



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Purificação do carbonato de lítio utilizando a técnica de troca iônica

GLAUCIA APARECIDA CAIRES DE OLIVEIRA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. José Oscar William Vega Bustillos**

**São Paulo
2020**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Purificação do carbonato de lítio utilizando a técnica de troca iônica

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

GLAUCIA APARECIDA CAIRES DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. José Oscar William Vega Bustillos

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

OLIVEIRA, G. A. C. d. . **Purificação do carbonato de lítio utilizando a técnica de troca iônica**. 2020. 95 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Oliveira, Glaucia Aparecida Caires de
Purificação do carbonato de lítio utilizando a técnica de
troca iônica / Glaucia Aparecida Caires de Oliveira;
orientador José Oscar William Vega Bustillos. -- São Paulo,
2020.
95 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. troca iônica. 2. carbonato de lítio. 3. resina trocadora
de cátions. I. Bustillos, José Oscar William Vega , orient.
II. Título.

À Deus, ao meu marido, Douglas; aos meus pais, Osmar e Neide; e ao meu irmão Alisson, que sempre me apoiaram. Ao meu grande amor, minha princesa Alice.

AGRADECIMENTOS

Ao único e grandioso Deus, pelo seu amor, sua bondade, seu cuidado, cuja existência se revela cada vez mais evidente a medida que tenho a oportunidade de viver milagres.

Aos meus queridos pais, Neide e Osmar, meus maiores exemplos, minha fonte de segurança e amor, por todo amor, apoio, incentivo e compreensão durante toda à minha vida, que foram meus suportes durante esses anos. Obrigada por existirem em minha vida.

À minha filha Alice, o maior amor da minha vida, minha princesa, minha bonequinha linda, meu anjo, minha alegria diária, por sua existência que a tudo traz sentido.

Ao meu marido Douglas, meu grande amor, meu incentivador e apoiador incondicional, por ser meu companheiro de vida, por ouvir minhas ideias sobre meu trabalho, minhas reclamações e minhas conquistas. Obrigada pelo amor, carinho, cuidado, dedicação e cumplicidade de nossos caminhos pela vida.

Ao meu irmão Alisson, meu Tato, meu parceiro e amigo da vida, por todo amor, carinho, amizade, ajuda, cuidado e alegria, em todos os anos de nossas vidas.

À minha avó Anesia que é minha base, por todo amor e carinho.

À tia Nilza, minha amiga, minha irmã e mãe, pelas conversas, apoio, amor e risadas.

Ao meu sogro Lourivaldo e minha sogra Aurea (in memoria), pelo carinho e bons conselhos.

Aos meus cunhados Fábio, Amanda, Paulo e Renata, por bons momentos e boas risadas.

Aos meus sobrinhos Beatriz e Andrey, pelos momentos de alegria e diversão.

Ao meu orientador Dr. José Oscar Vega Bustillos pela oportunidade, orientação, incentivo, confiança e por todos os momentos alegres.

Ao meu “coorientador” Dr. Hélio Akira Furusawa por toda dedicação, ensinamentos, apoio, confiança, incentivo, pelo tempo e energia dedicados a este trabalho. Essa parceria foi essencial para alcançar resultados positivos e finalizar este trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN e ao Centro de Química e Meio Ambiente, CEQMA, pela disponibilização da infraestrutura para a realização deste trabalho.

À Companhia Brasileira de Lítio, CBL pelo fornecimento de amostras de carbonato de lítio, materiais e apoio financeiro. Muito obrigada por acreditarem e apoiarem este trabalho.

À Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim, por todo suporte quanto às análises de ICP-OES e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao Dr. João Coutinho, Dr. Vanderlei Bergamaschi, Dr. José Seneda e Dr. Marcos Oliveira Damasceno, pelas conversas e conhecimentos compartilhados sobre Troca Iônica.

À todos os funcionários do CEQMA que me ajudaram durante essa jornada. Em especial ao Takeshi, João, Valdelei, Valsir, Marta, Neuza e Elias, muito obrigada pelo suporte técnico, conselhos, conversas e risadas.

Ao Dr. João Cristiano Ulrich, Dra. Elaine Arantes Jardim Martins, Dra. Vera Maehara, Dr. Walter Pedreira e Dr. Maciel pelas contribuições. Ao Dr. Ademar Lugão, pelo suporte financeiro para o desenvolvimento de parte desse trabalho.

À Mariana, Maise e Débora amigas que ganhei durante a realização deste trabalho, pela incrível parceria, ajuda e amizade que tanto auxiliaram a realização deste trabalho.

À todos os meus colegas de laboratório: Marcelo, Kelly, Marvin, Bia, Francine, Elias, Priscila, Rafaelli, Gilmar, Carol, Tatiane, Joyce, Mainara, Thamires e Adriana pela paciência, risadas e ajuda nesses anos.

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização deste trabalho. Muito Obrigada!

*“Algo só é impossível até que alguém
duvide e resolva provar ao contrário.”*

Albert Einstein

RESUMO

OLIVEIRA, G. A. C. **PURIFICAÇÃO DO CARBONATO DE LÍTIO UTILIZANDO A TÉCNICA DE TROCA IÔNICA**, 2020. 95 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

A obtenção do carbonato de lítio, Li_2CO_3 , é resultado de processos de extração a partir de diversos minerais, entre estes o espodumênio, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Produtos com grau de pureza da ordem de 85% em Li_2CO_3 são utilizados para aplicações em esmaltes sintéticos, adesivos, graxas e lubrificantes. Já para aplicação em baterias e medicamentos é necessário um grau de pureza da ordem de 99% em Li_2CO_3 , ou seja, matérias prima de maior pureza apresentam maior valor agregado, pois são destinadas para aplicações de alta tecnologia ou para áreas estratégicas. O objetivo deste trabalho é viabilizar a purificação do Li_2CO_3 via operação de troca iônica. As impurezas indesejáveis presentes em maior teor no Li_2CO_3 são o sódio e o cálcio. Para separar esses dois elementos do lítio ou pelo menos, diminuir as suas concentrações, foi utilizada uma resina trocadora de cátions forte na forma H^+ . Esse trocador foi condicionado com solução de metanol, CH_3OH , a 50%v/v e ácido nítrico, HNO_3 , 0,1 M. Os experimentos partiram de uma solução de Li_2CO_3 com 98,5% de pureza. Os componentes do eluente utilizado na etapa de eluição são: ácido nítrico, metanol e água. A separação do lítio dos demais componentes é obtida, com uma mistura de metanol 80%v/v e ácido nítrico 0,5M, com vazão 3 mL min^{-1} . A determinação dos teores de lítio, sódio e cálcio nas soluções de cada ciclo cromatográfico da troca iônica, foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio, ICP-OES. A partir da avaliação dos resultados e das condições experimentais obteve-se a resolução cromatográfica dos picos desses cátions. Os cálculos sugerem que, a partir das soluções obtidas na etapa de eluição, obtém-se o Li_2CO_3 com pureza da ordem de 99% ou superior em determinadas frações.

Palavras-chave: Troca iônica; carbonato de lítio; resina trocadora de cátions.

ABSTRACT

OLIVEIRA, G. A. C. **PURIFICATION OF LITHIUM CARBONATE USING THE ION EXCHANGE TECHNIQUE**, 2020. 95 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

The production of lithium carbonate, Li_2CO_3 , is the result of extraction processes from several minerals, for example, the spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Products of 85% purity in Li_2CO_3 are used in applications such as synthetic enamels, adhesives, greases and lubricants. For batteries and medicines applications, a required purity of 99% in Li_2CO_3 is needed. That is why high purity raw materials have higher added value, as they are intended to be used in high technology applications or strategic areas. The objective of this work is to enable the purification of Li_2CO_3 via ion exchange operation. The undesirable impurities in Li_2CO_3 present in higher concentration are sodium and calcium. In order to separate these two elements from lithium or at least decrease their concentrations, a strong cation exchange resin in hydrogen form was used. This resin was conditioned with 50% v/v methanol, MeOH, and 0.1M nitric acid solution, HNO_3 . The experiments were based on a 98.5% pure Li_2CO_3 solution. The eluent components used in the elution step was: nitric acid, methanol and water. Separation of lithium from other components was achieved with a mixture of 80% v/v methanol and 0.5M nitric acid solution, with a flow rate of 3 mL min^{-1} . The determination of lithium, sodium and calcium contents in the solutions of each ion exchange chromatographic cycle was performed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES. The chromatographic peak resolution of these cations was obtained after evaluation of the results and the experimental conditions. The calculations suggest that fraction in the elution step, fractions of 99% pure Li_2CO_3 or higher can be obtained.

Key words: Ion exchange; lithium carbonate; cation exchange resin.

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 - Tecnologias para extração de lítio a partir de salmoura e seus mecanismos.....	23
Tabela 2 – Planejamentos Fracionário Saturado de oito ensaios, para avaliar como sete variáveis afetam a purificação do Li_2CO_3	43
Tabela 3 - Características gerais do trocador utilizada no trabalho.	44
Tabela 4 - Composição química do carbonato de lítio.	45
Tabela 5 - Condições experimentais/parâmetros das operações de troca iônica.	48
Tabela 6 - Composição química da solução de trabalho. Principais cátions de interesse.	50
Tabela 7 - Parâmetros e valores (-) e (+) utilizados nos processos de troca iônica.	52
Tabela 8 - Planejamento fracionário saturado de 8 experimentos com 7 parâmetros para o estudo da purificação do Li_2CO_3 (troca iônica).....	53
Tabela 9 - Concentrações dos lotes de Li_2CO_3 fornecidos pela CBL.....	55
Tabela 10 - Condições experimentais para o teste de purificação do Li_2CO_3	56
Tabela 11 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na recuperação do Li^+	69
Tabela 12 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na largura do pico de Li^+	70
Tabela 13 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na distância do fim da saída do Li^+ e o início da a saída do Na^+	72
Tabela 14 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na concentração de Li^+	73
Tabela 15 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na saída de Li^+	75

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Página

Figura 1 - Consumo de Lítio no ano de 2019.	18
Figura 2 - Uso anual de lítio em toneladas em cada uma das indústrias de uso primário de lítio de 2003 a 2020.	19
Figura 3 - Estimativas globais de Lítio, em milhares de toneladas métricas: (a) Recursos e (b) Reservas segundo o tipo de depósito.	20
Figura 4 – Matriz estrutural de um trocador iônico.	31
Figura 5 - Síntese de resina catiônica.	33
Figura 6 - Síntese de resina aniônica.	34
Figura 7 - Esquema da tocha do ICP-OES	40
Figura 8 - Representação esquemática dos componentes em um ICP-OES.	41
Figura 9 - Montagem experimental do processo de troca iônica, onde se vê a coluna com o trocador catiônico AG50W-X8 (Bio-Rad Labs. Inc.) e a bomba dosadora peristáltica.	49
Figura 10 - Fluxograma do processo de purificação do lítio até a determinação dos cátions por ICP-OES.	51
Figura 11 - Montagem experimental do processo de troca iônica dos testes de otimização do processo. Utilizando duas colunas de vidro com o trocador de íons AG 50W-X8, essas colunas foram envolvidas por uma camisa de acrílico, por onde entrava e saía água na temperatura ideal de trabalho, para controlar a temperatura utilizou-se dois termômetros nas colunas e 1 termômetro no reservatório de água (béquer) para a água circular nas colunas utilizou-se uma bomba d'água. A vazão foi controlada utilizando duas bombas peristálticas, as amostras foram recolhidas em tubos de centrifuga de 50 mL.	54
Figura 12 - Montagem experimental do processo de troca iônica. Utilizou-se duas colunas de vidro com trocadores de íons AG 50W-X8 e 2 bombas peristálticas para controle da vazão desejada de trabalho. As amostras foram recolhidas em tubos de centrífuga de 50 mL.	57

Figura 13 - Curva de eluição dos cátions no experimento A, obtida pela técnica de ICP-OES.	61
Figura 14 - Curva de eluição dos cátions no experimento B, obtida pela técnica de ICP-OES.	62
Figura 15 - Curva de eluição dos cátions no experimento C, obtida pela técnica de ICP-OES.	63
Figura 16 - Curva de eluição dos cátions no experimento D, obtida pela técnica de ICP-OES.	64
Figura 17 - Curva de eluição dos cátions no experimento E, obtida pela técnica de ICP-OES.	65
Figura 18 - Teste para verificação de significância dos efeitos na recuperação do Li ⁺	68
Figura 19 - Curva dos efeitos significativos na recuperação do Li ⁺	69
Figura 20 - Efeito significativo na largura do pico de Li ⁺	71
Figura 21 - Efeito significativo na distância do pico de Li ⁺ e Na ⁺	72
Figura 22 - Efeito significativo da concentração de Li ⁺	74
Figura 23 - Efeito significativo no início da saída do Li ⁺	75
Figura 24 - Curva de eluição do experimento 1.	76
Figura 25 - Curva de eluição do experimento 2.	77
Figura 26 - Curva de eluição do experimento 3.	77
Figura 27 - Curva de eluição do experimento 4.	78
Figura 28 - Curva de eluição do experimento 5.	78
Figura 29 - Curva de eluição do experimento 6.	79
Figura 30 - Curva de eluição do experimento 7.	79
Figura 31 - Curva de eluição do experimento 8.	80
Figura 32 - Eluição do Li ⁺ , Na ⁺ e Ca ²⁺ no Lote 1, obtida pela técnica de ICP-OES.	81
Figura 33 - Eluição do Li ⁺ , Na ⁺ e Ca ²⁺ no Lote 2, obtida pela técnica de ICP-OES.	82
Figura 34 - Eluição do Li ⁺ , Na ⁺ e Ca ²⁺ no Lote 3, obtida pela técnica de ICP-OES.	83

LISTA DE ABREVIATURAS

°C	Grau Celsius
CBL	Companhia Brasileira de Lítio
CIA	<i>Central Intelligence Agency</i>
CEQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
C-SbA	Ácido antimônico (V) cristalino
DVB	Divinilbenzeno
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio
LAQA	Laboratório de Análises Química e Ambiental
ME	Margem de erro
P.A.	Pronto para análise
SME	Margem de erro simultânea

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	17
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	18
3.1	Aplicação	18
3.2	Depósitos de Lítio	19
3.3	Tecnologias de extração de lítio	22
3.3.1	Precipitação de fosfato	25
3.3.2	Adsorvente à base de Al/Mn/Ti.....	26
3.3.3	Extração por Solvente	26
3.3.4	Membranas.....	27
3.3.5	Redução de Fosfato Férrico	27
3.4	Troca Iônica	28
3.5	Separação Lítio, Sódio e Cálcio	35
3.6	Técnica Analítica	38
3.6.1	Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio, ICP-OES. 38	
3.7	Planejamento Fracionário Saturado	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	Reagentes	44
4.2	Materiais e Equipamentos	46
4.3	Análises químicas.....	46
4.3.1	Equipamentos.....	46
4.4	Procedimentos de troca iônica.....	47

4.4.1	Testes preliminares	47
4.4.2	Testes de otimização e entendimento do processo	52
4.4.3	Amostras de Carbonato de Lítio – Teste de eficiência	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	Testes preliminares	60
5.1.1.	Experimento A	60
5.1.2.	Experimento B	62
5.1.3.	Experimento C	63
5.1.4.	Experimento D	64
5.1.5.	Experimento E	65
5.2	Testes otimização e entendimento do processo	65
5.3	Amostras de Carbonato de Lítio – Teste de eficiência	80
6.	CONCLUSÕES	84
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1 INTRODUÇÃO

O lítio é o metal mais eletropositivo dos elementos metálicos. Na crosta terrestre sua concentração é de 0,002 a 0,006% em peso sendo, o 33º elemento mais abundante da natureza (ATKINS *et al.*, 2010). O lítio e seus compostos, têm um papel muito importante no desenvolvimento e produção de baterias de íons de lítio (GROSJEAN *et al.*, 2012), produtos farmacêuticos (O'DONNEL *et al.*, 2003), energia nuclear (EL-GENK *et al.*, 2005) e outras indústrias. Os compostos de lítio são obtidos nos minerais: espodumênio, lepidolita, ambligonita ou petalita e de salmouras que tem alto teor de lítio (BRAGA *et al.*, 2019).

O lítio é um elemento químico de estrutura atômica relativamente simples decorrente do fato de ter apenas 3 prótons. É um elemento químico de símbolo Li e pertence ao grupo dos metais alcalinos. O lítio é o metal mais leve de todos os metais, com densidade de $0,534 \text{ g cm}^{-3}$ (ATKINS *et al.*, 2010). Porém, essa simplicidade não impede de atualmente ser um material de grande interesse comercial e estratégico. Esse interesse não é recente. Em um documento de 1952, (CIA, 1952), a *Central Intelligence Agency*, CIA, dos Estados Unidos produziu um documento secreto (*Economic Intelligence Report*) intitulado “*Production and Uses Of Lithium and Beryllium In The Soviet Bloc*” que foi tornado público somente em 2013. Esse documento apresenta algumas considerações básicas e a situação técnica e estratégica no Bloco Soviético quanto às potenciais fontes, beneficiamento e aplicações do lítio.

Atualmente, mesmo após inúmeras mudanças no setor tecnológico e produtivo mundial, o lítio mantém seu interesse estratégico às nações e a grupos econômicos devido à sua grande demanda como matéria prima para a produção de componentes de armazenamento de energia (baterias eletro-químicas) (SWAIN, 2017).

O carbonato de lítio, Li_2CO_3 , é a matéria prima mais utilizada para a fabricação de baterias de Li^+ , cuja indústria é o maior consumidor de Li^+

atualmente. Para a aplicação na indústria de baterias de Li^+ é necessário que o Li_2CO_3 tenha pureza superior a 99,5% e para aplicação na área nuclear (área estratégica para algumas nações) superior a 99,9%. Assim, os métodos de purificação precisam ser eficientes de modo a obter o Li_2CO_3 com essas características de pureza (LINNEEN, *et al.*, 2019).

Essa demanda pelo lítio faz com que algumas nações estabeleçam planos estratégicos para o domínio do ciclo de prospecção e beneficiamento finalizando com a oferta de produtos com alto valor tecnológico agregado. Atualmente, frente à demanda desses produtos algumas nações se posicionam estrategicamente segundo suas potencialidades e interesses (MORIGUTI, 1998).

Independentemente da origem, o minério, o reprocessado, o concentrado ou qualquer que seja a etapa do tratamento, as técnicas de operações unitárias para a separação/extração e purificação do lítio, passam por processos e rotas seletivas ou específicas baseadas em extração líquido-líquido (HANO *et al.*, 1992; HARVIANTO *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2014), precipitação (HAMZAOUI *et al.*, 2003; NIE *et al.*, 2017), adsorção com sorbentes sólidos, peneira molecular, eletrodialise e tecnologias que utilizam membranas (DU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2007; BANSAL *et al.*, 2005; MA *et al.*, 2007; ZANTE *et al.*, 2019; CAI *et al.*, 2019).

No Brasil, o Espodumênio é um dos minérios mais importantes para a obtenção do lítio. Esse minério apresenta fórmula química básica $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Após as várias etapas de beneficiamento e purificação, o produto resultante ou concentrado já perdeu quase a totalidade do Al e do Si. O Na^+ , Ca^{2+} e outros elementos alcalinos e alcalinos terrosos continuam em quantidades significativas devido às semelhanças do comportamento químico desses elementos e o lítio. As aplicações subsequentes poderão demandar etapas adicionais de purificação para a separação/minimização do conteúdo de Na^+ e Ca^{2+} .

O Na^+ e o Ca^{2+} apresentam pelo menos uma característica muito desfavorável para os materiais nessa etapa de produção, ou seja, são muito comuns e, com frequência, são incorporados aos produtos tanto de forma não intencional como estando presentes na forma de impurezas nas matérias primas utilizadas.

Neste trabalho a técnica escolhida para a purificação do carbonato de lítio foi a troca iônica, devido ao comportamento químico dos íons de Li^+ , Na^+ e Ca^{2+}

ser muito semelhantes e por ser uma técnica eficiente para processos de purificação de matérias primas.

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho visa o desenvolvimento de um processo de troca iônica utilizando resina trocadora cátions para a purificação de carbonato de lítio.

Os objetivos específicos são:

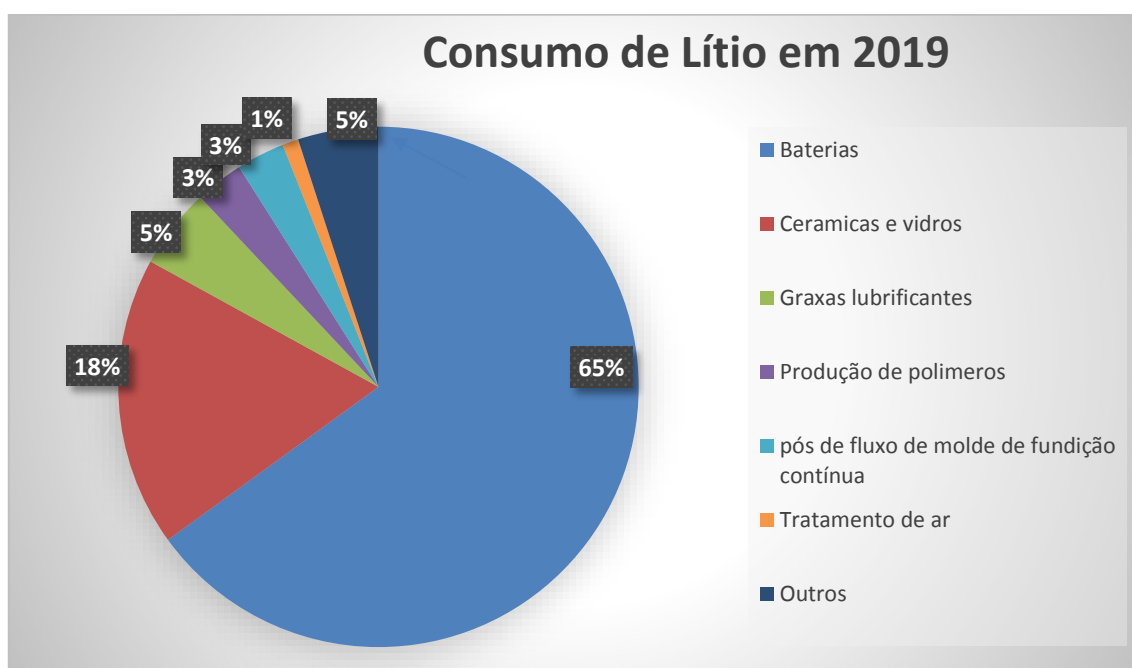
- Selecionar e trabalhar com uma resina de trocador de íons que seja facilmente disponível comercialmente;
- Avaliar a resposta do trocador de íons em função do desempenho em separar os cátions de interesse (Li^+ , Na^+ e Ca^{2+});
- Avaliar a resposta do trocador de íons para o desempenho em reter e recuperar (purificar) o lítio;
- Avaliar a resposta do trocador de íons em função da necessidade de habilidades específicas e/ou condições experimentais durante o seu uso;
- Utilizar a técnica analítica espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio, ICP-OES, para caracterizar as concentrações dos metais nas amostras coletadas durante o processo de troca iônica;
- Estabelecer as condições experimentais de uso com vistas a obter purificação partindo-se de material de elevada pureza (carbonato de lítio, Li_2CO_3);
- Aplicar o processo em amostras reais de carbonato de lítio, Li_2CO_3 , fornecidas pela empresa CBL (Companhia Brasileira de Lítio) e
- Obter um material final com alta pureza de Li^+ , para aplicação em baterias de lítio.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Aplicação

Para o ano de 2019, estima-se que o consumo global de lítio para as suas diversas aplicações tenha sido de: baterias, 65%; cerâmica e vidro, 18%; graxas lubrificantes, 5%; produção de polímero, 3%; pós de fluxo de molde de fundição contínua, 3%; tratamento de ar, 1%; e outros usos, 5% (Figura 1). Nos últimos anos o uso de lítio para baterias eletroquímicas recarregáveis aumentou pelo fato da crescente utilização desses componentes no mercado de dispositivos eletrônicos portáteis, ferramentas elétricas, veículos elétricos e eletro-eletrônicos em geral (MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2019).

