

# **Refino do hidróxido de lítio (LiOH) de grau técnico para grau bateria**

## **Refining Lithium Hydroxide (LiOH) from Technical Grade to Battery Grade**

**Caroline Rodrigues dos Santos Brigido**  
Bolsista PCI, Eng. Metalúrgica e de Materiais, D.Sc.

**Paulo Fernando Almeida Braga**  
Supervisor, Químico, D. Sc.

### **Resumo**

O lítio é o principal constituinte das baterias íon-lítio e o processo de purificação dos seus compostos exige várias etapas de remoção de impurezas. O presente trabalho buscou caracterizar e purificar uma solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de hidróxido de lítio (LiOH) que possui impurezas, como carbonatos e outros metais dissolvidos. Existem algumas rotas de purificação do LiOH.H<sub>2</sub>O (produto usado em baterias) a depender da quantidade e do tipo de impureza. Neste estudo atentou-se para os carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) que é um dos íons mais abundantes na solução. Foi realizada a purificação pelo método de precipitação. Os reagentes de hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>) foram testados para reagirem com o carbonato presente na solução de LiOH. Nos testes foi alcançada uma purificação de 98,88% com o Ca(OH)<sub>2</sub> e houve um aumento de impureza nos testes com BaCl<sub>2</sub>, devido a inserção do Ba<sup>+</sup> em solução.

**Palavras-chave:** hidróxido de lítio; baterias; refino.

### **Abstract**

Lithium is the main constituent of lithium-ion batteries and the process of purifying its compounds requires several steps to remove impurities. The present work sought to characterize and purify a 1.0 mol.L<sup>-1</sup> solution of lithium hydroxide (LiOH) that has impurities, such as carbonates and other dissolved metals. There are some purification routes for LiOH.H<sub>2</sub>O (a product used in batteries) depending on the quantity and type of impurity. In this study, attention was paid to carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), which is one of the most abundant ions in the solution. Purification was carried out by the precipitation method. The calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>) and barium chloride (BaCl<sub>2</sub>) reagents were tested to react with the carbonate present in the LiOH solution. In the tests, a purification of 98.88% was achieved with Ca(OH)<sub>2</sub> and there was an increase in impurities in the tests with BaCl<sub>2</sub>, due to the insertion of Ba<sup>+</sup> in solution.

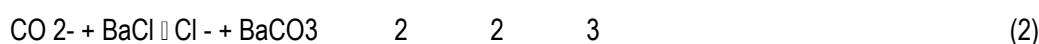
**Keywords:** lithium hydroxide; batteries; refining.

## 1. Introdução

A produção de eletrônicos e veículos elétricos tem alavancado a pesquisa para extração e purificação de compostos de lítio, que é o elemento chave mais importante das baterias elétricas (COCHILCO, 2023). O hidróxido de lítio durante o ano de 2023 teve uma cotação média da tonelada em R\$ 114.068,98, conforme a London Metal Exchange - LME®, (2023). A extração de lítio no Brasil a partir de rochas pegmatíticas, especificamente o concentrado de espodumênio, alcança teores de óxido de lítio (LiO<sub>2</sub>) ~ 8,0% (NECKE, et. al, 2023). Pesquisas realizadas por TIAN-MING GAO et. al, (2023) apresentaram uma revisão teórica de diversos métodos de extração, como o alcalino, o ácido e dentre outros.

Durante o beneficiamento do LiOH.H<sub>2</sub>O ocorre a contaminação, e algumas técnicas são utilizados para a purificação da solução (OLIVEIRA, 2020; YONG-SOO, et. al, 2022). No Brasil o LiOH.H<sub>2</sub>O produzido é de grau técnico (~ 54,8% de pureza), sendo necessário realizar a purificação á grau bateria (~ 56,5% de pureza) para a produção de catodos das baterias elétricas. Na produção de baterias de lítio existem diversos tipos de ligas metálicas aplicadas nos catodos, e as principais diferenças estão no metal associado ao lítio. As baterias de lítio consistem em um cátodo rico em lítio, um ânodo (geralmente grafite) e um eletrólito que permite a difusão de íons.

