

2ª Edição revisada e ampliada

EDITORES: ADÃO BENVINDO DA LUZ & FERNANDO A. FREITAS LINS

ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS

usos e especificações



SUMÁRIO

PARTE I: INTRODUÇÃO GERAL

01. PANORAMA DAS ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS NO BRASIL	3
<i>Fernando A. Freitas Lins</i>	

02. DESEMPENHO FUNCIONAL DOS MINERAIS INDUSTRIAIS: DESAFIOS TECNOLÓGICOS, FERRAMENTA DE MARKETING E ESTRATÉGIA DE VALORIZAÇÃO	25
<i>Renato R. Ciminelli</i>	

PARTE II: ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES

03. AGALMATOLITO	69
<i>Adão Benvindo da Luz, Paulo Tomedi e Rodrigo Martins</i>	

04. AMIANTO	79
<i>Normando Claudino Moreira de Queiroga, William Bretas Linares, Joselito Dasio da Silva e Adão Benvindo da Luz</i>	

05. AREIA INDUSTRIAL	103
<i>Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins</i>	

06. AGROMINERAIS - ENXOFRE	125
<i>Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque (in memoriam), Ronaldo Simões L. Azambuja (in memoriam) e Fernando A. Freitas Lins</i>	

07. AGROMINERAIS - FOSFATO	141
<i>Francisco E. Lápido Loureiro, Marisa Bezerra de Mello Monte e Marisa Nascimento</i>	

08. AGROMINERAIS - POTÁSSIO	175
<i>Marisa Nascimento, Marisa Bezerra de Mello Monte e Francisco E. Lápido Loureiro</i>	

09. AGROMINERAIS - ROCHAS SILICÁTICAS COMO FONTES MINERAIS ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA	205
<i>Éder de Souza Martins, Claudinei Gouveia de Oliveira, Álvaro Vilela de Resende e Marcello Silvino Ferreira de Matos</i>	

10. ARGILA - ATAPULGITA E SEPIOLITA	223
<i>Adão Benvindo da Luz e Salvador Luiz M. de Almeida</i>	

11. ARGILA - BENTONITA	239
<i>Adão Benvindo da Luz e Cristiano Honório de Oliveira</i>	

12. ARGILA - CAULIM	255
<i>Adão Benvindo da Luz, Antônio Rodrigues de Campos, Eduardo Augusto de Carvalho, Luis Carlos Bertolino e Rosa Bernstein Scorzelli</i>	
13. BARITA	295
<i>Adão Benvindo da Luz e Carlos Adolpho Magalhães Baltar</i>	
14. BAUXITA	311
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
15. BERILO	339
<i>Marcelo Soares Bezerra e Júlio de Rezende Nesi</i>	
16. CALCÁRIO E DOLOMITO	363
<i>João Alves Sampaio e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
17. CIANITA REFRACTÁRIA	389
<i>Caroline Meira Lopes de Castro Joffily e Claudinei Gouveia de Oliveira</i>	
18. CROMITA	403
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
19. DIAMANTE	427
<i>Mario Jorge Costa e Adão Benvindo da Luz</i>	
20. DIATOMITA	451
<i>Silvia Cristina Alves França, Adão Benvindo da Luz e Paulo Francisco Inforçati</i>	
21. FELDSPATO	467
<i>Adão Benvindo da Luz, Fernando A. Freitas Lins e José Mario Coelho</i>	
22. FLUORITA	487
<i>João Alves Sampaio, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Mônica Calixto de Andrade</i>	
23. GIPSITA	505
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Flavia de Freitas Bastos e Adão Benvindo da Luz</i>	
24. GRAFITA	527
<i>João Alves Sampaio, Paulo Fernando Almeida Braga e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
25. HALITA	551
<i>Paulo Roberto Cabral de Melo, Renato Senna de Carvalho e Dorival de Carvalho Pinto</i>	

26. LÍTIÓ	585
<i>Paulo Fernando Almeida Braga e João Alves Sampaio</i>	
27. MAGNESITA	605
<i>Luís Rodrigues Armôa Garcia, Paulo Roberto Gomes Brandão e Rosa Malena Fernandes Lima</i>	
28. MANGANÊS	633
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade, Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Márcio Torres Moreira Penna</i>	
29. MICA	649
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio e Patrícia Maria Tenório Cavalcante</i>	
30. NEFELINA SIENITO	663
<i>João Alves Sampaio, Silvia Cristina Alves França e Paulo Fernando Almeida Braga</i>	
31. QUARTZO	681
<i>Pedro Luiz Guzzo</i>	
32. RMIS: ROCHAS E MINERAIS PARA CERÂMICA DE REVESTIMENTO	723
<i>Mônica Calixto de Andrade, João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz e Alberto Buoso</i>	
33. RMIS: ARGILA PARA CERÂMICA VERMELHA	747
<i>Marsis Cabral Junior, José Francisco Marciano Motta, Amilton dos Santos Almeida e Luiz Carlos Tanno</i>	
34. RMIS: ARGILA PLÁSTICA PARA CERÂMICA BRANCA	771
<i>José Francisco Mariano Motta, Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Marcelo Soares Bezerra, Marsis Cabral Júnior e José Mario Coelho</i>	
35. TALCO	793
<i>Ivan Falcão Pontes e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
36. TERRAS-RARAS	817
<i>Simon Rosental</i>	
37. TITÂNIO: MINERAIS DE TITÂNIO	841
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Dorival de Carvalho Pinto</i>	
38. VERMICULITA	865
<i>José Fernandes de Oliveira Ugarte, João Alves Sampaio e Silvia Cristina Alves França</i>	
39. ZEOLITAS NATURAIS	889
<i>Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende, Marisa Bezerra de Mello Monte e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
40. ZIRCONITA	917
<i>Luiz Carlos Bertolino, Nely Palermo, João Alves Sampaio e Silvia Cristina Alves França</i>	

PARTE III: OS MINERAIS E O MEIO AMBIENTE

41. MINERAIS APLICADOS À TECNOLOGIA AMBIENTAL: MINERAIS VERDES 933
Silvia Cristina Alves França, José Fernandes de Oliveira Ugarte e Adriana de A. Soeiro da Silva
42. EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL E AMBIENTAL A POEIRAS DE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS 961
Zuleica Carmen Castilhos, Reiner Neumann e Olívia Bezerra

GLOSSÁRIO

Capítulo 26

Lítio

Paulo Fernando Almeida Braga¹
João Alves Sampaio²

1. INTRODUÇÃO

O lítio foi descoberto em 1817 por Arfwedson, ao estudar o mineral petalita, não conseguindo, no entanto isolar o metal, o que só viria a ser conseguido por Bunsen e Matthiessen em 1855, usando a técnica de eletrólise do cloreto de lítio fundido. O Lítio deriva da palavra grega pedra (*lithos*), pois, naquele tempo, acreditava-se que o lítio só ocorria nas pedras.

