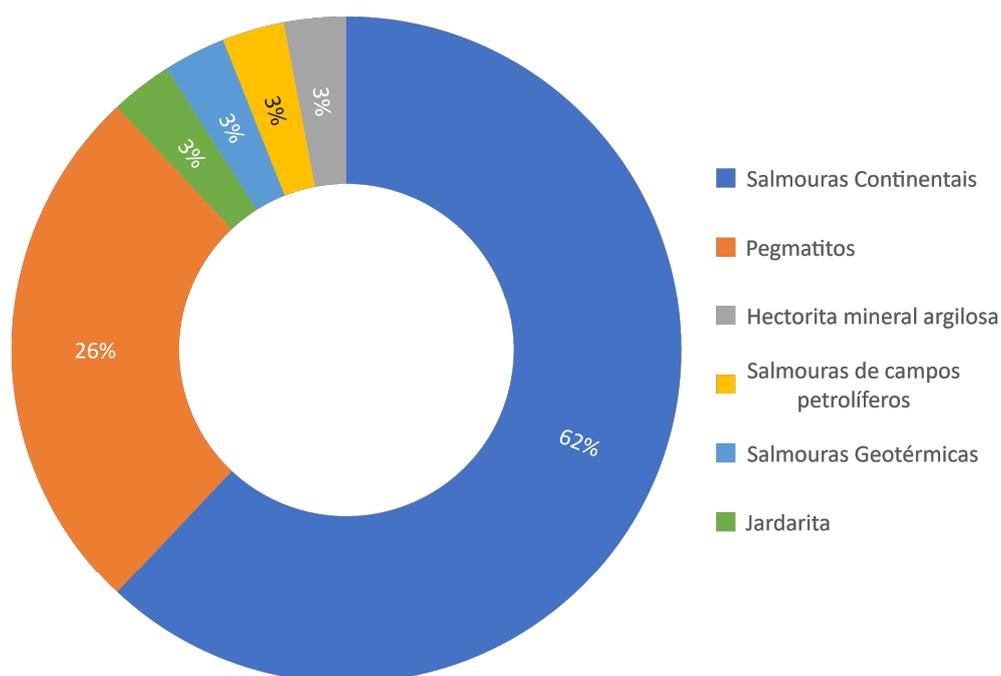
Além da expansão da atual planta de concentração de espodumênio, o presidente da empresa também citou um novo investimento de 1,2 bilhões de reais para a construção de uma planta química, que consistirá em uma unidade na qual será obtido carbonato de lítio, usando-se como matéria-prima o espodumênio já produzido pela companhia. Previsões indicam que a fase de engenharia desse projeto seja finalizada ao final de 2023, e as obras se iniciem em 2024, podendo durar até 18 meses. Assim, estima-se que a operação dessa nova unidade se inicie no ano de 2026 (BIANCHETTI, 2022).

5 FORMAS DE OCORRÊNCIA

O lítio é caracterizado por ser um elemento de elevada abundância, podendo ser classificado como o 27º elemento mais abundante (HANEMANN, 2010). A ocorrência deste material se dá de diversas formas. Isso posto, caracterizam como potenciais fontes de obtenção as salmouras continentais, pegmatitos, jardaritas, salmouras geotérmicas, salmouras de campos petrolíferos e a hectorita mineral argilosa (EVANS, 2008; SALOMÃO 2020).

A Figura 10 é uma ilustração da distribuição das reservas de lítio, de acordo com suas abundâncias e classificações. Pode-se notar ao observar a Figura 10 que a predominância das reservas de lítio se concentra em salmouras continentais, mais de 60%, e pegmatitos, totalizando 88% dos depósitos do metal, sendo ambas descritas a seguir.

Figura 10 - Distribuição das formas de ocorrência de lítio.



Fonte: Adaptado de Salomão (2020).

5.1 Salmouras

Como retratado anteriormente (Figura 10), as salmouras continentais assumem o papel de maior fonte para a obtenção de lítio. De acordo com Santos (2020), nota-se que a maioria destas salmouras se encontram em bacias geológicas recentes, que não possuem contato com outros corpos aquosos.

Os evaporitos advêm dessas salmouras, sendo definidos como rochas sedimentares que são obtidas através da evaporação da água e sedimentação dos sais que estão inseridos nas misturas inorgânicas, denominadas salmouras. Neste processo, ocorre a concentração de elementos em determinados tipos de sais. E, dentre os evaporitos que apresentam uma maior viabilidade, se destacam os que são obtidos em locais desérticos do planeta e próximos a vulcões com desenvolvimento geológico recente (LUZ, 2008).

De forma mais específica, o processo de obtenção de lítio através das salmouras ocorre pela precipitação de carbonato de lítio ou aluminato de lítio. A obtenção através das salmouras é um processo que se destaca devido a sua alta viabilidade econômica, possuindo um custo de 30 a 50% menor comparado ao da extração de minerais de lítio (SILVA, 2021). No entanto, apesar dos custos operacionais serem inferiores aos das rotas dos minerais de lítio, deve-se levar em conta também o custo para a implementação das plataformas necessárias no processo (SILVA, 2021).

5.2 Pegmatitos litiníferos

A obtenção dos compostos de lítio de origem mineral pode ser a partir da exploração dos pegmatitos, que consistem em rochas ígneas com composição predominantemente granítica (UEMA et al., 2016). Essas rochas tipicamente apresentam granulometria elevada e sua existência é advinda do processo de cristalização de líquidos pós-magmáticos (BRAGA, 2008).

Os pegmatitos graníticos são caracterizados por possuir em sua mineralogia feldspatos, micas e quartzos e, adjunto a esses minerais, também possuem uma variedade de elementos acessórios, como, por exemplo, berílio, tântalo, estanho, céσιο e lítio. Vale ressaltar que a concentração desses componentes nos pegmatitos é que dita a viabilidade econômica de sua exploração (BRAGA, 2008).

Por sua vez, o lítio pode ser encontrado em diversos minerais, porém somente algumas dessas fontes são utilizadas para a exploração com fins comerciais. Entre essas ocorrências, destacam-se as acessórias aos pegmatitos, como no caso dos aluminossilicatos e aluminofosfatos de lítio, classe essa que agrupa a amblygonita, petalita, lepidolita, montebrasita e o espodumênio (BRAGA, 2008). Na Tabela 2, estão expostos alguns dados referentes a esses minerais, com destaque para os teores de óxido de lítio que eles apresentam.

Tabela 2 - Minerais acessórios aos pegmatitos utilizados na obtenção de lítio.

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

Fonte: Adaptado de Braga (2008).

No trabalho desenvolvido por Braga, em 2008, o autor ressalta que apesar de haver diferentes fontes minerais que podem ser utilizadas para a obtenção de lítio, com diferentes teores de Li₂O, o espodumênio e a petalita estão entre as mais empregadas, em termos de potencial de ocorrência que apresentam.

5.2.1 Petalita

A petalita é um mineral descoberto no século XIX, cujo nome remete à palavra grega “petalon”, que ao se traduzir para o português significa “folha”. Esse nome é derivado de uma de suas principais características, que é a clivagem basal perfeita (SANTOS, 2020). A Figura 11 consiste em uma amostra deste mineral, do Departamento de Geologia da Universidade do Ceará, coletada para fins acadêmicos.

Figura 11 - Ilustração do mineral petalita.



Fonte: Adaptada de Mattos (2017).

A petalita é considerada um filossilicato que está contida na família dos aluminossilicatos (SANTOS, 2020). Segundo o trabalho realizado pela Prof. Dr^a. Irani Mattos em colaboração com Amanda Peixoto e Diego Ferreira, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará, no ano de 2017, este mineral possui uma

composição química teórica de 4,88% Li_2O , 16,65% Al_2O_3 e 78,48% SiO_2 e, geralmente, está associado a outros minerais como o espodumênio e turmalinas, que são silicatos.

5.2.2 Espodumênio

O espodumênio consiste em um mineral cujo nome é derivado do termo grego “spodumenos”, que significa reduzido a cinzas. Essa terminologia faz uma alusão à cor do mineral, o qual foi retratado com uma aparência acinzentada, que se mostra similar à cor das cinzas vulcânicas (DESSEMOND, 2019).

A Figura 12 consiste na imagem de uma amostra de espodumênio do Departamento de Geologia da Universidade do Ceará, coletada para fins acadêmicos. O trabalho realizado pela Prof. Dr^a. Irani Mattos em colaboração com Amanda Peixoto e Diego Ferreira, no ano de 2017, apresenta que o mineral de espodumênio possui uma composição química teórica de 8,03% Li_2O , 27,40% Al_2O_3 e 64,58% SiO_2 , condizendo com a informação da Tabela 2.

Figura 12 - Ilustração do mineral de espodumênio.



Fonte: Adaptadas de Mattos (2017).

Este mineral de lítio pode ser encontrado de duas formas, classificadas como α -espodumênio e β -espodumênio, sendo que as condições de pressão e temperatura às quais o material é submetido determinam sua estrutura e, de forma direta, sua classificação. Dessas classificações, tem-se que é mais recorrente a ocorrência da forma α -espodumênio (SANTOS, 2020).

Ademais, cabe ressaltar que, quando se leva em conta o panorama nacional da indústria de compostos de lítio, o espodumênio é a matéria-prima responsável pela produção desses compostos (VARGAS, 2012).

6 BENEFICIAMENTO DO ESPODUMÊNIO

6.1 Rota AMG Brasil

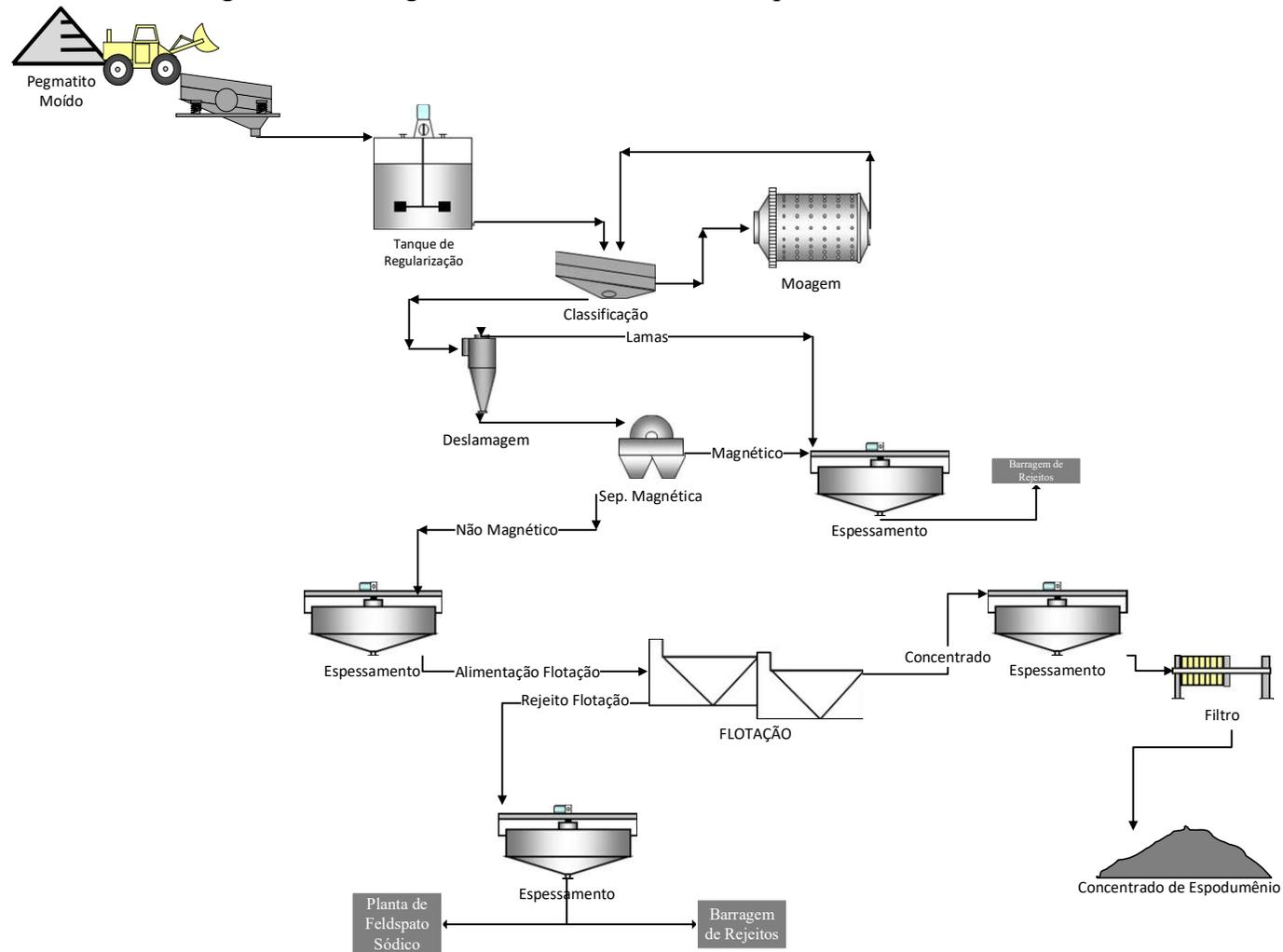
O processamento mineral na AMG Brasil se inicia na etapa de lavra, em que o pegmatito é extraído e encaminhado para uma etapa de fragmentação inicial. Posteriormente a isso, o pegmatito, já em granulometria reduzida, é encaminhado para a etapa de concentração de tântalo, que ocorre nas plantas 1 e 2 da empresa. A produção de espodumênio ocorre na planta SP1, que consiste na planta de beneficiamento de espodumênio da empresa, a qual pode ser alimentada com algumas fontes alternativas ou combinações entre elas (SOARES, 2021).

