REMOÇÃO DE LÍTIO A PARTIR DE ESPODUMÊNIO EMPREGANDO A TÉCNICA DE ELETROMINERAÇÃO

Carolina M. G. Pires [(1)] (carolinamocelin@ufpr.br), Renata G. B. Valt [(1)] (revalt@ufpr.br), Leonardo F. Cury (cury@ufpr.br) [(2)], Maria José J. S. Ponte [(1)] (mponte@ufpr.br), Haroldo A. Ponte [(3)] (hponte@ufpr.br)

[(1)] Universidade Federal do Paraná (UFPR); Departamento de Engenharia Mecânica
[(2)] Universidade Federal do Paraná (UFPR); Departamento de Geologia
[(3)] Universidade Federal do Paraná (UFPR); Departamento de Engenharia Química

RESUMO: *O consumo o lítio tem apresentado um aumento considerável ao longo dos anos. Essa tendência se dá devido ao emprego desse elemento em baterias de carros elétricos. Contudo, esse crescimento foi responsável por levar o lítio à classificação de material crítico. Visando essa condição, o objetivo do presente trabalho foi promover a extração de lítio a partir do mineral espodumênio empregando a técnica de eletromineração. Foram conduzidos três experimentos, dos quais dois foram realizados com o mineral espodumênio, previamente peneirado nas malhas de 1 mm e de 0,5 mm. O terceiro experimento foi conduzido com solo contendo lítio, o qual também foi previamente peneirado na malha de 0,5 mm. Os experimentos de eletromineração foram conduzidos por 168 h, empregado um campo elétrico de 1,0 V cm^{-1}e ácido cítrico na concentração de 0,5 mol L^{-1}. Os resultados indicaram que os ensaios com o espodumênio não apresentam resultados satisfatórios, com remoções próximas a 2%. Contudo, a extração do íon lítio a partir de solos resultou em uma extração de 68,4%. A diferença entre os resultados está associada ao tipo da amostra utilizada, uma vez que o solo é uma matriz mais intemperizada, a qual possui ligações químicas mais fracas que podem ser rompidas com maior facilidade. Com isso, para que a remoção de lítio a partir de espodumênio possa ser efetuada com maior eficiência, os parâmetros intensidade de campo elétrico e concentração de eletrólito devem ser empregados com maior magnitude.*

PALAVRAS-CHAVE: *processo eletrocinético, material crítico, técnica ambientalmente amigável, solventes verdes orgânicos*

REMOVAL OF LITHIUM FROM SPODUMENE APPLYING THE ELECTROMINING TECHNIQUE

ABSTRACT: *Lithium consumption has been rising over time, and this tendency is associated with the use of this element in electric car batteries. However, this increase led lithium to be classified as critical raw material. Considering this condition, the aim of the present work was to promote the extraction of lithium from spodumene applying the electromining technique. Three experiments were conducted, two of them were carried out using spodumene previously sieved (mesh 1 mm, and 0.5 mm). The third experiment was conducted using soil, sieved at 0.5 mm, which presented lithium in its composition. The experiments were conducted for 168 h, applying an electric field of 1.0 V cm^{-1}, and citric acid at a concentration of 0.5 mo L^{-1}. According to the results, spodumene samples did not present satisfactory removal indexes, ranging at around 2%. On the other hand, soil sample removal showed an efficiency of 68.4%. The difference between the results is associated with the type of the samples, as the soil sample is a more weathered matrix, it presents weaker bonds which can be easily broken. Therefore, to improve the lithium extraction from spodumene, the electric field and electrolyte concentration parameters should be applied in a higher magnitude.*

KEYWORDS: *electrokinetic process, critical raw material, eco-friendly technique, green organic solvents*

1. INTRODUÇÃO

O lítio (Li) é um metal alcalino que devido às suas propriedades químicas está sendo amplamente empregado na produção e armazenamento de energias de fontes renováveis. As principais fontes de Li são a partir de salinas e de rochas pegmatíticas. Dos diferentes minerais oriundos de pegmatitos, o espodumênio é a espécie que apresenta as maiores concentrações de Li, podendo alcançar teores de até 8% de óxido de lítio (Li_2O) (Gao et al., 2018; Rosales et al., 2023).