O lítio é um metal leve e o mais eletropositivo dos elementos metálicos. Tem brilho prateado e é encontrado nas rochas magmáticas. O lítio não ocorre livre na natureza e, mesmo combinado, está longe de ser abundante. Na crosta terrestre, encontra-se bastante distribuído, sendo-lhe atribuída uma percentagem da ordem de 0,004%. Os compostos de lítio são obtidos nos minerais: espodumênio, lepidolita, ambligonita ou petalita, que são aluminossilicatos de lítio. Atualmente, as principais fontes de lítio são os evaporitos (salmouras com alto teor de lítio).

A Alemanha foi a primeira produtora industrial de minerais de lítio, utilizando minérios provenientes da Bohemia e Saxonia. A partir de 1886, a França iniciou sua produção de ambligonita proveniente da região de Montebras. A partir do ano de 1900, os Estados Unidos passaram a dominar o mercado mundial de minérios e compostos de lítio. Em 1930, a Foote Mineral Co. inicia sua produção de carbonato de lítio (via processo alcalino), utilizando como insumo principal, o espodumênio proveniente da sua jazida em Kings Mountain na Carolina do Norte. A LITHCOA (Lithium Coporation of América) desenvolveu, em 1946, o processo ácido mais eficiente que o alcalino para produção de carbonato de lítio e inaugurou, em 1955, sua usina de beneficiamento em Bessemer City, também na Carolina do Norte (Almeida, 1973).

¹Engº Químico/UFRRJ, M.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador do CETEM/MCT.

²Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

A partir de 1986, iniciou-se um deslocamento da produção de lítio para o Chile e Argentina, utilizando-se como matéria-prima os evaporitos (salmouras concentradas), com alto teor de lítio, do deserto do Atacama (Chile) e do Salar del Hombre Muerto (Argentina). Em ambos os casos, operados pelas empresas norte americanas Cyprus Foote Mineral Co. (antiga Foote) e FMC Corp. Lithium Division (antiga LITHCOA). Tal fato culminou com o fechamento das unidades produtoras na Carolina do Norte, que produziam carbonato e hidróxido de lítio à base de espodumênio, cujos custos de processamento eram bem superiores ao carbonato produzido pelos evaporitos (Harben e Edwards, 1997).

Atualmente, os minerais de lítio, como a petalita e o espodumênio, têm seu uso exclusivo como um mineral industrial, com aplicações específicas na indústria de vidros e cerâmicas, não sendo mais utilizados para produção de compostos de lítio (carbonato e hidróxido).

No Brasil, a Companhia Brasileira de Lítio – CBL faz a lavra subterrânea de minério de lítio, em pegmatitos, nos municípios de Araçuaí e Itinga-MG. O concentrado de lítio (espodumênio) produzido é transferido para a fábrica da CBL, em Divisa Alegre, MG, na qual é transformado em carbonato e hidróxido de lítio (Ramos, 2006).

Os principais produtores mundiais atuantes no mercado de lítio e seus derivados são a TANEX Corporation (incluindo SQM – Chile e Gwalia – Austrália), a ROCKWOOD (incluindo Chemetall – Alemanha, Cyprus Foote – EUA, SCL – Chile) e a FMC Corporation (Minera Del Altiplano – Argentina e FMC Lithium Division & Manufacturing – EUA). Essas empresas participam com mais de 90% das reservas e da produção mundial.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

O lítio é um metal branco-prateado, pouco mais duro que o sódio, porém mais macio que o chumbo. É o mais leve de todos os metais, com peso específico de 0,534 g/cm³, ou seja, a metade da água. Como os outros metais alcalinos de seu grupo (sódio, potássio, rubídio e céσιο), o lítio é quimicamente muito ativo e nunca ocorre como um elemento puro na natureza. É encontrado na forma de um mineral ou como um sal estável (Kunasz, 2006).

A distribuição do lítio nas rochas ígneas é função do seu tamanho, de sua carga e pela relação (MgO+FeO)/Li₂O. Nos estágios iniciais da cristalização do mágma, essa relação é muito grande e, conseqüentemente, o magnésio e o ferro

serão substituídos por minerais ferromagnesianos, em detrimento do lítio, que será concentrado no magma residual. O resultado deste processo é a concentração desse elemento químico nas rochas e em pegmatitos silicatados.

Os pegmatitos são rochas ígneas com granulometria grossa formadas pela cristalização de líquidos pós-magmáticos. Os pegmatitos estão associados, geneticamente, com seus vizinhos intrusivos. Mineralogicamente, os pegmatitos graníticos contêm feldspato, quartzo e mica, como os componentes principais, e uma variedade de elementos acessórios, como o lítio, o berílio, o tântalo, o estanho e o céσιο, que podem ocorrer ou não em concentrações economicamente significativas (Luz *et al.*, 2003).

O lítio também é encontrado, em quantidades significativas, em águas associadas às fontes geotermiais na Islândia (Rejkavik), na Nova Zelândia (Waikareí), na Califórnia (Imperial Valley) e no México (campo geotermal de Agua Prieta). Concentrações altas de lítio (até 47 ppm Li) foram encontradas na fonte geotermal de El Tatio, localizada ao norte do Salar de Atacama. O lítio também ocorre, em altas concentrações, nas salmouras de lagos do deserto da Califórnia (Searles Lake), de Nevada (Clayton Valley) e de Utah (Great Salt Lake). Também é encontrado em numerosas salmouras, no Chile (Atacama, Pedernales e outros), na Bolívia (Salar de Uyuni), na Argentina (Salar del Hombre Muerto, El Rincon), no Tibet (Lake Zabuye), onde foi descoberto o carbonato de lítio natural, e na República Popular da China (Qinghai Basin) (Ide e Kunasz, 1989).