Em relação às possíveis fontes de alimentação para a planta industrial de beneficiamento de espodumênio da AMG Brasil, o autor João Carlos Martins de Lelis Soares cita em seu trabalho, publicado no ano de 2021, que:

As fontes possíveis de alimentação são, o *overflow* (OF1) e *underflow* (UF1) do hidrociclone da planta 01 de tântalo, *overflow* (OF2) e *underflow* (UF2) do hidrociclone da planta 02 de tântalo, rejeitos da barragem, e pilhas de estocagem (SOARES, 2021, p. 28).

Diante disso, vale pontuar que a planta opera com uma capacidade de alimentação de 90 toneladas por hora, sendo essa alimentação advinda das fontes descritas anteriormente. Ademais, destaca-se que o processamento mineral para a obtenção do espodumênio na empresa em questão está descrito através do fluxograma apresentado na Figura 13, o qual foi adaptado de acordo com as proposições apresentadas no trabalho de Soares (2021), sendo suas etapas descritas a seguir. Com efeito, ressalta-se que, como já abordado anteriormente neste trabalho, a empresa passará por um processo de expansão, podendo ter sua rota alterada para se adaptar ao novo cenário de produção, no ano de 2023.

Figura 13 - Fluxograma de beneficiamento de espodumênio da AMG Brasil.



Fonte: Do autor (2022).

6.1.1 Classificação e moagem

Ao se pontuar as etapas de beneficiamento devidamente ilustradas na Figura 13, é possível observar que, logo após a regularização da alimentação, que consiste na homogeneização da polpa mineral, a polpa é então submetida a um processo de classificação e moagem. Essa parte do processo é caracterizada por padronizar o tamanho das partículas na granulometria ideal para as etapas seguintes.

Segundo Arthur Pinto Chaves, em seu livro “Teoria e prática do tratamento de minérios”, a classificação consiste na separação de determinada amostra em duas frações diferentes. Essas duas porções geradas, após o processamento, tornam-se distintas entre si, devido às propriedades granulométricas, em que uma corrente de saída é caracterizada por agregar as partículas grosseiras (*overflow*), e a outra por integrar as partículas finas presentes na corrente de alimentação (*underflow*) (CHAVES, 1946).

Isso posto, Chaves (1946) cita alguns equipamentos que podem ser utilizados para a realização desta operação, sendo eles: elutriadores, *spizkasten*, classificadores de tambor, classificadores de rastelo, classificadores centrífugos, hidroclassificadores, caixas de areia e, até mesmo, classificadores pneumáticos.

No processo realizado pela AMG Brasil, é possível notar, pela Figura 13, que a fração mais grosseira, resultante da classificação do material alimentado, é diretamente encaminhada para a moagem, para que essas partículas possam se adequar ao tamanho no qual o minério apresente a liberação adequada nas próximas etapas de beneficiamento.

A moagem, por sua vez, consiste em uma operação que finaliza a fragmentação do material. Nessa parte do processo, o material é submetido a uma combinação de forças, que são resultantes do impacto, atrito, abrasão e compressão. Essas forças aplicadas têm como finalidade reduzir as partículas minerais, a fim de atingir a granulometria adequada e serem direcionadas para as etapas subsequentes do processo. Tal processamento pode ser conduzido tanto por via seca, como também por via úmida, podendo ser utilizados moinhos de martelos, de disco, vibratório, de rolos, de alta pressão e os cilíndricos, de barras ou bolas (FIGUEIRA, 2010). A moagem se faz necessária, pois, como abordado anteriormente, cada mineral possui uma faixa granulométrica ideal para ser processado, que deve ser baseada na distribuição mineralógica e nos processos de concentração, que serão utilizados para se atingir o produto desejado (FIGUEIRA, 2010).

Observando o fluxograma da Figura 13, pela presença do tanque de regularização, nota-se que na AMG Brasil a moagem ocorre por via úmida e a corrente resultante dessa operação retomada para classificação. Posteriormente, tem-se que a corrente *underflow* da classificação é encaminhada para a próxima etapa, que consiste na deslamagem da polpa mineral formada.

6.1.2 Deslamagem

A deslamagem consiste em uma segunda classificação comumente operada posteriormente à etapa de moagem. Essa etapa do processo visa, em sua essência, a remoção de partículas finas chamadas de “lamas”, presentes na polpa que passa pelo beneficiamento.

A falta dessa operação em um sistema de beneficiamento pode acarretar interferências na de flotação, uma vez que as partículas finas, por possuírem uma elevada área superficial, podem demandar um maior consumo de reagentes. Outras consequências da presença dessas partículas na etapa de flotação são: gerar uma rigidez elevada na espuma, dificultar o contato entre a bolha e a partícula de minério e induzir o fenômeno de *slime coating*, que consiste na cobertura das partículas grossas pelas partículas finas, inibindo a flotação, as quais podem gerar danos técnicos e econômicos ao processo (CUNHA, 2021).

Comumente, nesta etapa são utilizados os hidrociclones, os quais são equipamentos com uma geometria que corresponde a uma seção cilíndrica, acoplada a outra cônica, em forma de tronco, que possui abertura para a seção inferior do equipamento, chamada de *apex (underflow)* (SILVA, 2019).

A alimentação neste equipamento é realizada de forma tangencial, como demonstra a Figura 14, induzindo a formação de um movimento helicoidal, dentro do hidrociclone. O movimento que ocorre no interior do equipamento acarreta o direcionamento da polpa concentrada em partículas finas para o eixo do hidrociclone, em que o gradiente reverso de pressão redireciona o material para o *overflow*, que se localiza na parte cilíndrica do equipamento, também conhecida como *vortex finder*. A fração de polpa que está concentrada em partículas mais grosseiras, caracterizada por sua maior densidade, é descarregada através do *underflow* (SILVA, 2019).

Figura 14 - Representação do funcionamento de um hidrociclone.



Fonte: Silva (2019).

No processo em estudo é realizada a deslamagem e, posteriormente, o *overflow*, contendo as lamas que foram removidas, é direcionado para um espessador, para que, após a sedimentação, seja bombeado para a barragem de rejeitos. Já o *underflow* segue a rota, sendo encaminhado para a etapa de separação magnética (SOARES, 2021).

6.1.3 Separação magnética

A susceptibilidade magnética é uma propriedade que os minerais possuem, que corresponde ao comportamento que eles têm quando expostos a um campo magnético. Nessa abordagem, os materiais podem ser classificados em três formas, que são: os paramagnéticos, que correspondem aos que são menos atraídos pelo campo magnético; os ferromagnéticos, que consistem naqueles que são fortemente atraídos quando expostos a esta condição; e os diamagnéticos, que são aqueles que não são atraídos pelo campo gerado (SAMPAIO, 2010).

Nesse contexto, a separação magnética surge como uma operação que visa separar os minerais de ferro, os quais atuam como contaminantes na polpa que está em processo de tratamento para se obter o concentrado de espodumênio. Na sequência proposta (Figura 13), nota-se que a alimentação desta etapa é provinda do *underflow* da

deslamagem e, depois de ser submetida à separação magnética, são geradas duas correntes: a que está concentrada em elementos que foram atraídos pelo campo é destinada à fase de espessamento e descarte, enquanto a que não demonstrou susceptibilidade ao campo gerado segue a rota proposta, passando por uma etapa de espessamento e, posteriormente, é encaminhada para flotação (SOARES, 2021).

6.1.4 Flotação

O processo de flotação teve início entre o final do século XIX e início do século XX. Em uma primeira instância, eram notados muitos gargalos e desconhecimentos relativos a esta operação. Naquela época, eram utilizados reagentes que possuíam muitas impurezas e poderiam ser advindos de diversas fontes, como animais, vegetais ou minerais, que eram empregados devido ao baixo valor e à elevada disponibilidade. Como retratado, no início, a flotação era uma operação limitada e com muitas dúvidas relativas ao seu funcionamento, sendo até considerada como uma arte (MAEDA, 2014).

O início dos avanços tecnológicos e o desenvolvimento das técnicas e aparatos para este processo ocorreram ainda no século XX. Neste período, o processo foi delineado com um pouco mais de clareza e proporcionou grandes avanços para o setor tecnológico (MAEDA, 2014).

Assim, pode-se definir que a flotação consiste em um processo de separação, no qual se utiliza princípios interativos entre diferentes interfaces, comumente água/ar, para se realizar a concentração dos minerais de relevância. Este processo pode ser conduzido de diferentes formas, sendo alguns exemplos: em película, em óleo, carreadora, eletroflotação, em floco, direta, reversa, seletiva, instantânea e a em espuma (CHAVES, 2018).

No campo de beneficiamento mineral, a flotação em espuma é um dos principais tipos empregados, visando a separação e concentração de minerais. O princípio de atuação dessa operação está diretamente interligado à hidrofobicidade das partículas. A hidrofobicidade consiste na propriedade de determinados minerais possuírem afinidade com a fase gasosa e uma maior repulsa pela fase líquida. Porém, a maioria das espécies minerais que passam pelo processo de beneficiamento não possui essa hidrofobicidade de forma natural, sendo ela exclusiva dos minerais, como a molibdenita, o carvão, a grafita, o talco e o enxofre, sendo assim necessário de reagentes e auxiliares para conduzir o processo (CHAVES, 2018).

6.1.4.1 Reagentes e auxiliares

Quando se realiza o processo de concentração de óxidos, carbonatos, sulfetos, dentre outros minerais, tem-se a necessidade de utilizar reagentes específicos, denominados coletores. Esses reagentes são caracterizados por possuírem a capacidade de criar um revestimento sobre a área superficial das partículas, de forma seletiva, tornando as hidrofóbicas (CHAVES, 2018).

Contudo, o uso de coletores nem sempre apresenta uma eficácia satisfatória para o processo de separação, sendo necessário o uso de outros agentes auxiliares, que promovam um aumento da seletividade, para se atingir as concentrações desejadas. Nessa perspectiva, tem-se a utilização de agentes depressores, como auxiliares do processo, que atuam deprimindo as partículas de minerais indesejados e aumentando a seletividade da flotação (CHAVES, 2018).

Ainda no contexto dos reagentes auxiliares que são empregados na flotação, vale ressaltar que os espumantes também podem fazer parte desse grupo. Eles caracterizam-se como agentes surfactantes, que atuam diretamente na interface líquido/gás, e sua aplicação proporciona uma maior estabilidade na espuma formada no processo, garantindo que o mineral seja coletado antes que as bolhas implodam (MAEDA, 2014).

Além desses citados, tem-se a aplicação de agentes que ajustam o pH, ativadores que potencializam a ação do coletor, dispersantes para promover uma maior repulsão entre as partículas na polpa e agentes floculantes para promover agregações de partículas finas contidas no sistema (MAEDA, 2014).

6.1.4.2 Equipamentos e operação

A flotação tem protagonizado cada dia mais o campo de tecnologias no beneficiamento mineral. Todavia, vale pontuar que somente as características da matéria-prima (minerais) e os reagentes, que são escolhidos para conduzir a operação, não são suficientes para garantir o desempenho do processo. Nessa perspectiva, a escolha do tipo de equipamento surge como uma variável, que interfere diretamente na qualidade da flotação (PITTA, 2001).

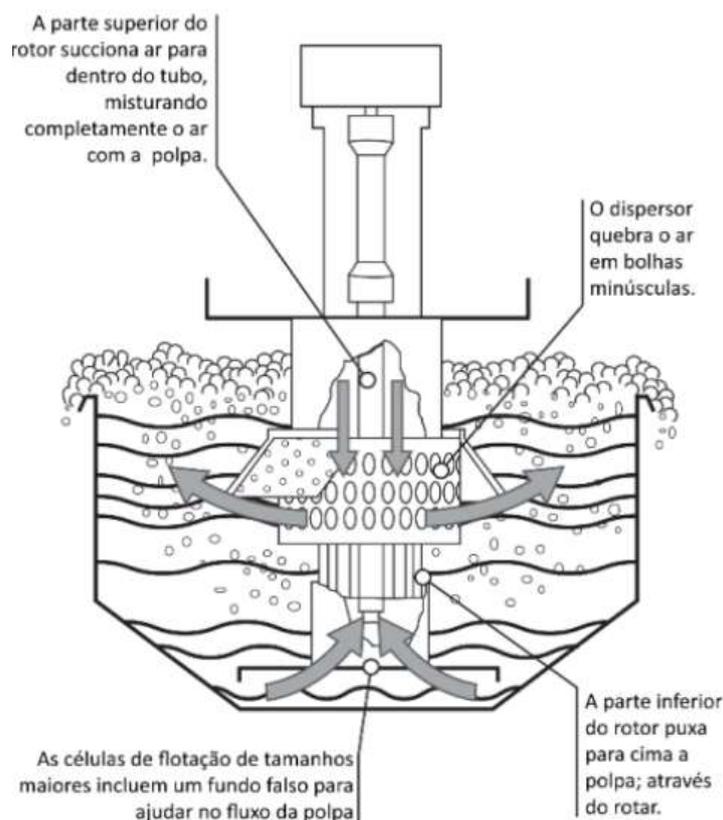
Segundo o trabalho desenvolvido por Pitta, em 2001, os equipamentos utilizados no processo de flotação podem ser divididos em quatro categorias: células mecânicas, colunas de flotação, separador por espuma e células pneumáticas. Entretanto, apesar de

existirem quatro classes, industrialmente, as mais utilizadas são as células mecânicas e as colunas de flotação.