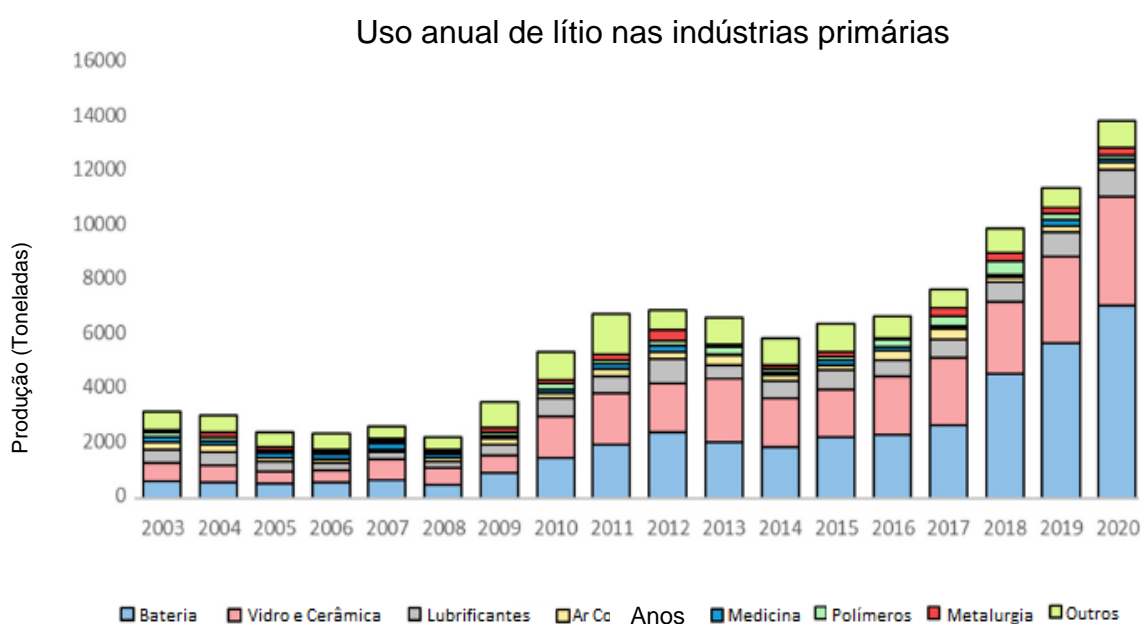
Figura 1 - Consumo de Lítio no ano de 2019.



Fonte: Adaptado MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2020.

A Figura 2 mostra as mudanças no uso do lítio de 2003 a 2020. Percebe-se claramente o aumento absoluto e relativo da demanda por lítio para atender a indústria de baterias de lítio (KAVANAGH, 2018).

Figura 2 - Uso anual de lítio em toneladas em cada uma das indústrias de uso primário de lítio de 2003 a 2020.



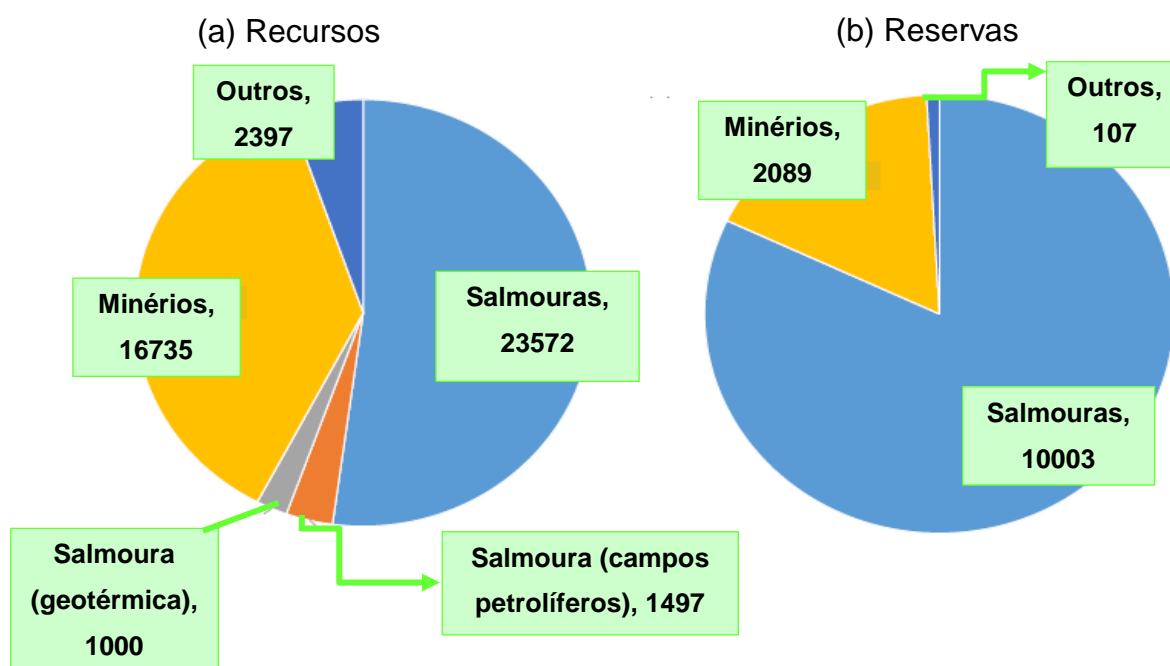
Fonte: Adaptado KAVANAGH, 2018.

3.2 Depósitos de Lítio

Lítio é o metal mais leve na Natureza. e tornou-se uma mercadoria de aplicação tecnológica de alta demanda global.(ZICARI, 2015). A maior parte matéria prima “lítio” é produzida na forma de carbonato de lítio, hidróxido de lítio ou cloreto de lítio para seu uso posterior conforme a demanda do processo. Apenas uma pequena fração é produzida até o metal devido à pouca demanda (SVERDRUP, 2016).

O carbonato de lítio é produzido principalmente a partir da mineração, extração e tratamento de dois recursos principais: minérios de espodumênio e salmouras (GROSJEAN, 2012). A tecnologia de separação aplicada depende do tipo do depósito mineral (componente principal e impurezas associadas). Os recursos são depósitos confirmados e estimados, enquanto as reservas são definidas apenas como depósitos conhecidos, sendo essas definições e dados existentes essenciais para o planejamento estratégico das nações detentoras. Dois tipos de depósitos de lítio devem ser distinguidos: depósitos de salmoura e minérios de lítio (MARTIN, 2017). No Brasil, os depósitos são exclusivamente constituídos por minérios de lítio. A Figura 3 apresenta a estimativa dos recursos e reservas globais de lítio com base nos dados de 2015. Ressalta-se que as quantidades processadas são pequenas face ao acentuado aumento da demanda por baterias eletroquímicas desse elemento. A escassez de reservas ou a distribuição irregular faz com que nações detentoras de fontes e do domínio do ciclo do lítio (de forma similar ao domínio do Ciclo do Combustível Nuclear) se posicionem estrategicamente nesse mercado.

Figura 3 - Estimativas globais de Lítio, em milhares de toneladas métricas: (a) Recursos e (b) Reservas segundo o tipo de depósito.



Fonte: Adaptado FUKUDA, 2019

As salmouras constituem cerca de 58% dos recursos globais e 82% como reservas, enquanto os minérios, aproximadamente 37% e 17%, respectivamente. As salmouras são recursos com altas concentrações de sais minerais, incluindo, é claro, uma pequena fração de lítio. Salmouras são classificadas como: salmoura geotérmica, salmoura de campos petrolíferos e salmoura continental. A maior parte do lítio extraído de salmoura é decorrente da exploração da salmoura continental, sendo essa responsável por 59% da produção mundial. A extração de salmoura geotérmica e salmoura de campos petrolíferos também foi relatada nos últimos anos, tornando-se economicamente viável à medida que outras fontes apresentem sinais de exaurimento e também por desenvolvimento de outras alternativas tecnológicas de exploração. As salmouras de onde o lítio é extraído, possuem um grande número de impurezas, como magnésio, cálcio, sódio e potássio. Para remover as impurezas presentes nas salmouras, tecnologias como, membranas iônicas, extração com solvente, precipitação e troca iônica foram aplicadas para recuperar esse lítio de salmoura (MENG, 2019). Os teores de lítio presentes nas salmouras de lago de sal são baixos (0,017 a 0,15%) e variam muito, entre diferentes salares e nas diferentes áreas de um mesmo salar.

Os principais salares para extração de lítio são encontrados na Argentina, Bolívia e Chile, sendo esses países são conhecidos como o Triângulo de Lítio. A região é responsável por 55% das reservas mundiais e 85% do lítio proveniente de salmoura. As estimativas sugerem que o salar de Uyuni na Bolívia possua o maior depósito mundial com 10,2 milhões de toneladas de lítio, equivalente a 38% dos recursos globais (LOPEZ, 2019). O maior produtor de lítio do mundo é o Chile, onde o lítio é extraído da salmoura no Salar de Atacama (MESHAM, 2014). O Salar de Uyuni, na Bolívia, é o maior salar do mundo em reserva de lítio (MARTIN, 2017). Além do triângulo de lítio, existem numerosos depósitos de salmoura em todo o mundo em países como Canadá, China, Índia, Israel e Estados Unidos (KAVANAGH, 2018).

O lítio também pode ser extraído do espodumênio. Este é um minério rico em lítio, que é encontrado em um tipo especial de rocha chamado pegmatita. Foi o primeiro recurso explorado para produzir lítio em escala industrial, mas agora é extraído apenas em alguns lugares, principalmente na mina de Greenbushes,

Austrália. No Brasil, os recursos de lítio (minério) identificados são de 400.000 toneladas (MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2019).

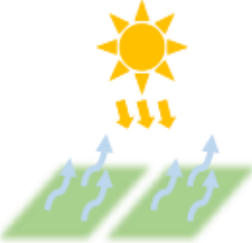

Pegmatita vem da palavra grega pegma, que significa "congelado", "endurecido". Em processos geológicos, a pegmatita é a última a solidificar e como esfria lentamente, os elementos tornam-se difusos (o lítio inclusive). Esse processo de esfriamento tende a enriquecer a rocha com determinados elementos, sendo a presença de lítio e outros elementos voláteis, como flúor e boro, uma das características que determina esse processo de esfriamento, resultando em cristais maiores porém menos numerosos (KAVANAGH, 2018).




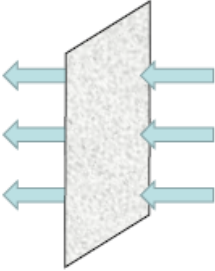
Os minerais de importância comercial são poucos, sendo os exemplos mais importantes o espodumênio, a lepidolita, a petalita e a ambligonita. O espodumênio é um silicato estável de alumínio e lítio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), com um teor teórico de lítio de 1,9 a 3,3%. Em escala industrial, o espodumênio é o mineral mais importante para a extração de Li^+ sendo caracterizado por alto teor desse elemento, extensos depósitos e comercialmente viável para ser explorado (MENG, 2019).

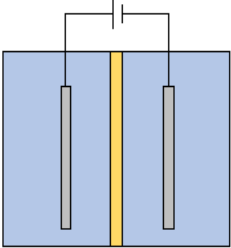
3.3 Tecnologias de extração de lítio

Nas últimas décadas, a rota que combina evaporação solar e carbonatação tem sido empregada para obter compostos de lítio de relativa pureza. Porém, essa combinação pode ser usada apenas à exploração de salmoura com concentração relativamente alta de lítio, ou seja, acima de 500 mg/L. O procedimento de evaporação, apesar de consumir pouca ou nenhuma energia, leva aproximadamente um ano para concentrar o lítio e precipitar na forma de carbonato. Assim, outros processos mais rápidos foram considerados e estudados recentemente, como mostra a Tabela 1. Esta seção analisa essas tecnologias considerando alguns exemplos práticos (KUMAR *et al.*, 2019).

Tabela 1 - Tecnologias para extração de lítio a partir de salmoura e seus mecanismos.

Tecnologia	Mecanismo	Desenvolvedor
<p data-bbox="300 577 475 667">Evaporação Solar</p> 	<p data-bbox="785 430 1219 739">As soluções contendo lítio nas salmouras são concentradas por aquecimento solar, onde o carbonato de lítio precipita após a adição de carbonato de sódio.</p> $2\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$	<p data-bbox="1251 604 1449 640">Convencional</p>
<p data-bbox="300 990 475 1079">Precipitação de fosfato</p>	<p data-bbox="785 963 1219 1111">No lugar do carbonato de sódio, o ácido fosfórico é usado para precipitar o lítio.</p> $3\text{LiCl} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$	<p data-bbox="1305 999 1394 1034">Posco</p>
<p data-bbox="300 1370 475 1406">Troca Iônica</p> 	<p data-bbox="785 1299 1219 1554">Os íons de lítio são adsorvidos nas camadas de hidróxido de alumínio formadas em resinas de troca iônica.</p>	<p data-bbox="1264 1357 1439 1424">Dow (LEE, 1982)</p>
<p data-bbox="290 1680 485 1823">Adsorvente à base de alumínio</p>	<p data-bbox="785 1599 1219 1908">Os íons de lítio são adsorvidos pelo mesmo mecanismo da adsorção de resina de troca iônica. O adsorvente na forma de pó ou esferas granuladas.</p>	<p data-bbox="1251 1635 1449 1872">Simbol (HARRISON <i>et al.</i>, 2014; BURDA <i>et al.</i>, 2014)</p>

Tecnologia	Mecanismo	Desenvolvedor	
Adsorvente à base de manganês		Os íons de lítio são adsorvidos em camadas de óxido de manganês, como $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ e $\lambda\text{-MnO}_2$.	Jogmec (CHITRAKAR <i>et al.</i> , 2013)
Adsorvente à base de titânio		Os íons de lítio são adsorvidos em camadas de óxido de titânio, como o H_2TiO_3 .	Neometals
Extração por solvente		Os íons de lítio são extraídos para uma fase oleosa a partir de uma fase aquosa.	Tenova (COHEN <i>et al.</i> , 2018; TENOVA)
Nanofiltração		Os íons de lítio são concentrados utilizando as diferenças nas taxas de rejeição de íons e rejeição do fluxo de água através de uma membrana	MGX (BOGNER)

Tecnologia	Mecanismo	Desenvolvedor
Eletrólise por membrana	 <p data-bbox="810 376 1190 517">Os íons magnésio e cálcio são removidos como hidróxido.</p> $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ <p data-bbox="986 600 1027 651">↓</p> $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	(DÍAZ et al., 2019)
Redução de fosfato férrico	<p data-bbox="520 943 1214 1093">Os íons de lítio são extraídos seletivamente para formar fosfato ferroso de lítio pela redução do fosfato férrico pelo tiossulfato.</p> $2\text{FePO}_4 + 2\text{LiCl} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{LiFePO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaCl}$	(DÍAZ et al., 2019)

Fonte: Adaptada FUKUDA, 2019

3.3.1 Precipitação de fosfato

A precipitação de fosfato é uma tecnologia nova que substitui a etapa de carbonatação no processo de evaporação solar. Para precipitar o lítio presente na salmoura adiciona-se ácido fosfórico, como representado na Equação (1).



Para converter o fosfato de lítio em carbonato ou hidróxido de lítio esse método depende de etapas adicionais e ainda assim conseguiu diminuir a etapa de evaporação solar (em alguns casos) precipitando o fosfato de lítio.

3.3.2 Adsorvente à base de Al/Mn/Ti

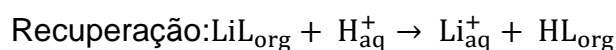
Alguns óxidos/hidróxidos metálicos podem adsorver o lítio. Eles têm uma seletividade maior do que as resinas de troca iônica, porém esse processo de separação leva mais tempo que o processo de usando resinas de troca iônica, já que o lítio precisa ser intercalado entre as camadas dos óxidos/hidróxidos metálicos (FUKUDA, 2019).

Os adsorventes à base de alumínio são compostos de $\text{LiCl}/\text{Al}(\text{OH})_3$, que têm uma semelhança com a resina carregada de alumínio. Este possui locais de adsorção ao longo de toda a superfície.

Adsorventes à base de manganês apresentam alta seletividade para o lítio. O mecanismo de adsorção desse adsorvente é o mesmo que os adsorventes de alumínio. O adsorvente à base de manganês está sendo testado no salar de Uyuni na Bolívia pela Japan Oil, Gas and Metals National Corporation. Um adsorvente à base de titânio também possui capacidade comparável de recuperação de lítio, de acordo com o estudo de R. Chitrakar et al.,²¹ e a Neometals usou um tipo semelhante de adsorvente à base de titânio para extrair lítio diretamente da salmoura. Os três adsorventes são granulados para operação em colunas e atualmente estão sendo avaliados os aglutinantes ideais e o método de granulação. Apesar do potencial dos três adsorventes, ainda existem poucas operações práticas.

3.3.3 Extração por Solvente

A extração por solvente é outro método favorável para a recuperação do lítio. O íon lítio é extraído e removido pela diferença das solubilidades dos compostos (ou formas químicas) entre a fase aquosa e a orgânica (Equação 2).



O símbolo L refere-se ao extrator de lítio. Vários extratores foram testados ou desenvolvidos para satisfazer a condição de cada metal. A tecnologia de extração por solvente mostra maior seletividade para o lítio em relação a outros íons monovalentes, como íons sódio e potássio. Por outro lado, outros íons divalentes, como íons magnésio e cálcio, devem ser removidos e o lítio deve ser pré-concentrado antes da etapa de extração do solvente para manter a eficiência do processo (FUKUDA, 2019). Esse comportamento está associado à densidade de cargas positivas decorrentes de dois fatores principais: a carga e o raio iônico.

3.3.4 Membranas

A nanofiltração e osmose reversa de baixa pressão podem ser aplicadas na separação de íons de lítio em soluções aquosas com características de salmouras (Somrani et al.28). Esse processo com membranas nanofiltrantes pode ser aplicado a soluções com baixas concentrações de lítio, como ocorre nas águas residuais de petróleo e gás. Além disso, embora a incrustação seja uma grande preocupação (elevado teor de sólidos dissolvidos), o processo de membrana pode ser aplicado a uma variedade de salmouras ou águas residuais quando as condições são adequadamente conhecidas, determinadas e controladas. O MGX reportou sucesso na extração de lítio dos efluentes aquosos gerados em campos petrolíferos. Além da nanofiltração, alguns pesquisadores investigaram a eletrólise associada à nanofiltração, removendo magnésio e cálcio produzindo íons hidróxido por processos de eletrólise na membrana (FUKUDA, 2019).

3.3.5 Redução de Fosfato Férrico

O conceito é baseado na adsorção do lítio após a reação de redução do fosfato ferroso em meio aquoso. Pode ser utilizado um agente redutor ou favorecido pela aplicação de um potencial externo. Os íons de lítio são seletivamente adsorvidos pelo fosfato férrico com a formação do fosfato ferroso de lítio (FUKUDA,

2019). Nessa reação eletroquímica o fosfato ferroso atua como cátodo recebendo seletivamente os íons Li^+ .

Aspectos como a seletividade e a segurança fazem com que essa tecnologia atraia atenção para a separação e recuperação do lítio em meio aquoso.

3.4 Troca Iônica

A troca iônica é uma técnica eficiente e útil para a separação de íons em solução. Pode ser considerada uma reação química reversível, que ocorre entre o contato de uma resina trocadora de íons (fase estacionária) e uma solução com íons (fase móvel), por meio da qual esses íons ou alguns deles podem ser intertrocados de um meio para outro (ABRÃO, 2014). Desta maneira, para um dado trocador iônico M^-A^+ (fase estacionária), onde cátions A^+ são os íons trocados em solução aquosa pelos cátions B^+ (na fase móvel), a troca iônica pode ser representada pela Equação 3 (TENÓRIO *et al.*, 2001):



A Equação (3) representa uma reação de troca catiônica, onde M^- é o grupo funcional característico na resina. Os cátions A^+ e B^+ são aqueles que devem ser avaliados durante o processo e são chamados contra-íons. Os íons presentes em solução que apresentam a mesma carga da matriz na resina são chamados co-íons.

Para os ânions, pode-se pensar da mesma forma, porém, com a carga oposta. Assim, tem-se uma reação de troca aniônica, que pode ser representado pela Equação 4. Na prática, algumas considerações devem ser observadas distintas entre trocas catiônicas e trocas aniônicas, pois são espécies químicas distintas e, conseqüentemente, com comportamento distintos, específicos ou característicos.



Os primeiros estudos sobre a troca iônica foram realizados pelos químicos agricultores Harry Thompson e John Way em 1850. Em seus estudos com solos verificaram que a lixiviação do solo com soluções de sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, íons de NH_4^+ eram removidos da solução e surgiam íons de Ca^{2+} na solução. Estes últimos estavam presentes inicialmente no solo. Partindo dessas observações, iniciaram os estudos para compreender o que ocorria nesse processo e as tentativas de produzir trocadores iônicos mais apropriados.

As perspectivas de aplicação se mostraram tão animadoras que outros trabalhos surgiram e, como resultado, as primeiras resinas sintéticas de troca iônica surgiram com Adams e Holmes em 1935. A base de sua síntese foi a policondensação de formol com difenóis.

Em 1944 D'Alelio desenvolveu a resina de maior sucesso e cujo conceito ainda é usado nos dias de hoje. A partir da reação de copolimerização de estireno com divinilbenzeno, DVB, D'Alelio obteve o polímero base. O grupamento funcional foi introduzido pela posterior sulfonação com ácido sulfúrico concentrado. Em 1945, a companhia americana *Dow Chemical Co.* iniciou a comercialização da resina trocadora de íons desenvolvida por D'Alelio, talvez o trocador catiônico do tipo forte mais conhecido e versátil e que permitiu grandes avanços tanto nas aplicações quanto no desenvolvimento do conhecimento da troca iônica. Em 1948, outro trocador de sucesso foi desenvolvido, dessa vez um do tipo aniônico forte (ABRÃO, 2014).