Minerais de Lítio

Os minerais de lítio ocorrem na natureza, principalmente, em pegmatitos graníticos, que são rochas ígneas de granulometria grossa compostas por quartzo, feldspato e mica. O espodumênio e os demais minerais de lítio ocorrem, geralmente, como um mineral acessório nos pegmatitos. Embora o lítio ocorra em diferentes minerais, somente o espodumênio, a lepidolita, a petalita, a ambligonita e a montebrazita são utilizados como fontes comerciais de lítio. Atualmente, as principais fontes de lítio exploradas, comercialmente, são o espodumênio e a petalita. Na Tabela 1, estão apresentados os principais minerais de lítio, teor do óxido de lítio e algumas de suas características físicas.

Tabela 1 – Minerais de lítio com o teor do óxido de lítio e algumas características físicas.

Minerais	Fórmula	D1	D2	%Li ₂ O	
				Teórica	Típica
Amblygonita	LiAl(PO ₄)(F,OH)	3	5,5 - 6	11,9	5,0
Eucryptita	LiAl(SiO ₄)	2,65	6,5	11,9	5,0
Lepidolita	K(Li,Al ₃)(Si,Al) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	2,8 - 3,3	2,5 - 3	3,3 - 7,8	3,0 - 4,0
Montebrasita	LiAlPO ₄ F	3,0	5,2 - 6	7,0	
Petalita	LiAl(Si ₄ O ₁₀)	2,3 - 2,5	6 - 6,5	4,9	3,0 - 4,5
Esposdumênio	LiAl(Si ₂ O ₆)	3 - 3,2	6,5 - 7,5	8,0	1,5 - 7,0
Zinnwaldita	K(Li,Al,Fe) ₃ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	2,9 - 3,3	2,5 - 4	5,6	2,0 - 5,0

D1 – Densidade D2 – Dureza Moh.

Fonte: Harben e Kuzvart (1996); (Roskill, 2002).

Salmouras de Lítio

Os evaporitos de lítio ocorrem em alguns salares formados por bacias de drenagens fechadas nas quais a taxa de evaporação é maior do que a precipitação pluviométrica. A maioria dos evaporitos tem uma crosta de sal misturada com areia, argila e outros materiais e é nos interstícios dessa crosta de sal porosa que os evaporitos salinos se depositam. Evaporitos com viabilidade econômica são encontrados somente nas camadas desérticas da terra, perto de vulcões geologicamente de idade mais recente (menos de 50 milhões de anos). Os evaporitos foram formados e concentrados ao longo dos anos pela atividade vulcânica-geotermal e pela retenção dos sais em suas bacias de drenagens. A taxa de evaporação solar excessiva, maior que a taxa de precipitação, gerou um enriquecimento dos elementos contidos (Mg, Na, K, Li, I, B) nesses evaporitos, que foram mantidos por um período superior a um milhão de anos.

Na Tabela 2, constam a concentração de lítio, magnésio, potássio e sódio nos principais evaporitos do mundo. A relação magnésio/lítio é importante, porque, quanto mais elevada essa relação, maior será o consumo de calcário necessário para remoção do próprio magnésio. No Salar de Atacama, as concentrações de lítio podem variar de 0,02/0,03 ppm, perto das bordas, 0,05/0,16 ppm, nas zonas intermediárias, e 0,15/0,64, no centro do salar.

Depósitos comerciais de salmouras de lítio são encontrados em concentrações de 0,15% de Li, no Salar de Atacama, no Chile, e com menos de 0,03% de Li, em Silver Peak, Nevada, EUA. O Salar do Uyuni, na Bolívia, contém 0,025% de Li. Algumas salmouras geotermiais contêm valores significativos de lítio, como os encontrados no Imperial Valley, na Califórnia (Kusnasz, 2006).

Tabela 2 – Principais salmouras de lítio e suas composições químicas.

Salmouras de Lítio (%)	Li	Mg	K	Na	Mg/Li	Mg/Li
Salar de Atacama, Chile	0,15	0,96	1,80	7,60	6,4	12
Salar de Uyuni, Bolivia	0,025	0,54	0,62	9,10	21,6	24,8
Salar del Hombre Muerto, Argentina	0,06	0,07	0,60	9,50	1,2	10
Silver Peak, NV, EUA	0,02	0,03	1,00	7,50	1,5	50
Great Salt Lake, UT, EUA	0,006	0,80	0,40	7,00	133	67
Mar Morto, Israel/Jordânia	0,002	4,0	0,60	3,00	2000	300
Água do Mar	0,00002	0,13	0,04	1,80	6500	2000

Fonte: Roskill (2002).

3. LAVRA E BENEFICIAMENTO

Lavra

Minérios de lítio são lavrados por método a céu aberto ou por meio de lavra subterrânea. Em Greenbushes, na Austrália Ocidental, a lavra do espodumênio é feita a céu aberto com bancadas de até 7 m, sendo desmonte feito por meio de explosivo. A capacidade de produção da lavra é de 7.000 t/mês de minério, com relação estéril:minério de 2:1. Em Bikita, no Zimbábue, a lavra da petalita também é feita a céu aberto. Em Manitoba, Canadá, a lavra do minério de lítio (espodumênio e da montebrasita) é realizada pelo método subterrâneo “câmara e pilar”, utilizando-se câmaras de 15 m de largura com área da seção reta dos pilares de 7,7 m². O volume de minério lavrado é da ordem de 89%, sem diluição (Harben, 2002).