Em relação à purificação das soluções de lítio, o carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) é uma das principais impurezas no LiOH.H<sub>2</sub>O e os compostos Ca(OH)<sub>2</sub> e BaCl<sub>2</sub> em contato com a solução de LiOH.H<sub>2</sub>O formam os compostos de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>) (Reação 1 e 2), que precipitam e são removidos da solução de LiOH por filtração (YONG-SOO, et. al; 2022; LIU e AZIMI, 2022). A solubilidade do Ca(OH)<sub>2</sub> em 25 e 90 °C é 0,185 e 0,07 g/100 mL, e a solubilidade do BaCl<sub>2</sub> em 25 e 90°C é 37,5 e 55 g/100 mL. Em relação aos carbonatos formados, o CaCO<sub>3</sub> tem solubilidade de 10 g/100 mL em 25°C e 15 g/100 mL em 90°C e o BaCO<sub>3</sub> tem solubilidade de 0,0025 g/100 mL em 25°C.



## 2. Objetivos

Purificar uma solução de hidróxido de lítio 1,0 mol.L<sup>-1</sup> que contém impurezas provindas da extração e do beneficiamento.

## 3. Material e Métodos

A purificação de LiOH.H<sub>2</sub>O foi realizada no Laboratório de Produtos Industriais - LABIM, a partir de uma solução impura de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de LiOH. Foram realizados testes com dois compostos, o cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>) da Dinâmica Química Contemporânea® 99% P.A. e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) da Vetec® 99% P.A., estes reagentes foram escolhidos com base nos estudos de Liu e Azimi, (2022) e TIAN-MING GAO, (2023). A proporção dos reagentes e LiOH foram de [1:1] e [1:2] e as temperaturas de lixiviação em 25 e 90 °C, sendo

realizado em diferentes temperaturas por alterar a solubilidade dos compostos. A solução de LiOH foi transferida em um Bécker de 250 mL, sobre uma placa agitadora e adicionada a massa de Ca(OH)<sub>2</sub> nos testes 01 - 04 e BaCl<sub>2</sub> nos testes 05 - 08, ambos com tempo de contato de 1 h e 225 RPM. Posteriormente a amostra foi filtrada a vácuo, seca em estufa a 60°C e desagregada com gral e pistilo. A porção sólida foi caracterizada por difratometria de raios-x (DRX) e o licor foi encaminhado para as análises químicas.

O planejamento experimental de 2<sup>3</sup> (três variáveis em dois níveis) foi usado para determinar os fatores de maiores efeitos na purificação da solução de LiOH.H<sub>2</sub>O de grau técnico (pureza < 54,8%) para grau bateria (pureza > 56,5%). Os parâmetros utilizados em cada corrida experimental são apresentados na Tabela , e os detalhes da metodologia podem ser encontrados nos estudos de Brigido, (2022). Os cálculos do planejamento experimental foram realizados por meio do software MiniTab®, e a partir dos resultados foi possível ter uma compreensão dos efeitos dos parâmetros na purificação e possibilitar a otimização e a escolha de novas rotas.

Tabela 1. Planejamento experimental 2<sup>3</sup>.

Corrida	Temperatura (°C)		Lítio e reagente		Reagentes	
	Sinal	Valor	Sinal	Proporção	Sinal	Tipos
1	-	25	-	1:1	-	Ca(OH) <sub>2</sub>
2	+	90	-	1:1	-	Ca(OH) <sub>2</sub>
3	-	25	+	2:1	-	Ca(OH) <sub>2</sub>
4	+	90	+	2:1	-	Ca(OH) <sub>2</sub>
5	-	25	-	1:1	+	BaCl <sub>2</sub>
6	+	90	-	1:1	+	BaCl <sub>2</sub>
7	-	25	+	2:1	+	BaCl <sub>2</sub>
8	+	90	+	2:1	+	BaCl <sub>2</sub>

As análises por Difratometria de Raios-X (DRX) foram obtidas pelo método do pó no equipamento Bruker-D4 Endeavor, com radiação CuK<sub>α</sub> (40KV/40mA), passo de 0,02º e 2θ, tempo de contagem de 184 segundos por passo e coletados de 5 a 105º. A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação dos resultados obtidos com padrões contidos no banco de dados PDF04 no software Bruker DiffracPlus.

A Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) foi realizada pelo equipamento de marca Horiba Jobin Yvon, com vista de observação radial do plasma para determinação direta de Ba, Fe, Cu, Pb, Ni, Mn, Zn, Al, Mg, Si, Cl e SO<sub>4</sub>. O Fotômetro de chama utilizado foi da marca Digimed modelo DM-64-5E para a determinação de Li, Na, K e Ca. As determinações de hidróxido (OH<sup>-</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) foram realizadas por titulação no equipamento da marca Metrohm de modelo 848 Titrino plus. O pH foi medido em pHmetro da Kasvi® de modelo K39-1410A. A chapa de aquecimento foi de marca IKA® modelo C- MAG HS7.

#### 4. Resultados e Discussão

A caracterização da solução de LiOH 1 mol.L-1 foi realizada por meio da determinação dos íons em solução, através do ICP-OES, fotometria de chama e titulação, cujos resultados estão na Tabela 2. Todas as soluções tiveram o pH em aproximadamente 13, o que proporcionou uma alta disponibilização do CO<sub>2</sub> em solução. Nas determinações de Ba, Ni, Mn, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn e Al os resultados estão abaixo de 1,0 mg.L-1, que representam 0,37% de impureza na solução. Neste sentido, estes resultados foram desconsiderados ao decorrer do trabalho.

Tabela 2. Caracterização da solução de hidróxido de lítio (LiOH) a 1 mol.L-1 com pureza de 95,94%.

Analitos	Li+	OH-	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl-
(%)	17,30	78,64	1,21	1,12	0,50	0,44	0,16	0,26

Os resultados encontrados nos experimentos são apresentados na Tabela 3. Nas corridas 1 a 4 houve aumento da purificação de LiOH, indicando que o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> presente na solução reagiu com o cálcio e formou um precipitado de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e reduziu a concentração de carbonato, conforme apresentado na Reação (1). Nas corridas 5 a 8 houve respostas de purificação que variaram de 1 - 3%, isso indica que o íon bário foi adicionado à solução e elevou a impureza do LiOH 1 mol.L-1. Apesar disto, nos experimentos com cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>), os CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dissolvidos reagiram com o bário, e foram removidos por filtração.

Tabela 3. Resposta do Planejamento experimental 2<sup>3</sup>.

Corrida	Parâmetros			Resposta da purificação (%)
	Temperatura (°C)	Proporção	Reagente	
1	25	1:1	Ca(OH) <sub>2</sub>	95,91
2	90	1:1	Ca(OH) <sub>2</sub>	97,96
3	25	2:1	Ca(OH) <sub>2</sub>	98,88
4	90	2:1	Ca(OH) <sub>2</sub>	97,93
5	25	1:1	BaCl <sub>2</sub>	2,53
6	90	1:1	BaCl <sub>2</sub>	0,50
7	25	2:1	BaCl <sub>2</sub>	1,77
8	90	2:1	BaCl <sub>2</sub>	1,12

Na Figura 01 é apresentado o DRX dos testes 1 - 4, realizados com hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), percebeu-se que o carbonato foi removido, porque houve a formação de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Outro ponto de destaque, foi a identificação de hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), o que indica que nos experimentos 3 e 4 com Ca(OH)<sub>2</sub>, em proporções de 2:1, ocorreu remoção de cálcio. Esse resultado foi confirmado nas análises químicas, com a redução da concentração do íon de cálcio de 33,8 para 25,6 mg.L-1.