As células mecânicas se destacam por serem a primeira alternativa desenvolvida e aplicada no processo de concentração mineral, em que os equipamentos são caracterizados por operarem de forma individual, ou em conjunto, sendo a segunda maneira a mais utilizada. Ademais, esse tipo de aparato consiste em um tanque no qual a polpa de minérios é alimentada de forma contínua através de uma de suas faces laterais e descarregada na face oposta (RIBEIRO, 2015).

A parte responsável pelo processo de flotação está contida dentro destas células. Esta parte baseia-se em um rotor localizado no fundo da célula, que é responsável pelo fornecimento de energia mecânica para a polpa, em suspensão. Esse rotor proporciona ao sistema um perfil de pressão negativa, sendo o ar aspirado e conduzido através do eixo no qual o rotor está posicionado. Porém, nem sempre somente essa aspiração é suficiente para realizar a flotação, sendo necessária a injeção de uma corrente gasosa (comumente ar) para contornar o desvio dessa variável. A Figura 15 ilustra o funcionamento desta categoria de equipamentos aplicados na flotação (RIBEIRO, 2015).

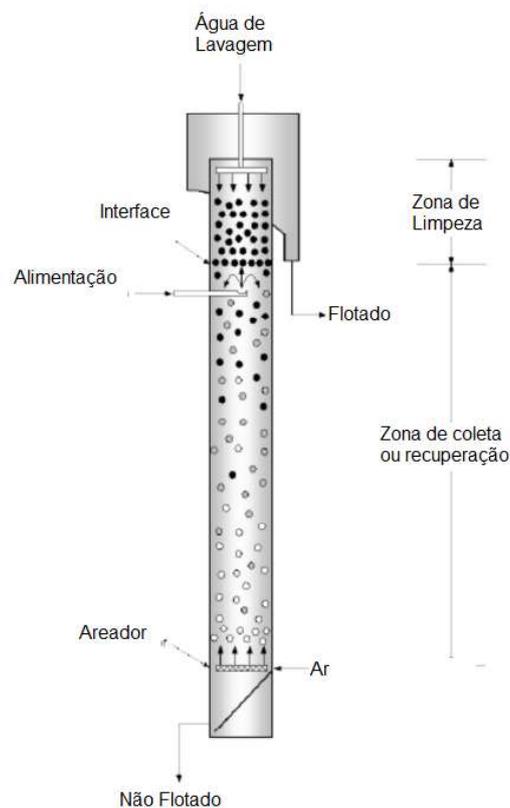
Figura 15 - Funcionamento de uma célula mecânica (Modelo WEMCO).



Fonte: Chaves (2018).

Já nas colunas de flotação, a operação é conduzida através de uma alimentação de polpa na parte superior e uma alimentação de ar na parte inferior, como ilustrado na Figura 16, sendo um fluxo contracorrente, que proporciona a colisão entre as partículas e as bolhas de ar. Entre as vantagens do uso de colunas, a baixa agitação se enquadra como uma das primordiais, visto que, com a menor turbulência, o risco da formação de agregados é reduzido. Além disso, esses equipamentos tendem a demandar uma baixa vazão de ar, equivalente entre 10 a 15% do requerido pelas células. Isso ocorre devido ao fato de as colunas possuírem um tempo de residência mais produtivo, em razão dos fluxos de alimentação em contracorrente e da maior probabilidade de colisões entre as partículas (PITTA, 2001).

Figura 16 - Funcionamento da coluna de flotação



Fonte: Adaptado de Ribeiro (2015).

Este funcionamento garante às colunas de flotação uma alta eficiência na flotação de polpas minerais com granulometria fina, reduzindo o arraste de materiais indesejados, uma vez que esses equipamentos permitem a operação com elevadas alturas de espumas e contêm um sistema de lavagem que deprime o material arrastado (PITTA, 2001).

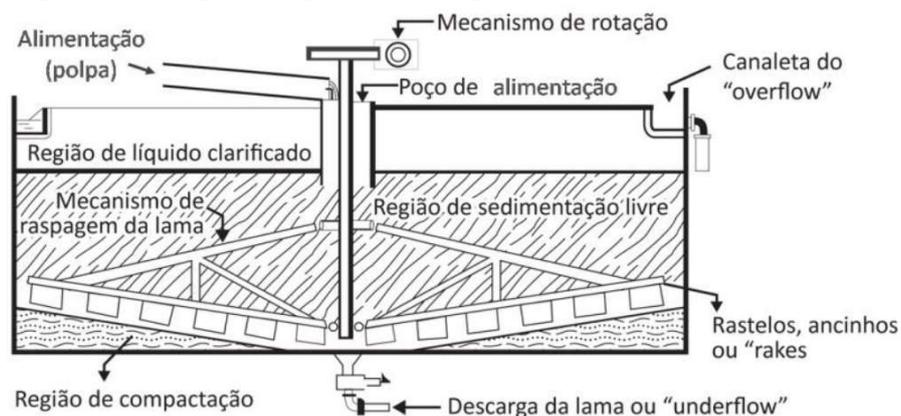
6.1.5 Espessamento

O uso de sedimentadores na indústria de beneficiamento mineral é muito frequente. De fato, visto que durante o processo de beneficiamento a demanda de recursos hídricos é alta, a sedimentação surge como uma operação que visa contornar essa condição do processo. Isso posto, essa etapa visa adequar a polpa aos requisitos das operações subsequentes, realizando uma separação sólido-líquido, a qual aumenta o percentual de sólidos da polpa e remove parte do líquido, que pode ser reciclado no processo ou descartado (FRANÇA, 2018).

Um exemplo da aplicabilidade desta etapa pode ser observado após à separação magnética, visto que parte da polpa que é direcionada à flotação passa por um espessador, buscando aumentar o percentual de sólidos, para que ela se adeque ao que é exigido na flotação. Além disso, esta etapa também se aplica ao rejeito antes de ser descartado. Outro ponto de aplicação desta etapa é após a flotação, em que as polpas de mineral de concentrado e de rejeito geradas se encontram diluídas, sendo necessário realizar a concentração para prosseguir a rota, seja para a filtragem do concentrado, ou para o descarte do rejeito.

O princípio de operação desses equipamentos consiste na diferença de densidade das fases presentes na polpa mineral. A remoção das partículas é consequência da ação da força gravitacional, o que caracteriza esta etapa como um processo simples e econômico. Os espessadores consistem em tanques, que possuem geometria e operação conforme ilustrado na Figura 17, os quais recebem a polpa com um baixo percentual de sólido e como corrente de saída, localizada na parte inferior do equipamento, fornece o material adensado, já com baixo volume de água (PEREIRA, 2020).

Figura 17 - Esquema operacional espessador contínuo convencional.



Fonte: França (2020).

6.1.6 Filtração

A filtração é uma etapa subsequente ao processo de concentração mineral após a flotação, que visa a remoção da água ainda presente. Essa operação se baseia no princípio de diferença de pressão em um meio poroso. Geralmente, a operação desta etapa é definida levando-se em conta as propriedades da polpa de concentrado, como, por exemplo, a distribuição granulométrica, o percentual de sólidos presente e a umidade desejada no produto (FRANÇA, 2018).

Quanto à operação de filtração, deve-se levar em conta que quanto maior a diferença de pressão, maiores serão os custos agregados aos gastos energéticos do processo. Vale destacar que, os equipamentos que operam na faixa abaixo de 1 bar, os filtros a vácuo, possuem desempenho satisfatório, porém, quando o processo exige uma pressão diferente dessa faixa, indica-se o uso de filtros de pressão (FRANÇA, 2018).

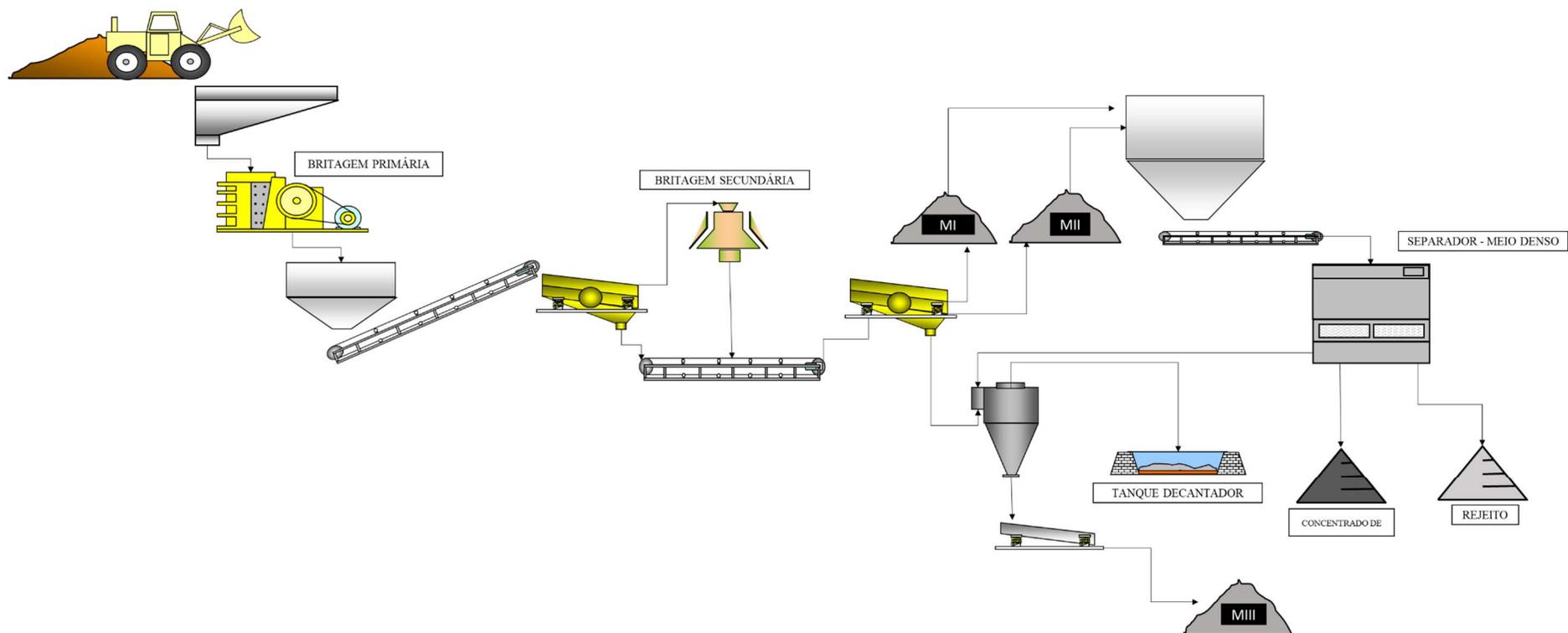
O princípio de funcionamento dos filtros a vácuo, seja ele de tambor ou disco, consiste na diferença de pressão gerada por um sistema a vácuo, o qual cria essa condição entre o tanque e a superfície do meio filtrante. A diferença de pressão presente no sistema faz com que o líquido escoe através do meio filtrante e as partículas contidas no material alimentado sejam retidas, formando uma torta. No setor de beneficiamento mineral, o produto de interesse desta operação é a torta formada, a qual é composta pela fase sólida da polpa que, neste caso, seria o concentrado de espodumênio. Contudo, a corrente líquida decorrente desta etapa é removida e pode ser redirecionada para outras partes do processo (FRANÇA, 2018).

Já os filtros de pressão têm seu princípio de funcionamento baseado na aplicação de uma determinada pressão positiva na polpa mineral. A operação desses equipamentos é conduzida em bateladas e, como vantagem, tem-se que as tortas geradas no processo consistem em um material com umidade mais baixa. São exemplos de modelos desta categoria o filtro prensa horizontal e o prensa vertical (GUIMARÃES, 2011).

6.2 Rota da CBL

O processo de beneficiamento utilizado na Companhia Brasileira de Lítio (CBL), ilustrado na Figura 18, tem como principal meio de concentração a separação em meio denso, porém anterior a essa separação existem algumas etapas de tratamento que serão descritas na sequência. Cabe ressaltar que a tecnologia de concentração utilizada na Sigma Mineração é similar à utilizada neste processo da CBL.

Figura 18 - Circuito de beneficiamento de espodumênio CBL.



Fonte: Adaptado de CBL (2022b).

6.2.1 Britagens primária e secundária

A etapa de fragmentação é um processo imprescindível no tratamento de minérios, uma vez que, cada mineral possui uma faixa granulométrica ideal para que tenha a liberação necessária ao ser submetido a determinada rota de beneficiamento. Todavia, as operações de fragmentação baseiam-se no conceito da aplicação de forças externas ou, em alguns casos, internas, que buscam reduzir o tamanho do sólido processado (FIGUEIRA, 2010).

Ao se adentrar nas etapas de fragmentação, é válido ressaltar que a primeira parte destes processos ainda acontece na mina na qual o minério está sendo explorado. Nota-se que a extração dos minerais no processo de lavra, com o uso de explosivos, gera blocos volumosos, os quais geralmente não se adequam à rota de beneficiamento e demandam etapas subsequentes de fragmentação, buscando assim atingir o tamanho desejado (FIGUEIRA, 2010).

Nesse contexto, a operação de britagem surge como uma solução, adequando o tamanho dos blocos gerados, sendo possível posteriormente direcionar o material já em uma fração mais fina para o circuito de moagem. A busca por melhorias e novas tecnologias nesta parte do processo é de interesse, uma vez que, ao se realizar um balanço relativo aos gastos energéticos de todo processo de beneficiamento, as etapas correspondentes à fragmentação mineral podem ser responsáveis por cerca de 80% desse consumo (FIGUEIRA, 2010).