A extração e o processamento de salmouras ricas em lítio utilizam métodos mais simples e mais baratos do que a lavra de minerais pegmatíticos, como o espodumênio e a petalita. No Salar de Atacama, no Chile, as salmouras são bombeadas de uma profundidade de 30 m, para as lagoas de evaporação na superfície. O NaCl cristalizado (halita) é retirado das lagoas, e a salmoura

remanescente, enriquecida com potássio, lítio e boro, é bombeada para novas lagoas de evaporação, onde são precipitados na forma de silvita. Após a remoção destes, a salmoura remanescente contém 1% de Li e, depois de contínuas evaporações, é precipitada no seu ponto de saturação, com 6% de Li (equivalente a 38% de LiCl), mais 1,8% de Mg e 0,8% de B. O produto cristalizado é purificado para retirada de Mg e B e depois encaminhado à usina de carbonato de lítio. Na Figura 1, ilustra-se um diagrama em blocos do processo de obtenção de carbonato de lítio à base de salmouras.

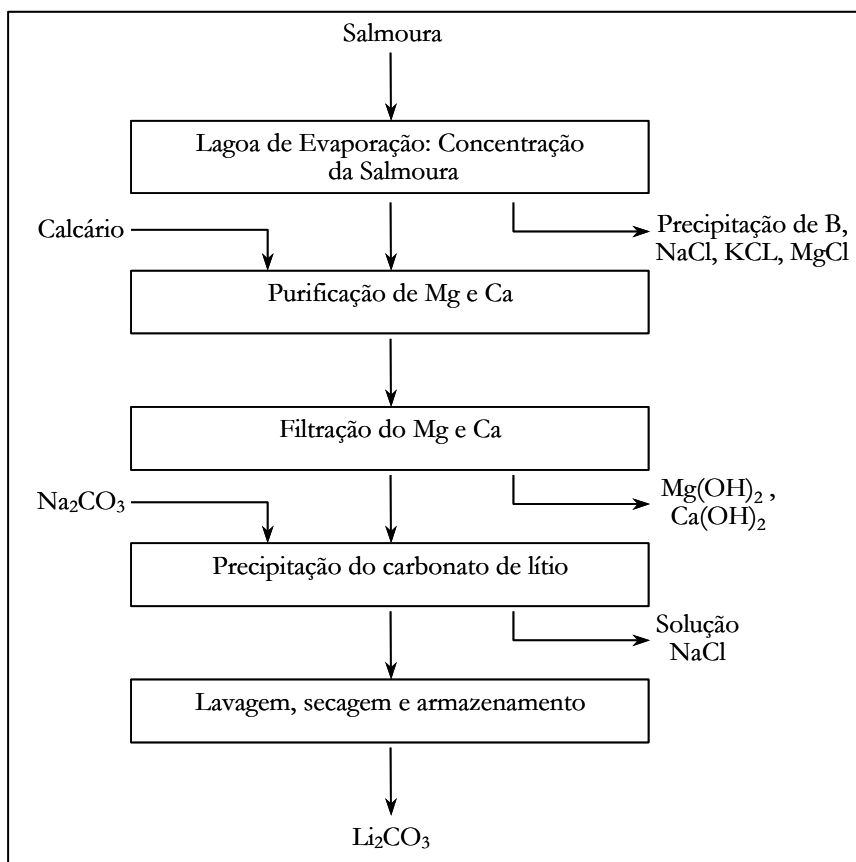


Figura 1 – Diagrama em blocos do processo de obtenção de carbonato de lítio à base de salmouras.

Beneficiamento

As operações de beneficiamento dos minérios de lítio são muito dispendiosas, em função do baixo teor do metal. Normalmente, após as etapas de

britagem para redução granulométrica, o minério é submetido às operações de concentração. A catação manual (*handsorting*), a separação em meio denso (tambor ou *dynawhirpool*) e a separação magnética de alta intensidade são as operações mais utilizadas. A concentração por flotação encontra-se em desuso, em decorrência da complexidade do circuito e das novas fontes de lítio (salmouras). O diagrama em blocos da Figura 2, contém o circuito de concentração de espodumênio da Sons of Gwalia, em Greenbushes, Austrália.

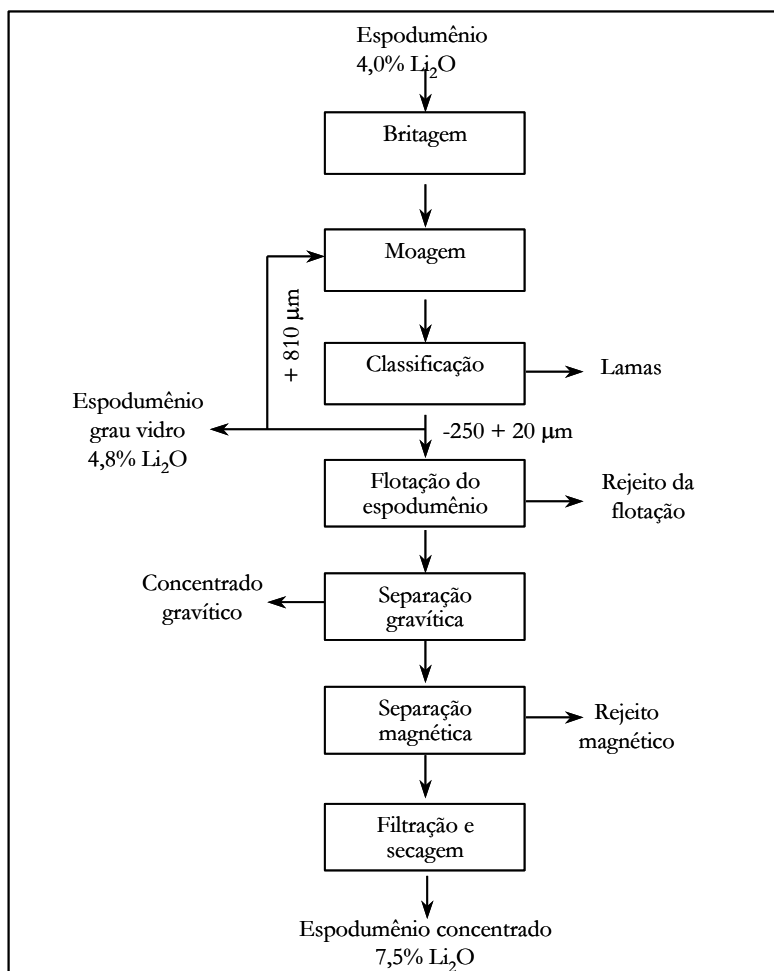


Figura 2 – Circuito de concentração de espodumênio da Sons of Gwalia.

