ResearchGate

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: https://www.researchgate.net/publication/307205007

O lítio, recursos e potencialidades tecnológicas

Technical Report · November 1976

DOI: 10.13140/RG.2.2.29939.32801

CITATIONS
0

READS
7

1 author:

Rui Rosa
Universidade de Évora

149 PUBLICATIONS **312** CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:

Project Petrophysics View project

Project História da Ciência View project

All content following this page was uploaded by Rui Rosa on 29 August 2016.

The user has requested enhancement of the downloaded file.

LFEN-B-Nº 16
U. C. N.

LABORATORIO DE FISICA E ENGENHARIA NUCLEARES

O LÍTIO. RECURSOS E POTENCIALIDADES TECNOLÓGICAS

Rui Namorado Rosa
Novembro 1976

INIS- A 14

O LÍTIO

RECURSOS E POTENCIALIDADES TECNOLÓGICAS

Rui Namorado Rosa

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares

Sacavém, PORTUGAL

SUMÁRIO

As propriedades atómicas e nucleares do lítio permitem apontá-lo como uma matéria prima de grande relevo no futuro tanto como combustível na produção termonuclear de energia como no armazenamento térmico e electroquímico de energia.

É dada uma perspectiva da actividade de desenvolvimento dos reactores de fusão termonuclear e descrita a potencialidade do lítio como fonte primária de energia comparativamente com o urânio.

O aperfeiçoamento dos métodos de armazenamento de energia abre novas possibilidades à sua utilização no que toca quer à economia da produção industrial de electricidade quer à propulsão eléctrica bem como ao aproveitamento de fontes intermitentes de energia. É evidenciada a importância do lítio neste domínio.

É brevemente revista a situação mundial em recursos de lítio bem como no nosso país.

O LÍTIO

RECURSOS E POTENCIALIDADES TECNOLÓGICAS

1. *INTRODUÇÃO*

As propriedades do lítio permitem apontá-lo como uma matéria prima fundamental a diversas tecnologias do futuro, particularmente no domínio da produção e armazenamento de energia.

A transmutação nuclear do lítio em trítio, por sua vez combustível de futuros reactores de fusão termonuclear, fazem do lítio uma fonte de energia que se espera venha a ser a mais importante já no próximo século. Os reactores híbridos que combinam os conceitos de fusão e fissão nuclear poderão, por sua vez, proporcionar a melhor solução para a eliminação de resíduos de alta actividade produzidos pelo funcionamento dos reactores de fissão.

Os elevados valores do calor específico e do calor latente de fusão de alguns dos sais de lítio recomendam-nos como agentes de acumulação de energia calorífica. O elevado potencial de oxidação do lítio e a sua baixa densidade fazem dele o mais compacto agente de acumulação electroquímica de energia.

Em vista das potencialidades descritas, antevêm-se consideráveis necessidades em aprovisionamento de lítio a médio prazo e há que acautelar os recursos deste importante elemento.

O lítio ocorre em duas formas isotópicas: ^{6}Li (7,42%) e ^{7}Li (92,6%). É matéria prima utilizada no fabrico de bombas termonucleares e é consideradado como candidato certo a combustível dos futuros reactores de fusão. O ^{6}Li é o que se reveste de maior interesse nuclear. Assim é que, em 1960 nos EUA, quando ainda decorriam os contratos de aprovisionamento para o fabrico de bombas termonucleares, o lítio comercializado tinha massa específica superior à do lítio natural, em virtude do fraccionamento isotópico a que havia previamente sido sujeito. O seu conteúdo energético será, na prática, 8500 a 25000 GWh/t (Holdren, 1971), sendo 60000 GWh/t o seu limite teórico.

Tendo, no passado, sido um elemento com interesse secundário na actividade industrial, a sua procura acentuou-se nos anos 50. Até 1950, a produção de lítio nos EUA não ultrapassou as 500 t anuais; em 1970 atingiu as 4500 t.Em 1953, a Comissão de Energia Atómica dos EUA havia anunciado a procura de grandes quantidades de lítio destinado ao fabrico de explosivos nucleares . Os contratos de fornecimento completaram-se em 1960 mas a produção e a procura não mais diminuiram desde então (Borg & O'Connell, 1976). Para além dos EUA, cuja produção de montante conservado confidencial apenas pode ser estimada, os maiores produtores mundiais parecem ser a Rodésia e o Sudoeste Africano cujas produções, todavia, deixaram de ser declaradas a partir de 1964 e 1966, respectivamente (U.S. Burreau of Mines, 1972). Estes factos sugerem que , no campo capitalista pelo menos, é atribuido algum valor estratégico ao lítio.