Em 2020, as reservas mundiais totalizam uma produção de aproximadamente 22.400.000 t de Li, e os países que apresentam as maiores produções foram o Chile, a Austrália, a Argentina e a China. Por outro lado, no mesmo ano, o Brasil produziu aproximadamente 95.000 t da espécie, o que presenta 0,4% da produção mundial (Kundu et al., 2023).

Visto que o Li é considerado um mineral estratégico, o qual tem apresentado um crescimento no consumo ao longo dos anos devido ao emprego no setor de energia (Song et al., 2019; Wang et al., 2023), a extração dessa espécie de fontes primárias e secundárias torna-se indispensável para suprir a demanda consumidora. Considerando que o Brasil ainda apresenta dependência para importação dessa *commodity* (Castro; Cutaia; Vaccari, 2021), a produção de Li em território nacional contribui para o desenvolvimento econômico do país.

Há diferentes técnicas que são empregadas para extração de Li a partir de espodumênio, dentre elas tem-se a lixiviação, a calcinação, a flotação, e a pirometalurgia (Guo et al., 2021; Kundu et al., 2023; Song et al., 2019). Em muitos casos, tem-se um elevado consumo energético, o uso de ácidos fortes em elevadas concentrações, que poderão impactar diretamente o meio ambiente, contribuindo para o aumento do efeito estufa e para a contaminação das águas. Por outro lado, considerando o apelo ambiental e a redução dos custos energéticos para produção de Li (Pires et al., 2022; Pires et al., 2019), os processos eletrocinéticos apresentam-se como uma alternativa técnica e ambientalmente viável para extração de Li.

A mineração assistida por campo elétrico, ou eletromineração, é uma técnica eletrocinética que consiste na aplicação de um campo elétrico entre os eletrodos dispostos diretamente na matriz a ser minerada visando a extração de espécies. Além disso, para que o transporte de massa ocorra, o meio deve estar umedecido com uma solução eletrolítica. Assim, de acordo com a orientação do campo elétrico, os cátions migram em direção a cátodo e os ânions em direção ao ânodo, promovendo a extração e separação das espécies (Acar; Alshawabkeh, 1993; Alshawabkeh; Acar, 1992).

Os processos eletrocinéticos têm sido amplamente estudados para promover a extração de elementos partir de solos (Li et al., 2020; Lima; Ottosen, 2020; Pires et al., 2022). Contudo, a extração

de elementos a partir de minerais pegmatitos ainda apresenta lacunas a serem preenchidas. Com isso, visado a necessidade de redução da dependência brasileira da importação de Li, aliada à condição crítica dessa espécie de não atender a demanda consumidora, o objetivo do presente trabalho foi promover a extração de Li a partir de espodumênio empregando a técnica de eletromineração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para os ensaios de eletromineração foram utilizadas amostras de espodumênio, e em caráter comparativo em relação à extração de Li, também foi estudada a remoção da espécie a partir solos. A caracterização das amostras foi realizada via fluorescência de raios X (FRX), conforme apresentado na Tabela 1. O solo utilizado no presente trabalho foi coletado na cidade de Ariquemes (RO) e o mineral espodumênio é oriundo de Araçuaí (MG), no vale do Jequitinhonha.

TABELA 1. Caracterização via FRX da amostra de espodumênio e do solo utilizados nos ensaios

Amostra de espodumênio											
Espécie	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Li_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	MnO	Cr_2O_3
Teor (%)	76,5	12,1	3,2	3,2	1,7	1,7	0,8	0,6	0,1	< 0,1	< 0,1
Amostra de solo											
Espécie	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Nb_2O_5	SnO_2	Zr_2O_3	Ta_2O_5	K_2O	MnO	
Teor (%)	60,7	25,6	2,0	1,9	1,3	1,3	0,3	0,1	0,1	0,1	

Fonte: Os autores (2023).