Existem duas rotas principais para obtenção do carbonato e do hidróxido de lítio, após a etapa de concentração mineral. A primeira rota é o processo ácido, no qual o concentrado de espodumênio decrepitado é sulfatado com ácido sulfúrico e, depois de lixiviado com água, sofre a precipitação do carbonato de

lítio, após a reação com a barrilha. A segunda rota é o processo alcalino, no qual o concentrado de espodumênio é calcinado com cal hidratada e o clínquer formado é moído e lixiviado com água e, em seguida, cristalizado sob forma de hidróxido de lítio monohidratado (Almeida, 1973).

No Brasil, a produção industrial de compostos de lítio é obtida diretamente do mineral espodumênio, que é um aluminossilicato ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) portador de lítio, com teor de 1 a 1,5% de Li_2O . A etapa inicial do processo para obtenção de carbonato e de hidróxido de lítio consiste na concentração do espodumênio por meio denso ou catação manual, obtendo-se um concentrado com teores de 5,5 a 7,5% em Li_2O . O concentrado de lítio requer uma etapa específica de tratamento térmico (decrepitação) em fornos calcinadores rotativos a 1.000-1.100°C, para conversão do α -espodumênio em β -espodumênio. A seguir, a digestão do concentrado de espodumênio decrepitado (calcinado) pode ser realizada com ácido ou álcali, e o produto final obtido será um carbonato ou um hidróxido de lítio. No processo de digestão ácida, utiliza-se o ácido sulfúrico (98% p/p) em excesso (30%) como agente lixiviante, à temperatura de 250°C, em fornos sulfatadores. O sulfato de lítio formado é lixiviado com água, purificado e precipitado com barrilha, para obtenção do carbonato de lítio. No diagrama em blocos da Figura 3, ilustra-se o processo ácido de obtenção do carbonato de lítio.

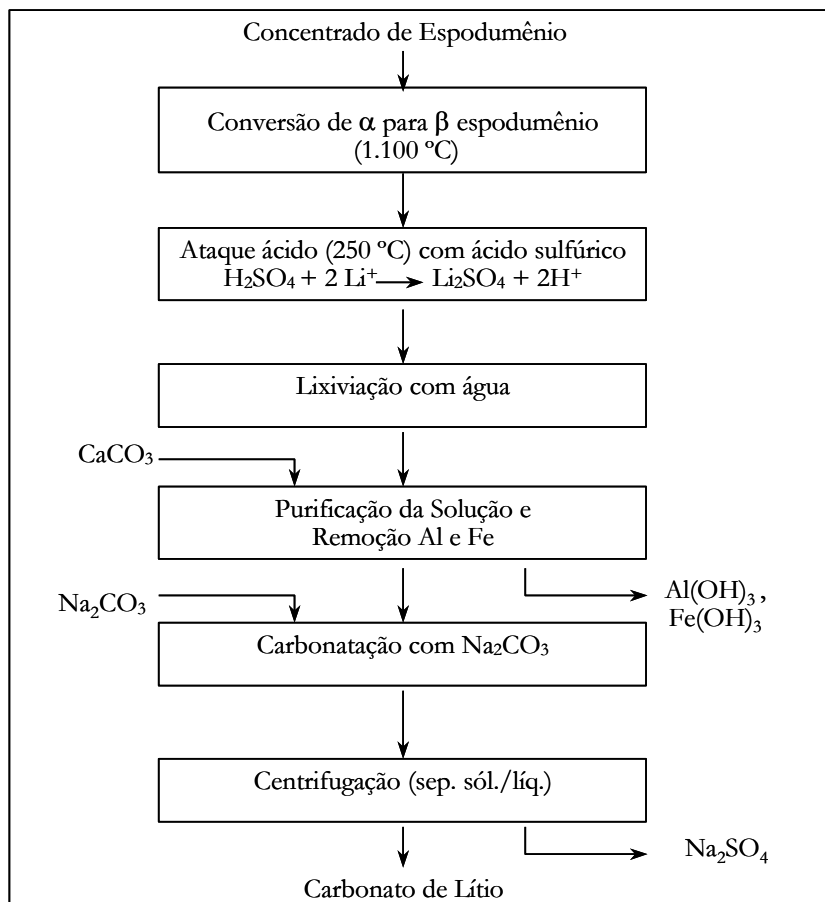


Figura 3 – Processo ácido de obtenção do carbonato de lítio.

No processo de digestão alcalina, o concentrado de espodumênio é misturado com uma suspensão de cal hidratada. A mistura resultante alimenta um forno rotativo de calcinação aquecido com chama direta. Ainda no forno, ocorre a evaporação da água e a sinterização do material em forma de clínquer com 50 mm de diâmetro. O espodumênio reage com a cal (CaO) formando um aluminato de lítio e um silicato de cálcio. Durante a lixiviação, o excesso de cal se hidrolisa em hidróxido e, numa reação posterior, o aluminato de lítio reage com o hidróxido de cálcio, formando um hidróxido de lítio solúvel e um precipitado de aluminato de cálcio. O hidróxido de lítio, depois de concentrado, é cristalizado sob a forma de hidróxido de lítio monohidratado. No diagrama em blocos da Figura 4, consta a descrição do processo alcalino de obtenção do hidróxido de lítio monohidratado (Almeida, 1973).

4. PRINCIPAIS PRODUTORES DE LÍTIU

Atualmente três produtores se destacam na fabricação de carbonato de lítio a partir de salmouras, Cyphrus Foote, FMC Corp e a SQM. Na China, a China Xinjuang Nonferrous Metals Corporation of Mingyuan produz carbonato de lítio a partir de minérios próprios ou importados (Saller, 2000).

Na produção de concentrados industriais de espodumênio e petalita, três companhias se destacam, a saber: a Sons of Gwalia, na Austrália; a Tantalum Mining Corporation, no Canadá e a Bikita Minerals, no Zimbábue. Outras quatro companhias, Zabaikalsky GOK (Rússia), Arquena de Minérios e Metais (Brasil), Companhia Brasileira de Lítio (Brasil) e a Sociedade Mineira de Pegmatites Lda (Portugal), produzem quantidades pouco significativas e de uso local. Na Tabela 3, estão relacionados os principais produtores mundiais de carbonato e de minerais de lítio, inclusive sua localização e capacidade instalada (Ebensperger *et al.*, 2005).

