

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI – UFVJM**  
**FACULDADE DE CIENCIAS EXATAS E TECNOLOGICAS – FACET**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DEQUI**  
**LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**Karla Victoria Tavares Castro**

**PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE LÍTIO POR TROCA IÔNICA**

Diamantina – MG

2022

**Karla Victoria Tavares Castro**

**PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE LÍTIO POR TROCA IÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para o Curso de Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri como requisito para obtenção do título de licenciado em Química.

**Orientador:** Dr. Leandro Rodrigues de Lemos

**Coorientadora:** MSc. Keycianne Cruz Silva

**Diamantina – MG**

**2022**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Karla Victoria Tavares Castro

## PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE LÍTIO POR TROCA IÔNICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de licenciado.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos

Coorientadora: MSc. Keycianne Cruz Silva

Data de aprovação 15 / 08 / 2022

Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos  
Departamento de Química - UFVJM

Profa. Dra. Helen Rose de Andrade  
Departamento de Química - UFVJM

Dr. Dilton Pimentel  
Departamento de Química - UFVJM

**Diamantina - MG 2022**



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Rodrigues de Lemos, Docente**, em 16/08/2022, às 13:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Helen Rose de Castro Silva Andrade, Docente**, em 16/08/2022, às 13:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Dilton Martins Pimentel, Servidor (a)**, em 16/08/2022, às 20:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



[https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0809612** e o código CRC **7ACDE751**.

---

---

**Referência:** Processo nº 23086.010496/2022-46

## RESUMO

O vale do Jequitinhonha, no estado de Minas Gerais, é rico em reservas de espodumênio, mineral do qual é beneficiado o lítio. A Companhia Brasileira de Lítio possui uma planta de processamento nesta região, onde vários produtos à base de lítio são manufaturados. Para aplicações em bateria, o lítio deve ter alta pureza e a presença de interferentes como sódio e cálcio são o grande problema enfrentado pela empresa para atingir os níveis requeridos de pureza. Neste contexto, este trabalho objetiva o desenvolvimento de uma rota de purificação de lítio a partir de solução de hidróxido lítio contaminada com sódio e cálcio utilizando resina trocadora catiônica Amberlite IR 120. Um planejamento fatorial  $3^2$  foi utilizado para avaliar se as variáveis massa de resina e tempo de contato influenciam na extração dos metais, e um planejamento composto central foi empregado para otimizar as etapas de extração e eluição dos íons metálicos. Os resultados mostraram que mais de 96% do lítio é extraído pela resina, porém até 63,4% do sódio e 73,7% do cálcio também são retidos na matriz de troca iônica. Apenas a massa apresentou efeito significativo sobre a quantidade dos íons metálicos extraídos, e, assim, essa variável foi avaliada na etapa de otimização. O menor tempo de contato (10 min) foi utilizado na otimização, já que a variável não apresentou efeito significativo. Os valores ótimos obtidos para as variáveis foram para a Massa de Resina de 0,833 g e o Volume de Eluente de 5,14 mL da solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup>. Essa condição prevê que as porcentagens dos íons metálicos e a concentração na solução eluída serão para o lítio de 2,44 % e 423 mg.L<sup>-1</sup>; para o sódio de 1,43% e 41,2 mg.L<sup>-1</sup> e para o Ca de 0,55% e 1,28 mg.L<sup>-1</sup>. A quantidade de interferente (Na e Ca) na solução final é baixa, porém não foi possível transferir quantitativamente o lítio presente na solução de trabalho até a solução final. Neste contexto, a resina se mostrou eficiente para extração do lítio, porém a solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup> nos volumes avaliados não foi eficaz para dessorver todo o lítio impregnado na resina trocadora. Em estudos futuros há a necessidade de avaliar outros agentes de eluição, os quais, idealmente, deverão eluir o lítio quantitativamente e a menor quantidade possível de sódio e cálcio.

**Palavras chaves:** Lítio, Troca iônica, Amberlite IR-120, Espodomênio, Vale do Jequitinhonha

## ABSTRACT

The Jequitinhonha valley in the state of Minas Gerais is rich in reserves of spodumene, a mineral from which lithium is processed. Companhia Brasileira de Lítio has a processing plant in this region, where several lithium-based products are manufactured. For battery applications, lithium must have high purity and the presence of interferents such as sodium and calcium are a major problem faced by the company to achieve the required levels of purity. In this context, this work aims to develop a lithium purification route from lithium hydroxide solution contaminated with sodium and calcium using Amberlite IR 120 cation exchange resin. A  $3^2$  factorial design was used to evaluate whether the variables resin mass and contact time influence metal extraction, and a central composite design was employed to optimize the metal ion extraction and elution steps. The results showed that more than 96% of lithium is extracted by the resin, but up to 63.4% of sodium and 73.7% of calcium are also retained in the ion exchange matrix. Only the mass had a significant effect on the amount of metal ions extracted, and thus this variable was evaluated in the optimization step. The shortest contact time (10 min) was used in the optimization, since this variable did not show significant effect. The optimum values obtained for the variables were for the Resin Mass of 0.833 g and the Eluent Volume of 5.14 mL of 6 mol.L<sup>-1</sup> HCl solution. This condition predicts that the metal ion percentages and concentration in the eluted solution will be for lithium 2.44 % and 423 mg.L<sup>-1</sup>; for sodium 1.43% and 41.2 mg.L<sup>-1</sup> and for Ca 0.55% and 1.28 mg.L<sup>-1</sup>. The amount of interferent (Na and Ca) in the final solution is low, but it was not possible to quantitatively transfer the lithium present in the working solution into the final solution. In this context, the resin proved to be efficient for lithium extraction, but the HCl 6 mol.L<sup>-1</sup> solution in the evaluated volumes was not effective to desorb all the lithium impregnated in the exchange resin. In future studies there is a need to evaluate other elution agents, which ideally should elute the lithium quantitatively and the least possible amount of sodium and calcium.

**Keywords:** Lithium, Ion Exchange, Amberlite IR-120, Espudomênio, Jequitinhonha Valley

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Experimentos do planejamento fatorial $3^2$ .....	27
Tabela 2- Experimentos do planejamento composto central para otimização do processo de troca iônica .....	28
Tabela 3 - Resultados experimento troca iônica porcentagem de retenção.....	31
Tabela 4 - Resultados experimento troca iônica elemento interferente restante.....	32
Tabela 5 - Porcentagem de cada elemento eluido em relação a quantidade inicial.....	37

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Área de atuação do Projeto Lítio.....	13
Figura 2 - Processo ácido de obtenção do carbonato e hidróxido de lítio .....	14
Figura 3 - Processo alcalino de produção do hidróxido de lítio.....	15
Figura 4 - Esquema simplificado do processo de troca iônica.....	17
Figura 5- Resina Amberlite !R 120 em ativação .....	26
Figura 6- - Resina Amberlite !R 120 em ativação .....	26
Figura 7 - Curva de calibração do Sódio e Lítio.....	29
Figura 8 - Curva de calibração do Cálcio.....	30
Figura 9 - Superfície de resposta gerada a partir do modelo quadrático quadrado ajustado ao planejamento de $3^2$ para concentração de lítio restante na solução.....	33
Figura 10 - gráfico de Pareto para o Lítio para os efeitos das variáveis .....	34
Figura 11 (A) - superfície de resposta gerada a partir do modelo quadrático quadrado ajustado ao planejamento de $3^2$ para concentração do sódio restante na solução .....	35
Figura 11 (B) - gráfico de Pareto .....	35
Figura 12(A) - superfície de resposta gerada a partir do modelo quadrático quadrado ajustado ao planejamento de $3^2$ para concentração do cálcio restante na solução .....	35
Figura 12(B)- gráfico de Pareto.....	35
Figura 13- superfície de resposta Gerada pelo composto central para a etapa de otimização para (A) lítio, (B) sódio e (C) cálcio .....	38

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
	1.1 Produção Mundial.....	9
	1.2 Identificação e processamento do Lítio no Brasil.....	12
	1.3 Troca Iônica .....	16
	1.3.1 Fundamentos da Troca Iônica .....	17
	1.3.2 Aplicações da Troca Iônica.....	18
	1.4. Estatística multivariada aplicada.....	21
2	OBJETIVOS.....	24
	2.1 Geral.....	24
	2.2 Específicos .....	24
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	25
	3.1 Instrumentos e Reagentes .....	25
	3.2 Resina de Troca Iônica.....	25
	3.3 Procedimento Experimental.....	25
	3.3.1 Ativação da Resina.....	25
	3.3.2 Preparo da Solução de Trabalho .....	26
	3.3.3 Experimentos de troca iônica .....	26
	3.3.4 Otimização da metodologia.....	27
	3.3.5 Análise e Tratamento dos Dados.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
	4.1 Curvas de Calibração .....	29
	4.2 Avaliação da capacidade de remoção dos íons metálicos pela resina... 30	
	4.3 Avaliação da capacidade de remoção dos íons metálicos pela resina... 36	
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	40
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41





## 1 INTRODUÇÃO

A mineração é um dos setores básicos da economia do país contribuindo de forma decisiva para o bem-estar e a melhoria da qualidade de vida dos presentes e futuras gerações, sendo fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equânime, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável (EUGÊNIO; FARIAS, 2002). Um dos segmentos de mineração que mais cresceu nos últimos anos foi o de beneficiamento de minerais contendo o lítio.

O lítio é um metal branco-prateado, pouco mais duro que o sódio, porém, mais macio que o chumbo, sendo o mais leve de todos os metais, com peso específico de  $0,534 \text{ g/cm}^3$ , ou seja, a metade da densidade da água. Como os outros metais alcalinos de seu grupo (sódio, potássio, rubídio e célio), o lítio é quimicamente muito ativo (RAMOS, 2013). Este elemento é encontrado nas rochas magmáticas, sendo que ocorre bem distribuído na crosta terrestre e na maioria das vezes associado com outros elementos e, mesmo combinado, está longe de ser abundante, sendo-lhe atribuída uma percentagem da ordem de 0,004 %. Os compostos de lítio são obtidos nos minerais espodumênio, lepidolita, amblygonita ou petalita, que são aluminossilicatos. Atualmente, as principais fontes de lítio são os evaporitos, que são salmouras com alto teor desse elemento (BRAGA E SAMPAIO, 2008), sendo que seu processamento utiliza métodos mais simples e baratos do que a lavra de minerais pegmatíticos, como o espodumênio e a petalita (BRAGA E SAMPAIO, 2008).

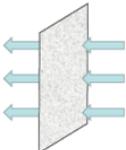
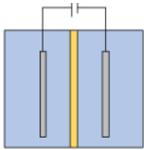
No Brasil, as reservas lavráveis permaneceram estáveis em 54 mil toneladas de  $\text{LiO}_2$  contido, localizadas principalmente em Minas Gerais. No entanto, há expectativa de iminente aprovação de novas reservas no sul de Minas Gerais, além de haver outras reservas em fase avançada de reavaliação por parte das empresas titulares. Portanto, espera-se um aumento significativo da participação do Brasil nas reservas mundiais de lítio nos próximos anos, e novos investimentos para o aumento da produção, principalmente de concentrados de origem pegmatítica (espodumênio, petalita, lepidolita e amblygonita) (GARCIA, 2018).

## 1.1 Produção Mundial

A manufatura do Lítio é tradicionalmente realizada a partir de salmouras que são mais fáceis de processar do que os minérios. Considerando as tecnologias de extração utilizadas na última década, a rota que combina evaporação solar e carbonatação tem sido empregada para obter compostos de lítio de relativa pureza, porém, essa combinação pode ser usada apenas à exploração de salmoura com concentração relativamente alta de lítio, ou seja, acima de 500 mg/L. O procedimento de evaporação, apesar de consumir pouca ou nenhuma energia, leva aproximadamente um ano para concentrar o lítio, e, posteriormente precipitar na forma de carbonato. Assim, outros processos mais rápidos foram considerados e estudados recentemente, como mostra a Quadro 1. (KUMAR et al., 2019).

Quadro 1 – Tecnologias para extração de lítio a partir de salmoura e seus mecanismos.