Pode-se destacar que, geralmente, é necessária mais de uma etapa de britagem, com equipamentos distintos, para se obter a matéria-prima na granulometria ideal. Assim, quando se coloca em pauta a obtenção do concentrado do mineral de interesse, deve-se levar em conta a necessidade de obter a matéria-prima em frações mais finas, confirmando a demanda da aplicação de mais de um estágio de fragmentação (FIGUEIRA, 2010).

Abordando mais fundo a britagem primária, é válido salientar que, nesta etapa do processo de fragmentação, a redução é de aproximadamente 8:1. Geralmente, os britadores operam em circuito aberto, sem realizar o descarte da fração com menor granulometria encontrada na alimentação. Os britadores utilizados são caracterizados por possuírem um grande porte sendo dos tipos de mandíbulas, de impacto, giratórios e de rolo dentado. Não menos importante, é válido pontuar que o processo ocorre em via seca (LUZ, 2018).

Já a britagem secundária, etapa subsequente à britagem primária, tem como fundamento, na maioria das vezes, a redução do material particulado com a finalidade de já o direcionar para a moagem. Nesta etapa, os equipamentos utilizados são os britadores cônicos, de rolos, de mandíbulas secundário, giratórios secundários e os de impacto ou martelos. Os britadores giratórios, de martelo e de mandíbulas utilizados nesta etapa, se diferenciam dos que são empregados na britagem primária apenas por possuir dimensões menores que aqueles (LUZ, 2018).

Ao se pontuar a diferença entre as duas etapas, salienta-se que, além da britagem secundária requerer equipamentos de menor porte, ela também possui um sistema de escape, que funciona com o auxílio de peneiras ou telas, as quais removem a fração mineral mais fina contida em sua alimentação realizando assim uma separação prévia desse material (LUZ, 2018).

6.2.2 Classificação

Como supracitado na rota de beneficiamento da AMG Brasil, a classificação é um processo cujo objetivo primordial é realizar a separação entre as partículas de diferentes frações granulométricas.

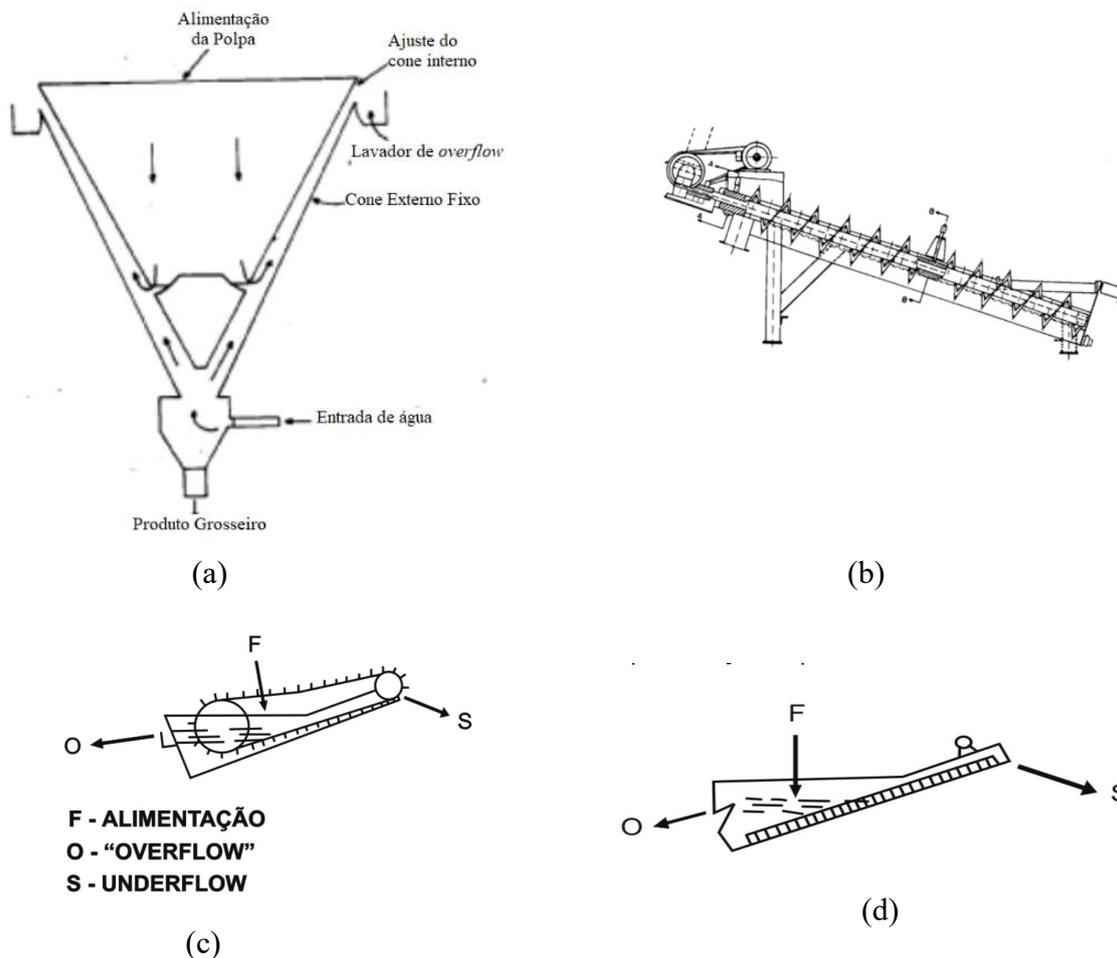
Para realizar este processo, existem alguns equipamentos que podem ser empregados para que a separação seja efetiva, as quais podem ser mecânicos ou não mecânicos, gravitacionais ou centrífugos. O princípio de funcionamento geralmente consiste em uma coluna que realiza a separação. Nessa coluna, um fluido (gasoso ou líquido) escoar uniformemente de forma ascendente e as partículas são inseridas nessas colunas. No momento em que as partículas adentram elas tendem a ascender juntamente ao fluido ou deprimirem para a corrente do *underflow* dependendo da velocidade terminal que a mesma possui (CARRISSO, 2004).

Logo, em conclusão, a coluna resulta em duas correntes de saída. A corrente do *overflow*, que agrega as partículas com velocidades terminais menores que a do fluido em escoamento, e a corrente de *underflow*, na qual se encontram as partículas cuja velocidade terminal é maior que a do fluido (CARRISSO, 2004).

Segundo o trabalho “Peneiramento e Classificação”, de Regina Coeli C. Carrisso e Júlio César G. Correia, publicado no livro “Tratamento de Minérios” do CETEM/MCT no ano de 2004. Alguns classificadores utilizados em processos de separação são os verticais, como hidrociclones (Figura 14) ou ciclones, ou horizontais, do tipo cone de

sedimentação (Figura 19a), espiral (Figura 19b), mecânicos de arraste (Figura 19c) ou de rastelos (Figura 19d).

Figura 19 - Classificadores do tipo cone sedimentador (a), espiral (b), de arraste (c) e de rastelos (d).

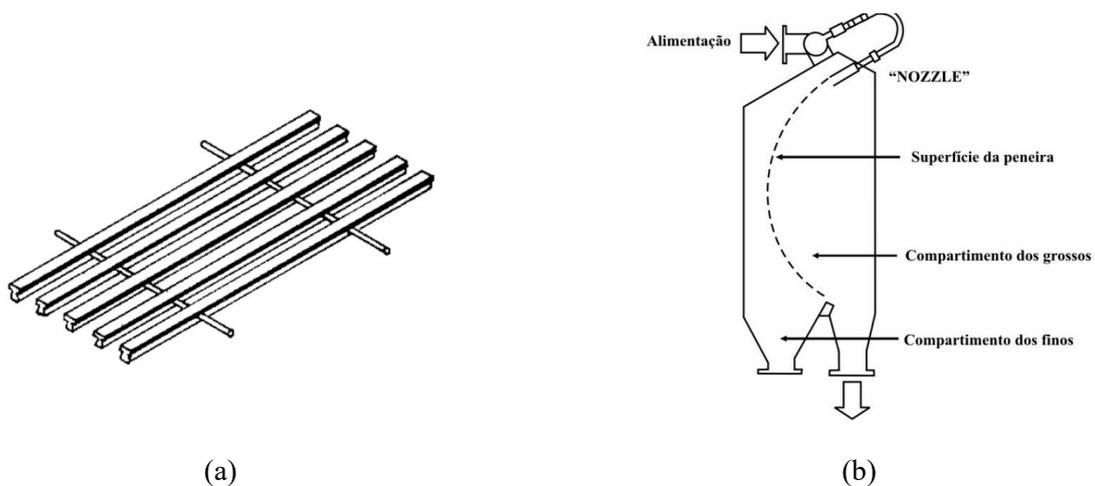


Fonte: Carrisso (2004).

A escolha do classificador ideal baseia-se nas propriedades do processo no qual ele será empregado. Logo, existem diversas aplicações nas quais este se enquadra. Na Figura 18, observa-se que é utilizado um hidrociclone para realizar a separação das partículas (CARRISSO, 2004).

Já o peneiramento tem seu princípio semelhante ao da classificação, e para realizar essa separação podem ser empregados equipamentos de três tipos, os de grelha, os de crivos e as telas. No caso das grelhas fixas (Figura 20a) e as peneiras fixas (DSM) (Figura 20b), a única força atuante no processo é a gravitacional. Logo, tem-se a necessidade desses equipamentos possuírem uma determinada inclinação, para que possam operar com êxito (CARRISSO, 2004).

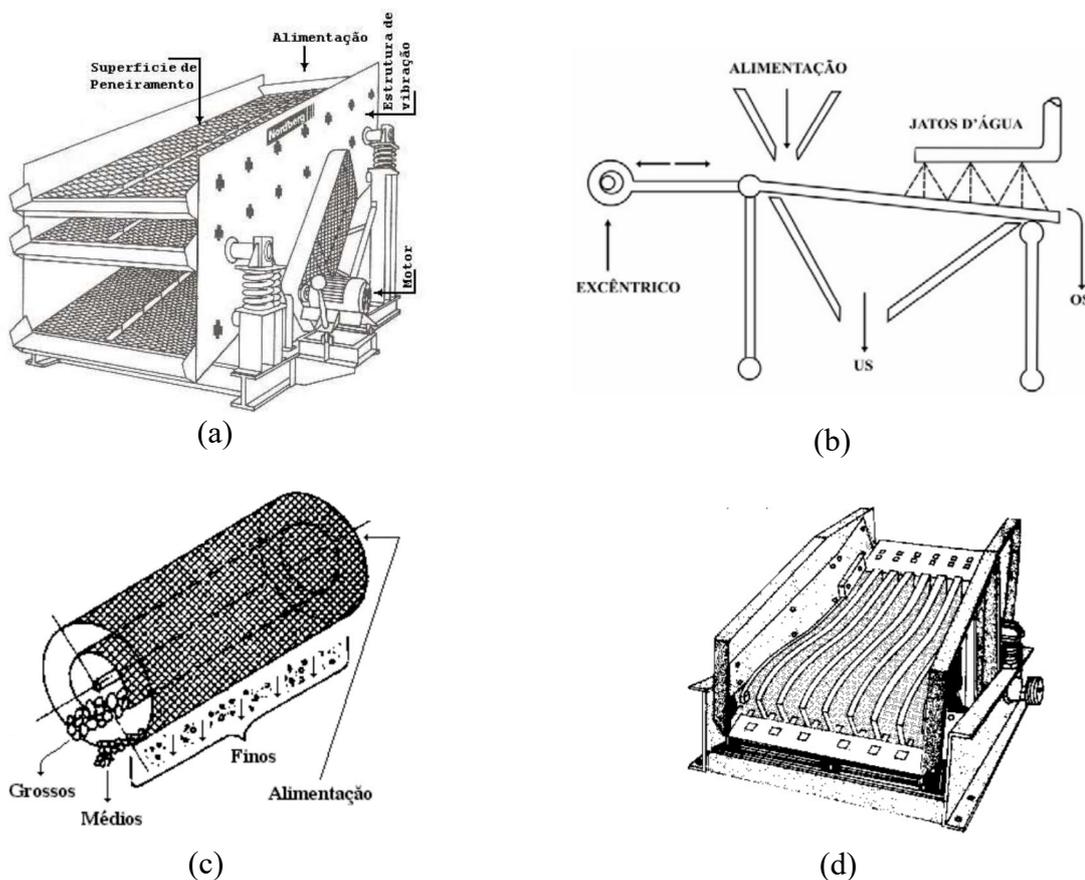
Figura 20 - Representações de grelha fixa (a) e peneira fixa (b).



Fonte: Carrisso (2004).

Em contrapartida existem os equipamentos móveis que são as peneiras vibratórias, reciprocativas e rotativas e as grelhas rotativas (CARRISSO, 2004). As Figuras 21a, 21b, 21c e 21d ilustram esses equipamentos, respectivamente.

Figura 21 - Representação de peneiras vibratória (a), reciprocativa (b) e rotativa (c) e de grelha vibratória (d).



6.2.3 Separação em meio denso

A separação em meio denso consiste em uma técnica que tem como força motriz a diferença de densidade entre as partículas. Em resumo, as partículas de densidade superior à densidade do meio utilizado afundam, e aquelas que possuem densidade inferior à do meio tendem a ficar em suspensão, tendo como produto desta etapa duas correntes. São alguns exemplos de meios densos utilizados para realizar a concentração mineral, as soluções aquosas de sais inorgânicos, os líquidos orgânicos, as suspensões sólidas em água e fluidos paramagnéticos. Sendo os três primeiros citados aqueles que apresentam melhores desempenhos (ARAÚJO, 2015).