Tabela 3 – Principais produtores de carbonato e minerais de lítio, capacidades expressas em t/ano.

Companhia	Localização	Mineral/Produto	Capacidade
Salmouras (Evaporitos)			
SQM SA	Atacama, Chile	Li ₂ CO ₃ /LiOH	20.000
SCL Cyphrus Foote	Atacama, Chile	Li ₂ CO ₃ /LiOH	10.300
Chemettall Foote	Silver Peak, Nevada, EUA	Li ₂ CO ₃ /LiOH	8.700
FMC Corp.	Catamarca/Salta, Argentina	Li ₂ CO ₃ /LiCl	11.300/8.700
Minerais			
Bikita Minerals Ltd	Victoria, Zimbábue	Petalita	50.000
Sons of Gwalia Ltd	Greenbushes, Austrália	Espodumênio	130.000
Tantalum Mining Ltd	Manitoba, Canadá	Espodumênio	87.000

Fonte: Saller, 2000.

5. PRODUÇÃO MUNDIAL DE LÍTIU PRIMÁRIO

Na Tabela 4, estão registradas as produções mundiais de carbonato de lítio e minerais de lítio dos principais países produtores, no período de 1999 a 2005. A obtenção desses produtos de lítio é proveniente dos seguintes países:

- (i) Austrália, Canadá, Portugal e Zimbábue produzem espodumênio, petalita e lepidolita;
- (ii) Brasil e China produzem carbonato de lítio à base de minerais;
- (iii) Argentina, Chile e EUA produzem, à base de salmouras, carbonato e cloreto de lítio.

A produção mundial de lítio, em 2005, atingiu 18.809 t de lítio contido, com destaque para o Chile (44%), Austrália (19%), China (15%) e EUA (11%), totalizando 89%. O crescimento dessa produção foi de 15.259 t, em 2002, para 18.884 t, em 2005, isto é, 7% ao ano (Roskill, 2006).

O início das atividades produtivas da SQM no Salar de Atacama, no final dos anos 90, modificaram, de maneira fundamental, o panorama do mercado mundial de lítio. A grande capacidade produtiva da SQM, associada à uma política de baixos preços para o seu produto, paralisaram a produção de carbonato de lítio em empresas que utilizavam os minerais como matéria-prima, culminando com o fechamento das mesmas nos EUA, Austrália e Rússia.

Tabela 4 – Produção mundial (t) de lítio contido.

Países	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Argentina	1.426	884	1.097	1.457	2.174	2.118
Australia	1.970	2.400	2.370	2.370	3.550	3.600
Chile	6.740	5.890	6.630	7.830	8.270	8.200
China	2.440	2.440	2.440	2.540	2.630	2.740
Others	3.083	2.715	2.722	3.576	2.168	2.226
Total	15.659	14.329	15.259	17.773	18.792	18.884

Fonte: Roskill, 2006.

A China tornou-se um possível competidor desse mercado fechado. O sucesso no desenvolvimento de tecnologia para extração de lítio de salmouras com alto teor de magnésio levou ao início da produção de carbonato de lítio em salinas, nas províncias de Qinghai e Tibet. Com a implantação de novos projetos, a capacidade chinesa pode chegar a 45 mil toneladas anuais, em breve (Saller, 2000 e China News, 2005).

6. OFERTA E DEMANDA

A demanda por lítio experimentou forte crescimento ao longo da última década. O consumo mundial cresceu a taxas entre 4% e 5% ao ano, em parte desse período, passando de 70 mil toneladas equivalentes de carbonato de lítio, em 2002, para o recorde de 80 mil toneladas equivalentes em 2005.

A expansão foi impulsionada pela utilização de carbonato de lítio em baterias secundárias. Este uso foi responsável por 20% do emprego total do metal em 2005, entretanto, em meados de 2000, a fatia chegava a apenas 9%.

E as previsões permanecem otimistas, segundo estudo de mercado feito pela Roskill, intitulado *The Economics of Lítio* (10ª. edição). O crescimento global dessa indústria deve permanecer ao redor de 4% ao ano, com o consumo mundial batendo 97,4 mil toneladas equivalentes, em 2010. Nos produtos para o consumidor final, a ênfase se mantém no lítio iônico, e o lítio-polímero, empregado em baterias secundárias, alcançará maior expressão. Para a demanda por carbonato de lítio nessa aplicação, é previsto um aumento de 10% ao ano, de 16 mil toneladas para 25,8 mil toneladas, entre 2005 e 2010, equivalentes a um quarto do mercado global de lítio. As projeções alvissareiras se baseiam na promessa de crescimento da Ásia, em particular China, Coréia do Sul, Taiwan e Índia. O consumo per capita na região ainda é baixo, porém se acredita que há grande potencial de elevação. Em 2004, cada cidadão chinês consumia cerca de cinco vezes menos lítio que um norte-americano (Azevedo, 2007).

Até o fim da década, os eletrônicos portáteis concentrarão os segmentos de maior crescimento no consumo de baterias secundárias. Os embarques para o mercado asiático de produtos de lítio para a fabricação de telefones celulares crescerão 50% ao ano, no período. Na Rússia e Polônia, outros mercados promissores, a taxa é estimada em 70%. O crescimento do mercado dependerá da penetração dos veículos elétricos híbridos (VEHs) e das baterias de lítio empregadas para movê-los.

Espera-se que as montadoras iniciem a produção de VEHs, em escala industrial, a partir de 2008. A Toyota Motors, maior produtora mundial desse tipo de veículo, planeja expandir suas vendas para um milhão de unidades anuais até 2010, ao mesmo tempo em que substituirá baterias híbridas à base de níquel por produtos de lítio iônico. Esse mercado tem importância crucial, devido às quantidades significativamente maiores de lítio necessárias às baterias de alta voltagem para VEHs, em comparação às utilizadas em aparelhos eletrônicos portáteis (Roskill, 2006).