Tecnologia	Mecanismo	Desenvolvedor
<b>Evaporação Solar</b> 	<p>As soluções contendo lítio nas salmouras são concentradas por aquecimento solar, onde o carbonato de lítio precipita após a adição de carbonato de sódio.</p> $2\text{Li}_{(s)}^{+} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(aq)} + 2\text{Na}_{(s)}^{+}$	Convencional
<b>Precipitação de fosfato</b> 	<p>No lugar do carbonato de sódio, o ácido fosfórico é usado para precipitar o lítio.</p> $3\text{LiCl}_{(aq)} + \text{H}_3\text{PO}_{4(s)} \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_{4(aq)} + 3\text{HCl}_{(aq)}$	Posco
<b>Troca iônica</b> 	<p>Os íons de lítio são adsorvidos nas camadas de hidróxido de alumínio formadas em resinas de troca iônica.</p>	Dow (LEE, 1982)
<b>Adsorvente à base de Metal</b> 	<p>Os íons de lítio são adsorvidos pela mesma resina de troca iônica. O adsorvente na forma de pó ou esferas granuladas.</p>	Simbol. (HARRISON BURDA et al. 2014)
<b>Base de manganês</b>	<p>Os íons de lítio são adsorvidos em camadas de <math>\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4</math> e <math>\lambda\text{-MnO}_2</math>.</p>	(CHITRAKAR et al., 2013)

	Base de titânio	Os íons de lítio são adsorvidos em camadas de óxido de titânio, como $\text{H}_2\text{TiO}_3$ .	Neometais (CHITRAKAR et al., 2013)
<b>Extração por solvente</b>		Os íons de lítio são extraídos para uma fase oleosa a partir de uma fase aquosa. $\text{R-H}_{\text{sol}} + \text{LiCl}_{\text{aq}} \rightarrow \text{R-Li}_{\text{sol}} + \text{HCl}_{\text{aq}}$	Tenova (COHEN et al. 2018)
<b>Nanofiltração</b>		Os íons de lítio são concentrados utilizando as diferenças nas taxas de fluxo dos íons através de uma membrana.	MGX (BOGNER)
<b>Eletrólise por membrana</b>		Os íons magnésio e cálcio são removidos como hidróxido. $2\text{H}_2\text{O}_l + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2g} + 2\text{OH}_{\text{aq}}^-$ $\text{Mg}^{2+}_{\text{s}} + 2\text{OH}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ $\text{Ca}^{2+}_{\text{sol}} + 2\text{OH}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_{2\text{s}}$	(DIAZ, et al., 2019)
<b>Redução de fosfato férrico</b>		Os íons de lítio são extraídos seletivamente para de formar fosfato ferroso de lítio pela redução do fosfato férrico pelo tiosulfato. $2\text{FePO}_{4\text{sol}} + 2\text{LiCl}_{\text{aq}} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{3\text{sol}} \rightarrow 2\text{LiFePO}_{4\text{sol}} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6\text{sol} + 2\text{NaCl}_{\text{aq}}$	(DIAZ, et al., 2019)

Fonte: Adaptada FUKUDA, 2019 apud (ABRAO, 2014)

O lítio pode ser comercializado e utilizado sob três formas básicas: como minério/concentrado, como metal ou na forma de composto químico, conforme apresentado abaixo na Quadro 2 (WARNER, 2015):

Quadro 2 – Aplicações das três formas comerciais do lítio.

FONTES	MINERAIS/COMPOSTO	USOS
MINÉRIOS CONCENTRADOS	Ambligonita;	Compostos químicos, esmaltes;
	Espodumênio;	Cerâmica, vidros, compostos químicos;
	Lepidolita;	Vidros, cerâmica;
	Petalita	Cerâmica, polidores, esmaltes, vidros;
METAL		Desoxidação, ligas, degaseificação, compostos orgânicos, borracha, suplementos de vitaminas e minerais, energia nuclear, baterias;
QUÍMICO	Brometo;	Absorção de CO <sub>2</sub> , refrigeração;
	Butil-Lítio;	Polimerização, produtos farmacêuticos, síntese orgânica;
	Carbonato;	Cerâmica, compostos químicos, fundentes, produtos farmacêuticos, cubas de eletrólise de Al;
	Cloreto;	Lítio metálico, fundente, fibras sintéticas, traçadores, desumidificação;
	Fluoreto;	Porcelanas, esmaltes, polidores, soldas de elevada resistência, ótica;
	Hidróxido;	Graxas, sais de Li, absorção de CO <sub>2</sub> ;

Fonte: Warner (2015).

A utilização de produtos litiníferos registou variações apreciáveis nos últimos tempos como resultado da evolução tecnológica e/ou da expansão das quotas de mercado associadas a algumas aplicações. Até meados da primeira década do século XXI, o mercado de produtos litiníferos baseava-se fundamentalmente na comercialização de concentrados minerais diversos (sobretudo silicatos de lítio extraídos de sistemas pegmatíticos e canalizados para as indústrias da cerâmica e vidro) e compostos químicos (principalmente carbonato, hidróxido ou cloreto de lítio) obtidos através da transformação industrial de alguns concentrados minerais ou via exploração de precipitados salinos. MATHEUS. (2020) também descreve que os cenários para 2050, quanto à demanda de metais para equipamentos eletrônicos e para tecnologias de geração e conversão de energia indicam crescimentos de 10 a 20 vezes para o caso específico do Li. Estes valores retificam muitos dos resultados de estudos anteriores, suscitando inquietações quanto à segurança de provimento futuro do mercado de lítio. (MATHEUS , 2020).

Portanto, é importante que o Brasil seja produtor desse insumo, preferencialmente sendo autossustentável, não ficando exposto às variações do mercado internacional.

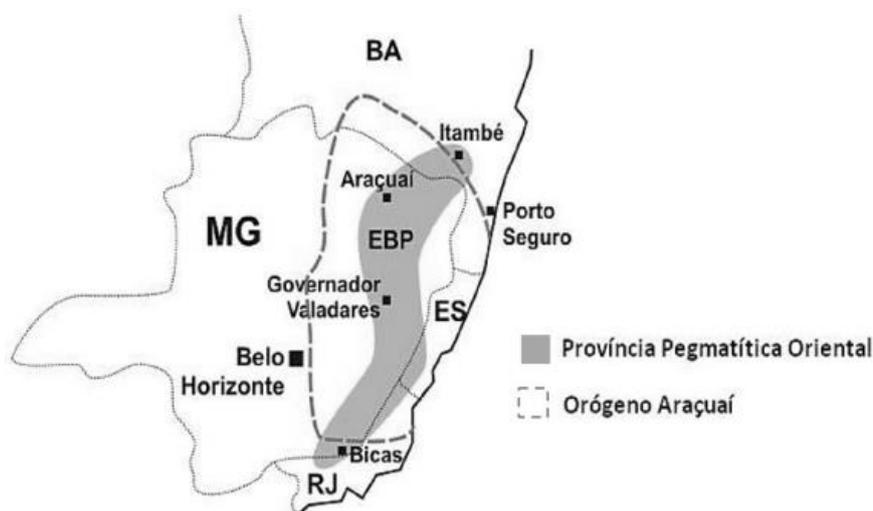
## 1.2 Identificação e processamento do Lítio no Brasil

Como não há disponibilidade de salmouras de lítio no Brasil a produção industrial é realizada a partir do mineral espodumênio ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ), com teor de 1 a 1,5% de  $\text{LiO}_2$ . Em 2016, a Companhia de Investigações de Recursos Minerais (CPRM) publicou uma avaliação do potencial do lítio no Brasil na região do Rio Jequitinhonha, nordeste de Minas Gerais, confirmando a existência destes recursos. O relatório inserido no Plano Nacional de Mineração e no Plano de Aceleração do Crescimento do Governo Federal, também indicou que o Brasil teve um salto nas reservas mundiais de 0,5 para 8% em março de 2017 (SANTOS; SLIPAK; FORNILLO, 2022).

Todavia, até 2017, a Companhia Brasileira de Lítio (CBL) permanecia sendo a única produtora sediada no Brasil de concentrados e compostos químicos fabricados a partir de lavras de áreas concessionadas no país. Nesta época, ocorria também uma reavaliação de reservas da empresa em análise. Outras áreas, como a da Sigma Mineração (Itinga-MG e Araçuaí MG), ainda estavam paralisadas para realizar a reavaliação de reservas, ou aguardavam a aprovação do Relatório Final de Pesquisa (RFP) já apresentado à Agência Nacional de Mineração (ANM), como as da AMG Mineração, no sul de MG, em Nazareno.

A produção de concentrados da CBL cresce anualmente, sendo que em 2017 a empresa produziu 10.547 toneladas. A CBL extrai espodumênio de uma lavra subterrânea de pegmatitos, na Mina da Cachoeira no Distrito Pegmatítico de Araçuaí, o qual faz parte da Província Pegmatítica Oriental do Brasil (Figura 1). O processamento do concentrado produzido ocorre na Unidade de Meio Denso, em Araçuaí (MG). O teor médio de lítio no identificado concentrado foi de 5,05%, ou 533 toneladas de  $\text{Li}_2\text{O}$  contido. Do total concentrado, 9.710,8 toneladas (490,8 toneladas de  $\text{Li}_2\text{O}$ ) foram transferidos para a fábrica de compostos químicos da empresa em Divisa Alegre/MG. Em 2017, em relação aos compostos químicos, a CBL alcançou produção de 796 toneladas, ou 701 toneladas de LCE (Lithium Carbonate Equivalent – Carbonato de Lítio Equivalente), crescimento de 9,8% em relação a 2016. A produção se dividiu em 439 toneladas de hidróxido de lítio monoidratado e 357 toneladas de carbonato de lítio seco. Este desempenho na produção de compostos químicos foi o melhor desde 2007 (GARCIA, 2018).

Figura 1 – Área de atuação do Projeto Lítio.

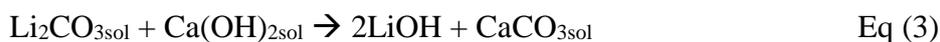
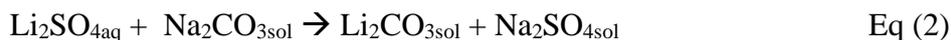


Fonte: CBL (2012).

Outra empresa já citada do setor é a Sigma Mineração S.A., que acumula 28 títulos minerários entre os municípios de Araçuaí e Itinga, com área equivalente a 18.887 ha, que vão desde requerimento de pesquisa à concessão de lavra, entre os anos de 1953 e 2017, incluindo 7 concessões de mina, 3 autorizações de pesquisa e 4 requerimentos de lavra. O projeto da empresa abarca 5 cavas com histórico de produção de Lítio (espodumênio), sendo elas Xuxa, Barreiro, Lavra do Meio, Murial e Maxixe (SALOMÃO; BORGES, 2020).



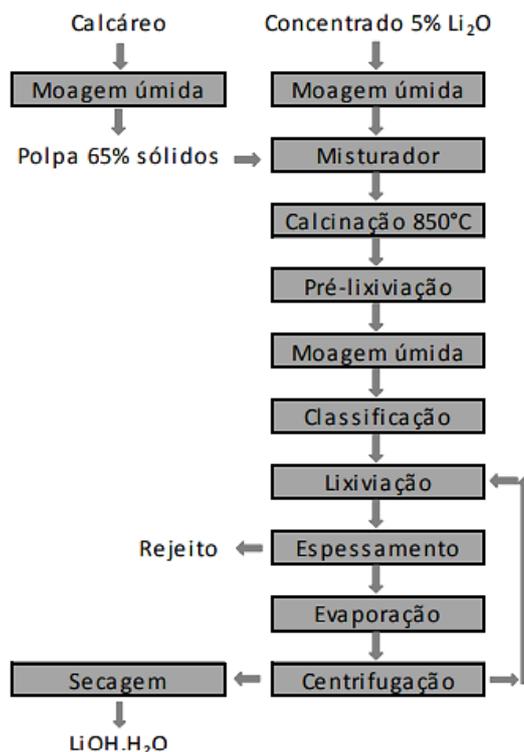
As principais reações de formação do carbonato e hidróxido de lítio são:



A planta química da CBL utiliza a lixiviação ácida para produção dos compostos de lítio.