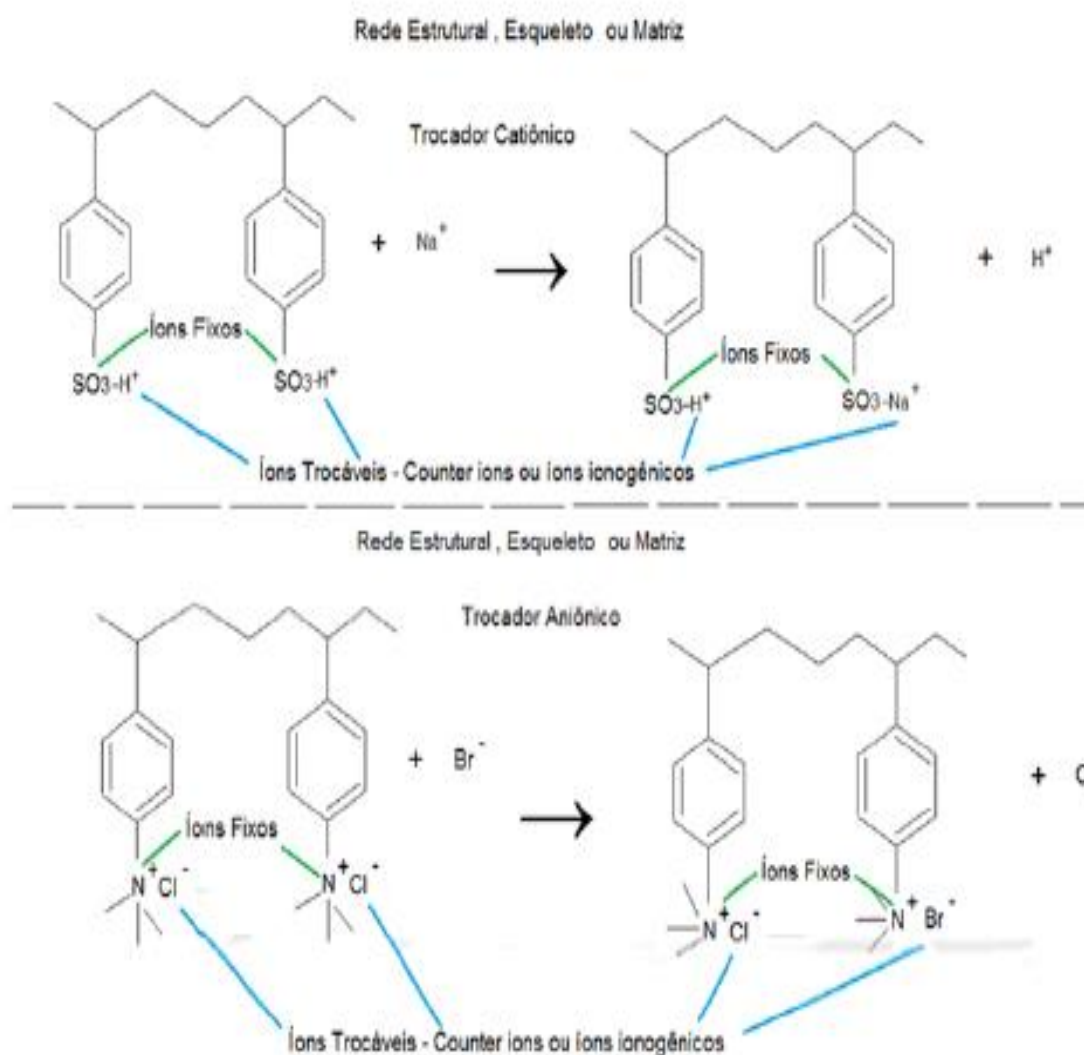
Diferentes tipos de trocadores de íons podem ser produzidos de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca, bem como, características físico-químicas do processo de interesse e morfologia e tamanho das partículas desses trocadores. Trocador iônico é, comumente, um material orgânico sintético, sendo que o polímero base mais comum para as matrizes da resina é o poliestireno (produzido a partir da polimerização do estireno). Esses sólidos insolúveis (fase estacionária) no qual uma das espécies iônicas, que tanto pode ser um cátion ou um ânion, é um macro-íon, não difusível (co-íon), cuja carga se encontra

neutralizada pelas cargas opostas de íons relativamente pequenos e difusíveis (contra-íons) através desse sólido (ABRÃO, 2014).

Os trocadores de íons em que os íons difusíveis são cátions são denominados de trocadores catiônico, enquanto aqueles em que os íons difusíveis são ânions são denominados trocadores aniônicos (HELFFERICH, 1962). Na Figura 4 são representadas as matrizes estruturais tanto de um trocador catiônico quanto de um trocador aniônico.

Um mesmo polímero é utilizado para produzir os trocadores catiônicos e aniônicos. Para ativar esse polímero nos trocadores catiônicos, grupos funcionais ácidos ionizados (O íon H^+ é trocado, por exemplo) são ligados à estrutura da resina e nos trocadores aniônicos adicionam-se grupos funcionais básicos (O íon OH^- é trocado, por exemplo) ionizados. Portanto, são os grupos funcionais que determinam o comportamento químico da resina (aniônica ou catiônica). Dependendo do grupo funcional presente nos trocadores catiônicos e aniônicos, esses podem ser do tipo fraco ou forte (SHEK, *et al.* 2009). Essa é uma das características que definem o sucesso da aplicação dessas resinas. O desenvolvimento de processos de sucesso para aplicação da técnica de troca iônica depende grandemente do conhecimento da Química Fundamental. Os parâmetros envolvidos são inúmeros e não devem ser interpretados individualmente. A avaliação multivariada é sempre indicada no desenvolvimento das aplicações e resoluções de processos.

Figura 4 – Matriz estrutural de um trocador iônico.



Fonte: ABRÃO, 2014

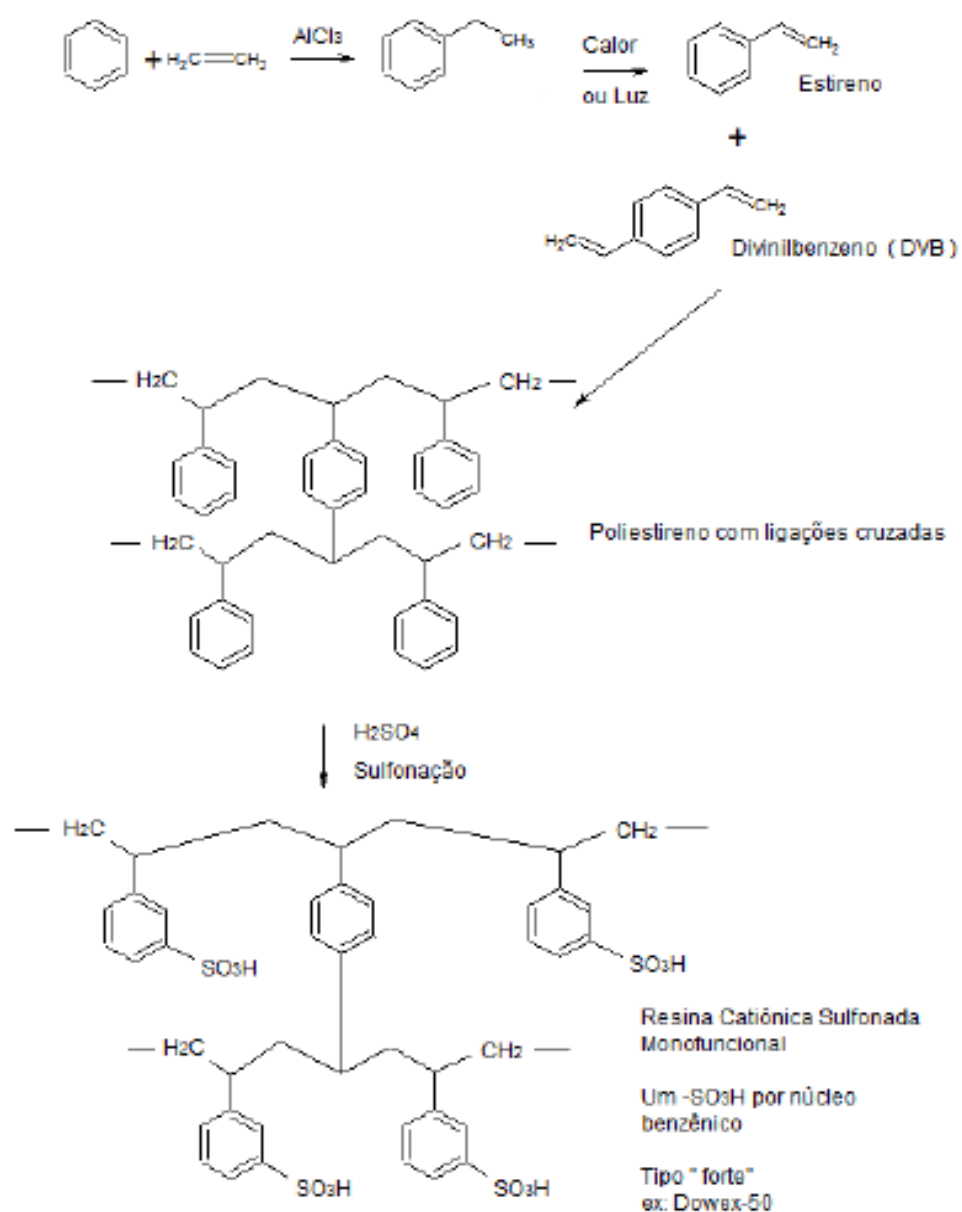
Os trocadores catiônicos têm grupos funcionais carregados negativamente, os quais absorvem íons carregados positivamente. Por outro lado, os grupos funcionais de trocadores aniônicos carregados positivamente absorvem íons carregados negativamente. Esses íons são referidos como contra-íons. Originalmente o poliestireno apresenta uma estrutura linear e quando combinado com o divinil-benzeno, forma-se uma estrutura com fortes ligações cruzadas.

Quanto mais intensas forem estas ligações cruzadas (*cross-linking*), maior é o grau de copolimerização dos trocadores. Assim são as ligações cruzadas que determinam o comportamento físico dos trocadores (estabilidade térmica e mecânica), sendo outro parâmetro determinante para aplicações dessas resinas (SANTOS, 2006).

A porcentagem de divinilbenzeno, DVB, introduzida no polímero durante a síntese é muito importante. Aumentando a porcentagem de DVB a solubilidade da resina diminui, sua porosidade e inchamento também diminui, mas, por outro lado, sua rigidez aumenta. As resinas com alto teor de DVB, isto é, 10- 12% são mais resistentes a condições de oxidação. Outra característica a ser observada é que a velocidade de troca é menor para altos valores de *cross-linking*, ou seja, a mobilidade dos íons é menor dentro do leito da resina. Devido a essas razões resinas são usualmente produzidas com um teor de 8% de DVB (HABASHI, 1993). Esse também é um parâmetro a ser considerado durante a etapa de planejamento dos processos de troca iônica. As Figuras 5 e 6 apresentam as sínteses de trocadores catiônicos e aniônicos respectivamente.

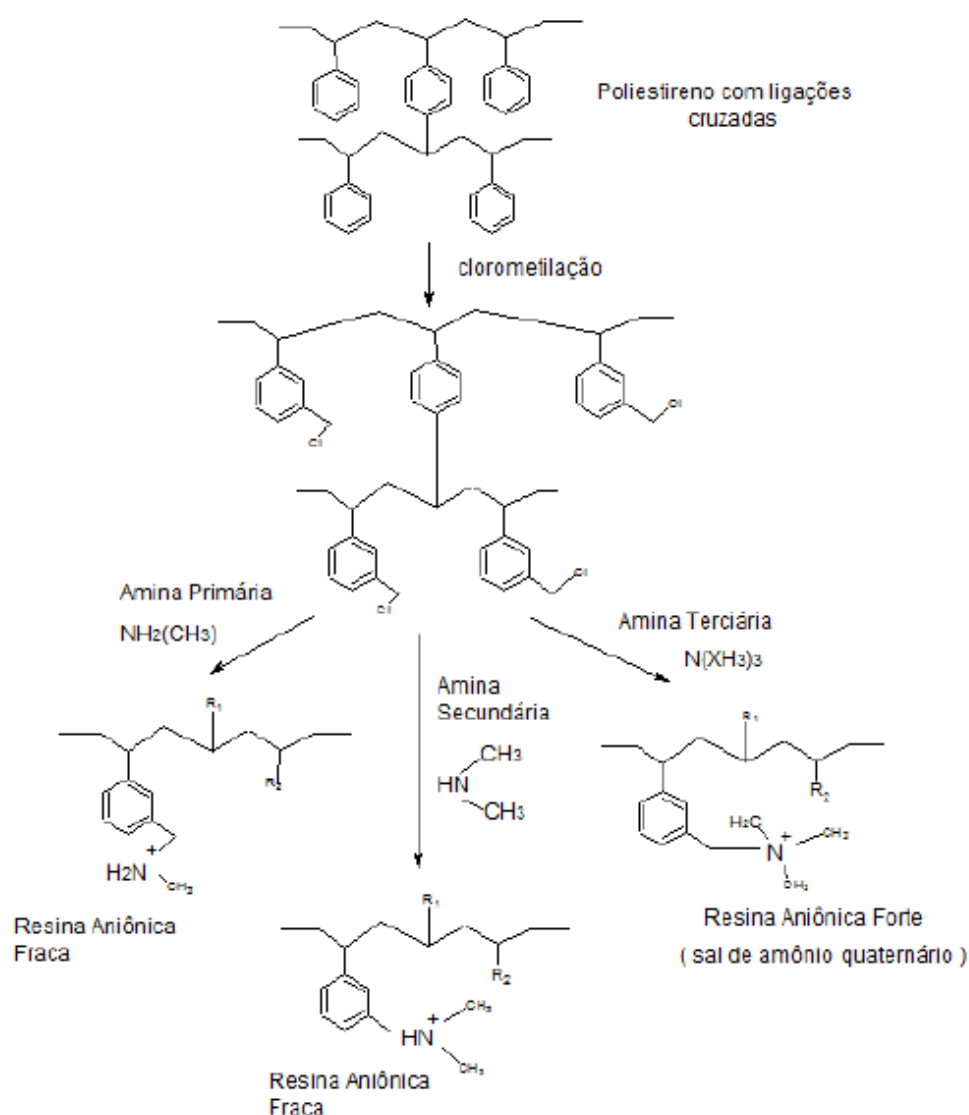
O desempenho das resinas trocadoras de íons é influenciado por diversos fatores, tais como temperatura e pH da solução, peso molecular e intensidade da carga da espécie iônica presente nas fases, geometria da resina de troca iônica, força iônica na solução, tamanho das partículas da resina, natureza do solvente e tempo de contato entre a espécie iônica em solução e na resina (ANAND *et al.*, 2001). Nem sempre as relações entre esses fatores são claramente conhecidas ou entendidas. Cabe ao desenvolvedor do processo obter as melhores condições para os objetivos estabelecidos.

Figura 5 - Síntese de resina catiônica.



Fonte: ABRÃO, 2014

Figura 6 - Síntese de resina aniônica



Fonte: ABRÃO, 2014

As principais vantagens da troca iônica são: capacidade de regeneração das resinas de troca iônica (ou seja, podem ser reutilizadas), alta capacidade das resinas (podem ser utilizadas em processos envolvendo quantidades traços e macro concentrações), técnica experimental econômica e uma excelente estabilidade física, química e térmica (facilidade de manipulação em escala de bancada ou industrial) (ERNEST *et al.*, 1997).

3.5 Separação Lítio, Sódio e Cálcio

A purificação do lítio é alcançada com o sucesso do processo de troca iônica. Apesar de óbvia essa afirmação, várias podem ser as condições que podemos definir como sucesso. Os trabalhos apresentados a seguir ilustram como os diversos autores solucionaram os problemas iniciais aplicando-se os processos de troca iônica.

Strelow *et al.* (1974) conseguiram separar o lítio de outros elementos tais como o sódio, o berílio e outros por meio da técnica de cromatografia de troca iônica. As condições experimentais gerais aplicadas para obter essa separação foram: solução com aproximadamente 5 mmol de lítio e sódio, coluna de vidro com 19 cm de altura e 2,1 cm de diâmetro interno com 60 mL de trocador catiônico forte (H⁺) BioRad AG 50W-X8, 200-400 mesh.

A solução foi percolada com vazão $3,0 \pm 0,3$ mL min⁻¹, porém os autores não informam se utilizaram algum tipo de sistema forçado para alcançarem esse valor de vazão. Uma das condições essenciais para o sucesso da separação foi o emprego de uma solução resultante da mistura de ácido nítrico 1M com metanol a 80% v/v. As determinações dos cátions foram realizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica nas amostras recolhidas durante o processo de troca iônica.

O padrão da separação resultante é um cromatograma com um volume morto inicial de cerca de 200 mL e de 300 mL entre os picos de Li⁺ e de Na⁺. Este é um dos trabalhos essenciais para a linha de estudos deste projeto.

Wei-Sheng Chen *et al.* (2018) desenvolveram uma metodologia para purificação a partir de resíduos de baterias de lítio obtidas após dissolução com ácido sulfúrico. Uma vez que o material de partida é diferente do trabalho anterior, a rota estabelecida considerava o uso de carbonato de sódio para precipitar carbonato de lítio.

Com a adição de CO₂, o carbonato de lítio transformou-se em bicarbonato de lítio e em seguida em uma solução. Para a purificação final, as principais impurezas presentes na solução de bicarbonato de lítio, o sódio e o cálcio, foram removidas utilizando-se um trocador catiônico forte Dowex G26. Os autores comentam que parâmetros como pH e tempo de reação da troca iônica são importantes para que a separação das impurezas seja efetiva.

Depois da remoção das impurezas, as concentrações dos cátions foram determinadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio, ICP-OES. A pureza do carbonato de lítio resultante foi aproximadamente de 99,9%.

Em 1980, Mitsuo Abe *et al* (1990), utilizando uma coluna com resina catiônica Dowex 50W-X8 e uma coluna com ácido antimônico (V) cristalino, C-SbA, separaram o lítio do sódio, cálcio e outros elementos. A montagem experimental considerava para a resina Dowex 50W-X8 uma coluna de 14 cm de altura por 1 cm de diâmetro interno seguida de uma coluna de 2,2 cm de altura por 0,8 cm de diâmetro interno contendo C-SbA.

Uma solução contendo 1×10^{-3} mmol de cada metal foi percolada por ambas as colunas. Para eluir o Li, os autores utilizaram uma solução de HNO_3 0,5 M. O Na^+ retido na coluna com C-SbA, foi eluído com uma solução de NH_4NO_3 6 M e o Mg^{2+} retido na coluna com Dowex 50W-X8 foi eluído com solução de HNO_3 2 M. A vazão aplicada nas duas colunas foi de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$.

A espectrofotometria de absorção atômica foi a técnica utilizada para analisar as amostras obtidas durante o processo. A separação foi efetiva, recuperando-se entre 99 e 100% de cada elemento.

Tian Shihong *et al.* (2012) utilizaram três colunas independentes com resina catiônica AG 50W-X8 para a separação do lítio presente em amostras de rochas. Os autores conseguiram frações enriquecidas de lítio nas três etapas a partir da combinação de diferentes eluentes em cada etapa/coluna. Na primeira coluna, para separar os principais cátions, utilizaram como eluente HCl 2,8M. Conseguiram uma recuperação entre 98,9 e 101,2%, com uma média de 100,0%.

A segunda coluna foi empregada para remover as frações residuais dos maiores elementos, já que esses não são retidos completamente na primeira coluna. O sódio, porém, é uma exceção. Para a eluição, utilizaram uma solução de HCl 0,15M com recuperação entre 97,6 e 101,9% e uma média de 99,9%. Na terceira coluna, utilizando uma solução de HCl 0,5M em 30% de etanol, os autores conseguiram separar o sódio do lítio obtendo uma recuperação entre 99,8 e 103,3% com média de 100,6%.

Korkisch (1989) é uma fonte de informações essencial para qualquer trabalho que envolva operações de troca iônica. Inúmeros são os exemplos apresentados com o objetivo de separar o lítio de outros elementos. Da mesma

forma, inúmeras são as matrizes, combinações de diferentes resinas e de eluentes. A presença de algum tipo de álcool no eluente é uma das condições mais frequentes apresentadas pelo autor, sendo o metanol citado em vários exemplos.

O HNO_3 está presente em inúmeros exemplos apresentados. Outros ácidos também são utilizados, tais como o HCl , o HClO_4 e o HF . A presença desses ácidos em vários exemplos decorre da natureza das amostras nos exemplos. Amostras de origem geológica, por exemplo, muitas vezes dependem de uma combinação de HClO_4 com HF para que sejam solubilizados. Para se evitar uma etapa demorada de eliminação do HClO_4 principalmente, estudam-se soluções de separação na presença desses ácidos.

Em 1998, Moriguti e Nakamura (1998), publicaram resultados de um trabalho para a análise isotópica de lítio em amostras geológicas. O desenvolvimento analítico dependia da separação do lítio da matriz ou dos demais elementos constituintes. Os autores apresentaram um procedimento de separação do lítio lançando mão de 4 colunas de troca iônica todas com a resina catiônica Muromac AG50W-X12, 200-400 mesh.

Usaram HCl para a eluição e separação dos componentes e somente na terceira coluna utilizaram uma combinação do ácido com 30% de etanol. Essa estratégia da combinação de um ácido com um solvente orgânico, normalmente um álcool, tem produzido bons resultados quando se pretende resolver cromatograficamente uma mistura contendo Li e outros elementos (metais alcalinos e alcalinos terrosos, principalmente).

Os autores verificaram que na primeira coluna o Li^+ é bem separado da maior parte dos demais constituintes. Porém, como é de se esperar, o Na^+ , o K^+ , o Mg^{2+} e parte do Ca^{2+} ainda permanecem juntos com o Li^+ . Na segunda coluna, os autores conseguiram separar o Li^+ da maior parte do Na^+ restante. Na terceira coluna (eluição com HCl e etanol), o Li^+ foi separado do Na^+ da forma que os autores necessitavam e, finalmente, a quarta coluna purificou o Li^+ de outros elementos restantes.

O que se percebe nesses e em outros trabalhos é que a separação do lítio com processos de troca iônica de outros elementos concomitantes pode ser realizada principalmente com o uso de resina catiônica. As aplicações, quer seja para fins analíticos (elementar ou isotópico) ou com o objetivo de purificar algum composto de lítio são configuradas a partir da escolha ou definição de um eluente

baseado em um ácido (HCl, HNO₃, por exemplo). Os melhores resultados, porém, decorrem da combinação de um ácido com um álcool.

3.6 Técnica Analítica

A técnica analítica utilizada para determinação dos metais nas amostras coletadas durante o processo de troca iônica deste trabalho é a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio, ICP-OES. Técnica que permite a quantificação de elementos (metais, semimetais e terras raras) em diversos tipos de amostras. Esta técnica foi escolhida por ser uma técnica conceituada na análise de metais.

3.6.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio, ICP-OES.

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio, ICP-OES, é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. Essa técnica tem por objetivo identificar e quantificar os elementos presentes na amostra. É uma técnica multielementar, executa grande número de determinações em pouco tempo, além de poder ser aplicada a diferentes concentrações devido à possibilidade de escolha de linhas de emissão adequadas (HOU, *et al.*, 2000).

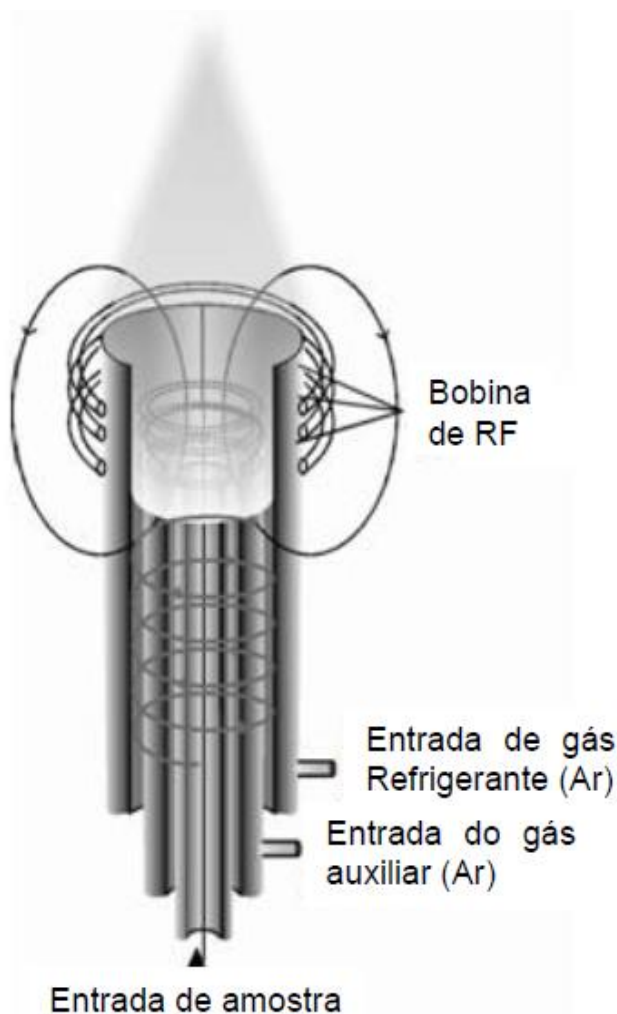
Nessa técnica os elétrons mais externos dos átomos ou, mais comumente, dos íons do elemento de análise estão no estado fundamental, ou seja, com energia mais baixa, absorvem uma determinada quantidade de energia de uma fonte externa. Esses elétrons são levados momentaneamente a um estado excitado, ou seja, com uma energia mais alta. Este processo gera uma condição de instabilidade energética nesses elétrons que, então, resulta na emissão de fóton, para retornar à condição de estabilidade. Essa emissão de fóton pode ocorrer em mais de um evento, resultando em emissão de radiação com energias

características para cada transição eletrônica. Essas transições são específicas do átomo ou íon de cada elemento químico. Essa energia utilizada pode ser uma energia externa na forma de calor ou energia elétrica, por exemplo. No caso desta técnica, a energia é suprida por um plasma de argônio (SKOOG, *et al.*, 1998).