Tendo já abordado o princípio de funcionamento, é válido ressaltar que o processo pode ser conduzido de duas formas, estático ou dinâmico. Sendo que, o método de separação estático tem como força motriz apenas a força gravitacional em contrapartida, o método dinâmico opera com a atuação de forças centrífugas que podem chegar a um módulo vinte vezes maior que o da força gravitacional (ARAÚJO, 2015).

A escolha do uso entre estes dois métodos citados está diretamente ligada às propriedades do processo no qual eles serão inseridos, sendo que, o meio denso dinâmico possui uma maior capacidade de separação devido a atuação da força centrífuga e pode ser mais eficiente que o estático quando se trabalha com granulometrias reduzidas (ARAÚJO, 2015).

Quanto às restrições granulométricas do meio denso estático, Renato de Paula Araújo cita em seu trabalho realizado em 2015 que, no caso deste equipamento, recomenda-se o uso em sistemas de partículas que estão caracterizadas entre 3 mm e 6 mm, podendo também ser empregado na faixa superior a 150 mm quando trabalha-se com carvões.

Dentre os separadores que se enquadram na categoria de separação estática, os equipamentos apresentados a seguir são alguns exemplos, os quais estão descritos com base em Campos, Luz e Braga (2018).

- Separador de cone WEMCO: consiste em um tanque cônico, que tem a capacidade de separação de partículas de até 10 centímetros de diâmetro. O cone pode chegar à até seis metros de diâmetro e operar em uma capacidade de até 500 t/h. Na parte interna deste cone, existe um sistema de baixa agitação que mantém o meio uniforme e auxilia o direcionamento do produto menos denso até o transbordo. Neste equipamento, parte do

meio é removida na corrente do material flutuante, porém é recuperada e retorna para o circuito.

- Separador de tambor WEMCO: consiste em um tambor cilíndrico rotativo que possui em sua parte interna aletas ou ressaltos, os quais são responsáveis por remover o afundado. A fração flutuante neste sistema é removida por um vertedouro, que está posicionado na extremidade oposta à alimentação. Estes separadores são caracterizados por serem utilizados em processos de beneficiamento de minerais com granulometrias na faixa de 5 a 300 milímetros.
- Separador Teska: consiste em um tambor com caçambas internas de chapa perfuradas, que atuam como transportadoras do material de densidade superior à do leito e drenam o meio denso. O seu funcionamento baseia-se na rotação do tambor no interior de um tanque, no qual está contido o meio denso em que o produto de densidade abaixo da do leito (flutuado) é descarregado na parte oposta à alimentação. O flutuado é descarregado em peneiras que realizam a drenagem do meio, para que este possa ser reciclado para o processo. Já o afundado, é conduzido pelas caçambas presentes no interior e é descarregado por outra calha.

Já entre os separadores dinâmicos, os seguintes equipamentos são alguns exemplos, também descritos conforme Campos, Luz e Braga (2018).

- Ciclone de meio denso: tem sua operação parecida com a dos ciclones tradicionais, já detalhados anteriormente. A alimentação é realizada de forma tangencial e junto a ela também se alimenta-se o meio denso que será utilizado. A corrente de entrada do equipamento, geralmente, está sob pressão e o local no qual o alimentador fica é caracterizado por possuir determinada inclinação, possibilitando a atuação da força da gravidade. É válido ressaltar que as correntes de saída também se comportam similar às dos ciclones convencionais, em que, o material que possui maior densidade é direcionado ao *underflow* através das paredes do equipamento e, em contrapartida, o material de menor densidade é descarregado através do *overflow*. Neste processo, o meio denso desenvolve um gradiente de densidade que aumenta no sentido do centro até as paredes internas do equipamento. Eles atuam como ótimos separadores devido à atuação da força centrífuga, a qual possibilita a separação de partículas de

granulometrias reduzidas. Porém, restringe-se a alimentação deste equipamento a partículas de tamanho superior à 0,5 milímetros, devido às chances de contaminação do meio denso por elas.

- Separador Dynawhirlpool (DWP): constituído de um cilindro com abertura na parte superior e inferior nas quais é realizada a alimentação (superior) e a descarga do material flutuante (inferior). A alimentação do meio denso é realizada através de um tubo lateral localizado na parte inferior, de forma tangencial ao sistema. Já o material afundado, é descarregado por outro tubo localizado na parte superior do equipamento. Seu funcionamento consiste na formação de um vórtex ascendente através da parede interna, decorrente da entrada do meio denso de forma tangencial, e a descarga desse vórtex é realizada na parte superior lateral tangencial. A alimentação do material, que é introduzido juntamente a uma fração de meio denso (cerca de 10%), é feita por um funil alimentador. As partículas alimentadas consideradas leves não penetram no vórtex ascendente, visto que elas flutuam internamente no vórtex e são descarregadas na extremidade inferior do equipamento, juntamente com uma porção de meio denso. Já as partículas pesadas penetram no vórtex ascendente formado, e são direcionadas à parte superior do cilindro e descarregadas na abertura lateral superior. Como a descarga das partículas pesadas é posicionada próximo à alimentação, é válido pontuar que esse material grosseiro é removido do sistema de forma quase imediata o que promove uma redução na degradação dessas partículas.

7 OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DE LÍTIO

Como retratado nos capítulos anteriores, os derivados do lítio são considerados *commodities* essenciais em diversos setores da indústria, a aplicação destes compostos pode ser exemplificada desde a fabricação de baterias até na produção de vidros e cerâmicas. Ao se trazer essa perspectiva para um cenário nacional, é válido salientar que a produção de compostos de lítio no país é decorrente do uso do espodumênio como matéria-prima (BRAGA; FRANÇA, 2011).

A rota de obtenção dos compostos de lítio utilizando o espodumênio como matéria-prima se inicia no processo de beneficiamento, o qual foi descrito e exemplificado no capítulo anterior. Em resumo, o mineral em sua composição natural, apresentando teores de 1,0 a 1,5% de Li_2O , é submetido a uma série de operações que realizam o tratamento e concentração da matéria-prima em questão. Ao final desse beneficiamento, o concentrado gerado apresenta teores de 5,5 a 7,5% de Li_2O e está apto para seguir para a planta química e assim se obter o composto de lítio desejado (BRAGA; FRANÇA, 2011).

Abordando de forma geral os compostos de lítio, e observando suas aplicações, é possível salientar que o carbonato de lítio e o hidróxido de lítio são os principais produtos usados industrialmente, nas aplicações descritas no capítulo 3 (BRAGA; FRANÇA, 2011).

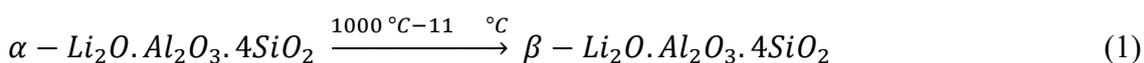
Para a obtenção desses compostos, após o processo de beneficiamento, existem algumas alternativas de rotas já consolidadas, como também novas tecnologias que se adentram ao mercado. Entender o princípio dessas alternativas, assim como conhecer os processos que as utilizam, é de suma importância para se desenvolver melhorias e implementar e otimizar os processos em níveis industriais.

No capítulo “Lítio” desenvolvido por Paulo Fernando Almeida Braga em colaboração com João Alves Sampaio, no livro “Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações”, publicado em 2008, os autores ressaltam que existem duas rotas principais já consolidadas, que são a rota ácida e a rota alcalina. Ambas as rotas são empregadas na etapa posterior à concentração mineral e são caracterizadas por possuírem processos e insumos distintos, como descrito a seguir.

7.1 Rota ácida

O processo de obtenção do carbonato de lítio através da rota ácida tem início com uma etapa de decriptação, na qual o concentrado de espodumênio é alimentado em fornos calcinadores rotativos, buscando-se a conversão em sua forma mais reativa (BRAGA; FRANÇA, 2011). Como ressaltado no capítulo referente às propriedades do mineral, ele pode assumir duas formas, o α -espodumênio e o β -espodumênio, sendo a primeira delas a mais comum de se encontrar este mineral na natureza (SANTOS, 2020).

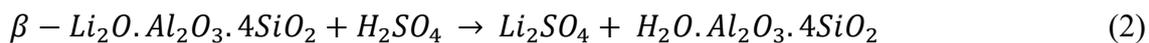
Visto que as propriedades de temperatura e pressão são as variáveis que influenciam na forma em que este mineral se apresenta, o processo de decriptação atua na conversão do α -espodumênio em β -espodumênio, como mostra a Equação 1, uma vez que, o material alimentado é submetido a altas temperaturas, cerca de 1000 °C a 1100 °C, dentro dos fornos e é realizada uma conversão na faixa de 90% do α -espodumênio contido na alimentação em β -espodumênio (BIESEKI, 2013; BRAGA, 2011; SANTOS, 2020).



A motivação dessa conversão, representada pela Equação 1, é obter este mineral em sua forma que apresenta maior reatividade e friabilidade, o β -espodumênio. O processo em sua essência infere na estrutura cristalina do espodumênio, o qual é convertido de monocíclico para tetragonal; alteração essa que promove as características desejadas para se realizar a devida extração do lítio (BRUNHARA; BRAGA, 2021; MOREIRA et al., 2017).

Após o processo de decriptação, a corrente de produto é destinada a uma etapa de moagem e, em sequência, à etapa de sulfatação. Nessa parte da rota, posterior à moagem do material, o concentrado de espodumênio é alimentado a um forno sulfatador à uma temperatura de aproximadamente 250 °C, no qual é sulfatado sob a presença de ácido sulfúrico (H₂SO₄) em excesso (30% em excesso) e a uma concentração mássica em solução aquosa de 98% (BRAGA; FRANÇA, 2011). Nessa etapa, a temperatura não deve ultrapassar o valor de 300 °C, devido ao aumento de chances da decomposição ácido sulfúrico (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

O produto agregado ao processo decorrente da digestão ácida consiste no sulfato de lítio (Li₂SO₄), como representado na Equação 2, sendo um produto intermediário do processo de obtenção do carbonato de lítio e hidróxido de lítio, o qual é gerado quando se utiliza esta rota tecnológica ácida (MOREIRA et al., 2017).



Posterior à sulfatação, o produto da reação é destinado ao processo de purificação, que pode ser subdividido em três etapas, tendo essa como objetivo a remoção dos contaminantes presentes na mistura (BRAGA; FRANÇA, 2011).

O procedimento de purificação do sulfato de lítio (Li_2SO_4) inicia-se com uma lixiviação aquosa, na qual utiliza-se água quente para conduzir o processo. Em sequência a essa lixiviação, se faz necessário uma separação, para remover a fase particulada que foi formada, gerando dois fluxos. Um deles é considerado o rejeito, composto majoritariamente pelo silicato de alumínio ($H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), e outro considerado como produto de interesse, composto pelo sulfato de lítio (Li_2SO_4), que se encontra em uma concentração mássica de cerca de 10% (BRAGA; FRANÇA, 2011; SCHMIDT, 2019).

Adentrando-se à segunda etapa de purificação, o concentrado de sulfato de lítio obtido é destinado para uma segunda extração líquido-líquido, buscando-se remover os contaminantes ferro e alumínio. Nesse processo de separação, é utilizado o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) como agente precipitante e as saídas do processo consistem em uma contendo em sua maior parte os contaminantes (Fe e Al) e outra contendo o produto de interesse (BRAGA; FRANÇA, 2011).

Consecutivo às etapas descritas anteriormente, a terceira fase de purificação é conduzida de modo a se eliminar outros contaminantes presentes na mistura. Nessa fase, é utilizada uma solução de $Ca(OH)_2$, a qual é produzida pela reação do óxido de cálcio (CaO) com água (H_2O), que atua como depressora de componentes como o cálcio e magnésio presentes na solução de sulfato de lítio. Como nas outras etapas de purificação, posterior à depressão desses componentes, a separação da fase particulada se faz necessária, para segregar a corrente de contaminantes da corrente de produto (BRAGA; FRANÇA, 2011).

Salienta-se que, mesmo após as etapas de purificação, a mistura de sulfato de lítio ainda se encontra a uma baixa concentração, cerca de 10%, sendo preciso passar por uma etapa de concentração. O processo de concentração abordado no trabalho “Valorização de Pegmatitos Litiníferos”, desenvolvido no ano de 2011, por Paulo Fernando Almeida Braga e Sílvia Cristina Alves França, consiste na adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) adjunto ao processo de evaporação. Sendo assim, o produto decorrente desta operação é um concentrado de Li_2SO_4 , a uma concentração mássica de 20%.

Após esses processos de purificação e concentração, com o objetivo de se obter o carbonato de lítio, o concentrado de sulfato de lítio é submetido a um processo de precipitação, utilizando-se o carbonato de sódio (Na_2CO_3), como representado na Equação 3. O processo em questão baseia-se no princípio da diferença de solubilidade entre o Li_2CO_3 (produto formado) e o Na_2SO_4 (subproduto da reação), sendo que, o produto de interesse, por possuir menor solubilidade, é removido do sistema em forma de precipitado e o subproduto permanece solubilizado na mistura, demandando assim uma etapa de separação entre as duas fases formadas para se obter o carbonato de lítio purificado e em estado sólido (BRUNHARA; BRAGA, 2021).



