

## A UTILIZAÇÃO DE VÁCUO NA PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE LÍTIO METÁLICO

Oswaldo Guilherme Comineli e Carlos de Moura Neto

Departamento de Engenharia Mecânica-Aeronáutica  
 Instituto Tecnológico de Aeronáutica  
 Centro Técnico Aeroespacial  
 12.228-900 - São José dos Campos - SP - BRASIL

### RESUMO:

Este trabalho descreve o resultado de experiências desenvolvidas em laboratório e escala piloto para produção de lítio metálico. O metal foi obtido a partir de calcinação e redução pelo ferro-silício do carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ou do espodumênio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ). Estas operações foram sempre realizadas em vácuo, utilizando-se de equipamentos de laboratório e, numa escala ampliada, de fornos de fusão por indução, adaptados para o processo.

O processo proposto, já testado em laboratório por outros pesquisadores, com resultados satisfatórios, é uma adaptação do processo Pidgeon, utilizado industrialmente para produção do magnésio.

Finalizando, sugere-se a utilização das plantas industriais de magnésio para a produção de lítio e a recuperação de subprodutos por condensação fracionada, a partir de pequenas modificações no processo Pidgeon.

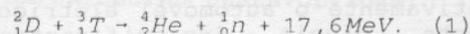
### I - INTRODUÇÃO:

O lítio metálico vem apresentando uma grande importância em diversos setores industriais, com tendência de sólido crescimento da demanda. Sua aplicação atualmente é em baterias especiais para aplicação em medicina, informática e sistemas aeroespaciais. Também é utilizado em metalurgia como desoxidante do cobre e elemento de liga nas ligas alumínio-lítio, que vêm sendo especificadas para emprego em estruturas aeroespaciais.

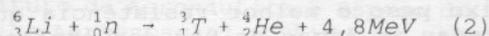
Prevê-se, contudo, que o grande impulso que o metal irá receber, será consequente da sua contribuição para a solução da escassez energética e poluição ambiental, alguns dos graves problemas mundiais da atualidade:

**ENERGIA:** A produção de energia elétrica por reatores nucleares sofre forte resistência dos grupos ambientalistas pelos seus riscos

peculiares. Uma alternativa para o problema deverá ser a fusão nuclear que, quando dominada, deverá produzir energia limpa em grande quantidade, conforme a reação:



Ocorre que a reação de fusão necessita do trítio, isótopo do hidrogênio, cuja totalidade na natureza é estimada em apenas 10 kg, insuficiente para abastecer um reator por 1 mês. A alternativa é produzir o trítio artificial. O processo de consiste em bombardear lítio com nêutrons conforme as equações abaixo:



ou,



que tem a vantagem de ser auto-sustentada pela geração de nêutrons.

**MEIO-AMBIENTE E GEOPOLÍTICA:** Com o aumento dos problemas ambientais e estratégicos ligados ao petróleo, a sua substituição por fontes alternativas de energia será questão de tempo. A energia elétrica vem tomando importância e, a curto prazo, tende a substituir os combustíveis fósseis na propulsão automotiva, com forte impacto na melhoria para o meio-ambiente. A consequência será uma maior possibilidade de utilização do petróleo em setores mais nobres da indústria petroquímica, que ainda hoje tem seu carro-chefe na produção de derivados para combustão.

O automóvel elétrico já é uma realidade comercial, embora com problemas de preço elevado, que no entanto é comum a todas as inovações tecnológicas e tende a baixar. Suas baterias apresentam alto peso, longo tempo de recarga e conferem baixa autonomia

a tais veículos, dificultando a aceitação do consumidor. O modelo IMPACT, fabricado pela General Motors americana e disponível no mercado, utiliza perto de 400 kg de baterias fabricadas de chumbo ácido. Este peso - equivalente a no mínimo 4 passageiros - combinado com outros problemas, torna este veículo limitado quanto a sua utilização e, portanto, pouco competitivo.