A fonte de energia utilizada em ICP-OES é um plasma de argônio altamente ionizado, estável e quimicamente inerte, que chega a temperaturas próximas a 10.000 K. Esse plasma permite a tanto a atomização de elementos da amostra quanto a excitação dos elétrons mais externos (PERKIN ELMER, 2004).

O plasma pode ser definido como um gás fortemente ionizado, constituído por elétrons, íons e partículas neutras. Na ICP-OES, o plasma é formado em uma tocha de quartzo, que é constituída por três tubos de quartzo concêntricos, são eles o externo, intermediário e o interno, por onde fluem o gás argônio. No topo deste tubo há uma bobina de cobre pela qual passa uma corrente elétrica alternada gerada por um gerador de radiofrequência (HOU, *et al.*, 2000). Na Figura 7 é apresentado o esquema de uma tocha usada em um sistema de plasma de argônio. Uma bobina Tesla é utilizada para iniciar a formação do plasma. Essa fonte gera uma descarga elétrica na região de entrada do argônio, produzindo íons e elétrons desse gás. Esses íons são acelerados pelo campo elétrico oscilante (radiofrequência), que colidem com outros átomos e íons de argônio, causando outras ionizações em cadeia e elevação da temperatura até a formação do plasma (SKOOG, *et al.*, 1998).

Figura 7 - Esquema da tocha do ICP-OES

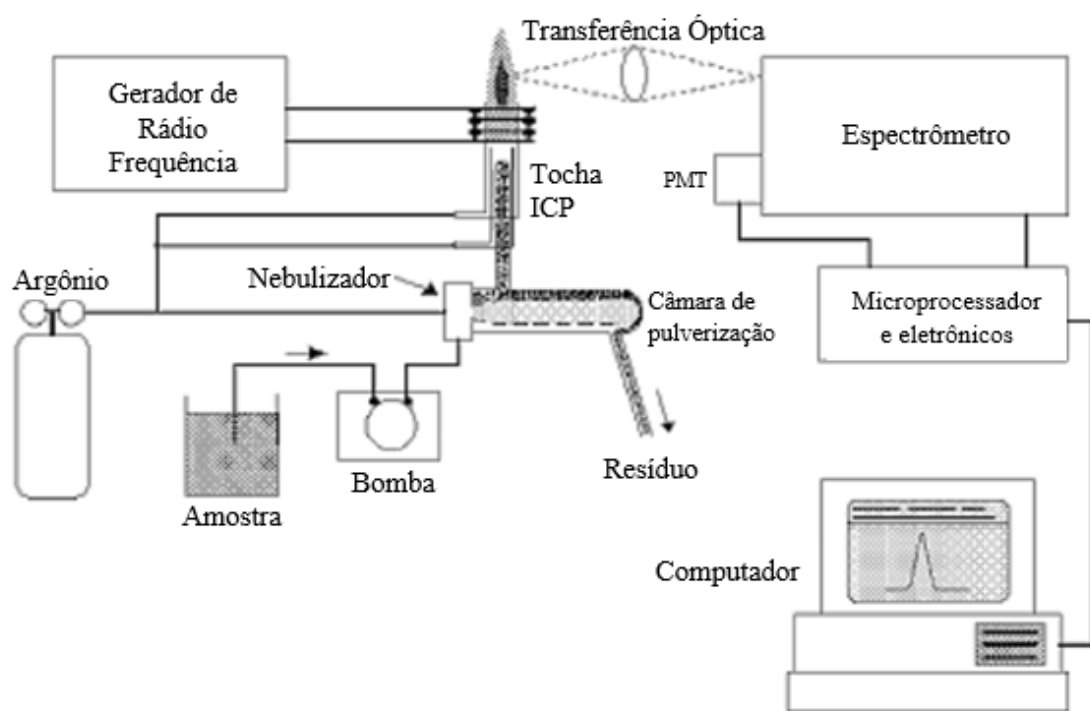


Fonte: HARRIS, 2011.

A amostra (líquida) é introduzida pelo sistema de introdução de amostras. O nebulizador é um dos componentes desse sistema de introdução e tem a finalidade de transformar a amostra líquida em aerossol que será levado até o plasma por meio de um fluxo de argônio. Na região do plasma (muito quente) as gotículas desse aerossol completam a vaporização, são atomizadas, ionizadas e excitadas.

Na Figura 8 é apresentado um esquema que representa cada um dos componentes de um típico ICP-OES.

Figura 8 - Representação esquemática dos componentes em um ICP-OES.



Fonte: Adaptado de BOSS, et al., 1977.

Os elétrons da espécie emitem radiações características que podem ser organizadas na forma de linhas espectrais. A intensidade de cada linha vai depender da probabilidade da transição em questão e do número de átomos que atinge um determinado estado excitado.

A ICP-OES está sujeita às interferências espectrais que são nada mais que transições eletrônicas com comprimentos de onda muito próximos às da linha de interesse de modo que o sistema óptico não consegue resolver. Assim, o sistema de detecção poderá “ler” como uma única linha ou com alguma interferência. Várias são as possíveis soluções para esse problema, podendo ser a escolha de linhas de emissão alternativas, eliminação dos interferentes, diluição da amostra, melhora do sistema óptico, entre outras.

3.7 Planejamento Fracionário Saturado

Uma das propostas deste trabalho é o uso operações de troca iônica para se obter material purificado em relação ao de partida. A partir das principais características desse processo (troca iônica) amplamente suportada pela literatura existente, decidiu-se aplicar o Planejamento Fracionário Saturado para entender, avaliar e propor algumas poucas soluções à demanda definida.

Um dos resultados possíveis da aplicação desse planejamento estruturado é a otimização de processos químicos. Entretanto, este não será um dos nossos objetivos neste trabalho. Contudo, o tratamento dos dados com essa perspectiva nos proporcionará estabelecer ou consolidar a linha de raciocínio e assim, alcançar um dos objetivos que é a obtenção de um material mais puro do que o de partida.

Para tal, iremos variar simultaneamente 7 parâmetros experimentais em intervalos de valores condizentes, um baixo (representado pelo sinal –) e um alto (representado pelo sinal +) para cada um desses parâmetros. Essa é uma das características desse planejamento que será explorado neste trabalho.

Com esses 7 parâmetros iremos estabelecer condições experimentais para 8 experimentos distintos, conforme a Tabela 2. A discussão sobre essa distribuição de valores tem como base a estatística cujo objetivo é otimizar o processo. Cabe ressaltar um aspecto: A avaliação dos resultados/saídas obtidas com a realização desses 8 experimentos permitirá, se for o caso, identificar o fator mais significativo para o estudo. Poderão ser mais de um fator e tanto com contribuição positiva quanto negativa. Em casos específicos, esses resultados poderão também ser avaliados como relação de dois ou mais fatores. Porém, a simplificação da interpretação considerando-se somente como contribuição de fatores individuais não subtrai informações significativas ao estudo (BARROS *et al.*, 2010).

Tabela 2 – Planejamentos Facionário Saturado de oito ensaios, para avaliar como sete variáveis afetam a purificação do Li_2CO_3 .

Experimentos								
Parâmetros	1	2	3	4	5	6	7	8
1	+	+	+	+	-	-	-	-
2	+	+	-	-	+	+	-	-
3	+	-	+	-	+	-	+	-
4	+	+	-	-	-	-	+	+
5	+	-	+	-	-	+	-	+
6	+	-	-	+	+	-	-	+
7	+	-	-	+	-	+	+	-

Fonte: Barros *et al.*, 2010.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Neste trabalho procurou-se utilizar reagentes com maior pureza possível. Uma vez que pelas características do projeto experimental sabia-se de antemão que as concentrações de Na^+ e Ca^{2+} deveriam estar em torno de centenas de $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, a maior preocupação em relação à pureza dos reagentes, incluindo a própria resina de troca iônica, foi a de conhecer as concentrações desses elementos presentes nos reagentes. Ao longo do trabalho experimental, conseguiu-se utilizar reagentes de grau Para Análise, P.A., com teores de Na^+ e Ca^{2+} que não impediram a realização dos experimentos.

O trocador utilizado nos experimentos foi a resina comercial AG 50W-X8, da *Bio-Rad Labs. Inc.* Na Tabela 3 são apresentadas as características do trocador catiônico.

Tabela 3 - Características gerais do trocador utilizada no trabalho.

Trocador catiônico forte	AG 50W-X8
Forma Iônica	H^+
Grupo Funcional	Sulfônico
Capacidade de troca	$1,7 \text{ meq mL}^{-1}$
Granulometria das esferas	200-400 <i>mesh</i>

Fonte: próprio autor.

O material utilizado como base para os estudos preliminares e para a otimização do processo foi um carbonato de lítio, Li_2CO_3 , de elevada pureza cuja caracterização é apresentada na Tabela 4. Esse carbonato é obtido a partir da

carbonatação de uma solução de sulfato de lítio obtida após as etapas de tratamento do minério (Espodumênio). Apesar de se obter um produto já com elevada pureza, esse processo não consegue separar completamente o Na^+ e o Ca^{2+} . Assim, para aplicações onde se exige pureza acima de 99% com, especificamente baixíssimos teores de Na^+ e Ca^{2+} , outros processos devem ser aplicados, sendo a justificativa da realização deste trabalho.

Tabela 4 - Composição química do carbonato de lítio.

Elemento	Teor, %
Li^+	98,5 (Li_2CO_3)
Na^+	0,05
Ca^{2+}	0,25

Fonte: Adaptada de Companhia Brasileira de Lítio, CBL.

Esse material foi fornecido pela Companhia Brasileira de Lítio, CBL, em quatro lotes diferentes. Cada lote apresentava concentrações diferentes de pureza e impurezas que foram consideradas nos cálculos conforme o caso.

Além do Li_2CO_3 e da resina de troca iônica os seguintes reagentes foram utilizados:

- Ácido clorídrico, HCl , 37%, P.A, *Merck Millipore*;
- Ácido nítrico, HNO_3 , 65%, P.A, *Merck Millipore*;
- Metanol, CH_3OH , P.A, *Merck Millipore*;
- Padrão de lítio, $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, *Inorganic Ventures*;
- Padrão de sódio, $10000 \mu\text{g L}^{-1}$, *AccuStandard*;
- Padrão de cálcio, $10000 \mu\text{g L}^{-1}$, *AccuStandard*;
- Solução tampão certificada pH 7, *Merck Millipore*;
- Solução tampão certificada pH 4, *Merck Millipore*;
- Água de elevada pureza

4.2 Materiais e Equipamentos

- Colunas de vidro, 20 cm de altura x 2 cm de diâmetro interno, com válvula;
- Colunas de vidro 50 cm de altura x 2 cm de diâmetro interno, com válvula, com camisa de acrílico com passagem de água para controle de temperatura;
- Mangueiras de silicone diversas;
- Tubos de centrífuga de 15 e 50 mL em polipropileno, com tampa, auto-sustentável;
- Béquer de vidro de 50 mL;
- Funil de vidro de haste longa de aproximadamente 50 mL de capacidade;
- Papel de filtro, filtração lenta, *Whatman*;
- *Erlenmeyer* de vidro de 50 mL;

4.3 Análises químicas

O acompanhamento analítico das etapas do processo adotado foi realizado determinando-se os cátions (Li^+ , Na^+ e Ca^{2+}) por Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio, ICP-OES. Essa técnica produz resultados com boa precisão e sensibilidade adequada para esses cátions de interesse nas condições de trabalho. As análises foram realizadas no Centro de Química e Meio Ambiente, CEQMA, Laboratório de Análises Química e Ambiental, LAQA, no IPEN.

4.3.1 Equipamentos

- Espectrômetro de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio, ICP-OES, Spectro Flame M120, Modula, *Spectro Analytical Instruments*;

- Balança digital com 4 casas decimais, *Ohaus Pioneer*;
- Chapa aquecedora, Eletrolab;
- Mesa agitadora, Marconi Equipamentos Científicos;
- Bomba dosadora peristáltica, Milan Equipamentos Científicos LTDA;
- pHmetro, Model 420A, *Orion Analyser*;
- Agitador magnético, Quimis;
- Bomba de água;
- Termômetro digital, Quimis.

4.4 Procedimentos de troca iônica

4.4.1 Testes preliminares

As condições experimentais dos testes preliminares foram estabelecidas para que se pudesse começar a entender os fenômenos que ocorrem durante uma corrida de troca iônica (preparação do trocador, percolação e eluição) visando a separação do Li^+ das demais impurezas (Na^+ e Ca^{2+}). Além disso, a condução desses experimentos procurou avaliar algumas hipóteses estabelecidas a partir de pesquisa bibliográfica em trabalhos de semelhante condução experimental. Nesses primeiros experimentos utilizou-se basicamente o primeiro lote de Li_2CO_3 fornecido pela CBL.

Foi escolhida a resina catiônica uma vez que a estratégia experimental se baseou na retenção dos principais cátions (Li^+ , Na^+ e Ca^{2+}) seguida da eluição controlada e consequente separação do Li^+ dos demais cátions considerados impurezas.

Para controlar os experimentos, foram selecionados 9 parâmetros experimentais (Tabela 5). Valores de operação foram estabelecidos de modo a permitir entender a lógica dos processos que eventualmente determinam a separação do Li dos demais cátions e também avaliar algumas hipóteses a respeito de detalhes do comportamento experimental (observações ao longo do processo).

Tabela 5 - Condições experimentais/parâmetros das operações de troca iônica.

Parâmetros	A	B	C	D	E
Tamanho da coluna, cm	20 x 2				
Quantidade de resina, mL	30	40	40	40	40
Solução de Condicionamento	HNO ₃ 0,1 M em 50% v/v MeOH				
Quantidade de Li ⁺ na solução carga	3,5 mg de Li ⁺				33 mg de Li ⁺
Volume da solução carga, mL	2				34
pH	5				
Solução de eluição	HNO ₃ 0,2 M CH ₃ OH 30%v/v	HNO ₃ 2 M CH ₃ OH 60%v/v	HNO ₃ 2 M CH ₃ OH 80%v/v	HNO ₃ 1 M CH ₃ OH 80%v/v	HNO ₃ 0,5 M CH ₃ OH 80%v/v
Volume do eluente, mL	300	600	800	1100	1100
Vazão, mL min ⁻¹	0,3	1,0	1,5	3,0	3,0

Fonte: próprio autor.

Foi escolhida uma coluna de vidro de 20cm x 2cm (comprimento x diâmetro interno) para os trabalhos em bancada. Essas dimensões estão de acordo com a razão $h/d = 10$ (altura/diâmetro interno) que, empiricamente, favorece as operações de troca iônica em bancada. A partir dessas dimensões e da capacidade de troca do trocador ($1,7 \text{ meq mL}^{-1}$), calculou-se a quantidade estequiométrica de retenção de Li⁺.

A estratégia inicial para se estabelecer simplesmente a lógica da retenção do Li⁺ foi estudar o comportamento dessa retenção com uma quantidade de Li⁺ em massa cerca de 100 vezes menor (3,5 mg Li⁺) do que a estequiométrica. Porém, em função de dificuldades analíticas resultantes da baixa concentração de Li⁺ nas alíquotas e sinal de fundo interferindo significativamente, a quantidade de Li⁺ foi aumentada em 10 vezes (33 mg Li⁺), sendo essas dificuldades, então,

resolvidas.

Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro com 20 cm de altura e 2 cm de diâmetro interno. A coluna foi empacotada com o volume de resina catiônica AG 50W-X8 estabelecido para cada experimento. As soluções de Li^+ (Li_2CO_3) e de eluição, foram percoladas em fluxo descendente, auxiliadas por bomba peristáltica na vazão definida para cada experimento, como apresentado na Figura 9. Apenas o experimento A não utilizou a bomba peristáltica, pelo fato de ser o primeiro teste e pelo desconhecimento do comportamento da quantidade de resina nessa coluna. Após esse experimento ficou comprovada a necessidade da utilização da bomba peristáltica.

Figura 9 - Montagem experimental do processo de troca iônica, onde se vê a coluna com o trocador catiônico AG50W-X8 (Bio-Rad Labs. Inc.) e a bomba dosadora peristáltica.



Fonte: próprio autor.

Antes da utilização do trocador nos experimentos de troca iônica, o mesmo foi lavado para a eliminação de produtos de degradação e impurezas.

Os trocadores utilizados nos experimentos foram condicionados com uma solução de HNO_3 0,1 M em 50% de CH_3OH , o pH da solução carga (Li^+) foi ajustado com HNO_3 0,5 M para pH 5 e trabalhou-se em temperatura ambiente 21 °C, parâmetros empregados em todos os experimentos.

Na primeira etapa para a realização dos experimentos de troca iônica, preparou-se uma solução a partir do pó de carbonato de lítio fornecido pela CBL, que foi dissolvido com água e HCl P.A. As concentrações de lítio, sódio e cálcio obtidas por ICP-OES são apresentadas na Tabela 6. Para preparar a solução carga, uma alíquota foi dissolvida para as concentrações desejadas de trabalho, essa solução foi percolada na coluna com o trocador AG 50W-X8. As eluições dos cátions adsorvidos na resina foram realizadas com soluções de CH_3OH e HNO_3 nas concentrações estabelecidas para cada experimento.

Tabela 6 - Composição química da solução de trabalho. Principais cátions de interesse.

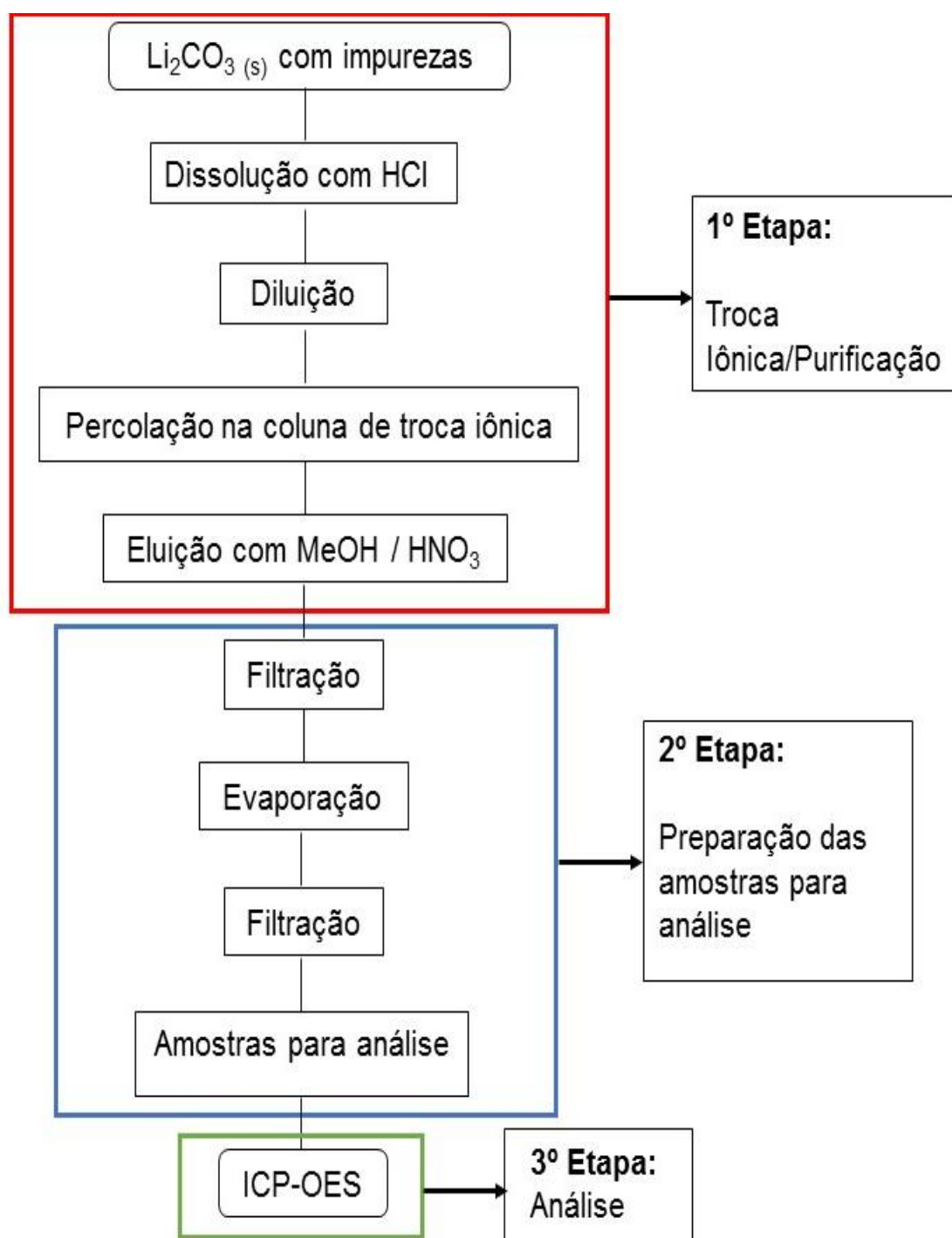
Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$
Lítio	5557
Sódio	134
Cálcio	9

Fonte: próprio autor.

Foram utilizados tubos de centrifuga para recolher as alíquotas durante os experimentos de troca iônica. Para a segunda etapa, as alíquotas com CH_3OH , foram primeiramente filtradas (filtração lenta) e levadas para a chapa de aquecimento a 80°C para evaporar o CH_3OH . Em seguida foram novamente filtradas para garantir uma alíquota límpida e avolumadas para o volume inicial.

Todas as alíquotas obtidas durante a troca iônica foram analisadas no ICP-OES para a determinação das concentrações de Li^+ , Na^+ e Ca^{2+} . A Figura 10 apresenta um fluxograma representativo da aplicação da troca iônica no processo de purificação do lítio até a determinação dos cátions por ICP-OES.

Figura 10 - Fluxograma do processo de purificação do lítio até a determinação dos cátions por ICP-OES.



Fonte: próprio autor

4.4.2 Testes de otimização e entendimento do processo

Nessa etapa realizaram 8 experimentos com 7 parâmetros diferentes que foram:

- 1- Vazão, mL min⁻¹;
- 2- Volume de trocador de íons, mL;
- 3- Massa de Li⁺ na solução carga, mg;
- 4- pH da solução carga;
- 5- Temperatura, °C;
- 6- Concentração de CH₃OH e
- 7- Concentração de HNO₃ na solução de eluição.

Para cada parâmetro definiu-se um valor baixo e um alto apresentados na Tabela 7. Então, para cada parâmetro e respectivos valores (-) e (+), foi criada uma Tabela 8, baseada na Tabela 2 apresentada na discussão desse conceito em Planejamento Fracionário Saturado.

Na Tabela 8 são apresentadas as combinações das condições experimentais dos 7 parâmetros selecionados e os 8 experimentos resultantes.

Tabela 7 - Parâmetros e valores (-) e (+) utilizados nos processos de troca iônica.

Parâmetros	Baixo (-)	Alto (+)
1 Vazão, mL min ⁻¹	2,8	3,2
2 Volume de trocador íons, mL	40,6	43,3
3 Massa de Li ⁺ , mg	32	34
4 pH solução carga	4,5	5,5
5 Temperatura, °C	20	25
6 Concentração MeOH, % v/v (eluição)	75	85
7 Concentração HNO ₃ , M (eluição)	0,4	0,8

Fonte: próprio autor.

Tabela 8 - Planejamento fracionário saturado de 8 experimentos com 7 parâmetros para o estudo da purificação do Li_2CO_3 (troca iônica).