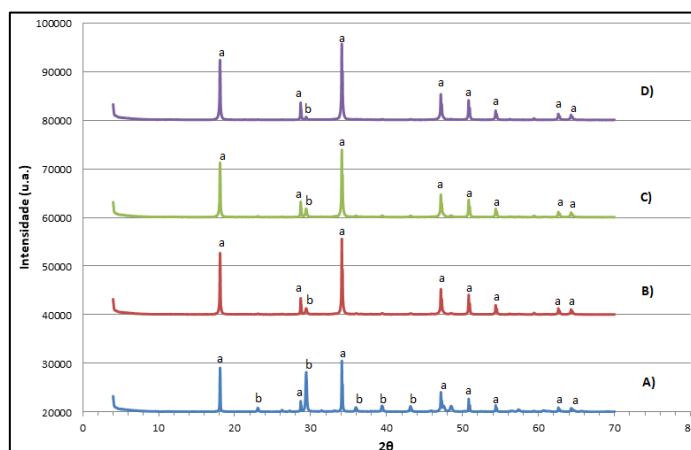


Figura 1. A) DRX do retido após corrida 01; B) DRX do retido após corrida 02. C) DRX do retido após corrida 03; D) DRX do retido após corrida 04. Sendo: a - Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); b - Calcita ( $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ).

Na Figura 2 é apresentado o DRX do retido após o teste com  $\text{BaCl}_2$ . Além da precipitação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) houve a formação de cloreto de bário hidratado ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) e Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Esses resultados indicam que o  $\text{BaCl}_2$  é um reagente facilitador da remoção de impurezas, como carbonatos, porém pode inserir outros contaminantes como do íon bário e o cloreto, neste sentido, novos testes com hidróxido de bário serão realizados para evitar a contaminação por cloretos.

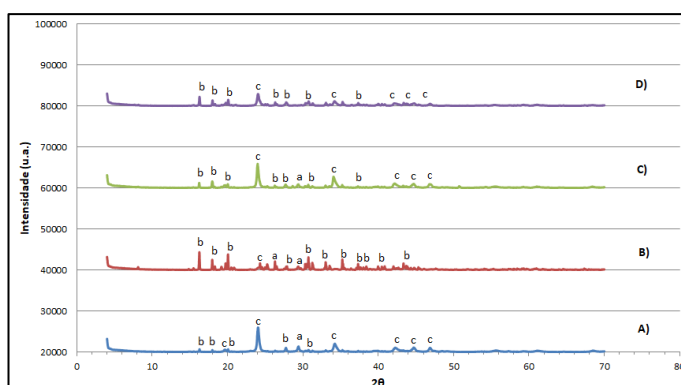


Figura 2. A) DRX do retido após corrida 05; B) DRX do retido após corrida 06. C) DRX do retido após corrida 07; D) DRX do retido após corrida 08. Sendo: a - Calcita ( $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ); b -  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; c -  $\text{BaCO}_3$ ; d - Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

Na Figura 3 é apresentado o gráfico de Pareto das respostas encontradas no planejamento experimental. A resposta mais significativa foi o tipo de reagente adicionado no processo de purificação. Neste viés, apesar das alterações de temperatura e proporção de reagente o parâmetro de maior efeito na purificação é o tipo de reagente.

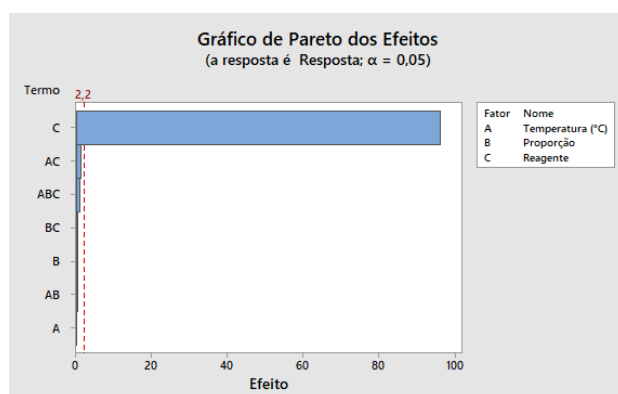


Figura 3. Gráfico de Pareto das respostas encontradas no planejamento experimental 2<sup>3</sup>.