O uso de baterias de lítio, que possuem altíssima capacidade de armazenamento de carga (valor adiante), certamente será uma boa alternativa para solução do problema. Apostando nesta tendência, as indústrias automobilísticas americanas e japonesas estão investindo enormes quantidades de dinheiro em pesquisas de baterias de lítio. Como consequência, podemos esperar para um futuro próximo, resultados que irão reduzir drasticamente o peso e viabilizar definitivamente o automóvel elétrico, que apresenta níveis insignificantes de poluição atmosférica e sonora comparando-se aos produzidos pelos motores a explosão. Por ora pode-se apenas imaginar, a melhoria da qualidade de vida de uma metrópole cujos automóveis sejam todos elétricos. O homem e o meio-ambiente agradecem!

**OUTROS USOS:** As ligas alumínio-lítio despontam como alternativa viável para melhoria de desempenho da indústria aeroespacial dadas as suas características de baixo peso e melhor resistência quando comparadas às ligas de uso convencional.

O lítio é ainda usado na produção de cobre livre de oxigênio (OFHC). Na forma de sais, possui uma vasta aplicação que vai da militar à farmacêutica.

Como consequência, a demanda do metal deverá ter crescimento vertiginoso e novos e melhores processos de extração terão que ser desenvolvidos, em alternativa ao eletrolítico, que é mais uma forma de utilização de compostos elaborados de lítio, sem grandes preocupações com redução de custos, que é um fator fundamental para a conquista de um mercado(1).

## II - PROPRIEDADES DO METAL:

O lítio é um metal alcalino. Possui várias propriedades interessantes para os mais diversos campos de aplicação, dentre as quais destacam-se a sua alta capacidade de armazenamento de energia elétrica de 3,86 A.h/g, resultado da combinação de seu baixo peso específico (0,534 g/cm<sup>3</sup>) e de seu potencial de oxidação de 3,04 V.

O peso reduzido, combinado com altos valores de calor latente (431,8 J/g) e calor específico (4,39 J/g°C para o líquido na temperatura de fusão) além do baixo

ponto de fusão (180,54 °C), tornam o lítio promissor para aplicação em trocadores-de-calor de artefatos espaciais.

## III - PROPOSTA DO TRABALHO:

A se confirmar, mesmo em parte, estas previsões de utilização do metal, prevê-se um forte aumento do consumo de lítio. Face a esta expectativa, este trabalho apresenta um processo alternativo de produção industrial, como forma de suprir as necessidades futuras do metal a um preço que permita o seu uso em benefício de toda a sociedade.

Atualmente, o lítio é produzido industrialmente pela eletrólise a 460 °C da mistura eutética fundida, composta de 55% de cloreto de lítio e 45% de cloreto de potássio. Embora não apresente dificuldades tecnológicas, tal processo tem o inconveniente de utilizar matéria-prima já elaborada e de preço elevado, quando comparado com o do carbonato ou espodumênio. A eletrólise ainda produz cloro que requer cuidados especiais de recuperação, evitando sua ação altamente poluidora.

O preço do metal atualmente é da ordem de US\$ 61.56/kg para lingotes com 99,9% de pureza(2).

## DESCRIÇÃO DO PROCESSO:

O processo é uma adaptação ao Processo Pidgeon, utilizado para produzir magnésio metálico a partir de dolomitas calcinadas. Fundamenta-se na redução e condensação a vácuo do carbonato de lítio ou espodumênio, um dos seus minerais, sendo composto de duas etapas:

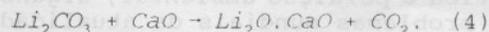
1 - Calcinação a vácuo do carbonato de lítio ou espodumênio a 850 °C; e

2 - Redução a vácuo da mistura calcinada pelo ferro-silício.

Uma característica do processo é de que, devido à baixa concentração de lítio na matéria-prima, a quantidade de material processado é consideravelmente maior que o metal obtido.