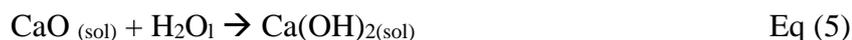
Outro processo relevante é o processo alcalino para produção de hidróxido de lítio a partir de espodumênio. No processo de digestão alcalina, o concentrado de espodumênio é misturado com uma suspensão de cal hidratado. A mistura resultante alimenta um forno rotativo de calcinação aquecido com chama direta. 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 3, consta a descrição do processo alcalino de obtenção do hidróxido de lítio monohidratado (ALMEIDA, 1973).

Figura 3 – Processo alcalino de produção do hidróxido de lítio.



Fonte: (MARTINS et al., 2011)

As principais reações de formação do carbonato e hidróxido de lítio são:



Porém, os sais de carbonato e de hidróxido de lítio produzidos a partir das rotas ácidas e alcalinas ainda contém um teor alto de sódio e cálcio, que impedem seu uso em aplicações que exigem alta pureza, como em baterias. Neste contexto, a técnica de troca iônica surge como alternativa para purificação da solução de hidróxido de lítio.

### 1.3 Troca Iônica

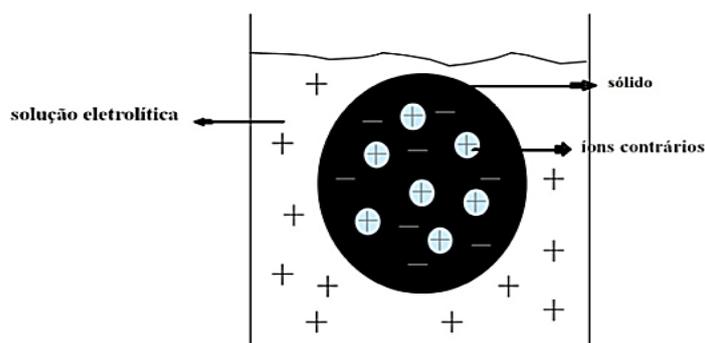
Os primeiros estudos sobre troca iônica foram realizados pelos agroquímicos Harry Thompson e John Way em 1850. Em suas pesquisas verificaram que a lixiviação do solo com soluções de sulfato de amônio removia íons  $\text{NH}_4^+$  da solução e surgiam íons de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução. Estes últimos estavam presentes inicialmente no solo. Partindo dessas observações, iniciaram os estudos para compreender o que ocorria nesse processo e as tentativas de produzir trocadores iônicos mais apropriados. As perspectivas de aplicação se mostraram tão animadoras que outros trabalhos surgiram e, como resultado, as primeiras resinas sintéticas de troca iônica surgiram com Adams e Holmes em 1935. A base de sua síntese foi a policondensação de formol com difenóis (OLIVEIRA,2020).

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

### 1.3.1 Fundamentos da Troca Iônica

A troca iônica é um processo de troca reversível de íons entre um sólido e um líquido em que não ocorre nenhuma mudança na estrutura do sólido. Os agentes trocadores iônicos são materiais sólidos capazes de sorver ânions ou cátions de uma solução e liberar uma quantidade equivalente de outros íons de mesma carga para a solução. O trocador é um sólido, geralmente um copolímero, com excesso de carga compensada pelos íons contrários ou íons trocadores, que serão trocados no processo de sorção (Figura 4) (MORAIS et al., 2014).

Figura 4 – Esquema simplificado do processo de troca iônica.



FONTE:(MORAIS.A et al., 2014)

A troca iônica é uma técnica eficiente e útil para a separação de íons em solução. Pode ser considerada uma reação química reversível, que ocorre entre o contato de uma resina trocadora de íons (fase estacionária) e uma solução com íons (fase móvel), por meio da qual esses íons ou alguns deles podem ser intertrocados de um meio para outro (ABRÃO, 2014).

Desta maneira, para um dado trocador iônico  $M:A^+$  (fase estacionária), onde cátions  $A^+$  são os íons trocados em solução aquosa pelos cátions  $B^+$  (na fase móvel), a troca iônica pode ser representada pela Equação (7). A Equação (7) representa uma reação de troca catiônica, onde  $M^-$  é o grupo funcional característico da resina. Os cátions  $A^+$  e  $B^+$  são aqueles que devem ser avaliados durante o processo e são chamados contra-íons. Os íons presentes em solução que apresentam a mesma carga da matriz na resina são chamados co-íons.(ABRAO 2014).



Para os ânions, o mecanismo é similar, porém, com a carga oposta. Assim, tem-se uma reação de troca aniônica, que pode ser representado pela Equação (8). Na prática, algumas considerações devem ser observadas entre trocas catiônicas e trocas aniônicas, pois são espécies químicas distintas e, conseqüentemente, com comportamento distintos, específicos ou característicos.



As resinas de troca iônica são formadas por copolímeros sintéticos insolúveis em ácidos, bases e solventes orgânicos comuns para possibilitar a fácil remoção do meio reacional. Diferentes tipos de trocadores de íons podem ser produzidos de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca, bem como características físico-químicas do processo de interesse, morfologia e tamanho das partículas desses trocadores (ABRÃO, 2014).

Geralmente, as resinas são comercializadas com os grupos funcionais ligados ao  $Cl^-$  ou  $OH^-$ , no caso das resinas aniônicas, ou ligados a cátions,  $Na^+$  ou  $H^+$ , no caso das resinas catiônicas. Esses substituintes interferem pouco nos processos, ou seja, alteram minimamente as condições da solução quando passam a fazer parte dela na troca pelo íon de interesse. Os grupos funcionais devem ser capazes de liberar  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$  ou  $H^+$  para que a troca iônica possa ocorrer, sendo que a capacidade de carregamento das resinas pode ser definida como:

i. Capacidade de carregamento máxima ou total de uma resina representa o número de sítios ativos acessíveis ou disponíveis, sendo geralmente fornecida pelo fabricante.

ii. Capacidade operacional é a proporção da capacidade máxima efetivamente utilizada durante o processo e depende das variáveis operacionais. Em geral, é inferior à capacidade máxima, pois espécies semelhantes podem competir pelo mesmo sítio (MORAIS et al., 2014).

### 1.3.2 Aplicações da Troca Iônica

A troca iônica forma a base de um amplo número de processos químicos que podem ser divididos em três categorias principais: substituição, separação, e remoção de íons.

a) Substituição: Um íon metálico de valor comercial, por exemplo o níquel, pode ser recuperado da solução e trocado por outro sem valor comercial, como por exemplo o sódio ou hidrogênio. Similarmente, outros íons tóxicos, por exemplo o mercúrio e/ou o cianeto podem ser removidos de uma solução e trocados por outros íons atóxicos como por exemplo o sódio, hidrogênio, cloreto ou hidroxila.

b) Separação: Uma solução contendo diferentes íons passa através de uma coluna com resina de troca iônica na forma sólida contendo grupos funcionais ativos, onde os íons são separados, de acordo com a ordem crescente de preferência iônica da resina, que é denominada de seletividade iônica.

c) Remoção de íons: Utilizando-se uma combinação de resina catiônica, operando no ciclo de hidrogênio ( $H^+$ ) e uma resina aniônica, operando no ciclo hidroxila ( $OH^-$ ) e passando-se através dela uma solução contendo cátions e ânions resulta que todos os íons dissolvidos nesta solução, sendo removidos, e substituídos pelo íon hidrogênio da resina catiônica e pelo íon hidroxila da resina aniônica, resultará em uma solução isenta de cátions e ânions, que pode ser denominada de desmineralizada (CORRÊA et al., 2002).

A troca iônica se tornou uma técnica muito difundida na indústria e aplicações em pequena escala em laboratórios, devido principalmente às seguintes características:

- i. Técnica simples – A estabilidade das resinas modernas frente aos reagentes comuns é muito boa. A regeneração da resina em colunas é simples. Boas separações são conseguidas com quantidades de resinas relativamente pequenas.
- ii. Separações quantitativas – Mesmo com colunas pequenas obtém-se um grande número de pratos teóricos equivalentes a um grande número de equilíbrios. Geralmente as alturas equivalentes de pratos teóricos são menores que 1,0 mm.
- iii. Larga aplicação – Podem ser aplicados a sistemas iônicos simples ou complexos, e material não iônico, por outro lado, podem ser transformados em compostos iônicos por tratamento com ácidos ou hidróxidos, ou por complexação, podendo então ser submetidos à troca iônica.
- iv. Versatilidade - A técnica permite, mesmo com equipamento simples, as operações de separação, concentração e identificação de íons.
- v. Concentração – Praticamente não há limite inferior de concentração na técnica de troca iônica, com a vantagem de permanecerem insolúveis sob todas as condições do trabalho experimental.

vi. Combinação com outras técnicas – Pode ser facilmente combinada com outras técnicas de separação ou com técnicas de detecção.

A resina de troca iônica é um dos adsorventes mais utilizados para o tratamento de águas, resíduos nucleares, indústria alimentícia, indústria farmacêutica, agricultura e metalurgia. O emprego das resinas é uma técnica que vem sendo explorada em virtude de suas vantagens, como baixo custo, seletividade, possibilidade de regeneração e reutilização, possibilitando seu descarte sem causar impactos significativos ao meio ambiente (QUEIRÓS, 2006). Algumas aplicações específicas utilizam-se da troca iônica para tratamento de água pesada, amolecimento de leite (substituição de íons cálcio por íons sódio), recuperação de cromatos de soluções de deposição, recuperação de urânio de soluções ácidas, extração de estreptomicina (antibiótico) de caldos de fermentação, remoção de ácido fórmico de soluções de formaldeído, desmineralização de soluções de sacarose, recuperação de metais nobres de rejeitos, recuperação de nicotina de gases provenientes de secadores de tabaco, catalisadores de reação entre álcool butílico e ácidos graxos, recuperação e separação de isótopos radioativos de produtos de fissão, entre tantos outros.(ZINI, 2010)

As aplicações das resinas em hidrometalurgia são uma das mais amplamente empregadas na indústria, sendo menos importante apenas quando comparado ao tratamento de água (amolecimento e deionização). As aplicações de resinas iônicas em hidrometalurgia incluem recuperações de metais em lixiviados de minerais e águas mães, tratamento de água de minas, recuperação de metais em soluções diversas como as oriundas de acabamento de metais e galvanoplastia. A resina de troca iônica está inclusa em plantas industriais na recuperação de cobre e zinco em fábricas, recuperação de  $\text{NH}_3$  em coqueiras e aproveitamento de urânio a partir de lixiviados de minerais de baixos teores. A resina é usada nas fases de concentração, separação, purificação e metáteses. Para etapas de preconcentrações o uso de resina traz enorme vantagem, uma vez que permite recuperações de íons em soluções muito diluídas, onde uma operação de precipitação ou de evaporação seriam dispendiosas ou falhariam (MORAIS, et al., 2014).

Portanto, a técnica de troca iônica possui as características necessárias para ser aplicada a diversos processos de purificação na indústria metalúrgica. Neste contexto, este trabalho visou o desenvolvimento de uma metodologia de purificação de solução de hidróxido de lítio aplicando a técnica de troca iônica, a qual foi utilizada para avaliar a remoção de elementos como sódio e cálcio que permanecem na solução de hidróxido de lítio mesmo após as etapas de purificação. Essas quantidades de contaminantes precisam

ser retiradas para ser produzido o lítio com “grau bateria”. Devido a semelhança química entre o analito e os interferentes, as etapas de purificação são complexas e custosas.

#### 1.4 Estatística multivariada aplicada

Os métodos de análise de dados multivariados são amplamente utilizados quando se deseja promover a redução do número de variáveis com o mínimo de perda de informação (ANDRADE et al., 2007). O método dos componentes principais é um dos mais usados para resolver problemas clássicos de análise fatorial. Esta análise permite a redução do número de variáveis facilitando a extração de informações que serão de grande relevância na avaliação da qualidade das águas e no manejo da bacia (ANDRADE, et al., 2007).