Assim, após a fase reacional, o produto é submetido à operação de centrifugação, para que o Li_2CO_3 seja removido do meio e direcionado a fornos, nos quais ocorre o processo de secagem, visando assim a obtenção do produto. Já o subproduto da reação, que é removido através dessa centrifugação, é submetido a uma etapa de evaporação e, consecutivo a ela, ao processo de cristalização, tendo como corrente final desta parte do processo o $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (BRAGA; FRANÇA, 2011).

Esta rota em questão pode ser complementada com mais uma série de operações buscando-se obter o hidróxido de lítio, um composto derivado do lítio também essencial para a indústria (BRAGA; FRANÇA, 2011). A Equação 4 representa a reação que ocorre para que o carbonato de lítio obtido seja convertido em hidróxido de lítio.



A alimentação do processo de obtenção do hidróxido de lítio é feita com o carbonato de lítio ainda úmido. Após isso, ele é submetido a uma caustificação, em que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é alimentado, e a reação apresentada na Equação 4 ocorre, tendo-se a formação do hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), juntamente ao carbonato de cálcio (CaCO_3) (BRAGA; FRANÇA, 2011).

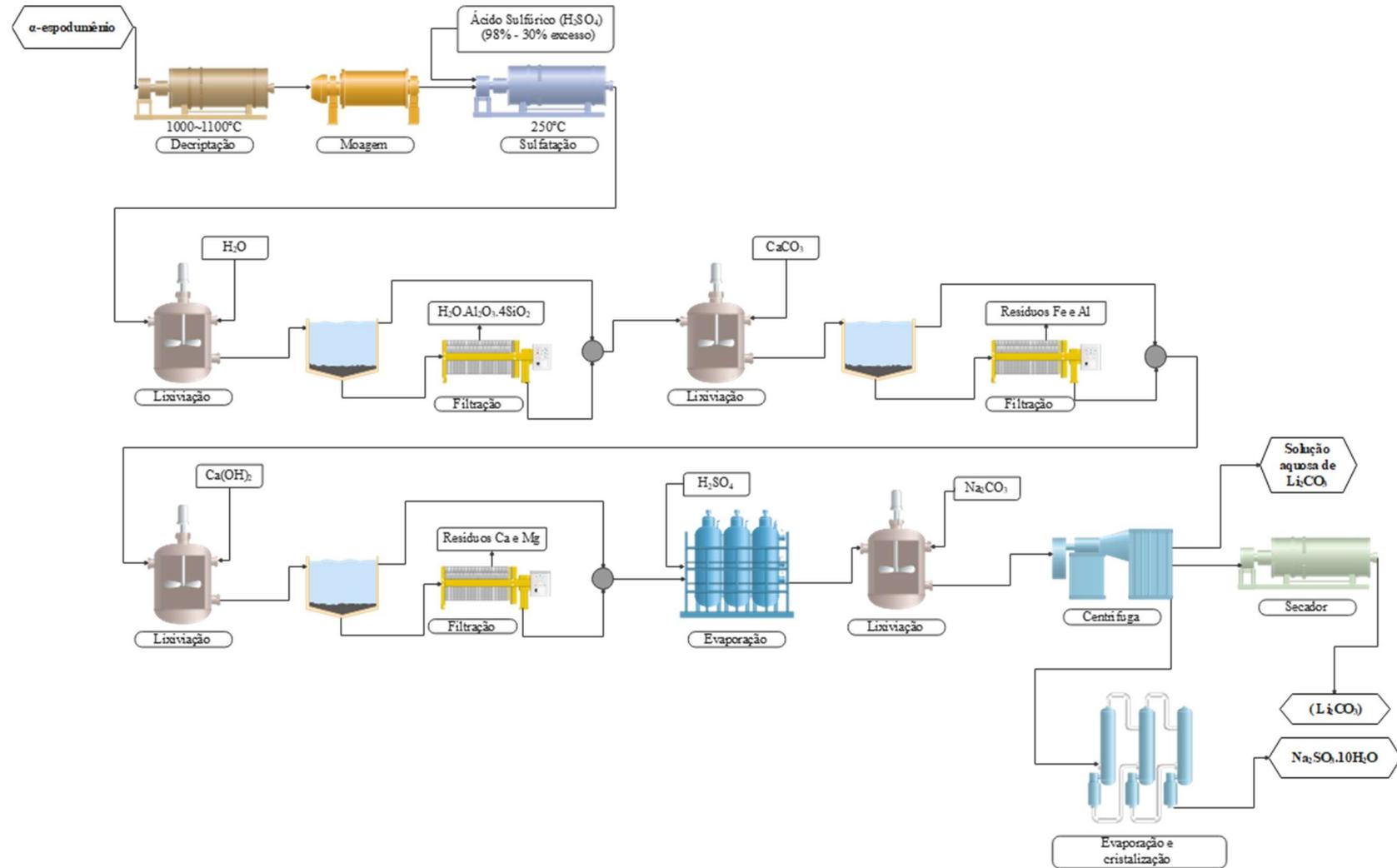
Na sequência, com a etapa reacional concluída, a corrente de produto e subprodutos obtida no processo é direcionada para a operação de filtração, na qual o carbonato de cálcio é removido e o hidróxido de lítio, corrente de interesse, é encaminhado para um processo de concentração (BRAGA; FRANÇA, 2011).

O processo utilizado para a concentração do hidróxido de lítio consiste primeiro em uma etapa de evaporação e, logo em seguida, uma cristalização. A corrente de produto

decorrente da cristalização é então submetida a um processo de centrifugação, no qual a corrente líquida é reciclada para a etapa de caustificação e a corrente de produto é removida do sistema, obtendo-se o hidróxido de lítio monoidratado (BRAGA; FRANÇA, 2011).

Tendo em vista esta rota descrita, a Figura 22 apresenta de forma ilustrativa a sequência de etapas para obtenção do carbonato de lítio, em conjunto com os devidos reagentes e subprodutos gerados no processo.

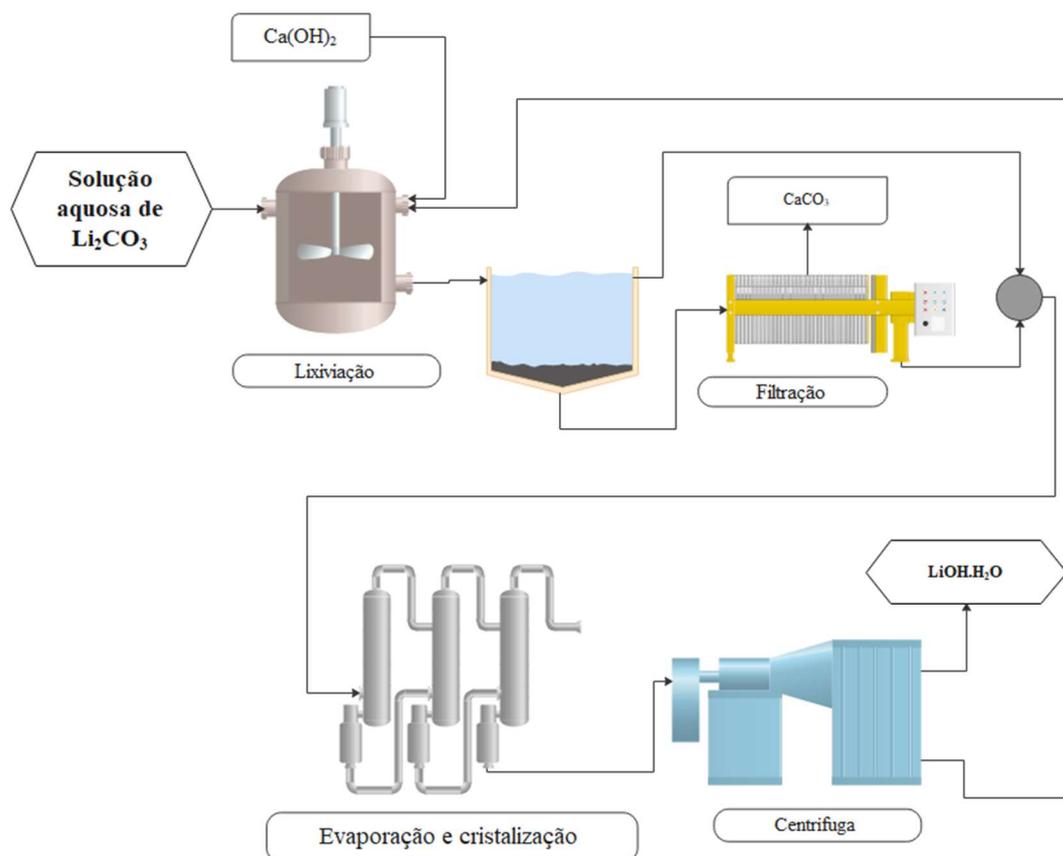
Figura 21 - Rota ácida de obtenção do carbonato de lítio.



Fonte: Do autor (2022).

Portanto, esse diagrama ilustrativo (Figura 22) segue a rota para a obtenção do carbonato de lítio, sendo necessário mais algumas etapas caso o objetivo seja a obtenção do hidróxido de lítio, outro produto de interesse comercial. Isso posto, a Figura 23 complementa a rota descrita na Figura 22, partindo da corrente de solução aquosa de carbonato de lítio que sai da centrífuga, e demonstra as demais operações necessárias para a obtenção do hidróxido de lítio como produto.

Figura 22 - Etapas de produção de hidróxido de lítio pela rota ácida.



Fonte: Do autor (2022).

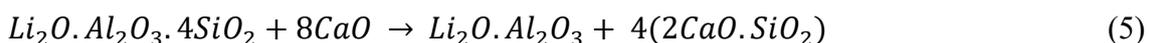
Cabe ressaltar que a sequência abordada em ambos os fluxogramas, devidamente ilustrados nas Figuras 22 e 23, baseia-se no trabalho realizado por Paulo Fernando Almeida Braga, em colaboração com Silvia Cristina Alves França, intitulado “Tecnologias para produção de carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio e amblygonita”, que se encontra no exemplar “Valorização de Pegmatitos Litíferos”, publicado no ano de 2011. Além disso, outra referência para elaboração desta sequência de operações e equipamentos é o trabalho “Uma nova rota tecnológica para a produção de hidróxido de lítio a partir de minério de espodumênio”, elaborado por Guilherme Campos Moreira em colaboração com outros autores, e publicado em 2017.

7.2 Rota alcalina

A obtenção do hidróxido de lítio pela via alcalina é uma segunda alternativa consolidada e fundamentada, que se faz presente neste cenário industrial. Em seu trabalho realizado no ano de 2021, intitulado “Tecnologias de extração de lítio de pegmatitos”, Gabriely Fornazier Brunhara em colaboração Paulo Fernando Almeida Braga ressaltam que a rota alcalina de produção de hidróxido de lítio, utilizando-se como matéria-prima o espodumênio, é datada de 1930, e teve como desenvolvedora a Foote Mineral Co..

Em sua essência, a rota alcalina tem como partida a moagem do α -espodumênio (alimentado, para que esse se adeque à granulometria requerida. Após isso, ocorre a etapa de tratamento térmico, porém diferente da rota ácida, esse processo é caracterizado por acrescentar uma suspensão de cal hidratada nos fornos rotativos, juntamente com a alimentação (BRAGA; FRANÇA, 2011).

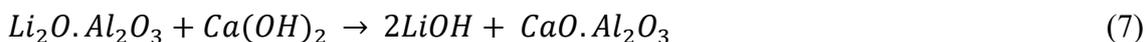
No interior dos fornos rotativos, à uma temperatura de 850 °C, a água presente na corrente alimentada é evaporada e ocorre a sintetização de um clínquer de 50 mm de diâmetro. Ainda no interior do equipamento, o espodumênio reage com o CaO, tendo como produto da reação o aluminato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$) e como subproduto o silicato de cálcio ($\text{CaO}.\text{SiO}_2$). Essa reação encontra-se representada pela Equação 5, na qual se observa o produto e subproduto, em suas devidas proporções estequiométricas (BRAGA; FRANÇA, 2011).



Posterior à calcinação, o clínquer formado deve ser direcionado para um circuito de moagem e classificação, buscando-se preparar o material para ser alimentado na etapa de lixiviação aquosa. Essa etapa baseia-se na reação de hidrólise do CaO, que por sua vez produz o hidróxido de cálcio (cal hidratada), como descreve a Equação 6 (BRUNHARA; BRAGA; FRANÇA, 2021).



Sendo assim, a cal hidratada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, reage com o aluminato de lítio presente no meio, formado como demonstrado na Equação 5, e tem como produto o hidróxido de lítio (LiOH) e o aluminato de cálcio ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$), como representado na Equação 7 (BRUNHARA; BRAGA; FRANÇA, 2021).



Após essa etapa reacional, o produto e o subproduto gerados formam uma corrente de saída, a qual é direcionada para a fase de separação e remoção dos contaminantes. Devido à diferença de solubilidade entre os componentes, as impurezas serem insolúveis e o hidróxido de lítio ser solúvel em água, a corrente de saída é tratada primeiro através de um espessador. Nesse equipamento, o licor é extraído como corrente de interesse e as impurezas são removidas do sistema e direcionadas para uma fase de filtração, na qual também ocorre a recuperação do licor rico em hidróxido de lítio (BRUNHARA; BRAGA; FRANÇA, 2021).