## CALCINAÇÃO DO CARBONATO OU ESPODUMÊNIO:

Inicialmente o material era misturado com cal virgem (CaO), em moinho de bolas, posteriormente briquetado e carregado no forno para a calcinação, cuja reação está representada supostamente pela reação 4:



O vácuo é de fundamental importância para a termodinâmica do processo, pois o carbonato de lítio possui, na pressão atmosférica, temperatura de fusão menor que de dissociação (TAB 1).

TAB. 1 - Pressão de dissociação do carbonato de lítio

Temp. °C	Pressão Pa
610	133,32
732 (fusão)	533,28
810	2,00 x10 <sup>3</sup>
888	4,27 x10 <sup>3</sup>
963	8,40 x10 <sup>3</sup>
1.310	101,32 x10 <sup>3</sup>

Esta operação fica, portanto, bastante simplificada quando realizada sob vácuo. A presença de cal, conforme será apresentado adiante, é necessária para a reação de redução.

A carga de calcinação consiste de briquetes compactados da mistura, que são aquecidos lentamente e com bastante cuidado ao passar por 732 °C, até 850 °C, permanecendo-se nesta temperatura até o fim da reação. O vácuo serve como parâmetro de fim de reação. Quando a sua medida volta aos valores de início da operação, conclui-se que já não há mais liberação de dióxido de carbono e considera-se que a reação está completa.

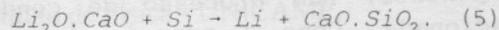
**REDUÇÃO DO CALCINADO:**

Depois de calcinada, a carga é novamente moída e misturada ao redutor que pode ser alumínio, silício, cálcio-silício ou ferro-silício 75% que, por ser mais econômico, foi utilizado nas experiências.

A reação desenvolve-se sob vácuo a temperaturas em torno de 1.100 °C, gerando lítio sob forma de vapor, que se deposita em um anteparo de condensação, localizado à saída da retorta, e escorre para um recipiente. Até que se desenvolva o sistema de condensação fracionada (ver adiante), devem ser evitadas impurezas de sódio, potássio e magnésio, que também sofrem redução. Estes metais são comuns nas ocorrências de espodumênio, que muitas vezes apresentam teores elevados destes metais. Já o magnésio, na maioria dos

casos, é contaminante da cal. Conseqüentemente, o teor em magnésia (MgO) da cal deve ser baixo.

A reação de redução, de uma forma simplificada, é algo próximo de:



Como a sílica (SiO<sub>2</sub>) é menos estável que o óxido de lítio, esta reação só é termodinamicamente possível em presença de cal e vácuo, cuja ação combinada desloca o equilíbrio no sentido da redução do lítio, numa forma análoga à redução do magnésio no processo Pidgeon.

**IV - EXPERIÊNCIAS DESENVOLVIDAS:**

As experiências, objetivando trabalho inicial de pesquisa, foram desenvolvidas em duas fases: a primeira em escala de laboratório, realizada na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo(3), em que foi testado e desenvolvido o processo baseado nos trabalhos de Kroll-Schlechten e Staufer (4),(5); a segunda fase foi desenvolvida em escala-piloto, utilizando-se de fornos de fusão a vácuo existentes na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial. O forno de calcinação era de aquecimento por resistência elétrica, construído dentro de um outro forno de fusão a vácuo por arco elétrico. Já a operação de redução foi realizada utilizando-se de um forno de fusão por indução a vácuo, adaptando-se a retorta no núcleo da bobina.

O lítio que era produzido no estado de vapor, pelo efeito da temperatura e do vácuo, condensava-se numa região mais fria logo à saída da retorta. Para permitir a recuperação do metal, a região de condensação deve estar numa posição horizontal, com inclinação que permita o escoamento para fora. Desta forma evita-se que o metal permaneça muito tempo deteriorando-se sob altas temperaturas, ou mesmo retorne à carga por gotejamento. Um anteparo metálico colocado dentro da camisa de condensação permite que o metal se deposite sobre ele e escorra por gravidade até a parte inferior, onde deve ser colocado o cadinho de deposição.

**V - PURIFICAÇÃO DO METAL:**

Quando a redução utiliza o espodumênio como matéria-prima, ocorre a contaminação do lítio por sódio e potássio presentes no mineral.