Parâmetros	Experimentos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Vazão, mL min ⁻¹	3,2	3,2	3,2	3,2	2,8	2,8	2,8	2,8
Volume do trocador de íons, mL	43,3	43,3	40,6	40,6	43,3	43,3	40,6	40,6
Massa de Li ⁺ , mg	34	32	34	32	34	32	34	32
pH solução carga	5,5	5,5	4,5	4,5	4,5	4,5	5,5	5,5
Temperatura, °C	25	20	25	20	20	25	20	25
Concentração MeOH, % v/v (eluição)	85	75	75	85	85	75	75	85
Concentração HNO ₃ , M (eluição)	0,8	0,4	0,4	0,8	0,4	0,8	0,8	0,4

Fonte: próprio autor.

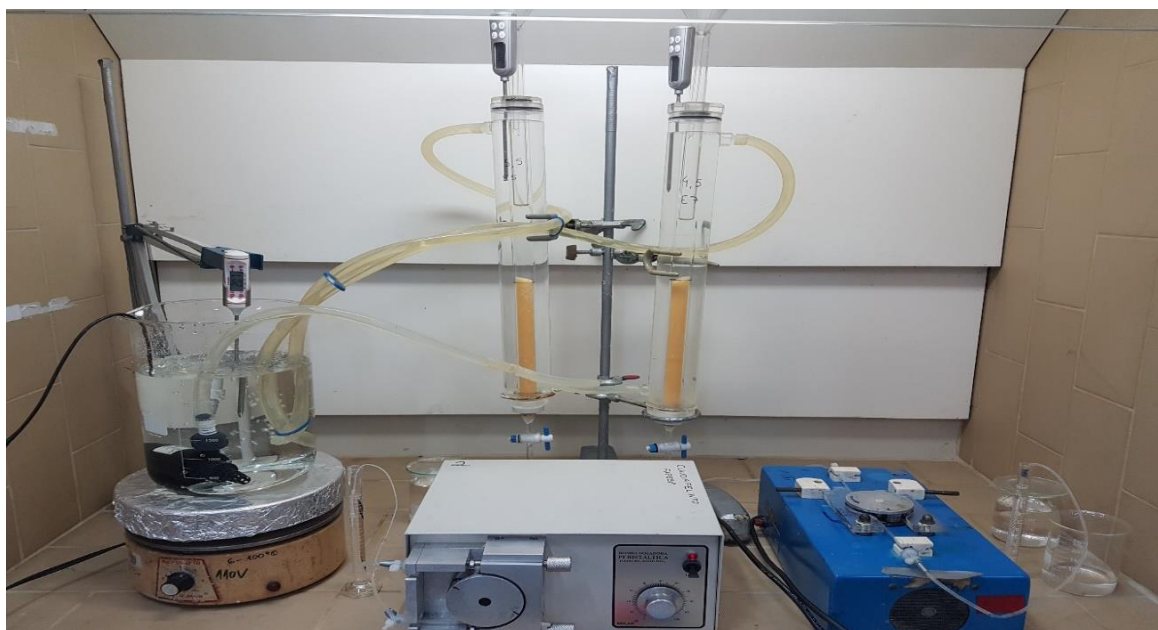
Cada um dos 8 experimentos foi executado uma única vez. A montagem experimental e o espaço na capela permitiram que os experimentos fossem conduzidos em duas colunas (50 cm de altura e 2 cm de diâmetro interno) ao mesmo tempo, porém respeitando as devidas condições experimentais. O condicionamento do trocador de íons foi realizado com solução de HNO₃ 0,1M em 50%v/v CH₃OH.

A fim de se manter a temperatura de trabalho nos valores necessários, a coluna de vidro foi envolvida por uma camisa de acrílico concêntrica à coluna de vidro, com aproximadamente 10 cm de diâmetro interno e 45 cm de comprimento, fechada nas extremidades, com conexões de entrada e saída de água. Um béquer foi utilizado como reservatório externo de onde uma bomba d'água submersa circulava água por esse sistema. O controle da temperatura da água foi realizado aquecendo-se com uma chapa aquecedora ou resfriando com uso de gelo. O monitoramento da temperatura foi realizado com três termômetros digitais mergulhados na água. Um no béquer com a água (reservatório externo) e outros dois um em cada coluna, como apresentado na Figura 11. O termômetro do béquer

foi calibrado por laboratório da Rede Brasileira de Calibração, RBC, e as indicações dos outros dois era igual ou muito próxima desse primeiro (erro máximo < 1 °C).

As amostras foram coletadas conforme o seguinte raciocínio: os primeiros 40 mL foram coletados em um único frasco com a intenção de se ter um “branco” do experimento uma vez que os volumes de resina avaliados nesta etapa variaram nessa ordem de grandeza. Para as demais amostras coletou-se um volume de 50 mL. Cada amostra foi recebida em tubos de centrifuga de 50 mL e foram submetidas à análise dos metais (Li^+ , Na^+ e Ca^{2+}) pela técnica de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio. Foi necessário recolher alíquotas de 40-50 mL já que se sabia da necessidade de se trata-las para eliminar o álcool e, se necessário, concentrar para obter sinal adequado para a quantificação dos íons de interesse por ICP-OES.

Figura 11 - Montagem experimental do processo de troca iônica dos testes de otimização do processo. Utilizando duas colunas de vidro com o trocador de íons AG 50W-X8, essas colunas foram envolvidas por uma camisa de acrílico, por onde entrava e saía água na temperatura ideal de trabalho, para controlar a temperatura utilizou-se dois termômetros nas colunas e 1 termômetro no reservatório de água (béquer) para a água circular nas colunas utilizou-se uma bomba d'água. A vazão foi controlada utilizando duas bombas peristálticas, as amostras foram recolhidas em tubos de centrifuga de 50 mL.



Fonte: próprio autor.

4.4.3 Amostras de Carbonato de Lítio – Teste de eficiência

Nesta etapa, avaliou-se o método de purificação preparando-se soluções de Li^+ (Li_2CO_3) a partir de amostras de pureza relativamente elevada em Li_2CO_3 e teores de Li^+ semelhantes. A CBL forneceu os três lotes de Li_2CO_3 caracterizadas como apresentado na Tabela 9. Preparou-se três soluções cargas cada uma com cerca de 34 mg de Li^+ . As concentrações de Li^+ nessas soluções foram obtidas após análise por ICP-OES. Cada solução foi percolada individualmente nas colunas com o trocador de íons AG 50W-X8. Os três testes foram realizados aplicando-se os mesmos parâmetros. A Tabela 10 apresenta as condições experimentais aplicadas para a realização desses testes.

Tabela 9 - Concentrações dos lotes de Li_2CO_3 fornecidos pela CBL.

Carbonato de Lítio			
Parâmetro	Teores (%)		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Li_2CO_3	99,13	99,22	99,147
Sódio	0,065	0,0725	0,0585
Cálcio	0,0155	0,0188	0,0154

Fonte: Adaptada Companhia Brasileira de Lítio, CBL

Tabela 10 - Condições experimentais para o teste de purificação do Li_2CO_3 .

Parâmetros	Valores
Dimensões da coluna, cm (h x d)	23 x 2
Volume de solução carga, mL	40
pH	5
Temperatura de trabalho, °C	21
Vazão, mL min ⁻¹	3,0
Solução de condicionamento	0,1 M HNO_3 em 50% v/v CH_3OH
Volume do eluente, mL	1100
Solução de eluição	0,5 M HNO_3 em 80% v/v CH_3OH

Fonte: próprio autor.

Na Figura 12 é apresentada a montagem experimental com destaque para os tubos de centrifuga para coleta das alíquotas (tampas vermelha e azul).

Figura 12 - Montagem experimental do processo de troca iônica. Utilizou-se duas colunas de vidro com trocadores de íons AG 50W-X8 e 2 bombas peristálticas para controle da vazão desejada de trabalho. As amostras foram recolhidas em tubos de centrífuga de 50 mL.



Fonte: próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O principal objetivo deste trabalho está relacionado à purificação de compostos de Li^+ . A proposta de se estudar um processo por troca iônica pareceu bem interessante pois alia a aplicação de conceitos químicos à possibilidade de se alcançar o resultado para o objetivo proposto com uma rota de baixa demanda energética. Vários foram os experimentos realizados no início do trabalho uma vez que sem ter estudos preliminares este projeto começou se não do zero, mas de dados e informações publicados na literatura.

Os resultados apresentados a seguir são os mais significativos. Algumas condições onde não se alcançaram resolução dos cátions ou purificação do lítio são apresentadas e comentadas uma vez que foram utilizadas para a consolidação do raciocínio para o desenvolvimento deste projeto. Outros vários resultados não serão apresentados pois num texto como este não fariam sentido, porém foram considerados no entendimento do comportamento dos cátions nas resinas experimentadas.

De qualquer forma, foram considerados resultados positivos:

- a) Aqueles quando obteve-se a separação/resolução dos picos do Li^+ das demais impurezas,
- b) Aqueles com purificação (Li^+) superior à condição inicial do material utilizado e
- c) Quando as duas condições eram obtidas numa mesma corrida.

A separação/resolução dos picos é uma condição importante para o trabalho já que:

- a) Indica que a técnica proposta permite a separação/resolução do Li^+ em relação às demais impurezas o que constitui condição experimental fundamental para a proposta de um possível aumento de escala;

- b) Indica que, a despeito da ainda presença de impurezas concomitantes, é possível a automação do processo a partir de condições experimentais consolidadas e
- c) Indica que os fenômenos químicos que definem a separação dos componentes estão razoavelmente conhecidos.

A purificação do Li^+ , por outro lado:

- a) Representada por bons números de recuperação indica que é possível purificar compostos de Li^+ mesmo partindo de materiais de elevada pureza e
- b) Representa que conhece-se relativamente bem e consegue-se bom controle sobre os fenômenos que estão ocorrendo ao nível das espécies iônicas.

Quando os resultados apresentarem as duas condições, poderemos:

- a) Supor que a proposta do projeto foi bem estabelecida na sua concepção;
- b) Supor que a seleção dos materiais, rotas e equipamentos foi bem razoável;
- c) Supor que o trabalho estará em condição de ser otimizado em escala de bancada.

Dessa forma, os resultados apresentados neste texto, sempre que possível, serão relacionados com o comentado acima. Todos os resultados apresentados foram obtidos em análises realizadas no ICP-OES.

A separação/resolução dos picos dos principais cátions presentes foi obtida em mais de uma condição de trabalho nos experimentos iniciais, inclusive com pequenas quantidades de Li^+ (2 mg). Porém, essa pequena quantidade de Li^+ e, conseqüentemente de Na^+ , determinou uma condição experimental analítica por ICP-OES que, na prática, dificultou muito e podemos afirmar que impossibilitou, a exploração dos dados e a interpretação das informações procuradas. Os sinais analíticos dos picos do Li^+ , Na^+ e Ca^{2+} eram tão pouco intensos que a contribuição do sinal de fundo (*background*, *BG*) na região das linhas analíticas gerava resultados com valores absurdos quando se considerava a porcentagem de

recuperação. Esses resultados, porém, não foram de todo inutilizáveis. O perfil de eluição dos picos indicava que era possível obter essa separação/resolução, porém possivelmente em outros valores dos parâmetros experimentais.

Como pode ser observado nas curvas apresentadas nas Figuras de 13 a 17 é possível obter a separação do Li^+ utilizando-se trocadores catiônicos na forma H^+ . Porém, deve-se observar que os íons Li^+ , Na^+ e Ca^{2+} apresentam comportamento químico muito próximo perante a resina AG 50 W-X8. Dessa forma, a separação/resolução destes ocorre em condições experimentais bem definidas, sendo que a partir de uma determinada etapa do trabalho, estabeleceram-se três parâmetros experimentais que foram considerados de maior importância: vazão durante a etapa de eluição dos cátions (em mL min^{-1}), natureza da composição do eluente (CH_3OH , HNO_3 e H_2O) e suas respectivas concentrações e a relação quantidade de trocador de íons/quantidade de cátions. Os resultados ao longo do trabalho confirmaram essa observação.

5.1 Testes preliminares

5.1.1. Experimento A

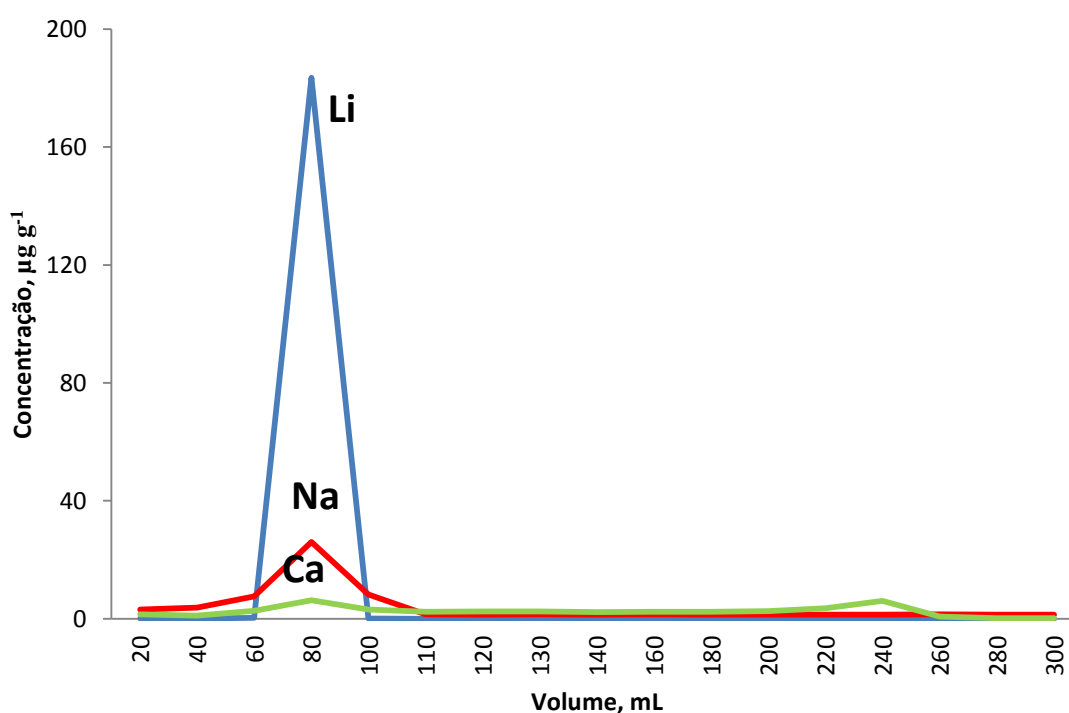
Como pode ser visto na Figura 13, os íons de lítio, sódio e cálcio são eluídos logo no início da passagem da solução de eluição, ou seja, concomitantemente não se alcançando a separação e resolução dos cátions. A recuperação de Li^+ foi de 98,4%, porém, esse valor deve ser considerado com certa contribuição do Na^+ e Ca^{2+} também. Analiticamente, muito difícil de ser resolvido por ICP-OES em função da enorme quantidade de Li^+ nessas alíquotas.

Neste experimento, concluiu-se que os motivos mais prováveis que levou à não separação/resolução dos cátions foi a baixa concentração de metanol (30%) e também a baixa concentração do ácido nítrico, na ordem de 0,2 M de HNO_3 . Uma vez que os coeficientes de distribuição principalmente do Li^+ e do Na^{2+} são muito próximos para resinas catiônicas, na prática, a separação/resolução

deveria ser alcançada com o estabelecimento das condições experimentais adequadas. Assim, considerou-se que naquela etapa do trabalho os esforços deveriam ser focados na concentração de HNO_3 e de metanol. Com possível menor influência, a vazão de eluição foi um terceiro parâmetro considerado já que não atendeu as expectativas planejadas. Na prática obteve-se uma vazão de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ somente com a ação da gravidade. Além de elevar em muito o tempo total do experimento, deve ter sido lenta o suficiente para que as reações de troca iônica não ocorressem da forma desejada. Esse experimento foi realizado sem o auxílio da bomba peristáltica, como o valor alcançado da vazão foi extremamente baixo, para os próximos experimentos adotou-se o uso da bomba peristáltica para obter valores de vazão na ordem 1 mL min^{-1} .

Os resultados deste experimento, apesar de não apresentarem separação cromatográfica ou purificação do lítio, serviram, e muito, para a compreensão dos fenômenos que ocorrem na resina, interface e no sistema como um todo.

Figura 13 - Curva de eluição dos cátions no experimento A, obtida pela técnica de ICP-OES.



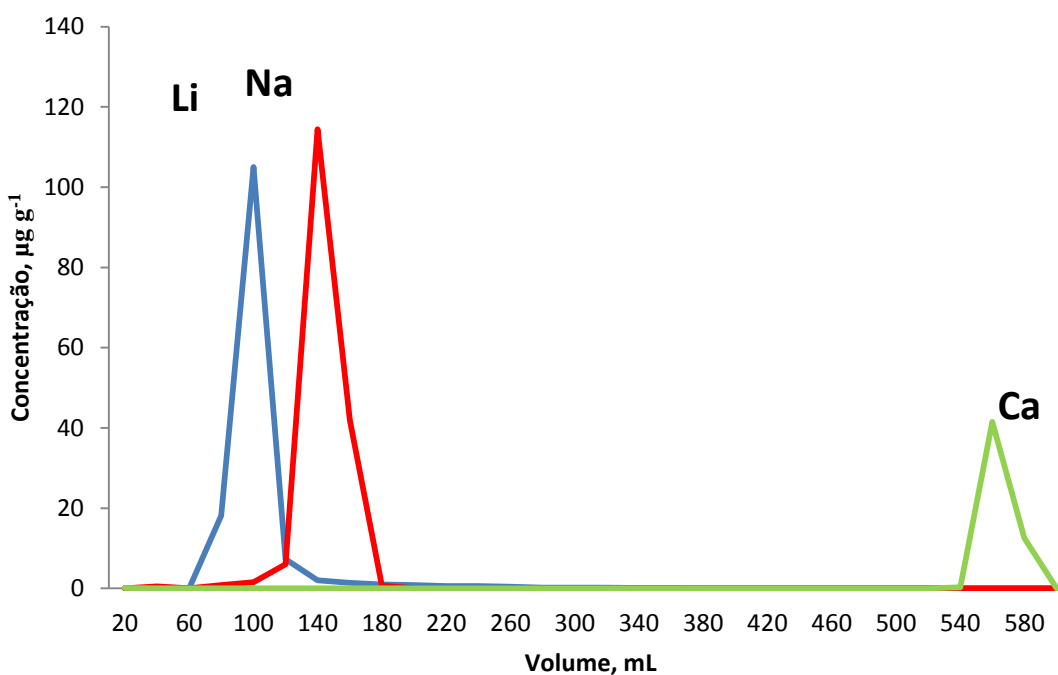
Fonte: próprio autor.

5.1.2. Experimento B

Com as lições aprendidas com o Experimento A, configurou-se o Experimento B com as seguintes alterações significativas: o teor de metanol foi elevado de 30% para 60%, a concentração do HNO_3 foi elevada de 0,2M para 2M, a vazão de eluição foi elevada de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ para 1 mL min^{-1} com o auxílio de uma bomba peristáltica e o volume do eluente elevado 300 mL para 600 mL.

A melhor recuperação de lítio obtida entre todas as frações desse experimento foi de 98,6%, abaixo do esperado. Esse resultado indica que ocorreu a sobreposição dos picos de Li^+ e Na^+ , como é apresentado na curva de eluição da Figura 14. Nesse experimento observou-se a separação do Ca dos demais cátions. A resolução que se apresenta visualmente permite perceber que a quantidade de Na^+ presente nas amostras é suficiente para reduzir o resultado de purificação.

Figura 14 - Curva de eluição dos cátions no experimento B, obtida pela técnica de ICP-OES.



Fonte: próprio autor.

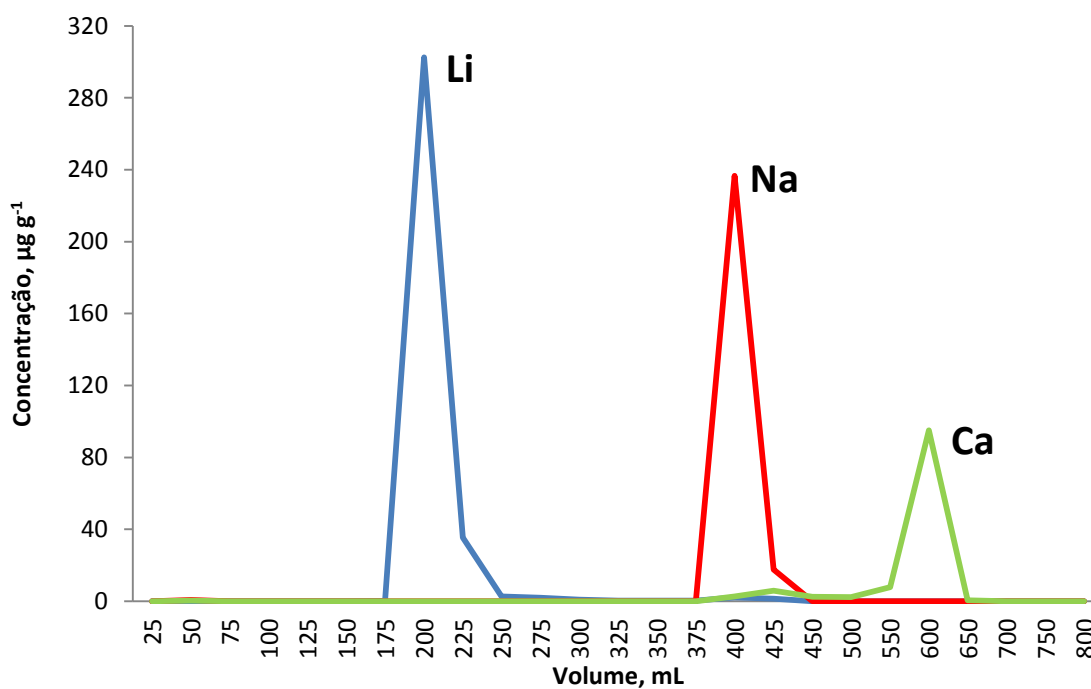
5.1.3. Experimento C

O experimento C foi configurado para estudar as consequências do aumento da concentração de CH_3OH e aumento da vazão de eluição. O perfil da corrida cromatográfica resultante foi a separação dos picos dos três cátions, como pode ser visto na Figura 15.

O volume de 800 mL de eluente foi suficiente para se obter a visualização dos três picos dos cátions. A presença do pico do Ca^{2+} nesse perfil indicou que a rota e as condições utilizadas estavam na direção correta para o objetivo proposto, primeiro a eluição do Li, seguido do Na e por fim o Ca^{2+} .

O resultado muito positivo foi a obtenção de frações de eluente com 99,8% de recuperação em Li^+ em alíquotas específicas.

Figura 15 - Curva de eluição dos cátions no experimento C, obtida pela técnica de ICP-OES.



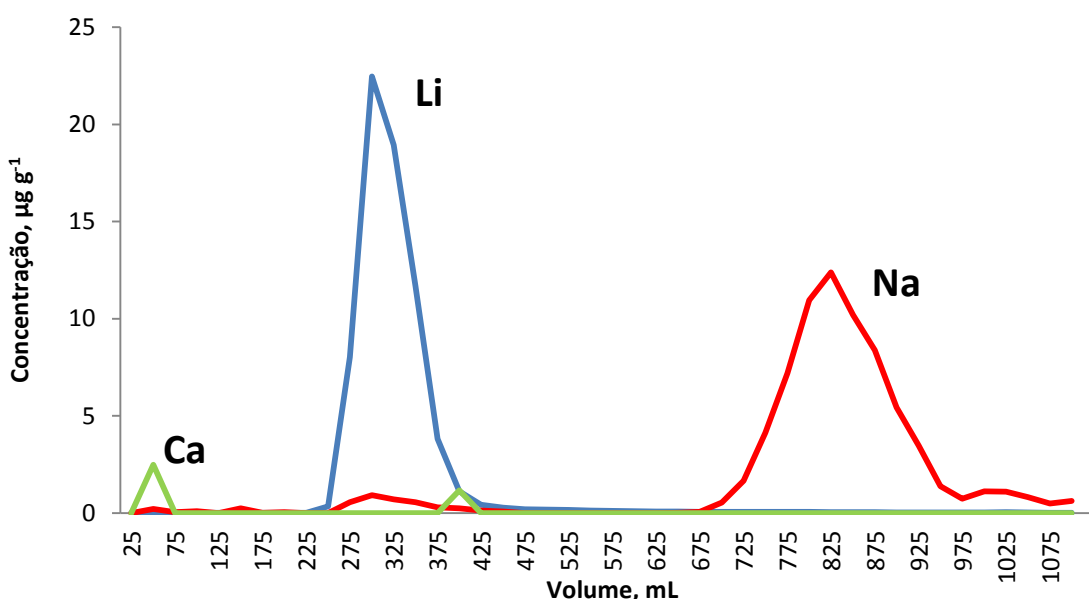
Fonte: próprio autor.