2.1 Preparo das amostras e análises

Visando a homogeneização da matriz a ser eletrominerada, as amostras de espodumênio passaram primeiramente pela etapa de moagem. Na sequência, a amostra SPO1 foi peneirada na malha 1 mm, e a amostra SPO2 na malha de 0,5 mm.

Para que a amostra de solo (SL) apresentasse uma concentração de Li semelhante a encontrada na crosta terrestre, foi preparada uma solução padrão de Li (> 99,9%, SpecSol, cloreto de

lítio CAS 7447-41-8, ácido nítrico CAS 7697-37-2) para obter uma concentração final da espécie no solo de 50 mg kg (Hayyat et al., 2021). A amostra SL foi previamente peneirada na malha de 0,5 mm.

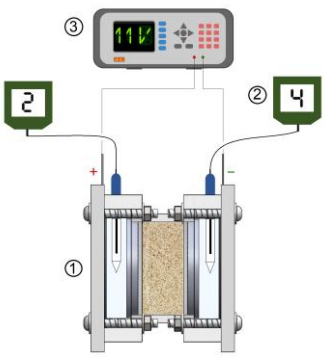
Para quantificação das alíquotas das soluções contendo Li, foi utilizado o método analítico de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

2.2 Eletrominerações

Foram realizados três ensaios de eletromineração, o teste EM-01 utilizando a amostra SPO1, o EM-02 com a amostra SPO2 e o ensaio EM-03 com o solo. Em todos os ensaios foi utilizado como eletrólito uma solução de ácido cítrico (> 99,5%, Sigma Aldrich, CAS 77-92-9) na concentração de 0,5 mol L^{-1}.

A Figura 1 apresenta o aparato experimental utilizado nos ensaios de eletromineração. A célula migracional possui comprimento total de 11 cm, com um leito cilíndrico com 8 cm de diâmetro interno e 6 cm de comprimento, e possui câmaras eletrolíticas com diâmetro interno de 8 cm e comprimento de 3 cm. Acoplado às extremidades da célula foram alocados os eletrodos, o ânodo e o cátodo, os quais eram compostos de titânio grau 2 (Ti/TiO_2) e de aço inox AISI 304, respectivamente. Os eletrodos foram conectados à fonte para fornecer o potencial elétrico e simultaneamente monitorar a corrente elétrica do processo. Além disso, pHmetros (Hanna Instruments – HI 1083) foram inseridos no centro das câmaras eletrolíticas para aquisitar os valores de pH nas soluções anólito e católito. Com o intuito de avaliar a ocorrência de reações paralelas no meio reacional, o potencial elétrico na superfície do eletrodo anódico foi monitorado por meio de um eletrodo de referência (Analyzer 3A41). Assim, as coletas de alíquotas, a aquisição dos valores de pH, de corrente elétrica e do potencial na superfície do eletrodo foram realizadas a cada 24 h

FIGURA 1. Aparato experimental contendo: 1) célula migracional, 2) pHmetro, 3) fonte de alimentação



Fonte: Os autores (2023).

Para cada ensaio de eletromineração, foram utilizados aproximadamente 300 g das amostras de espodumênio (SPO1 e SPO2) e de solo (SL). Para isso, a amostra foi inserida no leito do reator. Na sequência, o eletrólito foi bombeado para o interior da célula migracional até que o volume total da célula fosse completamente preenchido. Logo após, o bombeamento foi interrompido, e os ensaios foram conduzidos sem fluxo de solução. Os experimentos foram realizados de forma análoga, empregando um campo elétrico de 1 V cm^{-1}, ácido cítrico na concentração 0,5 mol L^{-1}, e foram conduzidos por 168 h.