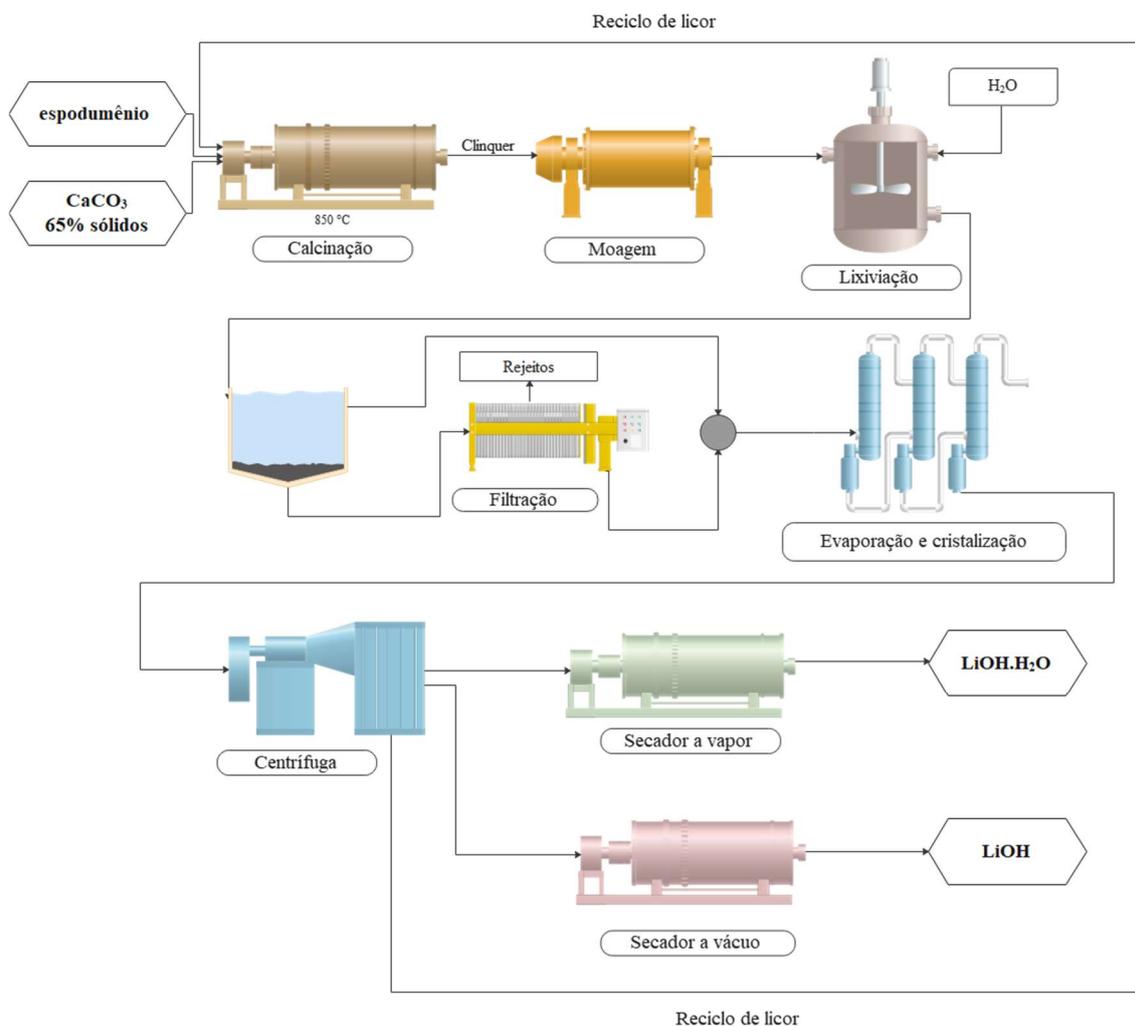
Tendo abordado a fase reacional e de purificação, é de grande importância ressaltar que após essas etapas, o licor rico no componente de interesse é encaminhado para a etapa de evaporação e cristalização. Em sequência, a corrente de produto é destinada à operação de centrifugação, que se adentra na rota para separar a fase particulada da fase líquida.

Em sequência, a ação do campo centrífugo divide a corrente de alimentação em duas, sendo uma composta pela fase particulada, contendo o hidróxido de lítio, e outra contendo a fase líquida, caracterizada por ser um licor com baixa concentração do produto de interesse, que por sua vez pode ser reciclado para a etapa de caustificação.

A obtenção do hidróxido de lítio em sua forma final é possível após a implementação de uma última etapa, que consiste na secagem do material particulado, para se remover a umidade residual. Em seu trabalho, “Uma nova rota tecnológica para a obtenção de hidróxido de lítio a partir de minério de espodumênio”, publicado em 2017, o autor Guilherme Campos Moreira, em colaboração com os demais coautores, aborda que existem duas possibilidades para essa etapa de finalização. Sendo que, quando se utiliza o processo de secagem a vapor, o produto é o hidróxido de lítio em sua forma monoidratada ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) e, quando se opta pelo uso da secagem a vácuo, o produto consiste no hidróxido de lítio anidro (LiOH).

Com base nesta descrição da rota tecnológica alcalina, a Figura 24 aborda de forma ilustrativa a sequência de etapas, abrangendo de forma explícita as operações que compõem esta rota, assim como os reagentes, produtos e subprodutos que fazem parte do processo. Entretanto, diferente do ilustrado na Figura 22, diagrama que representa a rota ácida, nesta tecnologia há somente a produção do hidróxido de lítio, não possuindo o carbonato de lítio como intermediário do processo.

Figura 23 - Rota alcalina de obtenção do hidróxido de lítio.



Fonte: Do autor (2022).

A sequência proposta na Figura 24 baseia-se no trabalho realizado por Braga e França, publicado em 2011, assim como, no trabalho realizado por Gabriely Fornazier Brunhara em colaboração Paulo Fernando Almeida Braga. As operações apresentadas nesse fluxograma (Figura 24), assim como a sequência na qual elas se ordenam, possuem como referencial o trabalho de Moreira e colaboradores (2017).

7.3 Comparação entre as rotas consolidadas

Tendo sob perspectiva os processos que englobam as rotas já consolidadas na produção dos compostos de lítio, é válido abordar os aspectos positivos e negativos que permeiam ambas as rotas descritas anteriormente.

A priori, vale destacar que a rota ácida possui um rendimento superior quando se refere à extração dos compostos de lítio. No trabalho de Moreira e colaboradores (2017),

destaca-se que a rota ácida apresenta um rendimento de aproximadamente 95%, em termos de extração de lítio, que se contrapõe ao rendimento de 85% apresentado pela rota alcalina.

Porém, apesar de apresentar um rendimento superior, a rota tecnológica ácida apresenta insumos que podem torná-la menos viável economicamente, quando comparada com a rota alcalina, como no caso do carbonato de sódio, que é um insumo importado de alto custo. De modo que a rota alcalina se mostra mais atrativa, devido à viabilidade econômica dos reagentes nela utilizados, uma vez que, além de serem provindos do mercado nacional, eles apresentam um baixo custo, como no caso do óxido de cálcio (MOREIRA et al., 2017).

Ao se pontuar a obtenção do produto, sendo de interesse o hidróxido de lítio, a rota alcalina se sobressai, por produzi-lo de forma direta, enquanto na rota ácida se obtém o carbonato de lítio como intermediário, sendo necessária uma segunda etapa reacional, na qual se obtém o hidróxido de lítio. Essa característica pode afetar na escolha da rota tecnológica, por exemplo, considerando o cenário nacional, uma vez que o hidróxido de lítio possui um mercado mais atrativo, principalmente no setor de graxas, enquanto, ao contrário disso, o carbonato de lítio não possui espaço nesse mercado atualmente (MOREIRA et al., 2017).

Por fim, de uma perspectiva estrutural, a rota ácida tende a ser menos vantajosa, por demandar um maior número de fornos rotativos, sendo um responsável pela etapa de decifração e outro para a sulfatação, aumentando assim o consumo energético e o gasto com equipamentos, enquanto a rota alcalina apresenta somente o forno calcinador, no qual ocorre a reação do espodumênio com o CaO (BRAGA, 2011; MOREIRA et al., 2017).

7.4 Novas tecnologias

Tendo sido destacada a crescente busca por produtos derivados de lítio, pode-se notar o surgimento de tecnologias emergentes, que buscam otimizar o processo de produção e contornar alguns dos gargalos encontrados, como os reagentes de alto custo, elevado gasto energético e até mesmo a eficiência do processo, nas rotas já consolidadas. Nesse contexto, Brunhara e Braga (2021) retratam algumas destas novas rotas industriais para produção de compostos de lítio. Entre as novas tecnologias abordadas pelos autores,

neste trabalho são destacadas duas: a rota desenvolvida pela empresa canadense Nemaska Lithium Inc. e a proposta pela empresa finlandesa Outotec.

7.4.1 Rota da Nemaska

A rota tecnológica proposta pela Nemaska Lithium Inc. visa a obtenção do hidróxido de lítio a partir da purificação do sulfato de lítio, utilizando colunas de troca iônica e o processo eletrolítico com eletromembranas, obtendo-se assim o hidróxido de lítio em grau bateria, especificação técnica que exige o grau de pureza superior à 56,5% (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

O processo completo pode ser descrito em seis etapas. A primeira delas consiste na conversão térmica, a qual se assemelha ao descrito para a rota ácida. Posterior a isso, o sulfato de lítio obtido a partir da reação com o ácido sulfúrico é direcionado para a etapa de purificação. Na etapa consecutiva à obtenção do sulfato de lítio e à purificação, a corrente de produto obtido nessa digestão ácida é direcionada para uma lixiviação aquosa, que solubiliza o Li_2SO_4 . Em sequência, o fluxo proveniente dessa operação é filtrado, separando o produto de interesse dos aluminossilicatos, uma vez que estes são insolúveis em água. Na sequência, ocorrem as etapas de purificação, que atuam removendo as demais impurezas presentes na corrente de interesse (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

A etapa de troca iônica adentra-se na rota de produção posterior às etapas de purificação, e é inserida buscando remover as impurezas a nível de partes por bilhão, assegurando-se assim a produção do hidróxido de lítio no grau de pureza desejado. Já as eletromembranas atuam na sequência dessa etapa, realizando a conversão do Li_2SO_4 em LiOH e obtendo como subproduto o H_2SO_4 . Convém ressaltar que o ácido sulfúrico produzido na conversão por eletromembranas é concentrado novamente e reciclado para a parte inicial do processo (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

Sendo assim, a rota tecnológica proposta pela Nemaska Lithium Inc. finaliza-se com duas etapas de cristalização, seguidas de uma secagem, que busca já obter o produto em sua forma de expedição (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

Assim, esse processo, apesar de se assemelhar à rota ácida, propõe a produção do hidróxido de lítio sem o carbonato de lítio como intermediário, como a rota básica. Decorrente disso, esta alternativa exclui etapas do processo, além de gerar o LiOH com elevada pureza, tornando-o atrativo. Ademais, outro fator de grande atratividade desta rota, é que não se obtém o Na_2SO_4 como subproduto, uma vez que esse não possui valor

agregado (BRUNHARA; BRAGA, 2021). No entanto, a rota da Nemaska, de maneira semelhante à rota ácida, possui uma elevada demanda energética, sendo esse um desafio em sua implementação.

7.4.2 Rota da Outotec

O processo de obtenção de hidróxido de lítio proposto pela empresa Outotec baseia-se primordialmente em duas etapas de lixiviação alcalina, sendo que o primeiro deles é conduzido sob pressurização em autoclave e o segundo em pressão atmosférica (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

Isso posto, é válido abordar que a lixiviação sob pressão consiste em uma operação na qual o β -espodumênio em sua forma de concentrado, obtido por decaptação, é inserido em um meio reacional, sob uma pressão superior a 15 bar e no intervalo de temperatura de 200 °C a 220 °C. Ao ser inserido na autoclave, meio no qual a reação ocorre, o concentrado de β -espodumênio reage com o sulfato de sódio (Na_2SO_3) durante um intervalo de 1 hora, obtendo-se como produto o carbonato de lítio e alguns minerais, como o quartzo e o $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, componente esse que foi nomeado pela empresa como analcite (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

Posterior a isso, a corrente de produto proveniente desse meio reacional é direcionada para a etapa de filtração e, posteriormente, é lavada. Vale pontuar que a tecnologia utilizada para a filtração é própria da empresa e denominada “Filtro Prensa Outotec Larox® PF”. A corrente de carbonato de sódio que é separada por meio da filtração é então reciclada para as etapas anteriores e a torta gerada é conduzida para a segunda etapa de lixiviação, dessa vez sob pressão atmosférica (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

Abordando um pouco mais a segunda etapa de lixiviação, é necessário mencionar que a torta formada na primeira etapa, que se encontra com uma umidade residual de 20 a 23%, proveniente do processo de filtração, retorna novamente para o estado de polpa, para ser conduzida para a próxima etapa reacional. A polpa contendo o carbonato de lítio é então introduzida juntamente com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em um meio reacional, em que permanece pelo intervalo de 1,5 hora, obtendo-se ao final desse tempo o hidróxido de lítio (LiOH).