2. *AS APTIDÕES TECNOLÓGICAS DO LÍTIO*

2.1. A Fusão Termonuclear

2.1.1. Perspectivas da Fusão

A ciência e a tecnologia da fusão termonuclear controlada apontam para etapas e metas relativamente seguras no caminho da implementação dos reactores de fusão industriais.

Tanto a URSS como os EUA propõem-se construir um primeiro reactor de fusão, cerca de 1995. O esforço da URSS nesse sentido tem sido cuidadosamente planeado, o que explica que aí tenha sido construído e experimentado, em 1968, o primeiro "tokamak", dispositivo toroidal geralmente considerado como a alternativa que mais provavelmente conduzirá ao primeiro reactor operacional. Os EUA, que para 1975 reservaram uma verba de 160 milhões U.C., elaboraram um plano quinquenal no valor de 1600 milhões U.C. que antecipará 5 anos as metas anteriormente fixadas (Palumbo, 1974).

A Comunidade Europeia, por seu lado, patrocina um programa plurianual para a fusão termonuclear controlada e a física dos plasmas. Através da Euratom, ela promove a coordenação e distribuição de tarefas e participa no financiamento dos laboratórios nacionais da especialidade. Segundo declaração do Conselho de Ministros da Comunidade Europeia, a propósito do 3º programa quinquenal, este foi parte de "um programa de cooperação a longo termo que inclui a totalidade das actividades dos países membros neste domínio e desti-

na-se à construção em comum de protótipos com vista à sua industrialização e comercialização". O 4º programa quinquenal, iniciado em 1976, prevê uma aceleração dos trabalhos e inclui a instalação de um "tokamak" (J.E.T.) que ultrapassará qualquer outra máquina deste tipo hoje existente. Só o J.E.T. orçará possivelmente em 100 milhões U.C., constituindo um projecto de concentração internacional por exigência da sua dimensão e complexidade (Palumbo, 1974).

2.1.2. O Combustível

Um dos pontos melhor esclarecidos na ciência dos reactores de fusão respeita ao combustível que utilizarão: a mistura dos isótopos pesados do hidrogénio: o deutério e o trítio. Se o deutério é abundante e acessível já o trítio, pelo contrário, tem de ser artificialmente produzido por transmutação nuclear de um elemento "fértil", neste caso o lítio.

Os recursos terrestres conhecidos são actualmente estimados em 5 Mt de lítio (World Energy Conference, 1974). A estes recursos corresponderão, em conteúdo energético, 140 a 420 Q, ou 1025 Q no limite teórico de 60000 GWh/t [1 Q = 10^{18} Btu = 2,93 × 10^{14} kWh]. Outra estimativa (Holdren, 1971) avançava que as reservas de lítio de baixo custo equivaleriam a 670 Q (mediante maximização da energia produtível a partir das reservas então conhecidas e adicionais estimadas), podendo eventualmente ascender a 8000 Q (se viessem a ser confirmadas as previsões daquele autor sobre reservas ainda desconhecidas). Estes números devem ser confrontados com o equivalente energético das reservas mundiais de urânio (cerca de 3,5 Mt de urânio em reservas razoavelmente asseguradas e suplementares estimadas, a menos de \$30/lb U_3O_8, segundo a OCDE (1975))o qual seria 270 Q em economia de reactores reprodutores (FBR) e no limite teórico de 22500 GWh/t. De notar que os reactores de fissão de primeira geração apenas realizam de 100 a 300 GWh/t.

Uma das grandes vantagens da fusão sobre a fissão, como métodos de conversão de energia, estaria em que, para combustível de baixo custo a que nos reportamos, a incidência do combustível no custo da energia produzida seria perto de 20 vezes inferior no caso do lítio relativamente ao caso do urânio (Palumbo, 1972). A diferença é atribuível ao superior conteúdo energético do lítio bem como ao elevado custo do ciclo de combustível exigido pelo urânio. Em consequência, as reservas de baixo teor e elevado custo de extracção, mas ainda com interesse económico, serão muito maiores no caso do lítio.