Visto que o processo de eletromineração é considerado satisfatório somente quando a espécie migra para o interior das câmaras eletrolíticas (Pires et al., 2022), estas foram estipuladas como o domínio de análise da eficiência do processo de eletromineração (η). Assim,

$$\eta = \frac{C_{CA}\, V_{CA} + C_{CC}\, V_{CC}}{m_0}, \quad (1)$$

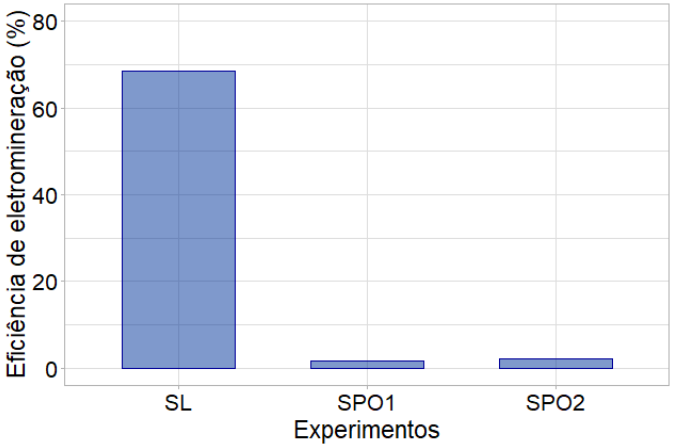
onde C_{CA} e C_{CC} correspondem à concentração do íon Li^+ nas câmaras anódica (CA) e catódica (CC), V_{CA} e V_{CC} representam o volume das câmaras eletrolíticas (V_{CA} = V_{CC} = 0,15 L), e m_0 é a massa inicial de Li na matriz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os ensaios foi observado que a espécie Li^+ migrou somente no sentido da câmara catódica da célula migracional. Desta forma, os valores de eficiência de extração correspondem somente a este domínio de análise.

A eficiência de extração de Li^+ apresentou comportamento diferente em relação às amostras de espodumênio (SPO1 e SPO2) e a amostra de solo (SL), resultando em uma remoção de 1,8% para o teste SPO1, de 2,2% para SPO2 e de 68,4% para o espécime SL (Figura 2). Com isso, verifica-se que o tipo de matriz interfere no processo de extração.

FIGURA 2. Eficiência de extração de Li^+ nas amostras SPO1, SPO2 e SL

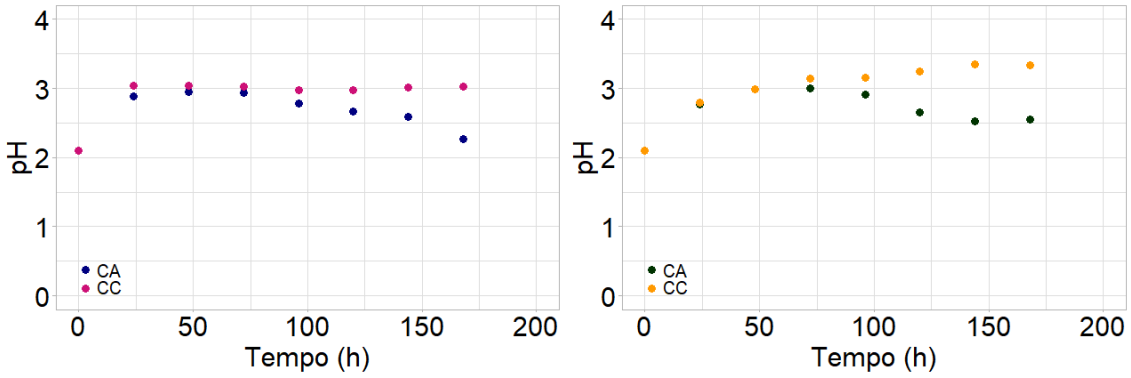


Fonte: Os autores (2023).