Os subprodutos derivados dessa segunda etapa de reação são removidos, utilizando o mesmo filtro descrito anteriormente (Filtro Prensa Outotec Larox® PF), porém, neste caso, as impurezas são removidas na forma de torta, devido à insolubilidade

de contaminantes como o CaCO_3 , o analcite e demais minerais presentes no meio (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

O hidróxido de lítio proveniente da segunda lixiviação ainda contém resíduos em sua composição e, por isso, não se adequa nos padrões exigidos pelo mercado. Portanto, para que o produto se adentre nas especificações, é aplicado o processo de troca iônica, buscando-se remover os contaminantes e obtê-lo na concentração ideal. A troca iônica surge nesta rota substituindo os demais procedimentos de purificação propostos nas rotas ácida e básica, como no caso da precipitação, filtração e lixiviação (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

Por fim, o licor contendo hidróxido de lítio já isento de impurezas é pré-concentrado através da cristalização e, consecutivo a isso, é submetido a duas etapas em série de concentração à vácuo. A corrente final de hidróxido de lítio é obtida em uma concentração acima de 56,5% e, dessa forma, atende às especificações do hidróxido de lítio em grau bateria (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

Ainda em seu trabalho publicado em 2021, Brunhara e Braga ressaltam que uma das vantagens do uso desta rota tecnológica é a ausência do uso de ácidos e a produção de resíduos inerentes ou de fácil tratamento. Outra vantagem deste processo é o uso da purificação através do processo de troca iônica, que garante uma maior qualidade do hidróxido de lítio produzido, uma vez que a troca iônica é capaz de eliminar as impurezas residuais sem a inserção de novos contaminantes na corrente de produto.

Entretanto, pode-se encontrar alguns gargalos no processo desenvolvido, como o alto consumo energético nas etapas de decratação e lixiviação sob pressão. Uma vez que a decratação é essencial para realizar a conversão do α -espodumênio em β -espodumênio e a lixiviação em autoclave é o processo responsável pela obtenção do carbonato de lítio a partir do β -espodumênio. Outro fator que deve ser pontuado é a alta demanda de água no processo de lixiviação sob pressão (BRUNHARA; BRAGA, 2021).

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por suas características, o lítio se tornou um impulsionador para novas de tecnologias que possibilitam desenvolver produtos para atender as demandas da sociedade. Entre as diversas aplicações, destaca-se a produção de baterias, mas ele também é utilizado na fabricação de cerâmicas, vidros e polímeros, no setor de graxas lubrificantes e no tratamento de ar. A demanda por derivados de lítio aumentou 21% em 2021, em comparação ao ano anterior. E um reflexo da crescente produção de insumos provindos do lítio é o aumento do preço destes compostos, que foi exponencial em 2021.

Ao se pontuar o cenário brasileiro de produção, os minerais de lítio, em especial o espodumênio, representam a fonte de matéria-prima utilizada pelas empresas nacionais, e isso é decorrente da maior ocorrência destes no território brasileiro. Logo, através da presente pesquisa foram descritas operações de concentração mineral, que se fazem necessárias na cadeia produtiva destes insumos.

Nesse beneficiamento mineral, duas tecnologias são utilizadas pelas empresas brasileiras: a flotação e a separação em meio denso; sendo que a escolha entre delas está diretamente interligada com as propriedades do mineral extraído na lavra, assim como as características do processo no qual o concentrado está inserido.

Ao se abordar a obtenção dos compostos de lítio, em destaque o carbonato de lítio e o hidróxido de lítio, foram encontradas duas rotas tecnológicas já consolidadas: a ácida e a alcalina. Ao analisar ambos os processos, notou-se que eles divergem em questão das operações que os compõe, dos recursos e reagentes utilizados, assim como da eficiência na extração do lítio.

A rota alcalina apresenta um rendimento de aproximadamente 85%, que é inferior ao obtido na rota ácida, de aproximadamente 95%. Em contrapartida, a rota alcalina é caracterizada por demandar reagentes de menor custo e um menor número de fornos. Outro aspecto é que a rota ácida produz o carbonato de lítio primeiro, um produto com baixo mercado nacional, sendo que para se obter o hidróxido de lítio nesta rota é necessária uma série de operações adicionais, correspondendo a maiores custos de projeto e operação. De modo que, para escolher a alternativa mais viável entre ambas as rotas, para determinado contexto, é necessário realizar estudos mais aprofundados de viabilidade técnico-econômica.

Nesse sentido, é válido reforçar a necessidade de novos estudos de otimização dos processos abordados, assim como a busca por novas tecnologias, que possam garantir

processos mais econômicos, eficientes e sustentáveis, dada a demanda crescente por derivados de lítio, como o hidróxido de lítio. Entretanto, o levantamento bibliográfico relativo à indústria do lítio aqui apresentado é de suma importância, uma vez que, o conhecimento dos processos produtivos dos compostos de lítio, bem como de suas aplicações e das repercussões econômicas, permite fundamentar novos estudos e embasar o desenvolvimento deste segmento industrial.

REFERÊNCIAS

AMG. **Visão geral:** A AMG Brasil atua em três segmentos: minerais críticos, materiais especiais e energia. 2022. Disponível em: <https://amg-br.com/pt/a-empresa/>. Acesso: 25 mai. 2022.

ARAÚJO, Renato de Paula. **Separação de minerais por meio denso:** uma revisão da literatura. 2015. Monografia (Pós-graduação em Tratamento de Minérios) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

ANTUNES, Sara Albino. **Desenvolvimento de graxas lubrificantes a partir de óleos provenientes do farelo de arroz (*Oryza sativa* L.).** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BIANCHETTI, Mara. AMG investirá R\$ 1,2 bi em planta de lítio em Minas Gerais. **Diário do comércio.** 13 mai. 2022. Seção economia. Disponível em: <https://diariodocomercio.com.br/economia/amg-investira-r-12-bi-em-planta-de-litio-em-minas-gerais/>. Acesso: 25 mai. 2022.

BIESEKI, L. et al. Extração de lítio de amostras de β -espodumênio. **Cerâmica**, v. 59, p. 557-562, 2013.

BOCCHI, Nerilso; BIAGGIO, Sonia R.; ROCHA-FILHO, Romeu C. Prêmio Nobel de Química de 2019 láurea pelo desenvolvimento das baterias de íons lítio. **Revista Química Nova na Escola**, v. 41, n. 4, p. 320-326, 2019.

BRAGA, P. F. A.; SAMPAIO, J.A. Lítio. In: **Rochas e minerais industriais no Brasil:** usos e especificações. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008.

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

BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A. Tecnologias para produção de carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio e amblygonita. In: **Valorização de Pegmatitos Litíferos.** Martins et al. (eds), CYTED, Lisboa, Portugal, 2011.

BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A. **Lítio:** um mineral estratégico. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A.; CELINO, E. A. B. Lítio, uma visão atualizada do mercado mundial. In: **XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Goiânia, 2013.

BRUNHARA, G. F.; BRAGA, P. F. A. **Tecnologias de extração de lítio de pegmatitos.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2021.

CAMPOS, A. R.; LUZ, A. B.; BRAGA, P. F. A. Separação em meio denso. In: **Tratamento de minérios.** 6. ed. Rio de Janeiro/RJ: CETEM/MCTIC, 2018.

- CARRISSO, R. C. C.; CORREIA, J. C. G. Classificação e peneiramento. In: **Tratamento de minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro/RJ: CETEM/MCT, 2004.
- CBL, Companhia Brasileira de Lítio. **Conheça a CBL**: Companhia Brasileira de Lítio. 2022a. Disponível em: <https://cblitio.com.br/a-empresa/>. Acesso: 30 jun. 2022.
- CBL, Companhia Brasileira de Lítio. **Diagrama de processo de mineração do lítio**. 2022b. Disponível em: <https://cblitio.com.br/mineracao/>. Acesso: 28 mai. 2022.
- CHAGAS, C. S.; CORRÊA, T. H. B. As contribuições científicas de José Bonifácio e a descoberta do lítio: um caminhar pela história da ciência. **Revista de Educação, Ciências e Matemática**, v. 7, 2017.
- CHAVES, Arthur Pinto. **Tratamento de Minérios**: Teoria e prática do tratamento de minérios. 2. ed. São Paulo/SP: Signus Editora, 2002.
- CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: **Tratamento de minérios**. 6.ed. Rio de Janeiro/RJ: CETEM/MCTIC, 2018.
- CUNHA, M. V.; ALVES, J. V. S.; OLIVEIRA, M. S. Avaliação da deslamagem de minério fosfático utilizando diferentes geometrias de hidrociclones. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, Curitiba, 2021.
- DESSEMOND, C. et al. Spodumene: the lithium market, resources and processes. **Minerals**, v. 9, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/9/6/334>. Acesso: 30 jun. 2022.
- EVANS, R. Keith. **An abundance of lithium**. Santiago: World Lithium, 2008. Disponível em: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.363.1242>. Acesso: 30 jun. 2022.
- FIGUEIRA, H. V.; LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de minérios**: britagem e moagem. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.
- FRANÇA, S. C. A.; MASSARANI, G. Separação sólido-líquido. In: **Tratamento de minérios**. 6.ed. CETEM, 2018.
- GUIMARÃES, N. C. **Filtragem de rejeitos de minério de ferro visando a sua disposição em pilhas**. 2011. Tese (Dissertação de Mestrado em Engenharia metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- HANEMANN, F. D. M. Carbonato de lítio. **Revista da Graduação**, Editora Universitária da PUC-RS, v. 3, n.1, Rio Grande do Sul, 2010.
- KAVANAGH, Laurence et al. Global lithium sources - industrial use and future in the electric vehicle industry: a review. **Resources**, v. 7, 2018.
- LANDOLT, P. E. New horizons for lithium. **JOM**, v. 9, 1957.

- LAZARO, L. M. S. M. **Produção de biograxas e uso de propriedades reológicas na sua caracterização**. 2014. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M.; BRAGA, P. F. A. Cominuição: britagem e moagem. In: **Tratamento de minérios**. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.
- LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.
- MAEDA, Jaqueline Midori Makiyama. **Estudo de caracterização mineral e de reagentes na flotação de minério de ferro**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso II (Graduação em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- MARTIN, G. et al. Lithium market research – global supply, future demand and price development. **Energy Storage Materials**, v. 6, 2017.
- MARTINS, L. Aspectos da geoestratégia global do lítio: o contexto ibero-americano. In: **Valorização de Pegmatitos Litíferos**, 2011.
- MARTINS, C. et al. **Minerais estratégicos e terras-raras**. Câmara dos Deputados. Centro de Estudos e Debates Estratégicos, Brasília, DF, 2014.
- MATTOS, I. C et al. **Catálogo mineral**. Minerais do acervo do Laboratório de Mineralogia, DEGEO/UFC, 2017.
- MOREIRA, G. C. et al. **Uma nova rota tecnológica para a produção de hidróxido de lítio a partir de minério de espodumênio**. Natal: Editora HOLOS, vol. 6, 2017.
- MOTTA, J. F. M. et al. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 7, São Paulo, 2002.
- PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico: Lítio. **Química Nova na Escola**. n.2, São Paulo, 1995.
- PEREIRA, A. M. et al. Aplicação de Controle PI e DMC Multivariável em Espessadores de Minério de Ferro. In: **Congresso Brasileiro de Automática-CBA**, 2020.
- PITTA, F. A. G. **Influência do equipamento na flotação por espuma: célula mecânica versus coluna**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.
- RIBEIRO Bernardo Frankó et al. **Estudo comparativo entre equipamentos de flotação**. 2015. Tese (Especialização em Engenharia de Recursos Minerais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- SANTOS, L. L. et al. **Valorização da cadeia produtiva do lítio: alternativas sustentáveis para extração de lítio do espodumênio**. Natal: EDUFRN, 2020.

SALOMÃO, P. E. A.; BORGES, E. A. G. Extração de lítio nos municípios de Itinga e Araçuaí no Vale do Jequitinhonha em Minas Gerais. **Research, Society and Development**, v. 9, 2020.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. Separação magnética e eletrostática. In: **Tratamento de minérios**. 5.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

SILVA, G. D. S.; CARNEIRO, M. C.; OLIVEIRA, A. L. B. Recuperação de lítio de salmouras com elevada razão Mg/Li. In: **XXIX Jornada de Iniciação Científica e V Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**. Rio de Janeiro, 2021.

SILVA, Jéssica Terra Teodoro da. **Hidrociclonagem aplicada ao processamento físico de concentrado fosfático contendo minérios de terras raras**. 2019. Tese (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

SCHMIDT, Axel et al. Liquid-liquid extraction and chromatography process routes for the purification of lithium. In: **Materials Science Forum**, v. 959, p. 79-99, 2019.

SIGMA LITHIUM. **Our company**. 2022. Disponível em: <https://www.sigmalithiumresources.com/about-sigma/>. Acesso: 25 mai. 2022.

SOARES, J. C. M. L. **Efeito da granulometria da alimentação na flotação de espodumênio**. 2021. Tese (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Departamento de Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

STATISTA. **Plataforma de informações de negócios Lithium mine production worldwide from 2010 to 2021**. 2022. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/606684/world-production-of-lithium/>. Acesso: 02 mai. 2022.

UEMA, Monique Moraes. **Pegmatitos da região entre Rio Bonito e Saquarema, RJ: tipologia, química mineral e geocronologia**. 2016. Tese (Dissertação de Mestrado em Análise de Bacias; Tectônica, Petrologia e Recursos Minerais) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

US GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2022**: U.S. Geological Survey, 2022.

VARGAS, T. C.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. Beneficiamento de minério de espodumênio para produção de compostos de lítio. In: **Jornada de Iniciação Científica do CETEM**. Rio de Janeiro, 2012.

VIEIRA, Luciano André Pedrosa. **Estudo dos efeitos do iniciador n-butil lítio, do agente de terminação 1,2-butadieno e da temperatura sobre a polimerização do 1,3-butadieno em solvente apolar**. 2003. Tese (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

WHITTINGHAM, M. S.; YOSHINO, A. **Lithium-ion batteries**: scientific background on the Nobel Prize in Chemistry 2019. The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019.

YOSHINO, A.; SANECHIKA, K.; NAKAJIMA, T. **Secondary battery**. Patente japonesa n. 1989293 / Patente americana n. 4668595, 1985.