2.1.3. Alguma Física da Fusão

Um reactor de fusão baseado na reacção D - T:

$$D + T \rightarrow {}^{4}He + n + 17,6 \text{ MeV}$$

requere a produção continuada de trítio durante o seu funcionamento.

É pois necessário dispôr de uma grande quantidade de lítio, sob forma química apropriada, a ser transmutado sob a acção do fluxo de neutrões proveniente do plasma termonuclear. A parte do reactor de fusão onde se processa a conversão do lítio em trítio é designada por "blanket". Aí é feita também a moderação e, finalmente, a captura dos neutrões energéticos produzidos pela reacção de fusão no seio do plasma. A geração do trítio dá-se mediante duas reacções alternativas:

$${}^{6}Li + n \rightarrow {}^{4}He + T + 4,78 \text{ MeV}$$

$${}^{7}Li + n \rightarrow {}^{4}He + T + n - 2,47 \text{ MeV}$$

A primeira destas reacções é uma captura exotérmica que eleva para 22,4 MeV a energia efectivamente libertada por cada fusão elementar. A segunda é uma difusão inelástica e endotérmica, com limiar a 2,5 MeV, que reduz para 15,1 MeV o balanço energético do respectivo processo elementar de fusão. Tanto a razão de conversão (trítio produzido/ trítio consumido) como o balanço energético do processo global de fusão são variáveis com o grau de enriquecimento do lítio. O próprio funcionamento do reactor determina a variação da composição isotópica do lítio por ser mais rápido o consumo de ${}^{6}Li$ em virtude da maior secção eficaz da reacção de captura. Em consequência, será provavelmente exigido um processo auxiliar de enriquecimento para controlo dos parâmetros de funcionamento do reactor.

O lítio líquido poderá ser utilizado na tripla função de absorção da radiação neutrónica, remoção do calor depositado no "blanket" e produção de trítio. Uma alternativa será a utilização de um sal de lítio tal como seja o "flibe": $2LiF.\ BeF_2$. A razão de conversão do lítio é mais baixa no "flibe", no entanto, este apresenta as vantagens de ser passível de uma mais fácil extracção do trítio e de ser mais fácil de bombear através dos intensos campos magnéticos exigidos para contenção do plasma termonuclear.

O inventário de lítio natural necessário a um reactor de fusão, bastante variável com a concepção do "blanket" adoptada, é da ordem de 100 a 1000kg/MW(e) (Borg & O'Connell, 1976). O inventário instantâneo de trítio será cerca de 4g/MW(e) e a sua taxa de produção e consumo cerca de 10g/GW(e)h(Darvas,1972). De notar que o inventário de lítio é da mesma grandeza que o de urânio

num reactor de fissão (de primeira geração) com igual potência. A taxa de consumo do lítio natural, sensivelmente dupla da taxa de produção de trí - tio, é da ordem de 100 a 1000 vezes inferior à taxa de consumo de urânio natural por um correspondente reactor de fissão (de primeira geração).

2.1.4. Reactores Híbridos

O conceito de reactor híbrido é realizável introduzindo no "blanket", para além do lítio necessário à geração de trítio, urânio plutónio ou tório. Qualquer destes elementos pesados produz 2 a 3 neutrões por fissão. O fluxo de neutrões será então suficiente para gerar não só o trítio mas também materiais físseis (plutónio a partir de ^{238}U ou ^{233}U a partir do tório). A produção de uma fissão por cada neutrão de fusão permitirá decuplicar a energia libertada pelo plasma termonuclear, já que a energia libertada num processo de fissão (cerca de 200 MeV) é perto do décuplo daquela que é libertada por cada processo de fusão. Os reactores híbridos são, pois, instrumentos capazes de realizar, de uma só vez, o aproveitamento das fontes de energia de fissão e de fusão.

A eliminação de resíduos radioactivos abundantemente produzidos pelo funcionamento dos reactores de fissão pode, em princípio, ser feita mediante a sua transmutação em nuclídeos estáveis ou de rápido decaimento. Os reactores híbridos foram propostos para tal realização (U.S. Atomic Energy Commission 1974). Os radionuclídeos (como sejam ^{90}Sr, ^{99}Tc, ^{128}I, ^{137}Cs, ^{232}U) podem ser transmutados em nuclídeos estáveis através de reacções (n,γ) e (n,2 n) induzidas pelo fluxo de neutrões energéticos provenientes do plasma termonuclear.