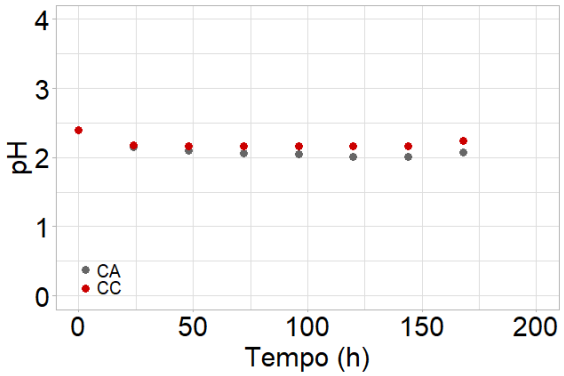
Durante as eletromineralizações, foi monitorado o pH nas câmaras anódica (CA) e catódica (CC), como mostrado na Figura 3. Para as amostras SPO1 e SPO2, foi observado uma redução do pH em CA e um aumento em CC. Esse comportamento era esperado, uma vez que devido às reações de eletrólise da água, tem-se a formação de íons OH^- na superfície do cátodo e de íons H^+ na superfície do ânodo, os quais são responsáveis, respectivamente, pelo aumento e pela redução do pH local (Acar; Alshawabkeh, 1993). Contudo, ao comparar as amostras SPO1 e SPO2, as quais foram previamente peneiradas, respectivamente, nas malhas de 1 cm e de 0,5 cm, observa-se que o espécime SPO2 apresentou as maiores variações nos valores de pH (Figura 3b). Este resultado pode ser explicado devido ao menor tamanho de partícula, a qual apresenta uma maior área superficial, favorecendo as reações de sorção na superfície da partícula.

O pH nas câmaras eletrolíticas no ensaio com amostra de solo (SL) apresentou valores estáveis, com valores próximos (Figura 3c). Esse comportamento mais estável indica que as reações paralelas na superfície do eletrodo, tais como corrosão ou eletrólise da água não evoluíram ao longo do processo eletrocinético, o que resulta em uma maior estabilidade na eletromineração, reduzindo os custos do processo.

FIGURA 3. Perfil do pH nas câmaras anódica (CA) e catódica (CC) das amostras: (a) SPO1, (b) SPO2 e (c) SL



(a) Amostra SPO1 (b) Amostra SPO2

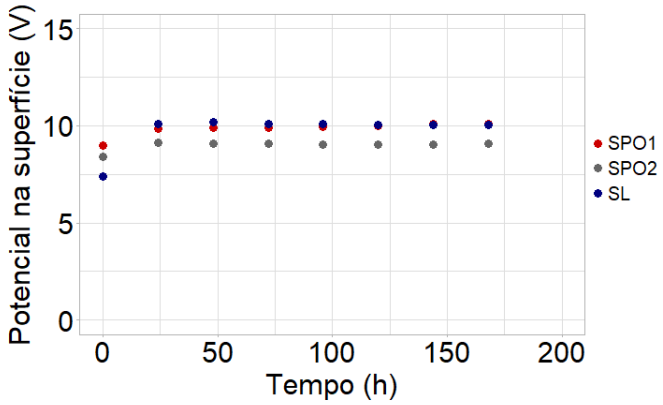


(c) Amostra SL

Fonte: Os autores (2023).

Uma outra forma de avaliar o desenvolvimento de reações paralelas durante a eletromineração se dá por meio da avaliação do potencial na superfície do eletrodo anódico, como mostrado na Figura 4. Assim, observa-se mais uma vez que em todos os casos o processo apresentou comportamento estável, podendo ser desconsiderada a ocorrência de reações paralelas no processo de eletromineração.

FIGURA 4. Potencial na superfície do eletrodo anódico das eletrominerações

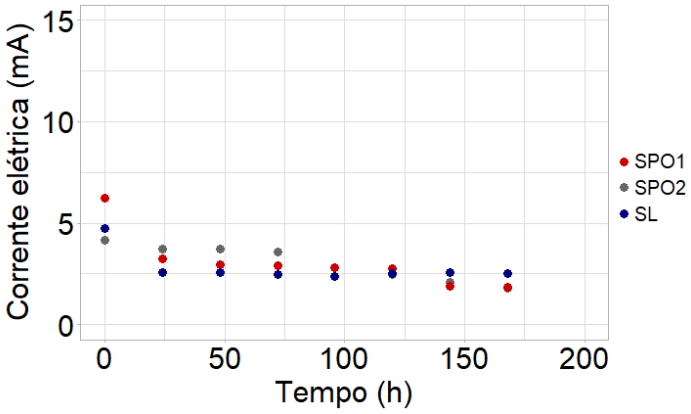


Fonte: Os autores (2023).