Na tabela 4 é apresentada uma comparação do LiOH 1 mol.L<sup>-1</sup> inicial e o purificado. Foi obtido o melhor resultado no teste três, com o reagente de Ca(OH)<sub>2</sub> em proporção de 2:1 e temperatura de 25 C°. Observou-se a remoção do carbonato e do cálcio, com a formação de calcita (CaCO<sub>3</sub>) e Ca(OH)<sub>2</sub> no sólido retido, outros íons como K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e Cl<sup>-</sup> não foram identificados no DRX, contudo houve redução das suas concentrações no licor, necessitando de novos estudos para a compreensão da formação de outros compostos não precipitados.

Tabela 4. Solução de LiOH inicial e purificada.

Analitos (%)	Li+	OH-	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K+	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl-	Pureza (%)
LiOH 1,0 mol.L <sup>-1</sup>	17,30	78,64	1,21	1,12	0,50	0,44	0,16	0,26	95,94
Teste 03	17,30	78,64	0,04	0,34	0,20	0,15	0,16	0,10	98,88

## 5. Conclusão

A purificação da solução de LiOH 1 mol.L<sup>-1</sup> com Ca(OH)<sub>2</sub> e BaCl<sub>2</sub> foi alcançada no teste realizados em 25°C, reagente de Ca(OH)<sub>2</sub> em proporção de 2:1 com o LiOH, alcançando uma solução purificada a 98,88%. Nos testes com BaCl<sub>2</sub> houve contaminação do íon bário em solução, porém ocorreu remoções de carbonatos. Sugere-se, em trabalhos futuros, uma remoção de outros íons além do carbonato, por meio de diferentes técnicas e novos testes com hidróxido de bário.

## 6. Agradecimentos

Ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações pelo incentivo à pesquisa no Brasil, que por meio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) permitiu o desenvolvimento desta pesquisa fomentada com bolsas do Programa de Capacitação Institucional, PCI-CETEM/MCTI. Agradeço ao meu supervisor, Dr. Paulo Braga, e a técnica Beatriz Batista, pelo suporte no desenvolvimento desta pesquisa.

## 7. Referências Bibliográficas

BRIGIDO, C. R. dos S. **Eletroxidação de efluente contendo nitrogênio amoniacal e matéria orgânica na presença de cloreto**. 2022. 87p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

LIU, H.; AZIMI, G. Production of Battery Grade Lithium Hydroxide Monohydrate Using Barium Hydroxide Causticizing Agent. **Resources, Conservation e Recycling**, v.179, p.106-115, 2022.

COMISSÃO CHILENA DO COBRE (COCHILCO). **El mercado de lítio Desarrollo reciente y proyecciones al 2030**. COCHILCO. Maio 2023. Disponível em: <<https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Produccion%20y%20consumo%20de%20litio%20hacia%20el%202030%20edicion%202021%20versión%20def.pdf>>. Acessado em: 23 de maio de 2023.

NECKE, T.; STEIN, J.; KLEEBE, H.; BALKE-GRUNEWALD, B. Lithium Extraction and Zeolite Synthesis via Mechanochemical Treatment of the Silicate Minerals Lepidolite, Spodumene, and Petalite. **Minerals**, v.13, p.1030-1049, 2023.

OLIVEIRA, G. A. C. de. **Purificação do carbonato de lítio utilizando a técnica de troca iônica**. 2020. 96p. Dissertação (Mestrado) - Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (Brasil).

LONDON METAL EXCHANGE - LME®. **LME Lithium Hydroxide CIF (Fastmarkets MB)**. Out. 2023. Disponível em: <<https://www.lme.com/Metals/EV/LME-Lithium-Hydroxide-CIF-Fastmarkets-MB#Trading+day+summary>>. Acessado em: 25 de outubro de 2023.

TIAN-MING GAO; NA FAN; WU CHEN; TAO DAI. Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost. **China Geology**, v.6, p.137-153, 2023.

YONG-SOO, L.; YONG-HWAN, M.; DEOK-HYE, P.; HAK-JOO, L.; WOO-JUN, L.; HYUN-SUK, P.; SANG-BEOM, H.; KYUNG-WON, P. Highly efficient lithium-ion exchange membrane water electrolysis. **Journal of Power Sources**, v.529, p.231, 2022.