2.2. Acumulação de Energia

2.2.1. Acumulação Electroquímica

A acumulação electroquímica de energia, tal como é realizada nos acumuladores eléctricos e nas células de combustível, virá provavelmente a desempenhar funções de grande relevo no futuro.

A propulsão eléctrica parece ser a alternativa prática para os motores de combustão interna, com vantagens no que respeita a poupança de combustíveis líquidos e à protecção do meio ambiente. Os veículos automóveis eléctricos, já hoje utilizados em fins limitados, poderão vir a substituir os veículos automóveis com motor de combustão quando forem desenvolvidas células ou acu

muladores eléctricos com eficiência, compacidade e conomia suficientes. Um tal desenvolvimento abrirá, igualmente, o caminho ao armazenamento industrial de energia eléctrica o que, graças ao aproveitamento da energia disponível nas cavas do diagrama de carga, permitirá economizar a capacidade geradora necessária aos períodos de ponta do diagrama. Por outro lado, a disponibilidade de acumuladores económicos e eficientes permitirá, ainda, a generalização do aproveitamento de fontes de energia intermitentes, tais como a radiação solar e a energia eólica, de outro modo muito limitadas nas suas aplicações.

Devido à sua baixa densidade e elevado potencial de oxidação, o lítio é o material mais favorecido para a acumulação electroquímica de energia. Diversas baterias de lítio são hoje conhecidas, umas apresentando propriedades promissores outras tendo mesmo já limitada aplicação. A célula de lítio - -água utiliza um ânodo de lítio e um cátodo em grelha de ferro, imersos em solução aquosa de hidróxido de lítio, e baseia-se na reacção global:

$$Li + H_2O \rightarrow Li\ OH + \frac{1}{2} H_2$$

Esta célula aprsenta elevadíssimas densidades de energia - 0,225 kWh/kg - e de potência - 0,200 kW/kg - (Halberstadt, 1973). De notar que um acumulador de chumbo apenas realiza 0,020kWh/kg e um de prata-zinco 0,085 kWh/kg.

A introdução de um eléctrodo de ar, por modo a produzir não só a oxidação do lítio mas também do hidrogénio, de outro modo desperdiçado, bem como a adição de anidrido carbónico, para controlo prático de concentração do electrólito, permitem atingir resultados ainda superiores. Trata-se, neste caso, da célula de lítio-água-ar, baseada na reacção global:

$$2\ Li + \frac{1}{2} O_2 + CO_2 \rightarrow Li_2\ CO_3$$

a qual permite realizar 0,330 kWh/kg e 0,200 kW/kg (O'Connell et al., 1975). Esta célula é recarregada mediante adição de lítio e anidrido carbónico e remoção do precipitado de carbonato (para reprocessamento do lítio).

Outra família de células utiliza ânodos de lítio e cátodos de sulfureto metálico com electrólitos de sais fundidos. Um exemplo é a célula de lítio - -sulfureto de ferro a qual utliza um ânodo em liga de lítio-alumínio, cátodo em sulfureto de ferro e electrólito de Li Cl - K Cl fundido a 400 - 450º C (Nelson et al., 1974). Esta célula fundamenta-se na reacção:

$$2\ Li + FeS \rightarrow Li_2S + Fe$$

e poderá, teoricamente , realizar 0,460 kWh/kg. As células do tipo lítio -

-sulfureto são recarregáveis, comportam-se na prática como acumuladores eléctricos, pelo que serão de utilização mais simples e geral do que as células do tipo lítio-água-ar. Ainda em fase de desenvolvimento, uma vida de 1400 ciclos e uma densidade de energia de 0,140 kWh/kg são admitidos como objectivos realistas a atingir a curto prazo.

Um veículo automóvel, capaz de atingir 96km/h em 15s e a velocidade máxima de 140km/h requereria uma potência motora de 18W/kg; consumindo 25kWh por 100km de percurso, poderia ser accionado por uma bateria de células de lítio-sulfureto com 180kg por cada 100km de autonomia (Borg & O'Connell,1976).