A estatística multivariada pode ser aplicada com diversas finalidades, mesmo nos casos em que não se dispõe de antemão de um modelo teórico rigorosamente estruturado a respeito das relações entre as variáveis. A finalidade de sua aplicação pode ser de reduzir dados ou de simplificação estrutural, de classificar e agrupar, de investigar a dependência entre variáveis, de predição e de elaborar hipóteses e testá-las (JOHNSON;1992). Técnicas analíticas multivariadas têm sido utilizadas amplamente em indústrias, governos e em centros de pesquisas acadêmicas de diversas áreas (Psicologia, Educação, Geologia, Ciências Sociais, Engenharias, Ergonomia, etc.) (CALADO, et al, 2003)

Dentre eles o planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis. Obtendo -se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. . (CALADO, et al, 2003)

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se proporciona um Planejamento. . (CALADO, et al, 2003)

Um planejamento de experimentos ortogonal leva a parâmetros independentes (ou seja, não há correlação entre os parâmetros, resultando em uma matriz diagonal para a covariância), se os modelos forem lineares e se não houver erros nas variáveis independentes. Todo planejamento fatorial com igual número de réplicas é ortogonal, mas nem todo planejamento ortogonal é fatorial. . (CALADO, et al, 2003)

O planejamento fatorial  $2^k$  utiliza A fatores analisados em 2 níveis e  $3^k$  utiliza fatores analisados em 3 níveis.

No caso de se ter 4 variáveis,  $2^4 = 16$ , significando com isso que 16 experimentos devem ser realizados. Esse tipo de planejamento é particularmente útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental, quando se têm muitas variáveis a se investigar, esse procedimento fornece o menor número de corridas com os quais os a fatores podem ser estudados em um planejamento fatorial completo. Conseqüentemente, esses planejamentos são largamente usados em experimentos de varredura de fatores.

O planejamento utilizado foi o Planejamento Fatorial  $3^2$ . Esse é o tipo mais simples de planejamento fatorial, em que só envolve dois fatores estudados em três níveis. Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (+) e (-), respectivamente. (CALADO, et al, 2003)

De acordo com Davies (1954), nem sempre é possível a pesquisa de uma região completa, principalmente quando o erro experimental é muito grande, pois é necessário um grande número de ensaios para se obter a precisão adequada para a exploração da região completa, a qual é muito grande. Já no caso em que o erro experimental se torna pequeno, como por exemplo, nas pesquisas em laboratórios ou certos tipos de processos na indústria, onde essas condições que afetam o experimento podem ser controladas dentro de pequenos intervalos, é possível o estudo em uma pequena região. (BARATA, et al, 2001)

Logo, apresentando-se esta situação (erro experimental pequeno) e o pesquisador não conhecendo a vizinhança do ótimo, não é necessário explorar toda região que contém esse ótimo. Basta, através de experimentos sequenciais, descobrir a região vizinha que contém esse ponto. Sabendo-se que o delineamento composto central (DCC) possibilita ao pesquisador, para um determinado número de fatores, escolher entre os tipos ortogonais, não ortogonais e/ou rotacionais permitindo ainda a sua divisão ortogonalmente em blocos, bem como se poder trabalhar com um número bem menor de combinações entre fatores com seus respectivos níveis do que os fatoriais completos. (BARATA, et al, 2001)

Este tipo de planejamento permite a construção de modelos lineares nos fatores através do método dos Mínimos Quadrados, os quais descrevem superfícies de resposta planas. No entanto, muitas vezes a superfície de resposta possui curvatura, sendo necessária a construção de modelos quadráticos. Para isto, devem ser adicionados novos níveis ao planejamento fatorial, permitindo o cálculo dos coeficientes quadráticos. Dentre

os planejamentos que podem ser empregados nestes casos pode-se citar: Fatorial em três níveis, Composto central (Central Composite Design CCD), Box-Benken e planejamento Doehlert. (LUNDSTEDT, et al, 1998)

O planejamento Composto Central é uma opção interessante para a geração de modelos quadráticos devido ao fato de ser uma ampliação natural do planejamento fatorial com ponto central, o qual pode ser realizado em uma primeira etapa. A este planejamento inicial, são adicionados pontos axiais (planejamento em estrela) que fornecem os níveis adicionais para o cálculo dos coeficientes do modelo quadrático. A distância dos pontos axiais ao centro do planejamento é  $\pm \alpha$ , sendo que  $\alpha$  pode variar de 1 até  $\sqrt{k}$ , onde  $k$  é o número de fatores. O valor de  $\alpha$  depende de certas propriedades desejáveis para o planejamento e da possibilidade de realização de experimentos ao longo do domínio experimental. Quando  $\alpha = 1$ , os pontos axiais estarão localizados sobre as arestas do quadrado para um planejamento fatorial  $2^2$  ou  $3^2$  e sobre as arestas de um cubo para um planejamento  $2^3$  e é chamado planejamento composto central de face centrada. Uma etapa muito importante é a avaliação dos modelos construídos, ou seja, sua adequação às respostas obtidas experimentalmente, a qual ditará sua capacidade de previsão. Este diagnóstico pode ser realizado de diversas maneiras, sendo as mais comuns a Análise da Variância (ANOVA), a avaliação do gráfico de resíduos (diferenças entre os valores obtidos experimentalmente e aqueles previstos pelo modelo) e gráfico de valores experimentais. (BREITKREITZ, et al, 2014)

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Este trabalho objetivou o desenvolvimento de uma rota de purificação de lítio a partir de solução de hidróxido lítio contaminada com sódio e cálcio utilizando resina trocadora catiônica.

### 2.2 Específicos

Para otimização multivariada da metodologia foram avaliados os seguintes parâmetros em função da capacidade da resina em purificar o lítio:

- ✓ Tempo de contato da resina com a solução
- ✓ Massa de resina
- ✓ Volume do agente de eluição

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Instrumentos e Reagentes

Para realização dos experimentos foram utilizados Béqueres, Kitassato, Funil de buchner, Bomba de vácuo (Prismatec), Papel filtro, Balança analítica (shimadzu ay220), Espectrometro de absorção e emissão atômica com chama (VARIAN, AA50), Placa agitadora (Novatecnica), PHmetro (Tecnal), Fita de pH, CaSO<sub>4</sub> (Sulfato de Cálcio), NaOH (Hidróxido de sódio), Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sulfato de Lítio), HCl (Ácido clorídrico) e Água deionizada.

#### 3.2 Resina de Troca Iônica

A resina utilizada neste trabalho é a Amberlite IR 120 (SYNTH), que é um tipo de resina trocadora catiônica forte do tipo de poliestireno com grupos sulfonados. Apresenta-se na forma de esferas amarelo âmbar com diâmetro médio de 0,620 mm e capacidade de total de troca iônica  $\geq 1,80$  eq/L como mostras as figuras 5 e 6.

#### 3.3 Procedimento Experimental

##### 3.3.1 Ativação da Resina

O processo de ativação da resina foi realizado pesando-se 80g de resina e colocando-a em contato, e sob agitação, com excesso de solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup>. Depois de aproximadamente 30 minutos, a resina foi filtrada sob vácuo e lavada 8 vezes com água deionizada até que todo o excesso de íons H<sup>+</sup> fosse removido da superfície da resina, o qual foi constatado através da medida do pH dos filtrados das lavagens com água. Na sequência a resina foi seca à 75 °C em uma estufa por 7 horas.

Figura 5 e 6 : Resina Amberlite IR 120 em ativação



### 3.3.2 Preparo da Solução de Trabalho

Foi preparado uma solução de trabalho de 1,00 L contendo o lítio e os interferentes sódio e cálcio na mesma proporção que o lixiviado real fornecido pela CBL. Assim, a solução de trabalho continha simultaneamente:

$$\text{NaOH} = 0,011 \text{ mol/L}$$

$$\text{Li}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$\text{CaSO}_4 = 0,00047 \text{ mol/L}$$

O pH da solução foi medido encontrando-se o valor de 12.

### 3.3.3 Experimentos de troca iônica

Um experimento fatorial completo  $3^2$  foi utilizado para avaliar o efeito da massa da resina e do tempo de contato entre a resina e a solução de trabalho na capacidade de remoção do lítio, sódio e cálcio. Foram utilizadas alíquotas de 50,00ml da solução trabalho com a massa da resina definida para cada experimento na Tabela 1. A mistura foi agitada em mesa agitadora (NovaTecnica) pelo tempo definido para cada experimento (Tabela 1), e na sequência filtrada sob vácuo. Após as diluições, as medidas das

concentrações de sódio e lítio foram realizadas por espectrometria de emissão atômica por chama e a detecção do cálcio foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama. Foram construídas curvas analíticas para analito medido.

Tabela 1 – Experimentos do planejamento fatorial  $3^2$

Experimento	Tempo (min)	Tempo	Massa (g)	Massa
	<i>real</i>	<i>codificado</i>	<i>real</i>	<i>codificado</i>
1	10	-1	2,2	-1
2	10	-1	5,5	0
3	10	-1	8,8	+1
4	65	0	2,2	-1
5	65	0	5,5	0
6	65	0	8,8	+1
7	120	+1	2,2	-1
8	120	+1	5,5	0
9	120	+1	8,8	+1

Os dados foram analisados em função da concentração de cada íon restante na solução ou porcentagem de retenção (%R) de cada íon na resina, o qual foi calculado pela equação 9.

$$\%R = 100 - \left( \frac{\text{Quantidade do íon restante}}{\text{Quantidade do íon inicial}} \times 100 \right) \quad \text{Eq ( 9)}$$

### 3.3.4 Otimização da metodologia

A otimização do processo de troca iônica foi realizada junto com a otimização do processo de eluição. Para tanto foi utilizado um planejamento composto central, conforme exposto na Tabela 2, onde foram otimizados a massa de resina utilizada e o volume de eluente. Na primeira etapa foram utilizados 50 mL de solução de trabalho para cada massa de resina indicada na tabela com um tempo de contato de 10 min, com a resina já ativada. Na sequência, a resina foi separada da solução, lavada com água deionizada e seca. Na segunda etapa (eluição), foram colocados 1,00 g da resina lavada e seca da primeira etapa em contato, e sob agitação, com o volume indicado na tabela de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup>, para cada experimento separadamente. Depois de 10 minutos, foram retirados uma alíquota da

solução, dilui-se e realizou-se a medida do sinal analítico através de espectrometria atômica, conforme procedimento anterior.

Tabela 2 – Experimentos do planejamento composto central para otimização do processo de troca iônica

Experimento	Etapa de troca iônica		Etapa de eluição	
	Massa Resina (g) <i>real</i>	Massa Resina (g) <i>codificado</i>	Volume HCl 6 mol L <sup>-1</sup> (mL) <i>real</i>	Volume HCl 6 mol L <sup>-1</sup> <i>codificado</i>
1	2,20	-1	4,00	-1
2	8,80	1	4,00	-1
3	2,20	-1	10,00	1
4	8,80	1	10,00	1
5	0,83	-1,41	7,00	0
6	10,17	1,41	7,00	0
7	5,50	0	2,76	-1,41
8	5,50	0	11,24	1,41
9	5,50	0	7,00	0
10	5,50	0	7,00	0
11	5,50	0	7,00	0
12	5,50	0	7,00	0
13	5,50	0	7,00	0

Os dados foram analisados em função da porcentagem do íon eluído (%E) em relação a concentração dos mesmos na solução inicial, o qual foi calculado conforme equação 10.

$$\%E = \left( \frac{\text{concentração íon solução eluída}}{\frac{\text{volume da solução de eluição}}{\text{quantidade inicial do íon}}} \right) \times 100$$

### 3.3.5 Análise e Tratamento dos Dados

Os dados foram analisados pelo software *Statistica*® 10 para cálculo dos efeitos das variáveis e obtenção das condições otimizadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Curvas de Calibração

Inicialmente, foram construídas curvas analíticas para certificar se a resposta do equipamento está precisa e exata, visto que as medidas de emissão atômica são pouco comuns no equipamento Varian AA50. Este equipamento é mais utilizado para medidas de absorção, porém sódio e lítio se comportam melhor com medidas de emissão, visto que são elementos que necessitam de baixas temperaturas para atomizar e os elétrons dos mesmos são facilmente excitáveis.

As curvas de calibração de emissão atômica para sódio e lítio estão representadas na Figura 7 e a curva de calibração de absorção atômica para o cálcio pode ser visualizada na Figura 8.