5.1.4. Experimento D

Com as lições aprendidas nos Experimentos A, B e C, configurou-se o Experimento D com as seguintes alterações significativas: diminuição da concentração do HNO_3 de 2M para 1M, a vazão de eluição foi elevada de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ para 3 mL min^{-1} com o auxílio de uma bomba peristáltica e o volume do eluente elevado 800 mL para 1100 mL, essas alterações foram aplicadas com o intuito de diminuir o tempo de execução da troca iônica e ainda assim obter a separação dos cátions.

O resultado da corrida cromatográfica foi a resolução dos picos dos cátions, onde o Li^+ é o primeiro cátion a ser eluído, seguido do Na^+ . O Ca^{2+} aparece em concentrações muito baixas (Figura 16), a recuperação alcançada foi de 98,4%, não foi um bom resultado, uma vez que o objetivo é a recuperação de 99,9%, este fato indica que a concentração de HNO_3 ainda está alta. Supõe-se que a grande quantidade de íons H^+ em solução não permite a eluição desejada do Li^+ .

Figura 16 - Curva de eluição dos cátions no experimento D, obtida pela técnica de ICP-OES.



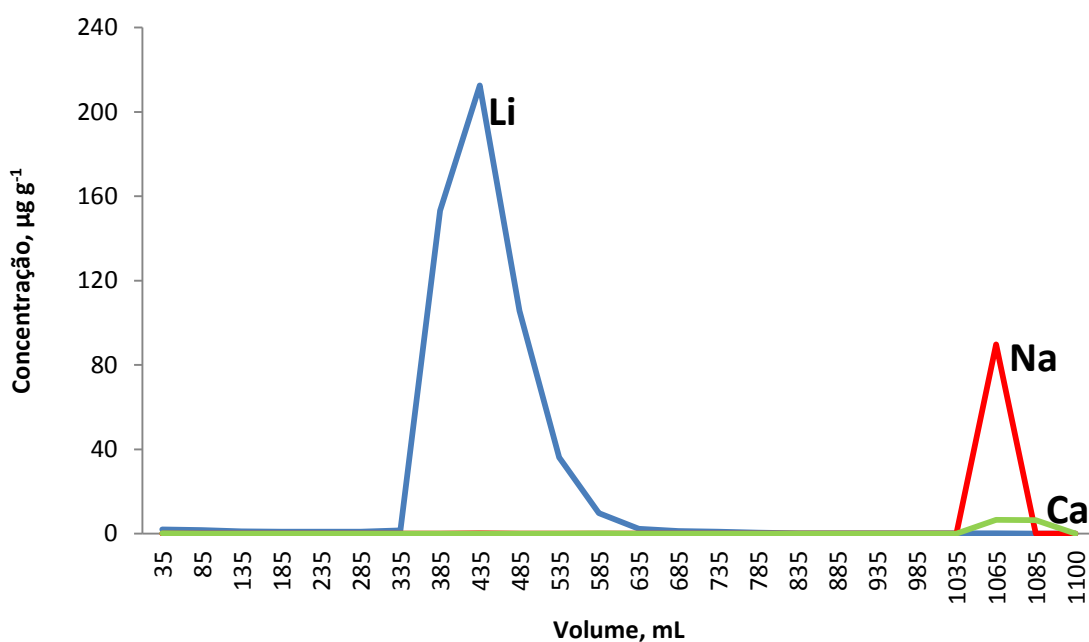
Fonte: próprio autor

5.1.5. Experimento E

A principal alteração nas condições de corrida do experimento E em relação aos experimentos anteriores é a diminuição da concentração do HNO_3 de 1M para 0,5M. Como resultado obteve-se um perfil cromatográfico com a separação/resolução entre os picos de Li^+ e $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ (Figura 17).

O destaque desta condição é o elevado grau de pureza obtido em uma das frações, 99,9%, o maior entre todos os experimentos realizados neste trabalho, concluindo-se que com baixas concentrações de HNO_3 consegue-se a separação dos cátions, obtendo assim a recuperação/purificação pretendida.

Figura 17 - Curva de eluição dos cátions no experimento E, obtida pela técnica de ICP-OES.



Fonte: próprio autor.

5.2 Testes otimização e entendimento do processo

Os resultados obtidos até a etapa anterior permitiram concluir que tanto a separação/resolução quanto a obtenção da purificação do Li são possíveis.

Decidiu-se, então, aplicar os conceitos do Planejamento Fatorial selecionando determinados parâmetros para melhor estabelecer as contribuições experimentais mais favoráveis. Considerou-se suficiente para a escala de bancada o entendimento da contribuição de cada parâmetro e preparar para o caso de aumento de escala.

Para esse processo de troca iônica, o Planejamento Fatorial Saturado para 7 parâmetros e 8 experimentos pareceu muito interessante e gerou expectativas de se obter resultados e informações realmente úteis. Então, foram definidos os seguintes parâmetros para esse estudo:

- 1- Vazão da eluição, mL min⁻¹;
- 2- Volume de resina trocadora de cátions, mL;
- 3- Massa de Li⁺ na solução carga, mg;
- 4- pH da solução carga;
- 5- Temperatura de percolação e eluição, °C;
- 6- Concentração de metanol, % v/v e
- 7- Concentração de ácido nítrico, M.

Os valores para cada parâmetro foram apresentados na Tabela 7.

Esses 8 experimentos foram realizados uma única vez e dois a dois como a montagem experimental permitia. Já que as corridas da troca iônica, percolação e eluição, eram longas, somente dois experimentos eram realizados por dia.

Os experimentos permitiram avaliar 5 parâmetros a partir dos dados gerados, a saber:

- 1- Porcentagem de recuperação do Li⁺, %;
- 2- O início da eluição do Li⁺, mL;
- 3- A largura do pico do Li⁺, mL;
- 4- A distância entre o final do pico do Li⁺ e o início da saída do Na⁺ e
- 5- A maior concentração de Li⁺ nas alíquotas.

Os resultados experimentais referentes a esses parâmetros são apresentados nas Figuras 19 a 23. A partir dos dados representados nessas figuras

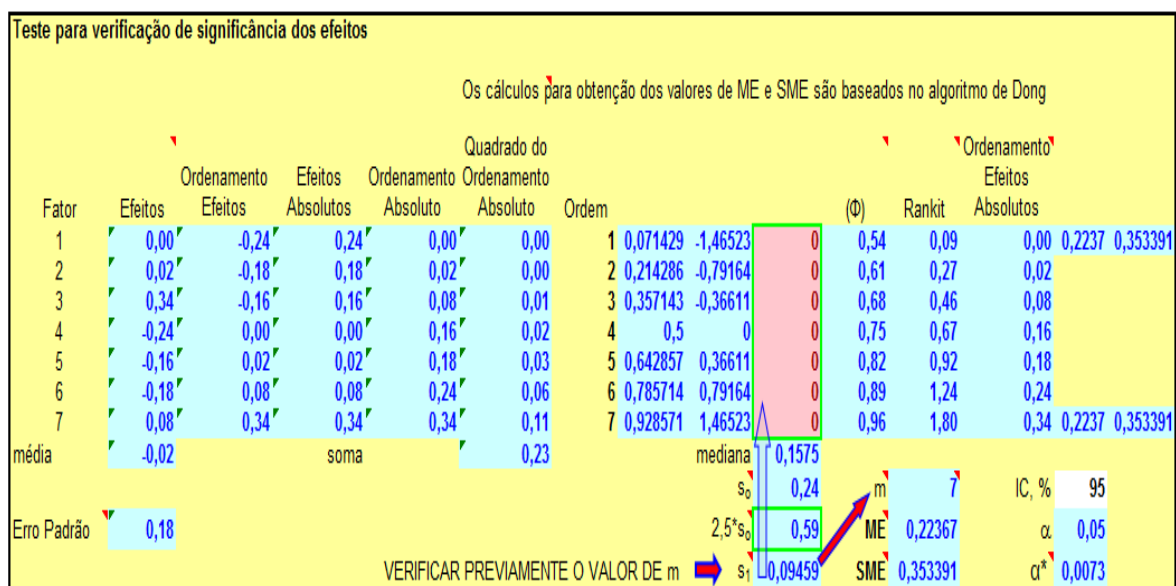
pode-se avaliar o comportamento do processo de troca iônica nas condições deste trabalho.

A seguir, a influência de cada um desses parâmetros é discutida em função do principal resultado esperado, isto é, a separação do Li^+ em relação ao Na^+ e Ca^{2+} e outros resultados de engenharia, tais como, porcentagem de recuperação do Li^+ , início da eluição do Li^+ , largura do pico do Li^+ , distância entre o final do pico do Li^+ e o início da saída do Na^+ e a maior concentração de Li^+ nas alíquotas, esses resultados são importantes uma vez que poderão ser utilizados para o planejamento de aumento de escala deste processo.

Para calcular a influência de cada parâmetro, foi calculado a significância dos efeitos, utilizando como base a planilha apresentada na Figura 18, desenvolvida por Furusawa em 2007 (Furusawa, 2007). Onde os cálculos para obtenção dos valores de ME e SME são baseados no algoritmo de Dong. O uso do algoritmo de Dong é adequado para pequenos projetos/estudos e é uma ferramenta apropriada para identificar efeitos significativos.

A margem de erro, ME é um efeito crítico. Quando apenas um efeito é necessário ser testado, este critério é apropriado para o teste de significância. Quando variados efeitos são testados, os efeitos não significativos que excedem o ME aumentam, sendo assim para compensar esses efeitos o nível de significância precisa ser ajustado e um segundo limite é estabelecido, que é a margem de erro simultânea, SME. Um efeito que ultrapassa o ME, mas está abaixo do SME, é denominado possivelmente significativo e um efeito que está acima do SME é denominado significativo (HEYDEN *et al.*, 2001).

Figura 18 - Teste para verificação de significância dos efeitos na recuperação do Li^+ .



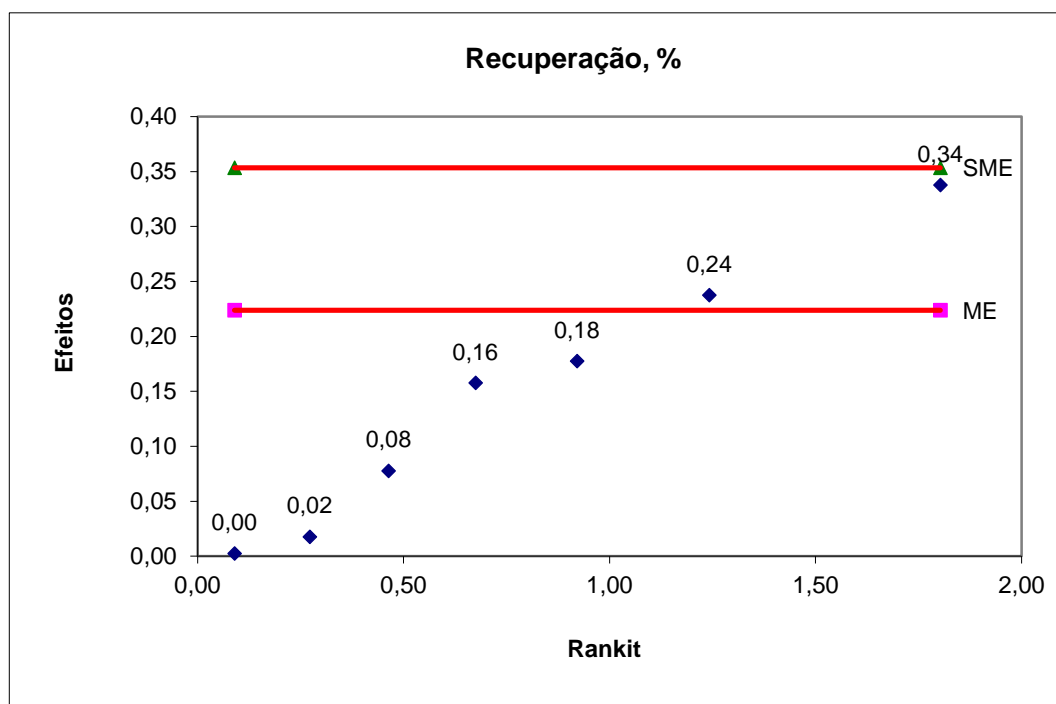
Fonte: Furusawa, 2007.

Como esperado, os valores de recuperação obtidos foram diferentes para cada experimento realizado. Na Tabela 11 podem ser observados os valores dos efeitos de cada parâmetro nesta avaliação da recuperação. A massa de Li^+ e pH na solução carga, com valores de 0,34 e -0,24, respectivamente, indicam que são os parâmetros que mais influenciam na obtenção de melhores valores de recuperação. Na Figura 19 observa-se que os dois pontos acima da linha vermelha ME representam a massa de Li (0,34) e o -0,24 refere-se ao pH na solução carga. Analisando os resultados apresentados nas Figuras de 24 a 31 referentes aos resultados da eluição do Li_2CO_3 , conclui-se que nos intervalos experimentais avaliados quanto maior a massa de Li^+ (34 mg) maior será a recuperação do Li^+ e pH mais elevados (pH 5,5) diminuem a recuperação do Li^+ . Os demais parâmetros, pelo menos nos intervalos estudados não são significativos para a recuperação do Li^+ .

Tabela 11 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na recuperação do Li⁺.

RECUPERAÇÃO DO Li ⁺	
Fator	Efeitos
1	0,00
2	0,02
3	0,34
4	-0,24
5	-0,16
6	-0,18
7	0,08
ME	0,22367
SME	0,353391
IC, %	95
α	0,05

Fonte: próprio autor.

Figura 19 - Curva dos efeitos significativos na recuperação do Li⁺.

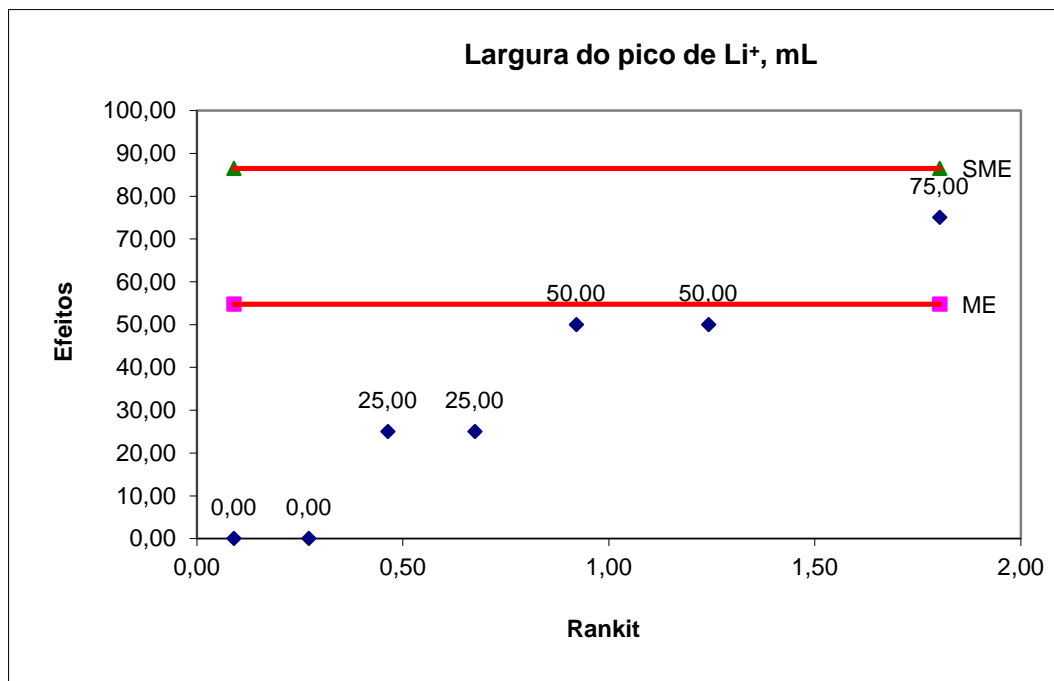
Fonte: próprio autor.

Outro resultado avaliado foi a largura do pico de Li^+ (início e fim da eluição do Li). Esse resultado indica em quanto tempo ou em volume o Li^+ é eluído nesse processo. Na Tabela 12 podem ser observados os valores dos efeitos de cada parâmetro nesta avaliação. Na prática, ainda dá alguma ideia da interação do Li^+ com a resina. Na Figura 20, o principal efeito é representado pelo ponto com valor 75,00 que está acima da linha vermelha ME. Esse valor refere-se a concentração do HNO_3 na solução de eluição. Conforme é apresentado nas curvas de eluição dos experimentos (Figuras 24 a 31) a medida que aumenta a concentração de HNO_3 , diminui a largura do pico. Neste caso, deve-se tomar algumas precauções quanto à extensão dessa interpretação. Valores mais elevados de HNO_3 podem melhorar a eluição do Li^+ por esse ponto de vista, entretanto, caso se tenha a intenção de elevar a escala do processo, maiores concentrações de ácido representam aumento de custo. Isso deve ser considerado e, num comentário simplório, ser considerado a relação benefício/custo para se estabelecer a melhor concentração do ácido. Os demais parâmetros não têm significância para esse resultado.

Tabela 12 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na largura do pico de Li^+ .

LARGURA DO PICO DE Li^+	
Fator	Efeitos
1	-50,00
2	0,00
3	-25,00
4	-25,00
5	0,00
6	50,00
7	-75,00
ME	54,73042
SME	86,47197
IC, %	95
α	0,05

Fonte: próprio autor.

Figura 20 - Efeito significativo na largura do pico de Li⁺.

Fonte: próprio autor.

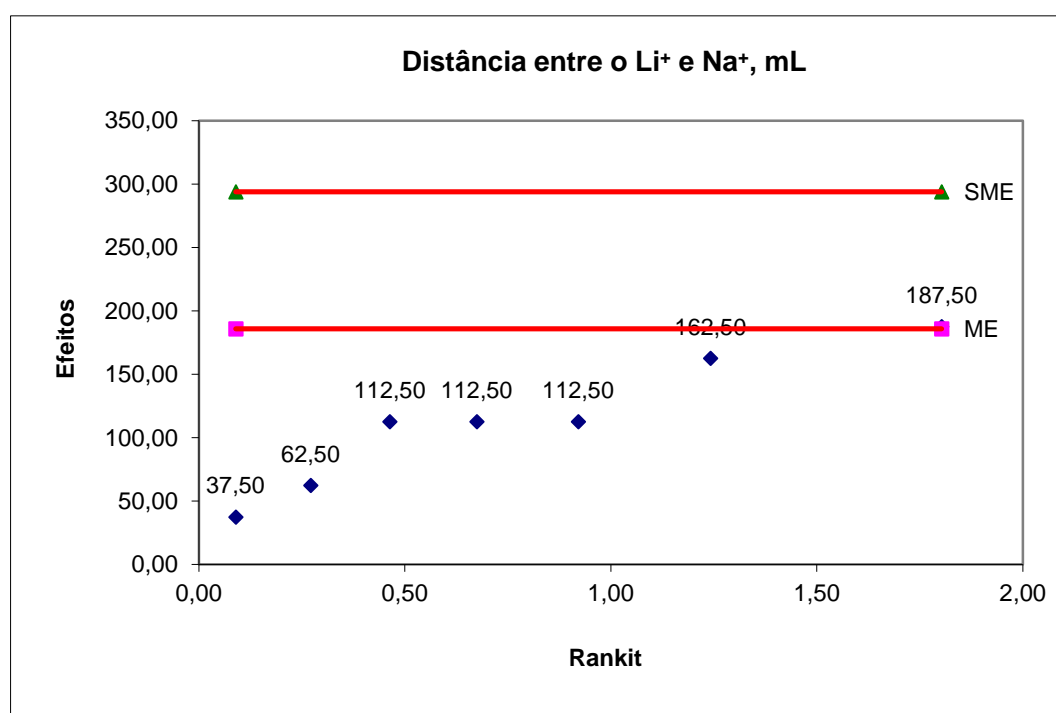
Quando se compara a distância do fim da saída do Li⁺ e o início da saída do Na⁺ percebe-se que em alguns experimentos essa distância é maior e em outros menores, na Figura 21 nota-se que o valor mais próximo da linha ME é o valor referente ao efeito vazão (187,50). Nos experimentos utilizou 2 valores diferentes de vazão, o menor de 2,8 mL min⁻¹ e 3,2 mL min⁻¹, nos experimentos onde a vazão é maior a distância entre os cátions aumenta, porém não de forma significativa. Com esses resultados não há como estabelecer um parâmetro que seja significativo para esses resultados. O conhecimento da distância entre os picos do Li⁺ e do Na⁺ é interessante, pois permite avaliar a separação/resolução entre esses picos e, no caso de aumento de escala, diminuir custos de operação diminuindo-se o volume de eluente e conseqüentemente o tempo de trabalho. Na Tabela 13 podem ser observados os valores dos efeitos de cada parâmetro nesta avaliação da recuperação.

Tabela 13 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na distância do fim da saída do Li^+ e o início da a saída do Na^+ .

DISTÂNCIA ENTRE Li^+ E Na^+	
Fator	Efeitos
1	187,50
2	112,50
3	-62,50
4	-112,50
5	162,50
6	37,50
7	112,50
ME	185,9358
SME	293,7715
IC, %	95
α	0,05

Fonte: próprio autor.

Figura 21 - Efeito significativo na distância do pico de Li^+ e Na^+ .



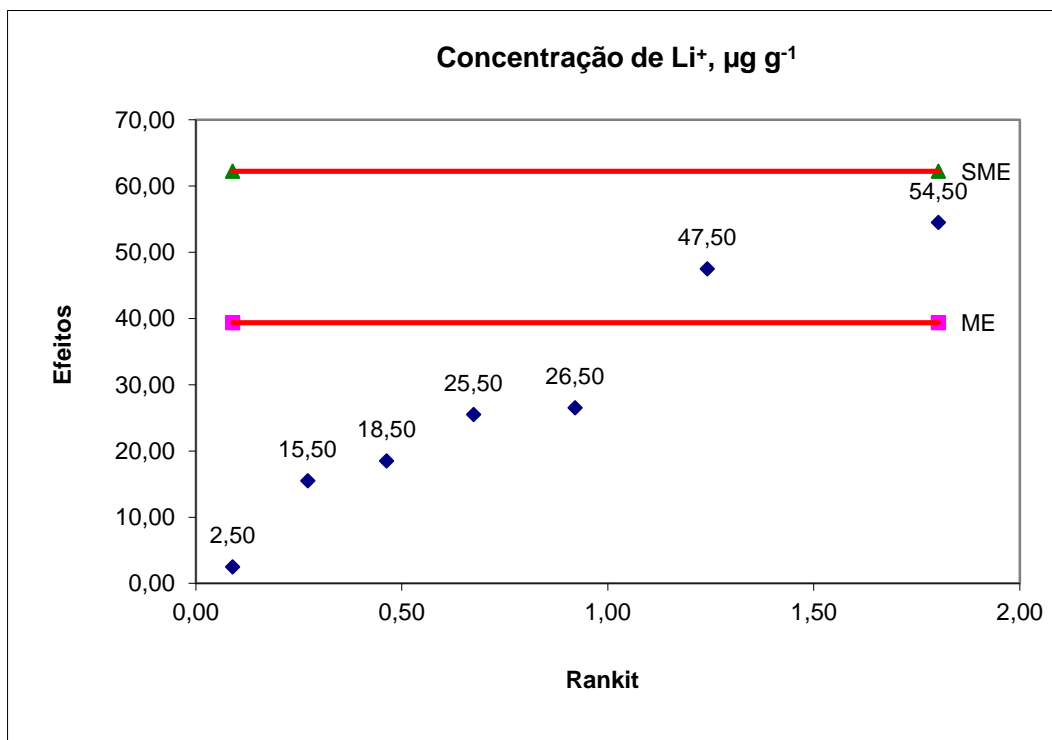
Fonte: próprio autor.