Embora não se tenha realizado experiências de purificação, o metal obtido pode ter a contaminação destes elementos reduzidas por destilação(6). Este processo poderá ser executado diretamente com a condensação do lítio reduzido, bastando que se posicione condensadores em temperaturas diferentes, de acordo com a pressão de vapor de cada componente, num processo de condensação fracionada. Como a pressão de vapor do lítio é substancialmente diferente das do sódio e potássio, a separação será relativamente fácil. Como resultado, estes contaminantes podem passar a ser aproveitados como sub-produtos do processo.

#### VI - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS:

O sistema de bombeamento do forno de calcinação consistia de bombas mecânicas de vácuo. Os sensores de vácuo eram do tipo termopar, ligados a um medidor convencional.

Os mesmos sensores foram utilizados no forno de redução, que utilizava de uma bomba mecânica e duas Roots de alta vazão (1.000 e 6.000 pés cúbicos por minuto). O equipamento utilizado para redução era um forno de indução tipo VIM "Vacuum Induction Melting", de uso em fusão e refino de metais a vácuo, que recebeu pequenas adaptações para o processo.

Para a operação de calcinação, a retorta era introduzida no núcleo do forno e aquecida pela resistência; na redução ela era colocada na bobina do forno onde era aquecida por indução de correntes de Foucault nas suas paredes.

#### VII - CONCLUSÕES:

O processo proposto consiste de uma forma tecnicamente viável de produção de lítio metálico, alternativa ao processo eletrolítico, que é apenas mais uma forma de utilização de sais de lítio e não uma tecnologia desenvolvida para o fim proposto. Por trabalhar com matéria-prima de custo mais elevado, o processo eletrolítico tende a produzir o metal também caro. A redução metalotérmica é então proposta como uma opção metalúrgica de emprego exclusivo para a produção do lítio metálico. Conclui-se que, para atender à demanda, a tecnologia de produção do metal deverá sofrer uma evolução, com o objetivo de tornar sua qualidade e preço acessíveis às novas aplicações, permitindo que as melhorias obtidas possam tornar a sua utilização economicamente competitiva. Portanto, irá contribuir para uma maior utilização do metal, a partir de uma relação custo-benefício mais favorável ao seu emprego, estimulando novas tecnologias que envolvem aplicação do lítio.

Como é inspirado no Pidgeon, este processo pode ser facilmente adaptado industrialmente e revertido quando necessário. Caso adotado, certamente irá, a partir de novos estudos e experiências, sofrer alterações que o tornarão mais adequado a sua real finalidade.

A obtenção do metal diretamente do espodumênio em substituição ao carbonato deverá ser um estágio de evolução do processo, numa etapa posterior. Após desenvolvida e adotada a condensação fracionada, poderá produzir sódio e potássio como sub-produtos decorrentes das impurezas, que o tornarão ainda mais econômico.

#### VIII - BIBLIOGRAFIA:

- 1 - Comineli, O. G. Proposta De Um Processo Industrial Alternativo Para Produção de Lítio Metálico. **Dissertação de Mestrado**. ITA 1992;
- 2 - Metal Bulletin. Metal Bulletin Journals Ltd, 22 July 1993;
- 3 - Bradaschia, C; Comineli, O.G.; Santos, T.D.S. Experiências Preliminares de Produção de Lítio pela Redução Silicotérmica de seu Óxido sob Vácuo. In: **XLIV Congresso Anual da ABM**, São Paulo, 24-29 set., 1989;
- 4 - Kroll, W. J. and Schlechten, A. W. Laboratory Preparation of Lithium Metal by Vacuum Metallurgy. **Trans. AIME**, **182** : 266, 1949;
- 5 - Stauffer, R. A. Vacuum Process for Preparation of Lithium Metal from Spodumene. **Trans. AIME**, **182** : 275, 1949;
- 6 - Rogers, R.R and Viens, G. E. Refining Lithium by Vaporization at Low Pressure **The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin** for January 1951.