7. USOS E FUNÇÕES

O hidróxido e o carbonato de lítio são as principais formas em que o lítio é usado industrialmente. São considerados como derivados mútuos, pela carbonatação e decarbonatação, respectivamente.

O hidróxido e o carbonato de lítio são obtidos diretamente dos minerais e salmouras ricos em lítio. Já os outros compostos de lítio são geralmente obtidos pela reação dos mesmos com o ácido do sal desejado. Assim, pelo tratamento adequado, o hidróxido e o carbonato são as matérias básicas para a preparação de outros compostos e do metal.

O hidróxido de lítio monohidratado tem maior uso direto e é o principal produto inicial obtido a partir dos concentrados minerais ou do próprio carbonato. O carbonato de lítio é o segundo produto do lítio em consumo industrial e pode ser considerado como o mais significativo composto de lítio produzido correntemente, pois, além de ser o produto que corresponde ao maior volume de vendas, é usado diretamente na indústria cerâmica, sendo também considerado o insumo básico à obtenção de grande variedade de outros produtos de lítio.

Os principais usos do lítio, seja na forma de um concentrado mineral (espodumênio ou petalita) ou na forma de um produto químico (carbonato, hidróxido e derivados), incluem a fabricação de alumínio primário, a indústria de cerâmica e vidros, a fabricação de fritas, a produção de graxas especiais, a produção de baterias e acumuladores, a utilização em sistemas de ar condicionado e desumidificadores e a produção de fármacos. Na Figura 5, ilustram-se as principais aplicações do lítio, no ano de 2004, nos diversos setores industriais (Ebensperger *et al.*, 2005).

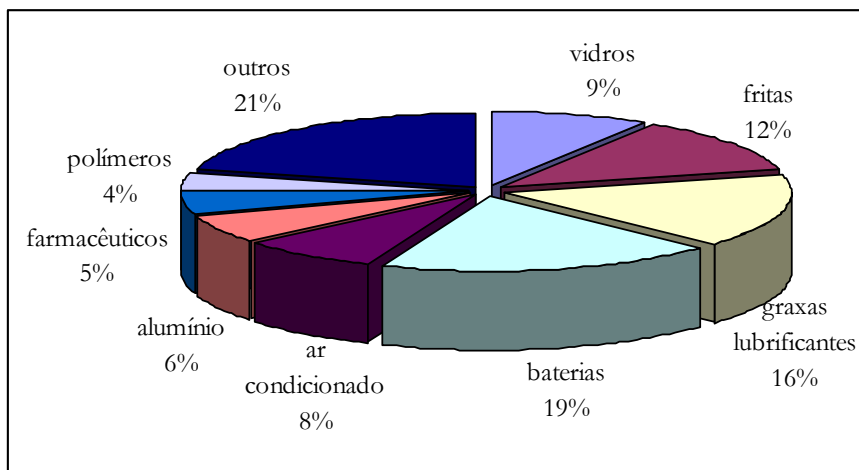


Figura 5 – Principais aplicações do lítio no ano de 2004, nos diversos setores industriais.

Graxas de Lubrificantes

Esta é a maior aplicação industrial do hidróxido de lítio que é utilizado na fabricação do estearato de lítio. As graxas de lítio possuem elevada resistência à umidade e à alta temperatura, inclusive propriedades de viscosidades adequadas à sua utilização em temperaturas de até 200°C. Finalmente, esse produto de lítio é intensamente utilizado na lubrificação de rolamentos de automóveis, aeronaves e maquinaria pesada.

Condicionadores de Ar/Gás e Tratamento de Ar

O brometo de lítio, na concentração de 54%, é intensamente usado como um meio de absorção de umidade em sistemas de refrigeração industrial. O princípio da absorção está baseado na troca de calor decorrente da transferência de água entre o vapor e a fase líquida. Essa solução de brometo de lítio pode ser reciclada indefinidamente, uma vez que o próprio brometo de lítio é estável (Chemetall, 2008).

Soluções de cloreto de lítio são usadas em controle de umidade industrial e sistemas desumidificantes. Essas são largamente usadas em processos fotográficos, laboratórios, processamento de alimentos, fabricação de fármacos etc. O cloreto de lítio é um produto antibacteriano, o que justifica sua aplicação para esses fins.

O óxido, hidróxido e peróxido de lítio servem para a remoção de gás carbônico do ar. Esses são usados, especificamente, em sistemas fechados, como submarinos e ônibus espaciais.

Eletrólise do Alumínio

Na produção de alumínio primário, a adição do carbonato de lítio (1-3%) no banho de criolita (Na_3AlF_6) tem por finalidade a redução da temperatura do banho, gerando uma redução no consumo de energia por meio de uma condutividade elétrica mais alta com uma menor viscosidade no interior da célula eletrolítica. Em termos de benefícios ambientais, as emissões de flúor podem ser reduzidas em até 30% com a adição do carbonato de lítio (Chemetall, 2008).

Baterias e Acumuladores

O lítio metálico é utilizado na fabricação dos anodos das baterias de lítio primárias com alta densidade de energia. Diversos sais de lítio (cloreto, brometo, iodeto, perclorato e nitrito) são usados como eletrólitos em baterias de lítio primárias e secundárias.

Cerâmicas, Fritas e Vidros

Minerais de lítio e carbonato de lítio são usados, com sucesso, na fabricação de fritas, cerâmicas e vidros. O óxido de lítio (Li_2O) adicionado à massa da frita é benéfico no processo de fusão da fase vítrea diminuindo a temperatura de fusão e a expansão térmica e melhorando a viscosidade do meio. Vantagens adicionais incluem a melhoria na resistência química, densidade e trabalhabilidade. Uma aplicação clássica é na fabricação de painéis de vidro com grande resistência a intempéries. Tubos de cinescópio para televisores utilizam o carbonato de lítio na sua formulação.

Indústria Farmacêutica

Uma gama extensiva de produtos de lítio é usada como insumo em sínteses farmacêuticas, defensivos agrícolas, aromatizantes e outros intermediários orgânicos. O lítio metálico dissolvido em amônia líquida é um agente redutor na redução parcial de aromáticos durante a preparação de esteróides e vitaminas. O carbonato de lítio é um ingrediente ativo usado na indústria farmacêutica, para o tratamento de maníacos depressivos (distúrbios bipolares).