Os fatores que estão colaborando para aumentar a concentração de Li^+ nas amostras são a concentração do HNO_3 e o volume de resina na coluna. Na Tabela 14 podem ser observados os valores dos efeitos de cada parâmetro nesta avaliação. Nesse caso o de maior influência é a concentração do HNO_3 , sendo o ponto mais alto na Figura 22 com efeito de 54,5 referente à concentração de HNO_3 . Nos experimentos em que se utilizou HNO_3 0,8 M a concentração de Li^+ aumentou nas alíquotas. O volume da resina também contribui positivamente para melhorar a concentração de Li^+ nas alíquotas com um efeito de 47,5. Isso significa que com o aumento do volume de resina aumentam as concentrações de Li^+ nas alíquotas. Os volumes de resina utilizados nos experimentos foram de 43,3 mL e 40,6 mL.

Tabela 14 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na concentração de Li^+ .

CONCENTRAÇÃO DE Li^+	
Fator	Efeitos
1	2,50
2	47,50
3	26,50
4	15,50
5	18,50
6	25,50
7	54,50
ME	9,37802
SME	62,21577
IC, %	95
α	0,05

Fonte: próprio autor.

Figura 22 - Efeito significativo da concentração de Li^+ .

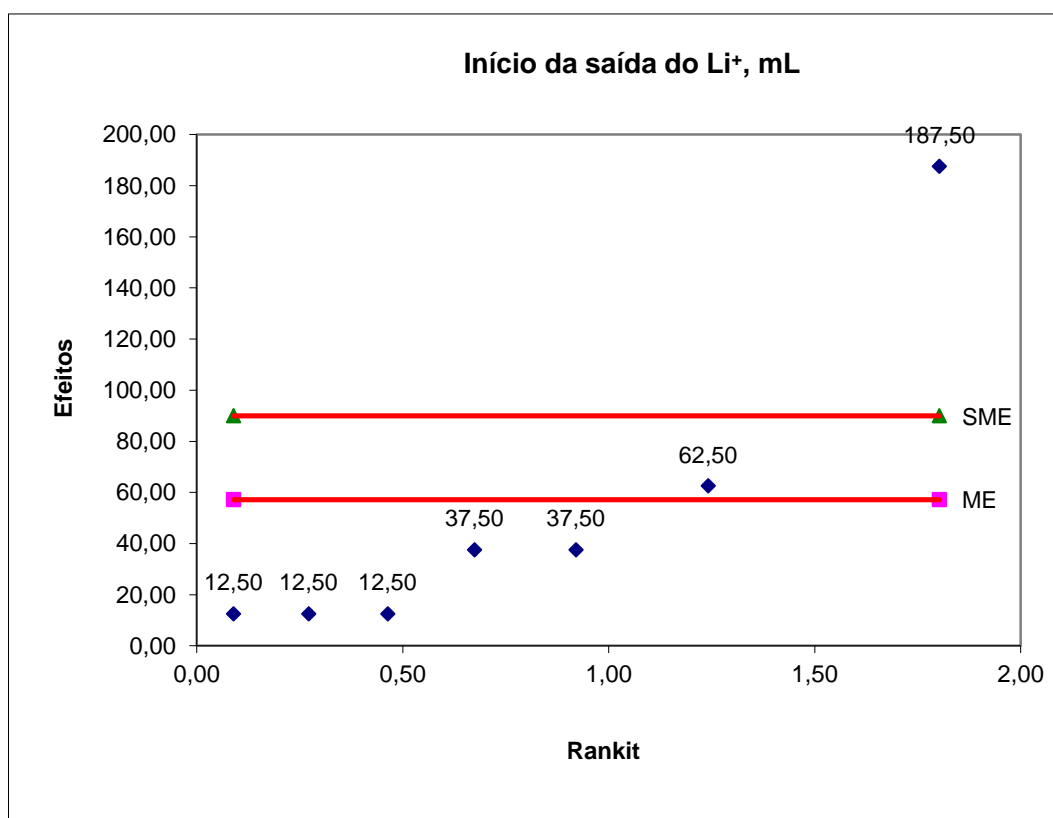
Fonte: próprio autor.

O início da saída do Li^+ é determinado pela concentração de HNO_3 . Concentrações superiores do ácido adiantam a saída do Li^+ . Compreensível pela competição entre os íons H^+ e Li^+ . A segunda variável que determina o início da saída do Li^+ é o volume da resina. Neste caso, quanto maior o volume de resina, mais demorado é o início da saída do Li^+ . Também perfeitamente alinhado com os fundamentos do processo e das condições experimentais avaliadas. Aqui também vale a reflexão que envolve futuros aumentos de escala e as consequentes demandas financeiras do processo (Figura 23). Há que se considerar as quantidades de eluente e ácido utilizadas para se abreviar o início da saída do Li^+ com a abordagem da relação simplória benefício/custo. Na Tabela 15 podem ser observados os valores dos efeitos de cada parâmetro nesta avaliação.

Tabela 15 - Valores dos efeitos de cada parâmetro na saída de Li⁺.

SAÍDA DE Li ⁺	
Fator	Efeitos
1	12,50
2	62,50
3	-37,50
4	12,50
5	-37,50
6	12,50
7	-187,50
ME	57,22191
SME	89,90925
IC, %	95
α	0,05

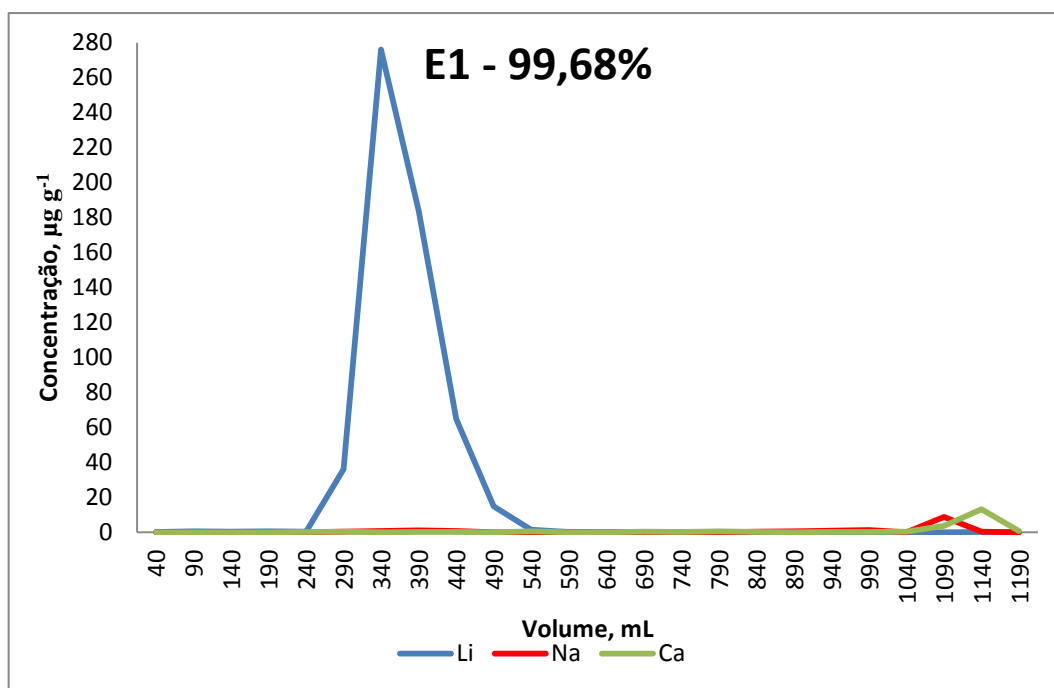
Fonte: próprio autor.

Figura 23 - Efeito significativo no início da saída do Li⁺.

Fonte: próprio autor.

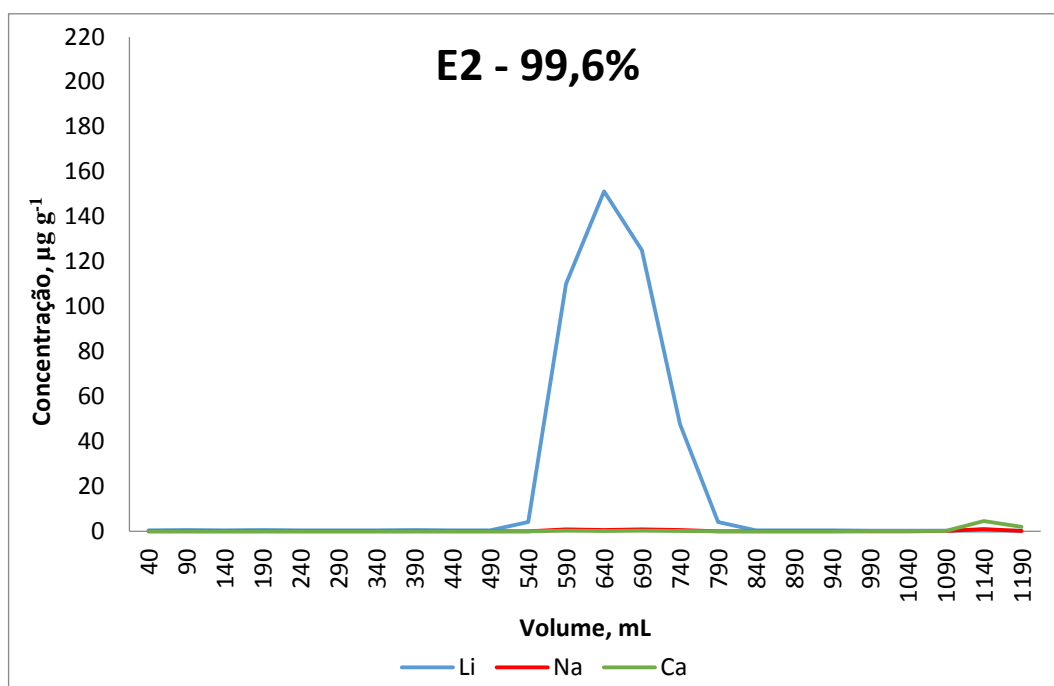
As Figuras 24 a 31 apresentam os perfis de eluição dos cátions, Li^+ , Na^+ e Ca^{2+} nos 9 experimentos realizados. Nessas Figuras, há que se considerar que a avaliação visual poderá ser prejudicada quanto à proporção entre os picos do Li^+ e do Na^+ , por exemplo. Os valores das concentrações de Na^+ e de Ca^{2+} não foram tabelados neste texto já que os resultados de interesse são os de Li^+ . Somente para uma rápida informação, as concentrações de Na^+ e Ca^{2+} presentes nas alíquotas estavam na ordem de poucos $\mu\text{g g}^{-1}$ ou menores. Valores razoáveis considerando-se a pureza/impureza dos materiais de partida.

Figura 24 - Curva de eluição do experimento 1.



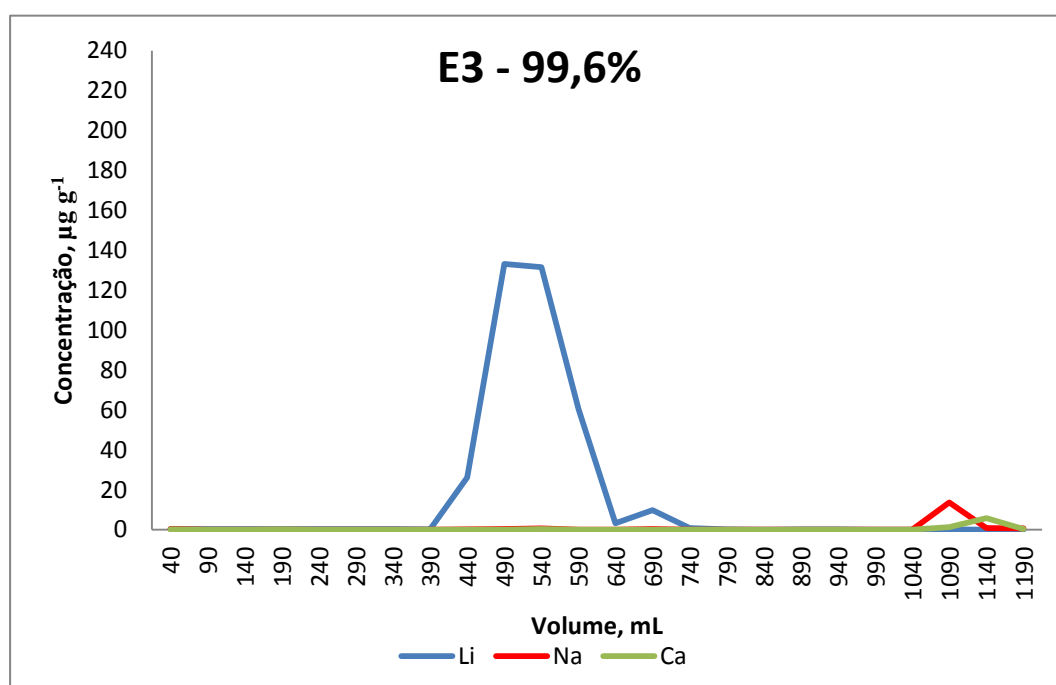
Fonte: próprio autor.

Figura 25 - Curva de eluição do experimento 2.



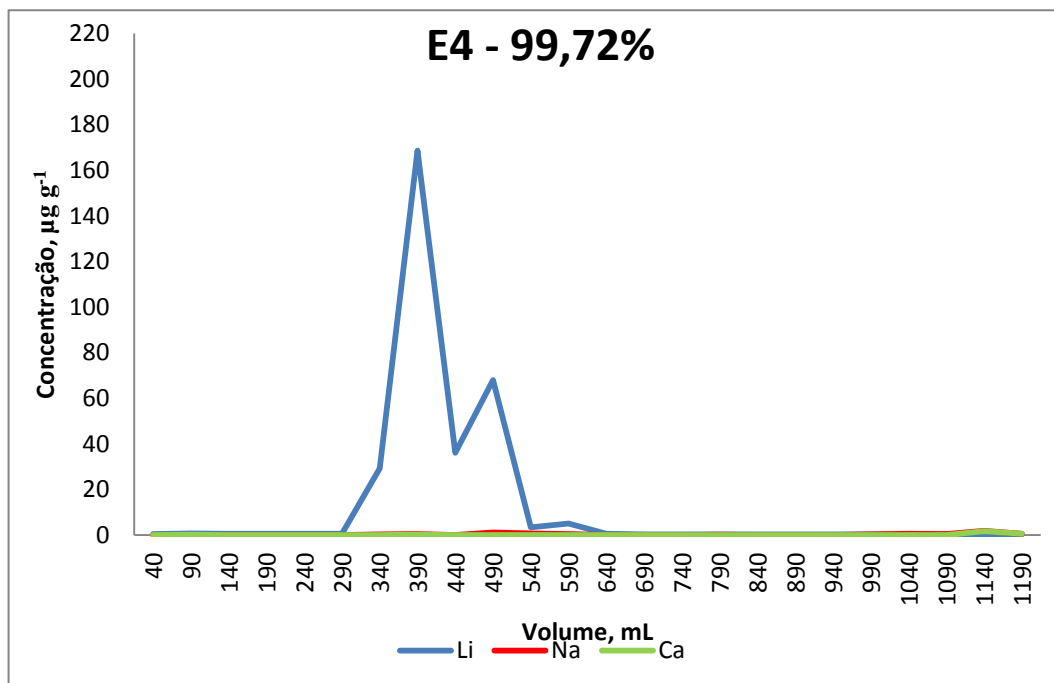
Fonte: próprio autor.

Figura 26 - Curva de eluição do experimento 3.



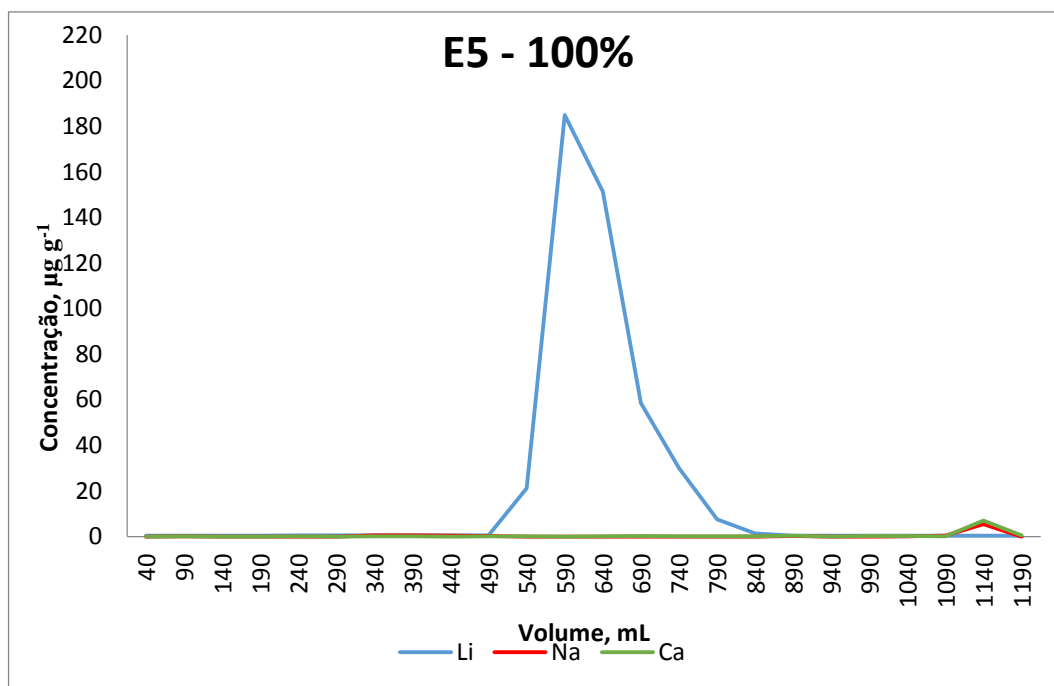
Fonte: próprio autor.

Figura 27 - Curva de eluição do experimento 4.



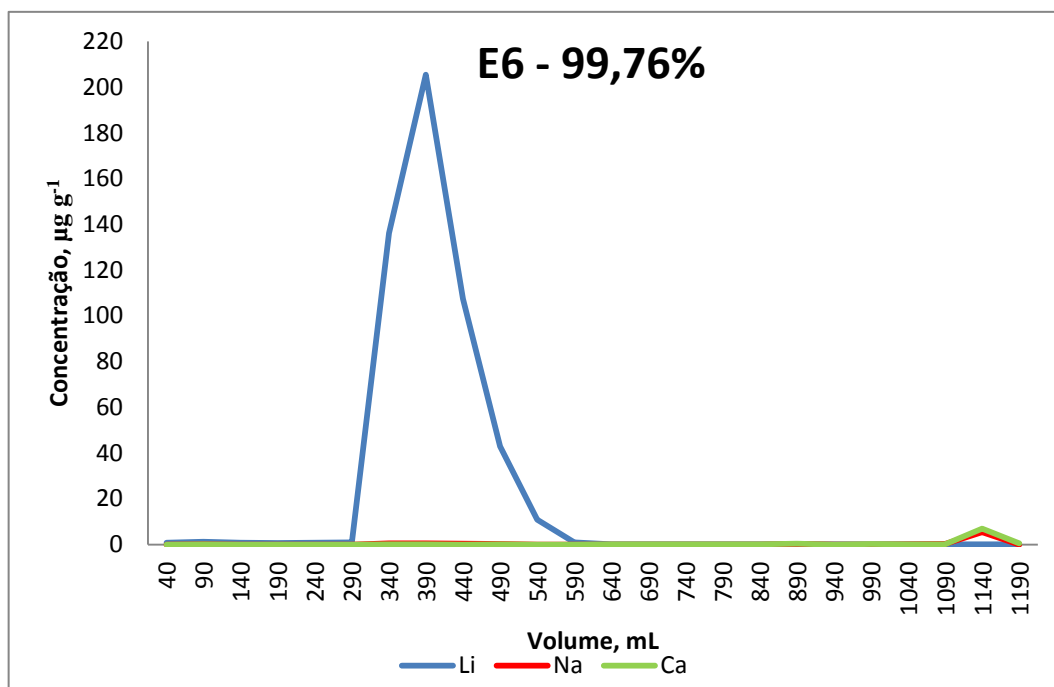
Fonte: próprio autor.

Figura 28 - Curva de eluição do experimento 5.



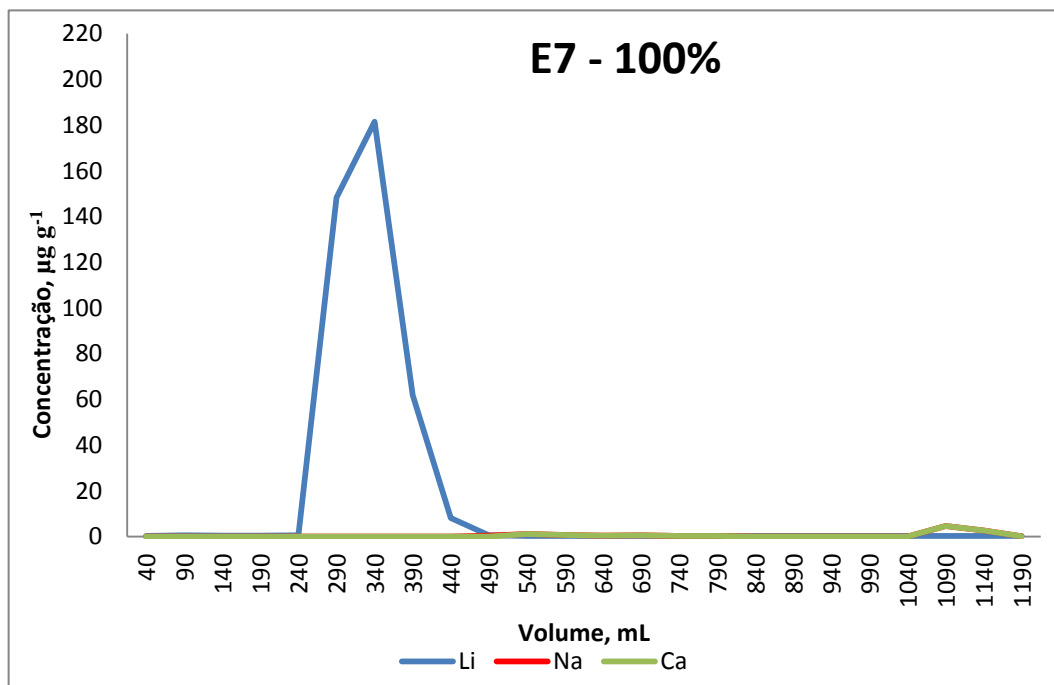
Fonte: próprio autor.

Figura 29 - Curva de eluição do experimento 6.