Figura 7 – Curva de calibração de emissão atômica para sódio (-●-) e lítio (-■-).

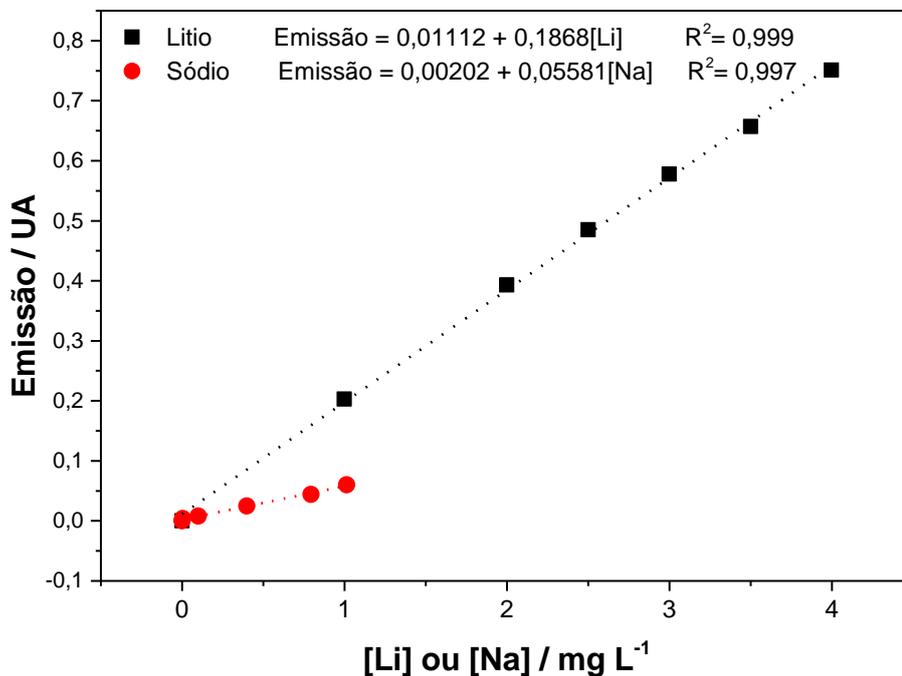
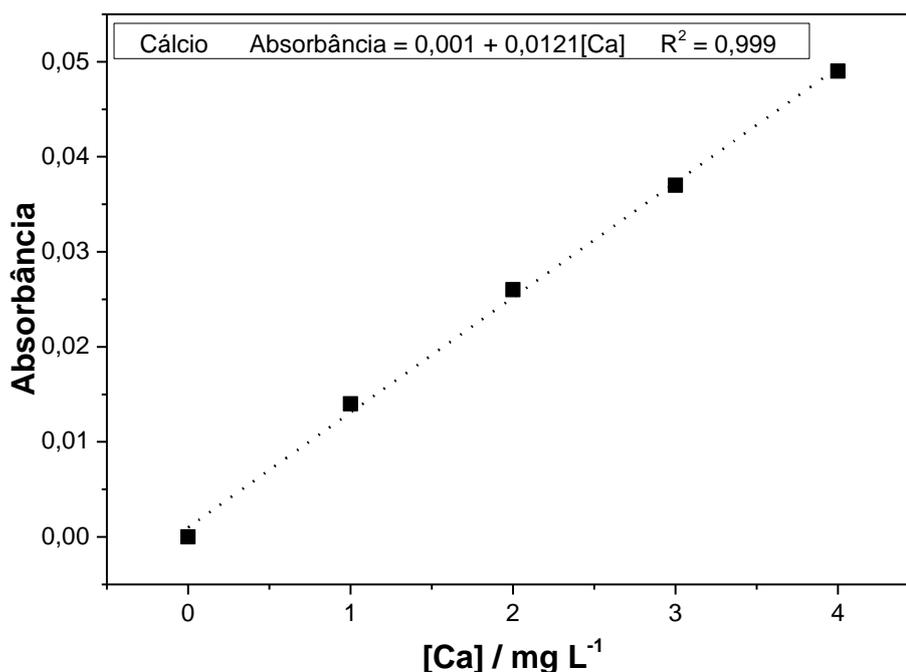


Figura 8 – Curva de calibração do Cálcio



Observa-se que para todos os elementos as curvas analíticas apresentaram boa correlação linear ( $R^2 > 0,99$ ), mostrando que a quantificação destes íons utilizando estas técnicas é precisa e exata. Portanto, a espectrometria de emissão atômica por chama foi utilizada para monitorar as concentrações de sódio e lítio e espectrometria de absorção atômica por chama foi empregada para a medidas de cálcio em todos os experimentos.

#### 4.2 Avaliação da capacidade de remoção dos íons metálicos pela resina

Um planejamento fatorial  $3^2$  foi utilizado para avaliar o efeito da massa de resina e tempo de contato da resina com a solução sobre a remoção dos íons metálicos pela resina trocadora de íons. Com o uso do planejamento fatorial é possível observar quais variáveis apresentam efeito significativo sobre a resposta, e, além disso, permite observar interações sinérgicas e antagônicas entre as variáveis, pois ambas são variadas simultaneamente. Ademais, em um planejamento multivariado o número de experimentos é reduzido, gerando menos resíduos químicos e diminuição dos gastos financeiros, o que contribui para os princípios da química verde e economia de tempo. Os resultados obtidos em função da porcentagem de remoção de cada íon metálico no experimento de troca iônica para cada condição avaliada estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados experimento troca iônica em função da porcentagem de remoção.

Experimento	Tempo (min) <i>real</i>	Tempo <i>codificado</i>	Massa (g) <i>real</i>	Massa <i>codificado</i>	% Li Retido	% Na Retido	% Ca Retido
1	10	-1	2,2	-1	96,5	42,7	73,7
2	10	-1	5,5	0	98,1	55,4	73,7
3	10	-1	8,8	1	99,7	64,2	73,7
4	65	0	2,2	-1	96,6	41,5	73,7
5	65	0	5,5	0	98,2	52,2	73,7
6	65	0	8,8	1	99,7	63,5	73,7
7	120	1	2,2	-1	96,6	41,1	73,7
8	120	1	5,5	0	98,2	53,5	69,4
9	120	1	8,8	1	99,8	63,6	65,0

Os dados representados na Tabela 3 mostra uma alta taxa de remoção do lítio (%Remoção > 96,5%), principalmente considerando que este elemento está em maior concentração na solução de trabalho. Em relação ao sódio observa-se uma remoção intermediária entre 41,1 e 64,2 %, enquanto para o cálcio, que está em quantidade muito menor do que os outros, a remoção ficou em torno dos 70%. Esses resultados mostram que o íon lítio tem uma interação mais eficiente com os sítios ativos da resina do que o sódio.

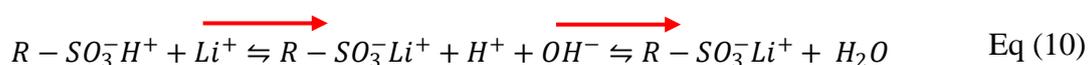
No processo de troca iônica estão presentes os seguintes mecanismos:

- i. Difusão dos cátions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) da solução até a superfície da partícula de resina;
- ii. Difusão dos cátions nos poros das partículas da resina até os sítios de troca iônica;
- iii. Reação de troca iônica onde os cátions da solução trocam de posição nos sítios de troca iônica presentes na resina;
- iv. Difusão dos íons  $\text{H}^+$  deslocados através dos poros das partículas da resina;
- v. Difusão dos íons  $\text{H}^+$  deslocados da superfície da partícula para a solução (ELSHAZLY, 2003).

Neste contexto, os íons lítio possuem uma interação maior com os sítios ativos da resina, visto que são trocados em maior proporção pelos íons  $\text{H}^+$  da resina. A maior densidade de carga do lítio frente ao sódio e seu menor tamanho facilita a difusão nos

poros das partículas e são responsáveis por sua maior interação com a resina Amberlite IR 120 (LEMAIRE, 2014)

Como o pH da solução está por volta de 12, ou seja, tem-se um excesso de íons  $\text{OH}^-$ , esta condição favorece ainda mais a troca iônica, visto que os íons  $\text{H}^+$  liberados pela resina reagem rapidamente com as hidroxilas presentes na solução. Esse deslocamento de equilíbrio (representado pelas setas vermelhas) está representado na Equação 10.



Portanto, a condição da solução em pH elevado favorece o processo de troca iônica, maximizando a quantidade de íons removidos. A comparação do lítio com o cálcio não é justa neste trabalho, visto que a concentração de  $\text{Li}^+$  no meio é cerca de 400 vezes maior que a de  $\text{Ca}^{2+}$ , não sendo possível obter conclusões termodinâmicas a partir destes resultados.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados em função da concentração dos metais remanescentes na solução de trabalho depois do processo de troca iônica.

Tabela 4 – Concentração dos metais remanescentes na solução de trabalho depois do processo de troca iônica

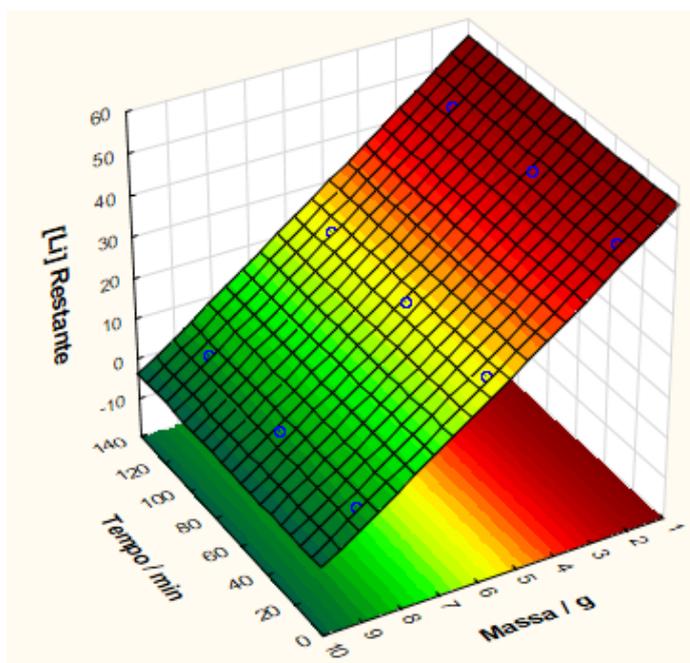
Experimento	Tempo	Tempo	Massa	Massa	[Li]	[Na]	[Ca]
	(min) <i>real</i>	<i>codificado</i>	(g) <i>real</i>	<i>codificado</i>	Restante mg/L	Restante mg/L	Restante mg/L
1	10	-1	2,2	-1	48,1	132	4,96
2	10	-1	5,5	0	26,4	103	4,96
3	10	-1	8,8	1	4,23	82,3	4,96
4	65	0	2,2	-1	47,6	134	4,96
5	65	0	5,5	0	25,3	110	4,96
6	65	0	8,8	1	3,55	83,8	4,96
7	120	1	2,2	-1	46,5	135	4,96
8	120	1	5,5	0	24,2	107	5,79
9	120	1	8,8	1	3,02	83,7	6,61

Os resultados exibidos na tabela 4 são dos mesmos experimentos dos resultados mostrados na tabela 3, porém em função da concentração dos íons metálicos remanescentes na solução. Nessa forma de apresentar os resultados (tabela 4) a

visualização das variações das respostas é mais facilmente percebida, pois há uma maior diferença entre os valores absolutos dos resultados. Qualitativamente, nota-se que para o lítio e sódio à medida que a massa de resina aumenta há um incremento na remoção, sendo que o tempo não influencia muito. Para o cálcio, essas variáveis não apresentaram efeito considerável sobre sua quantidade removida. Considerando que as concentrações de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  na solução inicial era de 1388, 252,9 e 18,84  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente, houve uma diminuição considerável da concentração destes na solução de trabalho, sendo esse resultado mais evidente para sódio e lítio nas condições de maior tempo de contato e, principalmente, maior massa de resina.