Borracha e Plásticos

Uma das aplicações industriais mais importantes é a utilização do butilíto como iniciador da reação de polimerização de compostos aniônicos, na produção de vários tipos de borrachas sintéticas e plásticos. Outra aplicação é na produção de copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS), usados na fabricação de solas de calçados.

8. ESPECIFICAÇÕES

Encontram-se, na Tabela 5, as especificações dos concentrados de minérios de lítio para diferentes aplicações, como carga, indústria de vidros e cerâmica. Na Tabela 6, são registrados dados relativos à composição química do carbonato e do hidróxido de lítio produzidos pela SQM S.A.

Tabela 5 – Composição química dos concentrados de espodumênio, petalita, ambligonita, montebrasita.

Espodumênio						
%	Canadá			Austrália		
	Típico	Vidro	-200#	Concentrado	Vidro	Fino
Li ₂ O	7,25	6,80 min.	7,10	7,60	5,00	7,50
Fe ₂ O ₃	0,06	0,10 max.	0,07	0,15	0,04 max.	0,10
SiO ₂	-	-	-	64,50	75,00	64,00
Al ₂ O ₃	26,00	25,00	25,00	26,00	18,50	27,00
K ₂ O	0,20	-	0,30	0,15	0,35	0,20
Na ₂ O	0,30	-	0,35	0,31	0,25	0,20
P ₂ O ₅	0,30	-	0,35	0,12	0,35	0,25
Petalita, Ambligonita e Montebrasita						
Mineral	Petalita		Ambligonita	Montebrasita		
%	Zimbábue		Canadá			
	Típico	Baixo alcális	Típico	Típico		
Li ₂ O	4,20 min.	4,40 min.	7,75 min.	7,00		
Fe ₂ O ₃	0,30 max.	0,40 max	-	-		
SiO ₂	-	-	-	-		
Al ₂ O ₃	-	-	27,50 min.	26,00		
K ₂ O	0,35	0,40 max.	-	-		
Na ₂ O	0,50 max.	0,15 max	-	-		
P ₂ O ₅	-	-	20,00 min.	8,00 min		

Fonte: Harben (2002).

Tabela 6 – Dados relativos à composição química do carbonato e do hidróxido de lítio produzido pela SQM S.A.

Dados característicos do carbonato de lítio					
Li ₂ CO ₃	99 %	Min.	Mg	0,01 %	Max.
Cl	0,02 %	Max.	B	10 ppm	Max.
SO ₄	0,05 %	Max.	Fe ₂ O ₃	0,003 %	Max.
Na	0,10 %	Max.	H ₂ O	0,20 %	Max.
K	0,05 %	Max.	Insolúveis	0,02 %	Max.
Ca	0,04 %	Max.	PF	0,70 %	Max.
Fórmula química = Li ₂ CO ₃			Aparência = Cristais brancos		
Dados característicos do hidróxido de lítio					
LiOH	56,5 %	Min.	Na	0,03 %	Max.
Cl	0,005 %	Max.	CO ₂	0,35 %	Max.
SO ₄	0,03 %	Max.	Fe ₂ O ₃	0,0015 %	Max.
CaO	0,03 %	Max.	Insolúveis	0,008 %	Max.
K	0,01 %	Max.	Fórmula química = LiOH.H ₂ O Aparência = Cristais brancos		

Fonte : SQM (2006) e SQM (2007).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, A. L. (1973). Lítio – Processos de obtenção, aplicações e perspectivas de produção no Brasil. São Paulo: Centro Técnico Aeroespacial. 40 p.
- AZEVEDO, M. (2007). Mercado de baterias puxa demanda por lítio. Química e Derivados, nº 459, Mar.
- CHEMETALL, Lithium Division (2008). Applications. Disponível em <http://www.chemetallithium.com/>> Acessado em 09/06/2008.
- China News (2005). China`s largest lithium production base to open: China Tibet Information Center.
- EBENSPERGER, A., MAXWELL, P., MOSCOSO, C. (2005). The Lithium industry: Its recent evolution and future prospects: Resources Policy vol. 30, nº.3, Set, p. 218-231.

- HARBEN, P. W. (2002). Lithium Minerals and Compounds. In: The Industrial Minerals HandyBook IV – A Guide to Markets, Specifications, & Prices, 4th Edition, p. 184-192.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1996). Lithium Minerals. In: Industrial Minerals – A Global Geology, Industrial Mineral Information, Metal Bulletin PLC, London, p. 223-231.
- HARBEN, P. W. e EDWARDS, G. (1997). Minsal lithium carbonate – Metamorphosis for lithium. Industrial Minerals, Feb., p. 25-39.
- IDE, F.Y. e KUNASZ, I. A. (1989). Origin of lithium in Sales de Atacama, northern Chile, geology of Andes and its relation to hydrocarbon and mineral resources. Earth Science Series 11:165-172.
- KUNASZ, I. (2006). Lithium Resources. In: Industrial Mineral and Rocks, 7th Edition, Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M. and Krukowsk, S. T. (Seniors Editors), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 599-613.
- LUZ, A. B. et al. (2003). Pegmatitos do Nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. 49p.
- . (1987). Lithium – No shortage in supply. Industrial Minerals. Jun., p. 22-39.
- RAMOS, L. J. (2006). Lítio. Sumário Mineral - DNPM.
- ROSKILL (1990). The Economics of Lithium. 6th ed. London: Roskill information Services, 255p.
- ROSKILL (2006 ou 2002). The Economics of Lithium. 10th ed. London: Roskill information Services Ltd, 255p.
- SALLER, M. (2000). Lithium takes charge – Supply & demand reviewed Industrial Minerals, Mar, p. 37-47.
- SQM (2006). Sociedad Quimica y Minera de Chile. Product Data Sheet – Lithium Products (Lithium carbonate).
- SQM (2007). Sociedad Quimica y Minera de Chile. Product Data Sheet – Lithium Products (Lithium hydroxide monohydrate).