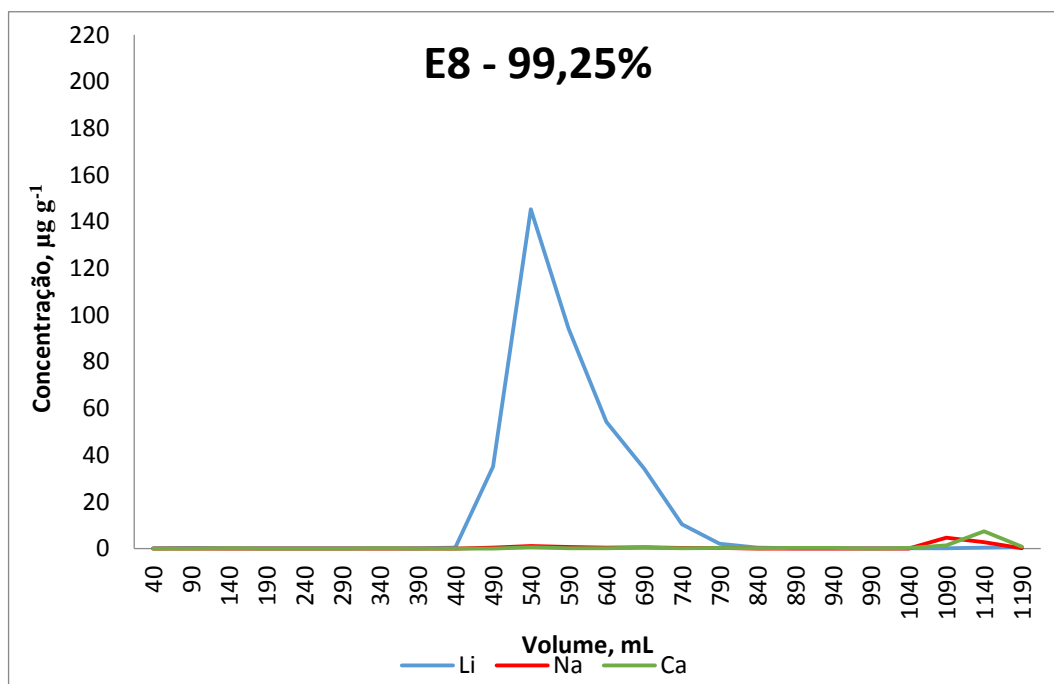
Fonte: próprio autor.

Figura 30 - Curva de eluição do experimento 7.



Fonte: próprio autor.

Figura 31 - Curva de eluição do experimento 8

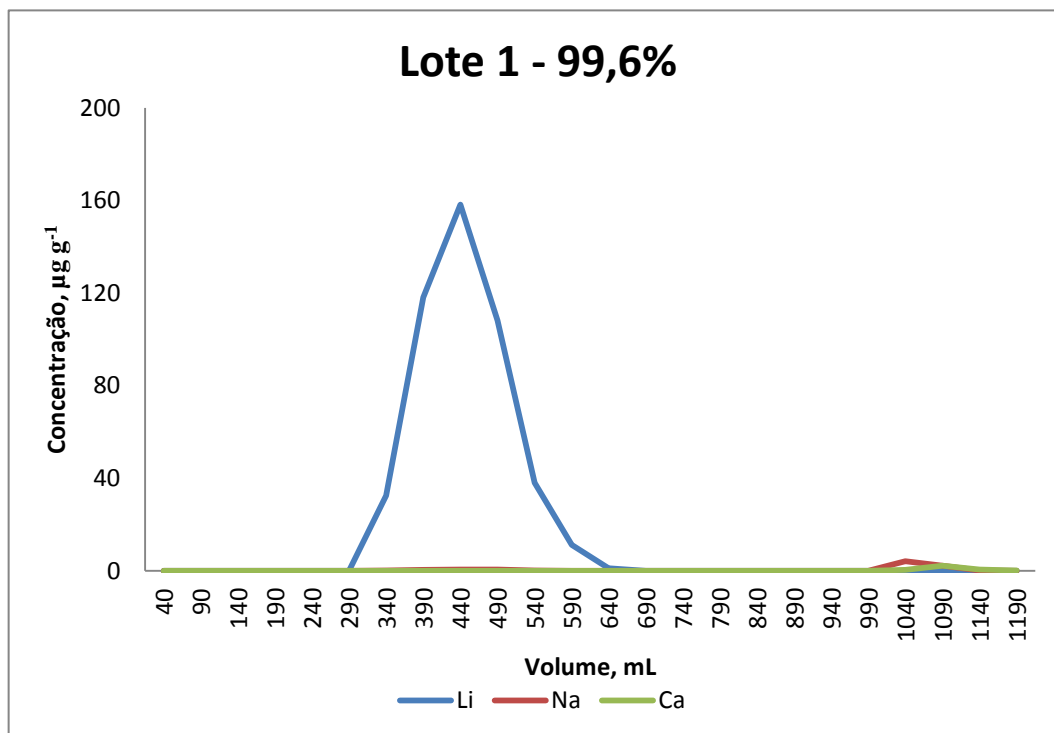


Fonte: próprio autor.

5.3 Amostras de Carbonato de Lítio – Teste de eficiência

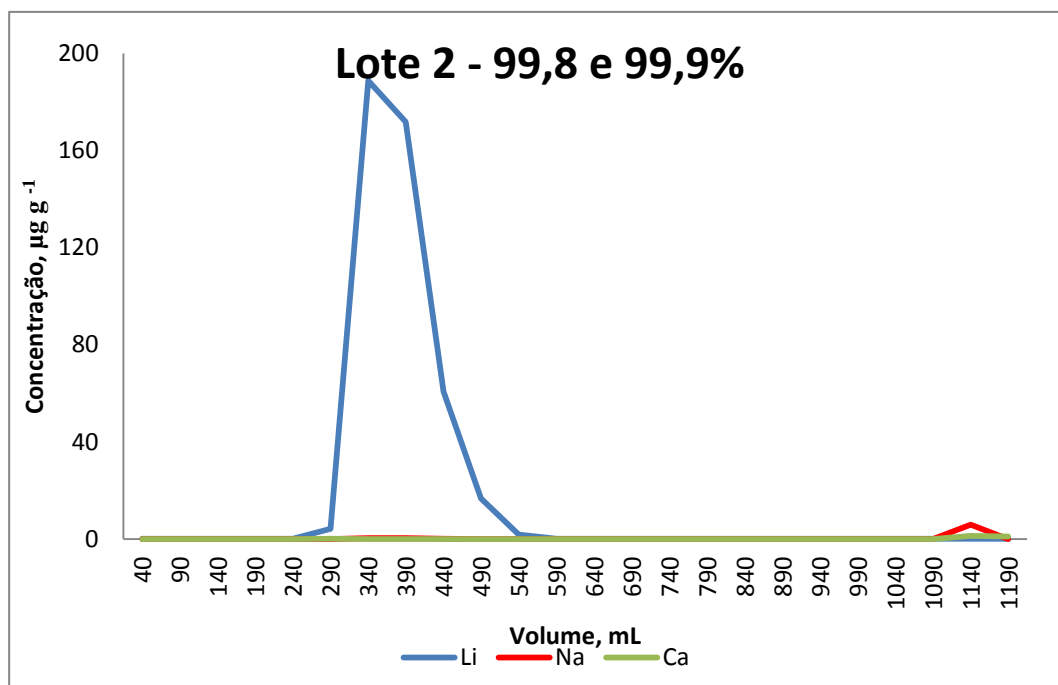
Com o objetivo de comprovar a eficiência do método utilizando a resina trocadora de cátions AG 50W-X8, aplicou-se o sistema deste trabalho em três lotes de Li_2CO_3 com diferenças na composição. Esses carbonatos já são materiais de alta pureza, porém aquém do demandado em certas aplicações.

No Lote 1 a recuperação de Li^+ foi de 99,6%. O lítio começa a sair após a eluição de 290 mL da mistura $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$. O perfil da eluição mostra que o lítio é eluído em 300 mL dessa mistura. A Figura 32, apresenta o perfil de eluição. Como esperado, os cátions Na^+ e Ca^{2+} estavam presentes em baixos teores e são eluídos nos 200 mL finais do processo. Em alíquotas específicas obteve-se purificação de 99,6% de Li^+ .

Figura 32 - Eluição do Li^+ , Na^+ e Ca^{2+} no Lote 1, obtida pela técnica de ICP-OES.

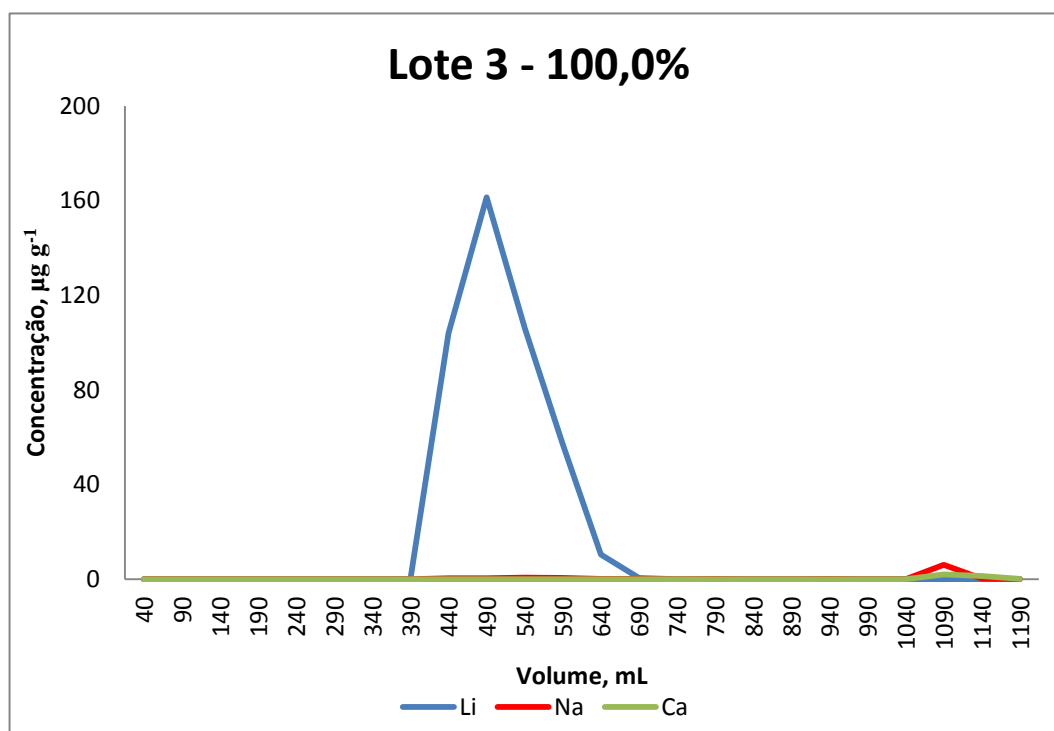
Fonte: próprio autor.

No Lote 2 a recuperação de Li^+ foi de 99,9% em alíquotas específicas. O Li começa a sair depois de 290 mL da solução de eluição e apenas 200 mL dessa mistura foram suficientes para eluir todo o Li^+ . Os cátions Na^+ e Ca^{2+} saem apenas nos 100 mL finais, (Figura 33).

Figura 33 - Eluição do Li^+ , Na^+ e Ca^{2+} no Lote 2, obtida pela técnica de ICP-OES.

Fonte: próprio autor.

O Lote 3 apresentou a melhor recuperação alcançando após a separação dos três cátions 100% de recuperação do Li^+ , como apresentado na Figura 34. A recuperação do lítio nessa amostra ocorreu em apenas 250 mL da mistura.

Figura 34 - Eluição do Li^+ , Na^+ e Ca^{2+} no Lote 3, obtida pela técnica de ICP-OES.

Fonte: próprio autor.

Os resultados obtidos a partir dessas 3 amostras são realmente positivos e ratificam a discussão dos resultados apresentados neste trabalho com a resina trocadora de cátions AG 50W-X8.

6. CONCLUSÕES

Ao propor este projeto, sabia-se da necessidade de se consolidar conhecimento sobre uma parte importante do que se pode chamar de “Beneficiamento pelo Lítio”. Como dito e amplamente conhecido, esse elemento permite que pessoas vivam melhor. Por tudo que foi realizado, pelos resultados obtidos podemos afirmar que:

- É possível utilizar os sistemas de resina trocadora de cátions AG 50W-X8 para a purificação do Li_2CO_3 , mesmo partindo-se de compostos de alta pureza;
- Resultados positivos quanto à purificação do Li^+ podem ser alcançados em temperatura ambiente;
- O trocador de íons pode ser reutilizado várias vezes reduzindo o custo a cada ciclo de corrida cromatográfica;
- No sistema deste trabalho, a concentração de HNO_3 é um fator muito importante na separação dos cátions, podendo e devendo ser utilizada para conduzir os resultados de acordo com a demanda do operador;
- A separação do Li^+ com propósito de purificar materiais em operações de troca iônica é facilitada com a eluição da mistura de ácido e metanol;
- Os materiais e reagentes químicos utilizados neste trabalho são de fácil obtenção e não necessitam de competência profissional especial;
- Mesmo apresentando comportamento químico semelhantes os cátions Li^+ , Na^+ e Ca^{2+} podem ser resolvidos em processos de troca iônica;
- O sistema utilizado neste projeto pode ser facilmente aumentado para uma escala superior;
- A aplicação do Planejamento Fracionário Saturado permitiu melhorar o entendimento dos processos que ocorrem no trocador de íons para e durante a separação do Li^+ dos cátions Na^+ e Ca^{2+} ;

- Os resultados obtidos neste projeto abrem caminhos para outros desafios já sabidamente demandados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, M.; ICHSAN, E.A.A.; HAYASHI, K. Ion-exchange separation of lithium from large amounts of sodium, calcium, and other elements by a double column of dowex 50W-X8 and crystalline antimonite(V) acid. *Anal Chem*, v.52, p. 524-527, 1980.

ABRÃO, A. Operações de troca iônica. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares CNEN/SP, 2014.

ANAND, V.; KANDARAPU, r.; GARG, S. Ion Exchange Resins: carrying drug delivery forward. *Research Focus*, v. 6, p. 905-914, 2001.

ATKINS, P; LORETTA, J. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.

BANSAL, B.; CHEN, X.D.; HOSSAIN, M.M. Transport of lithium through a supported liquid membrane of LIX54 and TOPO in kerosene. *Chem. Eng. Process Intensif*, v. 44, p. 1327–1336, 2005.

BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BAUMAN, W. C.; JOHN L. BURBA, I. Composition for the Recovery of Lithium Values from Brine and Process of Making/Using Said Composition. Patent US6280693B1, 2001.

BOGNER, S. Successful Independent Verification of the MGX Lithium Extraction Technology. Disponível em: <<https://www.rockstone-research.com/images/PDF/MGX20en.pdf>>. Acesso: Nov, 2018.

BURDA, J. L., I; STEWART, R. F.; VIANI, B. E.; HARRISON, S.; VOGDES, C. E.; LAHLOUH, J. G. S. Sorbent for Lithium Extraction. Patent US8753594B1, 2014.

CAI, C.; YANG, F.; ZHAO, Z.; LIAO, Q.; BAI, R.; GUO, W.; CHEN, P.; ZHANG, Y.; ZHANG, H. Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system, China. **Journal of Membrane Science**, v.579, p. 1-10, 2019.

CHEN, W.S.; LEE, C.H.; HO, H.J. Purification of lithium carbonate from sulphate solutions through hydrogenation using the dowex G26 resin. **Applied Sciences**, 2018.

CHITRAKAR, R.; MAKITA, Y.; OOI, K.; SONODA, A. Magnesium-Doped Manganese Oxide with Lithium Ion-Sieve Property: Lithium Adsorption from Salt Lake Brine. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 86, p. 850–855, 2013.

CIA. CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY. Production and uses of Lithium and Beryllium in the soviet bloc. United States of America, sep. 1952. Disponível em: <https://www.cia.gov/library/readingroom/document/ciarp79r01141a000100120002-4>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

COHEN, L.; MCCALLUM, T.; TINKLER, O.; SZOLGA, W. Technological Advances, Challenges and Opportunities in Solvent Extraction from Energy Storage Applications. **Extraction 2018 Preceedings**, p. 2033–2045, 2018.

DÍAZ NIETO, C. H.; PALACIOS, N. A.; VERBEECK, K.; PRÉVOTEAU, A.; RABAEY, K.; FLEXER, V. Membrane Electrolysis for the Removal of Mg²⁺ and Ca²⁺ from Lithium Rich Brines. **Water Res.** v. 154, pag. 117–124, 2019.

DU, X.; GUAN, G.; LI, X; JAGADALE, A.D.; MA, X.; WANG, Z.; HAO, X.; ABUDULA, A. A novel electroactive λ -MnO₂/PPy/PSS core–shell nanorod coated electrode for selective recovery of lithium ions at low concentration, **J. Mater. Chem.** A 4, p. 13989–13996, 2016.

ERNEST Jr., M. V., WHITLEY, R. D., MA, Z., LINDA WANG, N. H. Effects of mass action equilibria in fixed bed multicomponent ion exchange dynamics. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 212-226, 1997.

FURUSAWA, H.A. Validação de ensaios químicos. IPEN-CNEN/SP, (adaptação eletrônica baseada no documento DOQ-CGCRE-008 de 01/03/2003 do INMETRO). São Paulo, 2007.

FUKUDA, H. Lithium extraction from brine with ion exchange resin and ferric phosphate, 2019.

GROSJEAN, C.; PAMELA H. M.; MARION, P.; PHILIPPE P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 16, p. 1735–1744, 2012.

HABASHI, F. A textbook of Hydrometallurgy. Métallurgie Extrative Québec, Enr. Quebec, Canadá, p. 375 – 405, 1993

HAMZAOUI, A. H; M'NIF, A.; HAMMI, H.; ROKBANI, R. Contribution to the lithium recovery from brine. **Desalination**, v. 158, p. 221–224, 2003.

HANO, T.; MATSUMOTO, M.; OHTAKE, T.; EGASHIR, N.; HORI, F. Recovery of lithium from geothermal water by solvent extraction technique. **Solvent Extr. Ion Exch**, v. 10, p. 195–206, 1992.

HARRIS, D.C. **Explorando a Química Analítica**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
HARRISON, S.; SHARMA, C. V. K.; VIANI, B. E.; PEYKOVA, D. Lithium Extraction Composition and Method of Preparation Thereof. Patent US8637428B1, 2014.

HARVIANTO, G.R.; KIM, S.-H.; JU, C.-S. Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater. **Rare Met.** v. 35, p. 948–953, 2015.

HELFFERICH, F. **Ion Exchange**. McGraw-Hill, New York, 1962.

HEYDEN, Y.V.; NIJHUIS, A.; SMEYERS-VERBEKE, J.; VANDEGINSTE, B.G.M.; MASSART, D.L. Guidance for robustness/ruggedness tests in method validation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 24, p. 723-753, 2001.

HOU, X.; JONES, B.T. Inductively coupled plasma/optical emission Spectrometry. In: Meyers, R. A (Ed.) *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*. John Wiley & Sons: Chichester, p 9468 – 9485, 2000.

KAVANAGH, L.; KEOHANE, J.; GARCIA CABELLOS, G.; LLOYD, A.; CLEARY, J. Global Lithium Sources—Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review. *Resources*, 2018.

KORKISCH, J., *Handbook of ion exchange resins: Their application to inorganic analytical chemistry. Vol V*. Florida: CRC Press, Inc, 1989.

KUMAR, A.; FUKUDA, H.; HATTON, T.A; LIENHARD, J.H. Lithium Recovery from oil and gas produced water: a need for a growing energy industry. *ACS Energy Lett.*, v. 4, p. 1471–1474, 2019.

LEE, J. M.; BAUMAN, W. C. Recovery of Lithium from Brines. Patent US4347327A, 1982.

LINNEEN, N.; BHAVE, R.; WOERNER, D. Purification of industrial grade lithium chloride for the recovery of high purity battery grade lithium carbonate, *Separation and Purification Technology*. v. 214, p. 168-173, 2019.

LOPEZ, M. D. S. From a White Desert to the Largest World Deposit of Lithium: Symbolic Meanings and Materialities of the Uyuni Salt Flat in Bolivia. *A Radical Journal of Geography*, Antipode, 2019.

MA, P.; CHEN, X.D.; HOSSAIN, M.M. Lithium extraction from a multicomponent mixture using supported liquid membranes. *Separ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 2513–2533, 2007.

MARTIN, G.; RENTSCH, L.; HÖCK, M.; MARTIN, B. Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*. V. 6, pag. 171–179, 2017.

MENG, F.; MCNEICE, J.; ZADEH, S. S.; GHAREMAN, A. Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2019.

MESHAM, P.; PANDEY, B.D.; MANKHAND, T.R.; Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* 150 pag. 192–208, 2014.

MORIGUTI, T.; NAKAMURA, E. High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples. *Chemical Geology*, v. 145, p. 91-104, 1998.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEOMETALS. Successful ‘Proof of Concept’ testing of Direct Lithium and Potassium Extraction from Brines. Disponível em: <<https://www.neometals.com.au/reports/749-DX01062017.pdf>>. Acesso: Nov, 2018.

NIE, X.Y.; SUN, S.Y.; SUN, Z.; SONG, X.F.; YU, J.G. Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes. *Desalination*, v. 403, p. 128–135, 2017.

PERKIN ELMER. Guide to inorganic analysis. Perkin Elmer Life and Analytical Sciences. Shelton, USA, p. 16, 2004.

POSCO. POSCO Begins Lithium Production First Time in Korea. Disponível em: <<http://www.mining.com/posco-buy-lithium-mining-rights-argentina-galaxy/>>. Acesso: Nov. 2018.

SANTOS, K. C. R. **Aplicação de resinas comerciais na remoção de cobre presente em lodos galvânicos**. 2006. 128 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

SHEK, T.; MA, A.; LEE, V. K. C.; MCKAY, G. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 63-70, 2009.

SHI, C.; DUAN, D.; JIA, Y.; JING, Y. A highly efficient solvent system containing ionic liquid in tributyl phosphate for lithium ion extraction. **J. Mol. Liq.**, v. 200, p. 191–195, 2014.

SHIHONG, T.; SENGQIAN, H.; AINA, S.; KEJUN, H.; WENJIE, H.; ZHENZHEN, L.; YUE,Z.; YANGUANG, G.; YANHE, L.; DAN, Y.; ZHUSEN,Y. Separation and precise measurement of lithium isotopes in three reference materials using multi collector-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Acta Geologica Sinica**, v. 86, p. 1297-1305, 2012.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. **Principles of Instrumental Analysis**. Vol. 5. Edition. Orlando: Harcourt Brace & Company, p. 796-829, 1998.

SOMRANI, A.; HAMZAOU, A. H.; PONTIE, M. Study on Lithium Separation from Salt Lake Brines by Nanofiltration (NF) and Low Pressure Reverse Osmosis (LPRO). **Desalination**, v. 317, p. 184–192, 2013.

STRELOW, F. W. E.; WEINERT, C. H. S. W.; VAN DER WALT, T. N. Separation of lithium from sodium, beryllium and other elements by cation-exchange chromatography in nitric acid-methanol, Amsterdam. **Analytica Chimica Acta**, v.71, p. 123-132, 1974.

SVERDRUP, H. U. Modelling global extraction, supply, price and depletion of the extractable geological resources with the LITHIUM model. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 114, p. 112–129, 2016.

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

TENOVA. Lithium Processing. Disponível em: <<https://www.tenova.com/product/lithium-processing/>>. Acesso: Nov, 2018.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries, February, 2019. Disponível em: <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all.pdf> Acesso em: 20 set. 2019.

ZANTE, G.; BOLTOEVA, M.; MASMOUDI, A.; BARILLON, R.; TRÉBOUET, D. Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes, France. **Journal of Membrane Science**, v.580, p. 62-76, 2019.

ZHANG, Q.-H.; SUN, S.; LI, S.; JIANG, H.; YU, J.-G. Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO₂, **Chem. Eng. Sci.** v. 62, p. 4869–4874, 2007.

ZICARI, J. El mercado del litio desde una perspectiva global: De la Argentina al mundo. Actores, lógicas y dinámicas. In B Fornillo (ed) Geopolítica del Litio: Industria, Ciencia y Energía en Argentina (pp 19–65). Buenos Aires: CLACSO, 2015.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