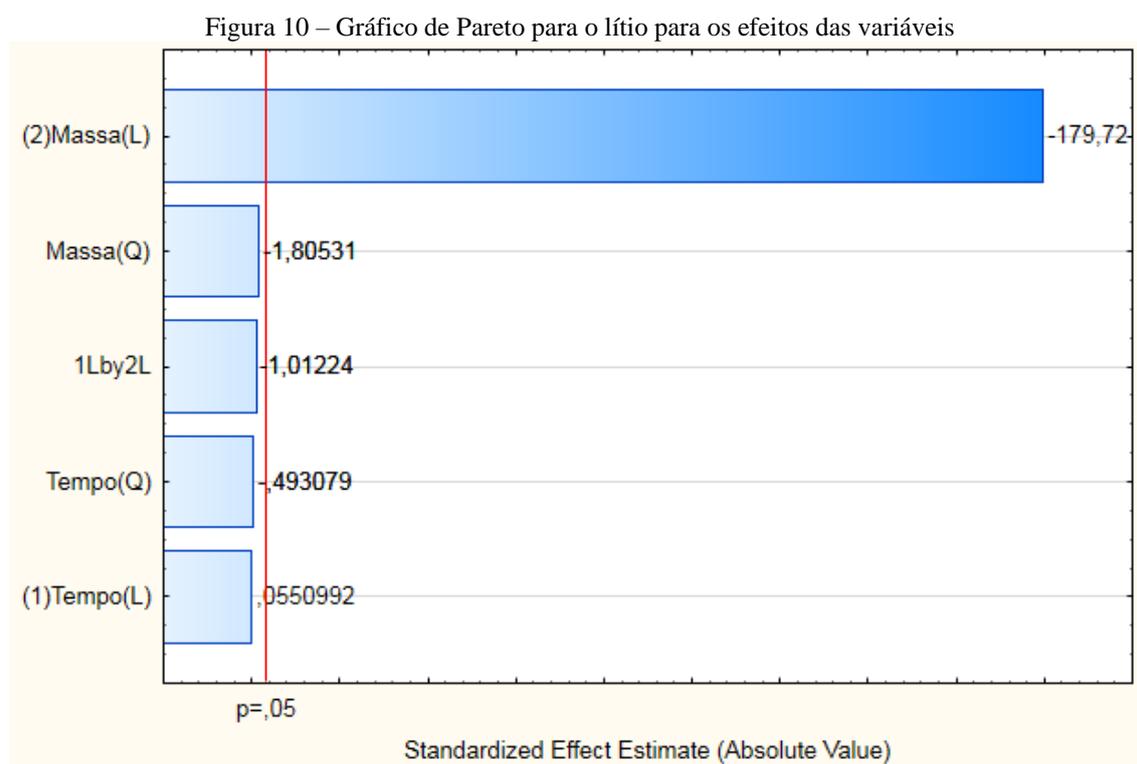
De forma quantitativa podemos utilizar o software *Statistica 10*® para avaliar o efeito que cada variável e suas interações geram na remoção dos íons metálicos, sendo que os dados de *input* no programa são os resultados mostrados na Tabela 4. Um modelo quadrático foi utilizado para ajuste dos dados experimentais, gerando a superfície de resposta representada na Figura 9 para a concentração remanescente do lítio em função das variáveis massa de resina e tempo de contato.

Figura 9 – Superfície de resposta gerada a partir modelo quadrático ajustado ao planejamento  $3^2$  para a concentração de lítio restante na solução



Nota-se na Figura 9 uma variação da concentração de lítio restante na solução em função da massa da resina, enquanto não observamos inclinação na superfície de resposta em função da variação do tempo. Podemos verificar o efeito de cada variável utilizando o gráfico de Pareto, para confirmar a observação realizada a partir da Figura 9. A Figura

10 mostra o gráfico de Pareto para os cálculos dos efeitos das variáveis em função da concentração de  $\text{Li}^+$  restante na solução. No gráfico de Pareto o comprimento da barra é proporcional a influência da variável na resposta, já o sinal positivo ou negativo indica se aquela variável tende para o nível inferior ou superior do planejamento. É possível observar ainda que há uma linha de referência no gráfico, a qual representa o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ) da análise estatística. Quando a barra excede esta linha a variável em questão é significativa.

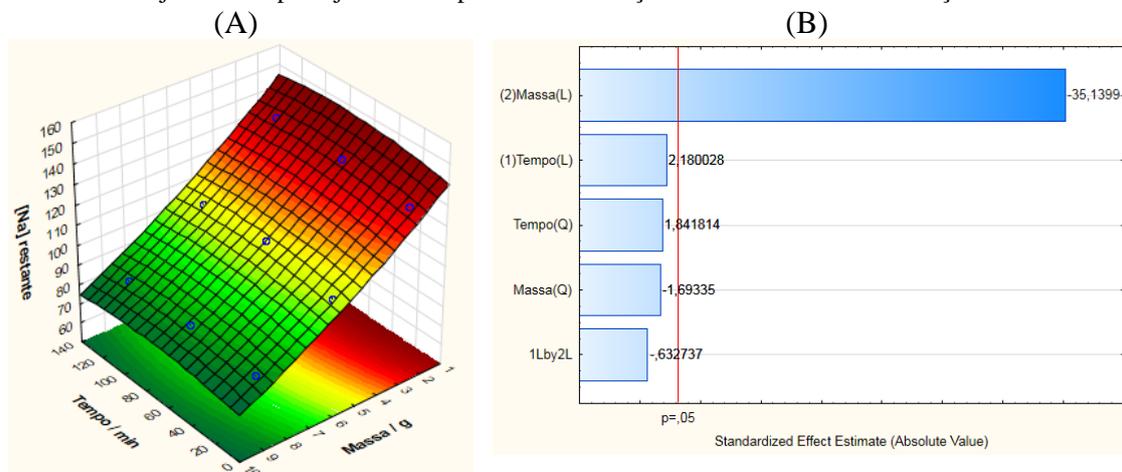


L = Linear; Q = Quadrático; 1Lby2L = interação linear das variáveis tempo e massa

Por meio do gráfico de Pareto foram confirmados a observação da superfície de resposta, onde a variável massa foi a única significativa. Além disso, observa-se que o efeito da massa é negativo, indicando que um aumento da massa gera uma diminuição na resposta, que neste caso é a concentração de lítio restante na solução. Obviamente, o aumento da massa da resina incrementa a quantidade de sítios ativos disponíveis, aumentando assim a performance de troca iônica, retendo mais lítio na resina, restando menos lítio na solução, diminuindo assim sua concentração. A variável tempo não foi significativa no intervalo avaliado (10 a 120 min), indicando que o sistema já atingiu o equilíbrio no menor tempo estudado (10 min).

Resultados similares ao do lítio foram observados para o sódio, como nota-se na Figura 11.

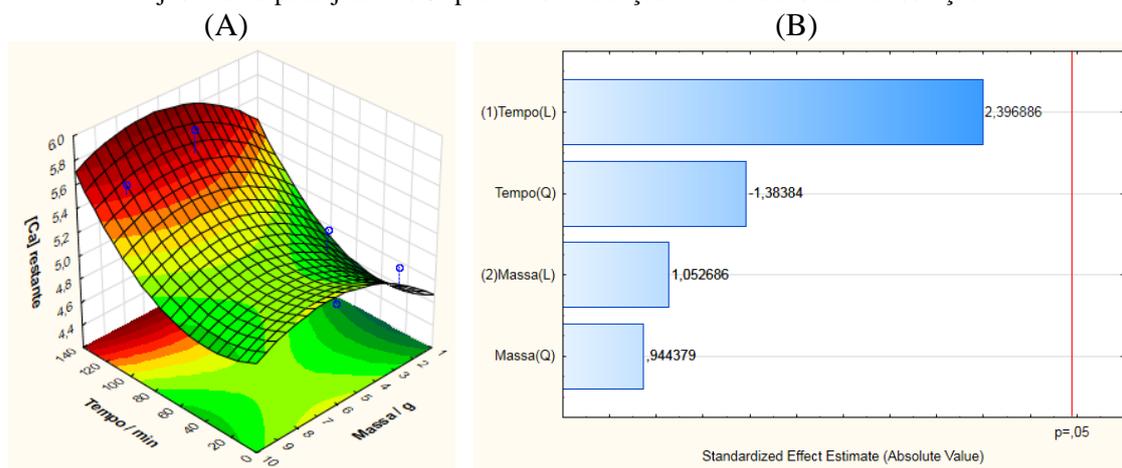
Figura 11 – (A) Superfície de resposta e (B) Gráfico de Pareto gerados a partir do modelo quadrático ajustado ao planejamento  $3^2$  para a concentração de sódio restante na solução



Conclusões similares ao do lítio podem ser deduzidas para o sódio.

O cálcio gerou resultados diferentes dos íons anteriores, como observa-se na Figura 12.

Figura 12 – (A) Superfície de resposta e (B) Gráfico de Pareto gerados a partir do modelo quadrático ajustado ao planejamento  $3^2$  para a concentração de cálcio restante na solução



Observando a superfície de resposta (Figura 12A) do cálcio podemos concluir de maneira equivocada que existe um efeito do tempo e da massa, já que existe uma inclinação da superfície de resposta em relação a essas duas variáveis. Porém, a variação da resposta ([Ca] restante) em função do tempo e/ou massa é muito pequena, como pode-se observar na escala do eixo da resposta. O erro experimental neste caso é da mesma grandeza da variação da resposta, por isso tanto a variação da massa quanto do tempo não

é significativa, sendo essa a principal informação gerada pelo gráfico de Pareto (Figura 12B). Portanto, é muito importante realizar uma análise estatística bem feita, assim consegue-se diferenciar o que é efeito de uma variável e o que são flutuações devido ao erro experimental.

Como a concentração de cálcio no sistema é pequena, mesmo a menor massa de resina avaliada já gera uma quantidade de sítios ativos muito maior do que a quantidade desse analito no sistema, por isso essa variável não se mostrou significativa. Além disso, a variável tempo, assim como para o sódio e lítio, também não foi significativa na faixa avaliada.

Os dados das análises de variância (ANOVA) e os valores dos coeficientes das regressões quadráticas dos modelos ajustados para lítio, sódio e cálcio estão disponíveis no Anexo I.

Portanto, no processo de otimização a variável massa foi considerada, já que a mesma apresentou efeito significativo na quantidade de íons metálicos removidos pela resina. O menor tempo avaliado (10 min) foi utilizado nos experimentos posteriores.

#### 4.3 Avaliação da capacidade de remoção dos íons metálicos pela resina

A remoção dos íons pela resina é metade do processo de separação/purificação por troca iônica, sendo necessário eluir o íon metálico de interesse em uma solução aquosa para etapas posteriores de precipitação ou eletrodeposição. Neste contexto, a otimização da metodologia foi realizada com os dois processos:

- i.* etapa de troca iônica;
- ii.* etapa de eluição.

Na etapa de troca iônica a variável a ser otimizada foi a massa, pois foi a única que apresentou significância sobre a resposta nesta triagem inicial. Como agente eluente, foi utilizado a solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup>, a qual é muito utilizada para remover cátions metálicos que estão na resina. O volume da solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup> foi a outra variável considerada na otimização.

Um planejamento composto central foi realizado para otimização da metodologia e os resultados de cada experimento estão apresentados na Tabela 3 em função da porcentagem do analito eluído.

Tabela 5 – Planejamento composto central e as respostas em função da porcentagem do analito eluido.