Considerando que para a obtenção de um campo elétrico de 1,0 V cm^{-1} foi necessária a aplicação de um gradiente de potencial elétrico de 11 V. Ao avaliar os valores do potencial na superfície do eletrodo, observa-se que após o período de estabilização do sistema (24 h), os valores foram próximos a 10 V (Figura 4), indicando que o meio apresentou uma resistência mais elevada a transferência de elétrons, o que favorece o processo de extração de Li^+ por migração. Esse comportamento também pode ser confirmado ao avaliar a corrente elétrica ao longo do tempo (Figura 5). Visto que os valores de corrente foram baixos, e apresentaram baixa oscilação, reitere-se que as reações paralelas na superfície dos eletrodos não foram significativas durante o processo de eletromineração.

Diante do exposto, observa-se que o processo eletrocinético apresentou boa estabilidade e foi capaz de inibir o desenvolvimento de reações paralelas, de forma que o campo elétrico se tornou mais disponível para atuar na transferência de massa da espécie Li^+. Por outro lado, ao avaliar a baixa remoção dos experimentos com as amostras SPO1 e SPO2, verifica-se que a condição experimental proposta no presente trabalho não foi suficiente para efetuar a extração de Li^+ a partir do mineral espodumênio.

FIGURA 5. Perfil da corrente elétrica durante as eletrominerações



Fonte: Os autores (2023).

A diferença entre os resultados da extração de Li^+ a partir do mineral espodumênio e o solo está diretamente associada ao tipo de matriz empregada. O espodumênio apresenta uma estrutura cristalina composta basicamente por lâminas tetraedrais de silício e lâminas octaedrais de alumínio ligadas ao Li. Essas estruturas apresentam uma elevada estabilidade química devido às ligações covalentes do mineral, dificultando o processo de extração dos elementos constituintes do arranjo cristalino (Fosu et al., 2021). Esse comportamento também pode ser comprovado ao analisar a concentração de Li no espodumênio (1,7%) e no solo (50 mg kg^{-1}), o que poderia facilitar a remoção da espécie a partir do mineral. Contudo, o solo é uma matriz mais intemperizada, a qual apresenta ligações menos estáveis, fracamente adsorvidas, as quais tornam-se mais suscetíveis às quebras, favorecendo as reações de sorção com o meio (Zhang et al., 2023).

Considerando que o processo de eletromineração é embasado na variação do potencial eletroquímico (Pires et al., 2022), para que a extração de Li^+ a partir de espodumênio seja satisfatória, devem ser aplicados maiores intensidades de campo elétrico e/ou o uso de ácidos em maiores concentrações.

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi avaliada a extração de Li^+ a partir do mineral espodumênio e a partir de solos empregando a técnica eletrocinética de eletromineração. Foi observado que embora o Li apresente menor concentração na amostra de solo, a extração foi considerada eficiente, removendo 68,4% de Li^+. Este resultado pode ser atribuído ao tipo de amostra utilizada, uma vez que o solo é uma matriz mais intemperizada, a qual apresenta diferentes tipos de ligação com os elementos, das

quais algumas podem ser facilmente quebradas, favorecendo o processo de extração das espécies. Por outro lado, os ensaios conduzidos com espodumênio não foram considerados satisfatórios devido à elevada estabilidade química da estrutura do mineral, o qual apresenta uma estrutura cristalina e ordenada. Desta forma, observa-se que para que a extração de Li ocorra, deve-se empregar novas condições experimentais, tais como o uso de eletrólitos mais concentrados assim como o aumento da intensidade de campo elétrico aplicado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP no 50/2015. Os autores também agradecem ao PRH-ANP12.1 da Universidade Federal do Paraná.

DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE

Os autores são os únicos responsáveis por este trabalho.

REFERÊNCIAS

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, v. 27, nº 13, p. 2638–2647, 1993. DOI: 10.1021/es00049a002.

ALSHAWABKEH, A. N.; ACAR, Y. B. Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A Theoretical Treatise. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, v. 27, nº 7, p. 1835–1861, 1992. DOI: 10.1080/10934529209375828.

CASTRO, F. D.; CUTAIA, L.; VACCARI, M. End-of-life automotive lithium-ion batteries (LIBs) in Brazil: Prediction of flows and revenues by 2030. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 169, p. 105522, 2021. DOI: 10.1016/J.RESCONREC.2021.105522.

FOSU, A. Y. et al. Physico-chemical characteristics of spodumene concentrate and its thermal transformations. *Materials*, v. 14, nº 23, p. 7423, 2021. DOI: 10.3390/MA14237423/S1.

GAO, W. et al. The dark side of ubiquitous connectivity in smartphone-based SNS: An integrated model from information perspective. *Computers in Human Behavior*, v. 84, p. 185–193, 2018
DOI: 10.1016/J.CHB.2018.02.023.

GUO, H. et al. Enhanced lithium extraction from α-spodumene with fluorine-based chemical method: A stepwise heat treatment for fluorine removal. *Minerals Engineering*, v. 174, p. 107246, 2021.
DOI: 10.1016/J.MINENG.2021.107246.

HAYYAT, M. U. et al. Investigation of Lithium Application and Effect of Organic Matter on Soil Health. *Sustainability 2021,* v. 13, nº 4, p. 1705, 2021. DOI: 10.3390/SU13041705.

KUNDU, T. et al. Recovery of lithium from spodumene-bearing pegmatites: A comprehensive review on geological reserves, beneficiation, and extraction. *Powder Technology*, v. 415, p. 118142, 2023.
DOI: 10.1016/J.POWTEC.2022.118142.

LI, J. et al. Comparison of humic and fulvic acid on remediation of arsenic contaminated soil by electrokinetic technology. *Chemosphere*, v. 241, p. 125038, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125038.

LIMA, A. T.; OTTOSEN, L. Recovering rare earth elements from contaminated soils: Critical overview of current remediation technologies. *Chemosphere*, v. 265, p. 129163, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129163.

PIRES, Carolina M.G. et al. Extraction of rare earth elements via electric field assisted mining applying deep eutectic solvents. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 26, p. 100638, 2022. DOI: 10.1016/J.SCP.2022.100638.

PIRES, Carolina Mocelin Gomes et al. Yttrium extraction from soils by electric field assisted mining applying the evolutionary operation technique. *Journal of Cleaner Production*, v. 227, p. 272–279, 2019. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.04.077.

ROSALES, G. D. et al. Simple process for lithium extraction from α-spodumene with potassium fluoride: Modeling and optimization. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 191, p. 319–324, 2023.
DOI: 10.1016/J.CHERD.2023.01.042.

SONG, J. et al. Material flow analysis on critical raw materials of lithium-ion batteries in China. *Journal of Cleaner Production*, v. 215, p. 570–581, 2019. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.01.081.

SONG, Y. et al. A promising approach for directly extracting lithium from α-spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate. *Hydrometallurgy*, v. 189, p. 105141, 2019. DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2019.105141.

WANG, F. et al. Estimation of global waste smartphones and embedded critical raw materials: An industry life cycle perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 196, p. 107063, 2023. DOI: 10.1016/J.RESCONREC.2023.107063.

ZHANG, X. et al. Site observations of weathered granitic soils subjected to cementation and partial drainage using SCPTU. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, v. 15, n. 4, p. 984-996.
DOI: 10.1016/j.jrmge.2022.06.014