Experimento	Massa (g) <i>real</i>	Massa <i>codificado</i>	Volume (mL) eluyente	Volume <i>codificado</i>	% Li eluido	% Na eluido	% Ca eluido
1	2,2	-1,00	4	-1,00	2,23	2,82	0,59
2	8,8	1,00	4	-1,00	3,75	4,22	1,39
3	2,2	-1,00	10	1,00	8,93	9,58	3,27
4	8,8	1,00	10	1,00	10,39	10,72	3,59
5	0,83	-1,41	7	0,00	3,90	1,51	0,86
6	10,17	1,41	7	0,00	7,49	7,85	2,71
7	5,5	0,00	2,76	-1,41	0,46	1,93	0,48
8	5,5	0,00	11,24	1,41	11,18	15,59	4,28
9	5,5	0,00	7	0,00	5,19	6,21	2,00
10	5,5	0,00	7	0,00	5,21	6,63	1,91
11	5,5	0,00	7	0,00	5,21	6,47	2,06
12	5,5	0,00	7	0,00	5,31	6,28	2,04
13	5,5	0,00	7	0,00	5,20	6,59	2,04

O planejamento composto central é uma ótima opção para otimização de metodologias, visto que abrange uma grande faixa de operação das variáveis. As variáveis são testadas em 5 níveis diferentes, que variam de -1,41 a 1,41, sendo o experimento organizado inicialmente com um planejamento fatorial  $2^2$  (experimentos de 1 a 4), seguidos pelos pontos axiais codificados em -1,41 e 1,41 (experimentos 5 a 8) e 5 réplicas no ponto central (experimentos 9 a 13) para cálculo do erro experimental. A resposta do planejamento está em função da porcentagem de analito eluido em relação a quantidade inicial, ou seja, a quantidade do íon que foi removido pela resina na primeira etapa e eluido pela solução de HCl na segunda etapa.

Levando em consideração os valores de porcentagem de lítio e sódio retidos na resina (1ª etapa) exibidos na Tabela 3, comparando-os com os apresentados para a porcentagem desses íons eluidos (2ª etapa) na Tabela 5, nota-se que a solução de HCl não foi eficiente para eluir esses analitos da resina. Para obter as melhores condições possíveis de purificação do lítio utilizando a metodologia desenvolvida foi utilizado uma otimização multivariada das condições de operação. Os modelos quadráticos gerados para

o ajuste aos dados experimentais para cada íon metálico estão representados nas equações 11, 12 e 13.

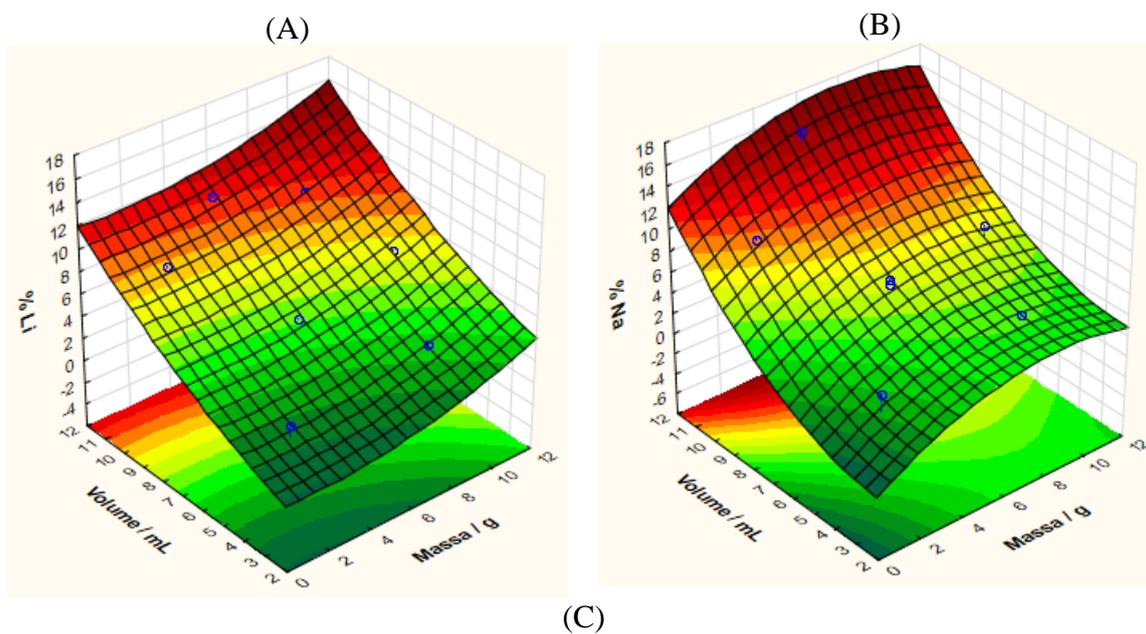
$$\%Li = -1,31 - 0,0769*Massa + 0,0357*Massa^2 + 0,492*Volume + 0,0503*Volume^2 - 0,00152*Volume*Massa \quad \text{Eq (11)}$$

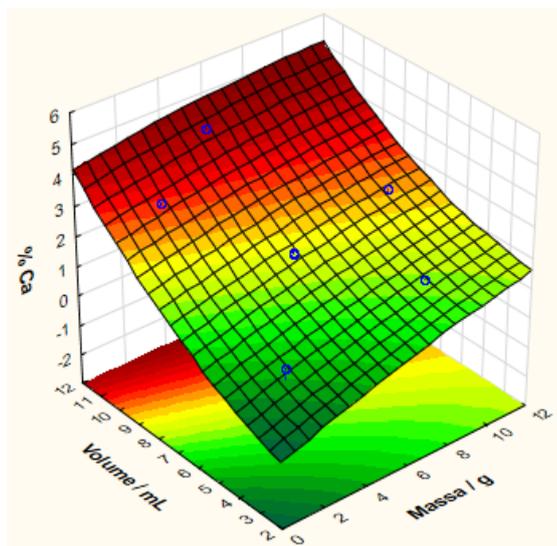
$$\%Na = -1,54 + 1,33*Massa - 0,0772*Massa^2 - 0,472*Volume + 0,133*Volume^2 - 0,00657*Massa*Volume \quad \text{Eq (12)}$$

$$\%Ca = -1,10 + 0,280*Massa - 0,00488*Massa^2 + 0,113*Volume + 0,0272*Volume^2 - 0,00657*Massa*Volume \quad \text{Eq (13)}$$

Esses modelos geram as superfícies de resposta representadas na Figuras 13 para lítio, sódio e cálcio. As análises de variâncias para os modelos obtidos estão no Anexo I.

Figura 13 – Superfície de resposta gerada pelo planejamento composto central para etapa de otimização para (A) lítio, (B) sódio e (C) cálcio.





Observa-se um comportamento similar para todos os íons estudados, onde o aumento do volume do eluente e da massa de resina aumentam a recuperação do íon metálico. Esse comportamento não é interessante para esta aplicação, visto que queremos separar o lítio dos outros metais. Mesmo assim, realizamos otimização da metodologia obtendo o ponto de máxima extração para lítio e mínima extração para sódio e cálcio, simultaneamente, nas condições avaliadas. Os valores ótimos para as variáveis são:

Massa de Resina = 0,833 g

Volume de Eluente = 5,14 mL da solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup>

Essa condição prevê que as porcentagens dos íons metálicos na solução eluída seriam:

Li = 2,44 % ou 423 mg.L<sup>-1</sup> na solução eluída

Na = 1,43% ou 41,2 mg.L<sup>-1</sup> na solução eluída

Ca = 0,55% ou 1,28 mg.L<sup>-1</sup> na solução eluída

Observando estes resultados nota-se que a quantidade de interferente (Na e Ca) na solução final é baixa, porém não foi possível transferir quantitativamente o lítio presente na solução de trabalho até a solução eluída. A solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup> para os volumes avaliados neste trabalho, não foi eficaz para desorver todo o lítio impregnado na resina trocadora. Neste contexto, em estudos futuros há a necessidade de avaliar outros agentes de eluição, os quais, idealmente, deverão eluir o lítio quantitativamente e a menor quantidade possível de sódio e cálcio.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram otimizados os parâmetros que influenciam no processo de troca iônica como o tempo de contato entre a resina e a solução, a massa de resina e o volume de solução eluente. Este é um problema clássico da indústria de obtenção de lítio a partir do mineral espodumênio.

A resina se mostrou eficiente para extrair quantitativamente o  $\text{Li}^+$  da amostra, porém cerca de 50 e 70% do sódio e cálcio, respectivamente, também são extraídos, onde observou-se que a variação da massa de resina utilizada gerou efeito significativo na quantidade dos analitos extraídos.

Na etapa de otimização a solução de  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol.L}^{-1}$  não foi eficiente para eluir os íons metálicos, sendo este um resultado interessante em relação aos interferentes, porém é limitante em relação ao lítio. Assim, a resina proposta neste trabalho se mostrou eficiente para seus propósitos, sendo que a etapa de eluição ainda necessita de estudos futuros.

Como estudos futuros para melhora dos resultados da eluição pode -se indicar mudança de agente eluidor, variação do tempo de eluição, pre-concentração dos eluidos para aumentar a eluição dos íons.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Operações de Troca Iônica**. CNEN/SP ed. São Paulo: Operações de Troca Iônica do curso de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. São Paulo Março de 2014. Disponível em : < capa2 (ipen.br) > Acesso em: 9 Maio 2022.

ALMEIDA, A. L. (1973). **Lítio – Processos de obtenção, aplicações e perspectivas de produção no Brasil**. São Paulo: Centro Técnico Aeroespacial, 40 p. Acesso em: 15 Mar. 2022.

ANDRADE, E. M. de; Araújo, L. de F. P.; Rosa, M. de F.; Disney, W. Alves, A. B. **Seleção dos indicadores da qualidade das águas superficiais pelo emprego da análise multivariada**. *Engenharia Agrícola*, v.27, p.683-690, 2007. . Acesso em: 19 de Ago. 2022.

BARATA, N, Barbin, D. Conagin, A. **Viabilidade de uso do delineamento composto central**. Dissertação Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Instituto Agronômico de Campinas. Disponível em <Visão da Viabilidade do design composto do centro (uem.br)> Acesso em: 18 Ago. 2022

BRAGA, P.F.A e SAMPAIO, J.A. Lítio: **Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações**, ed: LUZ, A.B. e LINS, F. A. F., 2ª edição, CETEM/MCT, Rio de Janeiro 2009. Acesso em: 15 Mar. 2022.

BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A. **Lítio: um mineral estratégico**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. (*Série Estudos e documentos*, 81). p. 1-43. Acesso em: 12 Jan 2022.

BREITKREITZ. M. Souza, A. Poppi, R. **experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro ii com o-fenantrolina. um tutorial**. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 37. Acesso em: 18 Ago. 2022

BORBA, C. A, SILVA, E. A., SPOHR, S., SANTOS, G. H. F., GUIRARDELLO, R., Ion exchange equilibrium prediction for the system  $Cu^{2+} - Zn^{2+} - Na^{+}$ , *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 1333–1341, 2010. Acesso em: 7 Jun. 2022.

BUSTILLOS . **PALAVRA DO PRESIDENTE ENTREVISTA SETORIAL SAÚDE desafios na luta contra o coronavírus**. *ABIFINA*, v. 62, p. 1–4, jan. 2020. Acesso em: 17 Mar. 2022.

CALADO, Verônica; MONTGOMERY, Douglas. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Editora E-papers, 2003. Acesso em: 17 Ago. 2022

Companhia Brasileira de Lítio – CBL disponível em: <CBL Companhia Brasileira de Lítio (cblitio.com.br) > Acesso em: 10 Mar. 2022.

CHRISTINA CORRÊA, T. et al. **Redução Da Geração De Resíduos No Tratamento De Efluentes Líquidos Com O Uso De Resina De Trôca Iônica**. XIX ENTMMME- Recife, Pernambuco- 2002. Acesso em: 27 Jun. 2022.

EUGÊNIO, C.FARIAS, C. E. G.; COELHO, J. M.). **Mineração e Meio Ambiente no Brasil**. CGEE: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Outubro de 2002. p. 42. Acesso em: 12 Jan. 2022.

ELSHAZLY, A. H., KONSOWA, A. H., **Removal of nickel from wastewater using a cationexchange resin in a batch-stirred tank reactor**, *Desalination*, v. 158, p. 189-193, 2003. Acesso em: 7 Mar. 2022.

FERNANDO, Paulo; BRAGA, Almeida; SAMPAIO, João. **Capítulo 26 Lítio**. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1115/1/26.%20LITIO.pdf>>. Acesso em: 7 Mar. 2022.

FRANCO, P. E. Universidade estadual do oeste do paraná-unioeste departamento de engenharia química programa de p s-gradua o em engenharia química **remo o de metais pesados utilizando resina amberlite ir-120 em sistema batelada**. Acesso em: 15 Jun. 2022.

GARCIA, I.J. Lítio. In: **Sumário Mineral**. Departamento Nacional da Produ o Mineral/ MME: Brasília: DNPM/MME, 2015. Disponível em: [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br) . Acesso em: 27 Jan. 2022.

JOHSON, R. A.; WICHERN, D. W. *Applied multivariate statistical analysis*. 3. ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1992. Acesso em: 19 Ago. 2022.

KUMAR, A.; FUKADA, H.; HATTON, T.A; LIENHARD, J.H. **Lithium Recovery from oil and gas produced water: a need for a growin energy industry**. ACS Energy. Acesso em: 27 Mar. 2022.

LEE. J. M.: Bauman, W.C Recovery of lithium from brines. Patent US43473271, 1982. Acesso em: 27 Mar. 2022.

LEMAIRE. J, SVECOVA. Lenka, LAGALLARDE. Fanny, LAUCOURNE. Richard t, THIVEL. Pierre-Xavier. **Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption, Hydrometallurgy**, Volume 143, 2014, Pages 1-11, ISSN 0304-386X. Acesso em: 27 Mar. 2022.

**LÍTIO BRASIL**, 3., 2018, Rio de Janeiro. Anais [...]. Rio de Janeiro: CETEM, 2018. Disponível em: **Error! Hyperlink reference not valid.** Acesso em: 28 Fer. 2022.

LUNDSTEDT, T.; Seifert E.; Abramo, L.; Theilin, B.; Nystrom, A.; Pettersen, J.; Bergman, R.; **Chemom. Intell. Lab. Syst.** 1998, 42, 3. Acesso em: 18 Ago. 2022.

MAIA, L. **Caracteriza o química do depósito da mina de Pitinga para apoio ao processamento e extra o dos elementos terras-raras**. Jornada do Programa de

Capacitação Institucional – PCI/CETEM – 31 de outubro de 2019. Acesso em: 28 Fer. 2022

MARTINS, Mário; MERCADO, Ramos ; **LÍTIO, D.** UFRJ Rio de Janeiro 2013. [s.l.: s.n., s.d.]. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/4762/1/RAMOS%2C%20M.M.pdf>>. Acesso em: 7 Mar. 2022.

MARTINS, Daniel P. S. De Oliveira, Rita Silva, Helena M. C. Viegas, Roberto C. Valorização de pegmatitos litiníferos. Villas Bôas Lisboa, Portugal: GEG/LNEG/ADI/CYTED, 2011. 82 p.: il Acesso em: 28 Fer. 2022

MATEUS, A. **Recursos naturais de lítio.** Revista de Ciência Elementar, v. 8, n. 3, 2020. Disponível em: < <http://doi.org/10.24927/rce2020.034> > Acesso em: 18 Ab. 2022

MORAIS. A. et al. **Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Nº 8, p. 9-17, MAIO 2014. Disponível em :< 04-CTN2.pdf (sbq.org.br) > Acesso em: 18 Abr. 2022

OLIVEIRA, G.A.C.d.. **Purificação do carbonato de lítio utilizando a técnica de troca iônica.** Dissertação( mestrado em tecnologia nuclear), instituto de pesquisas energéticas nucleares, ipen-cn/en/sp, São Paulo,2020. Disponível em < 2020OliveiraPurificacao.pdf (usp.br) > Acesso em: 23 Jun. 2022

RESENDE, I. **Projeto de lítio da Sigma mineração** (Araçuaí, MG). In: SEMINÁRIO SOBRE LÍTIO-BRASIL, 3., 2018, Rio de Janeiro. Anais [...]. Rio de Janeiro: CETEM, 2018. Dispo-nível em: <http://www.cetem.gov.br/iii-seminario-litio-brasil>. Acesso em: 28 Fer. 2022.

RAMOS, Mário Martins. **Mercado de Lítio.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2013. 37 f Acesso em: 23 Jun. 2022

SALOMÃO, P. E. A.; BORGES, E. A. G. **Extração de Lítio nos municípios de Itinga e Araçuaí no Vale do Jequitinhonha em Minas Gerais.** Research, Society and Development, v. 9, n. 1, p. e132911798, 1 jan. 2020. Acesso em: 13 Fer. 2022

SANTOS, E.; SLIPAK, A. M.; FORNILLO, B. **El mapa estratégico del litio en Brasil.** Janeiro de 2022. Disponível em: < El mapa estratégico del litio en Brasil from Litio en Sudamérica: Geopolítica, energía y territorios on JSTOR > Acesso em: 28 Fer. 2022

SILVA.Nogueira, Fernanda; Simões Mimura, Aparecida Maria; da Silva, Júlio César José; Arromba de Sousa, Rafael **Potencialidade De Uso Da Resina Amberlite Ir 120 No Tratamento De Resíduos Químicos Contendo Espécies Iônicas Com Cr<sup>2+</sup> O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>3+</sup> E Mn<sup>4+</sup>** Eclética Química, vol. 39, 2014, pp. 12-21 Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho Araraquara, Brasil Disponível em:< <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42955127003> > Acesso em: 23 Jun. 2022

Pinto, C. **Rota de processo para produção de cloreto de lítio a partir do espodumênio.** VIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM – 30 e 31 de outubro de 2019. Acesso em: 28 Fer. 2022

QUEIRÓS, Y. G. C. **Avaliação de resinas poliméricas no processo de purificação de água contaminada com componentes aromáticos.** 2006, 232 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro-RJ Acesso em: 28 Jun. 2022

TEIXEIRA, R. A.; VIEIRA, A. D et al. Licenciamento Ambiental. Disponível em: . Acesso em:< SIGMA MINERAÇÃO S.A./PROJETO GROTA DO CIRILO – PEGMATITO XUXA CAVA NORTE (meioambiente.mg.gov.br)> Acesso em: 20 Maio 2022

TIHONEN, M. **Metodo para a purificação de bicarbonato de lítio.** INPI- INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL , 2017. Patent PI1009523-3 B1. Acesso em: 23 Jun. 2022

WARNER, J. T. **The handbook of lithium-ion battery pack design: chemistry, components, types and terminology.** [S.l.]: Elsevier, 2015. Acesso em: 22 Jan. 2022

ZINI, J. **Usos Das Cromatografias De Extração E De troca Iônica Na Separação De Tório E terras Raras De Um Resíduo Gerado Na Unidade De Purificação De Tório. Aplicação Das Terras raras Como Catalisadores Na Geração De Hidrogênio** (Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo Março de 2010. Acesso em: 28 Jun. 2022

## ANEXO

Planejamento experimental 3<sup>2</sup> para o Lítio

Coeficientes de Regressão

	Regress - Coeff.	Std.Err.	t	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
<b>Mean/Interc.</b>	<b>62,36470</b>	<b>0,612543</b>	<b>101,8128</b>	<b>0,000002</b>	<b>60,41531</b>	<b>64,31408</b>
(1)Tempo (L)	0,00023	0,010301	0,0219	0,983882	-0,03256	0,03301
Tempo (Q)	0,00003	0,000069	0,4931	0,655792	-0,00019	0,00025
<b>(2)Massa (L)</b>	<b>-6,91783</b>	<b>0,221294</b>	<b>-31,2608</b>	<b>0,000072</b>	<b>-7,62209</b>	<b>-6,21357</b>
Massa (Q)	0,03474	0,019244	1,8053	0,168781	-0,02650	0,09598

Análise de Variância

	SS	df	MS	F	p
<b>(1)Tempo L+Q</b>	<b>0,022</b>	<b>2</b>	<b>0,011</b>	<b>0,12</b>	<b>0,888437</b>
<b>(2)Massa L+Q</b>	<b>2837,356</b>	<b>2</b>	<b>1418,678</b>	<b>16151,25</b>	<b>0,000001</b>
<b>1*2</b>	<b>0,090</b>	<b>1</b>	<b>0,090</b>	<b>1,02</b>	<b>0,385973</b>
<b>Error</b>	<b>0,264</b>	<b>3</b>	<b>0,088</b>		
<b>Total SS</b>	<b>2837,732</b>	<b>8</b>			

Planejamento experimental 3<sup>2</sup> para o Sódio

Coeficientes de Regressão

	Regress n - Coeff.	Std.Err.	t	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
<b>Mean/Interc.</b>	<b>149,8108</b>	<b>3,642082</b>	<b>41,13328</b>	<b>0,00003</b>	<b>138,2200</b>	<b>161,4015</b>
(1)Tempo (L)	0,1440	0,061250	2,35164	0,10015	-0,0509	0,3390
Tempo (Q)	-0,0008	0,000412	-1,84181	0,16274	-0,0021	0,0006
<b>(2)Massa (L)</b>	<b>-9,5923</b>	<b>1,315777</b>	<b>-7,29019</b>	<b>0,00532</b>	<b>-13,7797</b>	<b>-5,4049</b>
Massa (Q)	0,1938	0,114422	1,69335	0,18896	-0,1704	0,5579

Análise de Variância

	SS	df	MS	F	p
<b>(1)Tempo L+Q</b>	<b>25,292</b>	<b>2</b>	<b>12,646</b>	<b>4,0724</b>	<b>0,139660</b>
<b>(2)Massa L+Q</b>	<b>3843,375</b>	<b>2</b>	<b>1921,687</b>	<b>618,8406</b>	<b>0,000119</b>
<b>1*2</b>	<b>1,243</b>	<b>1</b>	<b>1,243</b>	<b>0,4004</b>	<b>0,571843</b>
<b>Error</b>	<b>9,316</b>	<b>3</b>	<b>3,105</b>		
<b>Total SS</b>	<b>3879,226</b>	<b>8</b>			

### Planejamento experimental 3<sup>2</sup> para o Cálcio

Coefficientes de Regressão

	Effect	Std.Err.	t	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
Mean/Interc.	5,124444	0,084027	60,98587	0,000	4,891149	5,357740
(1)Tempo (L)	0,493333	0,205823	2,39689	0,0746	-0,07812	1,064789
Tempo (Q)	-0,24666	0,178248	-1,38384	0,2386	-0,74156	0,248228
(2)Massa (L)	0,216667	0,205823	1,05269	0,3518	-0,35478	0,788122
Massa (Q)	0,168333	0,178248	0,94438	0,3984	-0,32656	0,663228

Análise de Variância

	SS	df	MS	F	p
(1)Tempo L+Q	0,486756	2	0,243378	3,830040	0,117684
(2)Massa L+Q	0,127089	2	0,063544	1,000000	0,444444
Error	0,254178	4	0,063544		
Total SS	0,868022	8			

### Planejamento composto central para o Lítio

Análise de Variância

	SS	df	MS	F	p
(1)Massa (L)	8,1159	1	8,1159	20,1541	0,010911
Massa (Q)	0,6921	1	0,6921	1,7186	0,260066
(2)Volume (L)	101,5298	1	101,5298	252,1288	0,000092
Volume (Q)	0,9344	1	0,9344	2,3204	0,202356
1L by 2L	0,0009	1	0,0009	0,0022	0,964560
Error	1,6108	4	0,4027		
Total SS	112,4054	9			

### Planejamento composto central para o Sódio

Análise de Variância

	SS	df	MS	F	p
(1)Massa (L)	16,5550	1	16,5550	6,70768	0,040689
Massa (Q)	3,2392	1	3,2392	1,31247	0,315831
(2)Volume (L)	132,6517	1	132,6517	53,74737	0,001842
Volume (Q)	6,5646	1	6,5646	2,65982	0,178247
1L by 2L	0,0169	1	0,0169	0,00685	0,938026
Error	9,8722	4	2,4681		
Total SS	175,9478	9			

### Planejamento composto central para o Cálcio

Análise de Variância

	SS	df	MS	F	p
(1)Massa (L)	1,74545	1	1,74545	20,1395	0,050925
Massa (Q)	0,01296	1	0,01296	0,1496	0,718633
(2)Volume (L)	13,14270	1	13,14270	151,6441	0,000250

<b>Volume (Q)</b>	0,27297	1	0,27297	3,1496	0,150610
<b>1L by 2L</b>	0,05760	1	0,05760	0,6646	0,460696
<b>Error</b>	0,34667	4	0,08667		
<b>Total SS</b>	15,70516	9			