2.2.2. Acumulação térmica

O hidreto de lítio começou a ser produzido industrialmente durante a II Guerra Mundial para ser utilizado como fonte compacta de hidrogénio livre. Recentemente, tem sido proposto como agente de acumulação de energia calorífica na gama de 300 a 900º C (Patentes EUA Nº 3080706 e França Nº 2167262). Este composto funde a 688º C com 650 cal/g de calor de fusão; o seu calor específico é 1,09 cal/gºC a 20º C e tem coeficiente de temperatura positivo. A 900º C, a energia calorífica reversivelmente armazenada neste material é 1,5 kWh/kg. Como cerca de 1/3 desta energia é convertível em energia mecânica, a densidade de armazenamento de energia útil é cerca de 0,50 kWh/kg, número muito superior ao correspondente a acumuladores eléctricos correntes e só comparável à capacidade de armazenamento de células electroquímicas de lítio.

Um veículo automóvel consumindo 120 kWh de energia calorífica por 100 m de percurso, requeriria um acumulador térmico com cerca de 100 kg de hidreto de lítio por cada 100 km de autonomia. Uma central termoeléctrica de 1000MW eléctricos , para acumular 30% da sua produção num período de 8h, exigiria um acumulador térmico comportando 4000 t de hidreto de lítio. Estes são exemplos elucidativos das amplas possibilidades oferecidas por este composto no domínio do armazenamento de energia.

2.3. Outras Aplicações

O lítio tem correntemente diversas aplicações tecnológicas. Dentre estas, a mais significativa, talvez, é a sua utilização como agente auxiliar da redução da alumina na metalurgia extrativa do alumínio (cerca de 0,176 kg (Li)/ /t (Al)) processo pelo qual, nos EUA, mais de 1/4 da produção total de lí -

tio é consumida (Borg & O'Connell, 1976).

Sais de lítio são utilizados como agentes de fusão nas indústrias da cerâmica e do vidro. Quanto ao fabrico de vidro, a adição de óxido de lítio reduz a viscosidade e a temperatura de fusão, deste modo prolongando a vida dos fornos e baixando o consumo de combustível, além de permitir melhoria da qualidade da produção e mesmo o aumento da produtividade (U.S. Bureau of Mines, 1972).

Outras utlizações correntes de compostos de lítio são de assinalar no fabrico de lubrificantes de alta estabilidade, como exsicadores, como agentes catalíticos na indústria de borracha sintética, etc.

3. *OS RECURSOS DE LÍTIO*

O lítio ocorre na crusta terrestre em rochas pegmatíticas e em águas de origem vulcânica; a sua abundância média na crusta é cerca de 45 ppm. Os seus principais minérios são Ambligonite (6 a 8% Li_2O), Espodumena (4 a 7% Li_2O), Petalite (3,5 a 4,5% Li_2O) e Lepidolite (3 a 3,5% Li_2O); o teor dos minérios explorados só excepcionalmente excede 3% Li_2O.

Os recursos terrestres conhecidos são actualmente avaliados em 5 Mt de lítio (World Energy Conference, 1974). A ordem de grandeza dos recursos, só nos continentes Norte América e África, havia já sido estimada em 10Mt(Hubbert, 1971).

O lítio está também presente na água do mar em concentração apreciável,cerca de 0,18 ppm (o que é 50 vezes superior à concentração do urânio aí existente), num total fabuloso de 2,4 x 10^5 Mt. Não existe processo económico para a sua extracção a partir da água do mar porém, quer pela sua concentração quer pelo seu valor, o lítio será um dos primeiros elementos a ser daí economicamente extraído. Por outro lado, do ponto de vista do balanço energético um tal processo será favorável, pois apenas 2% do conteúdo energético de determinada porção de lítio é suficiente para realizar a vaporização da quantidade de água necessária á sua extracção (Palumbo, 1972), por este modo se obtendo um resíduo em que o lítio estará presente em 5,3 ppm.

Para avaliação da produção mundial de lítio faltam-nos dados que são conservados confidenciais. Segundo estimativa de Borg & O'Connell (1976), no ano de 1974, só nos Estados Unidos América, a produção terá atingido quasi 5 kt

de lítio metálico.

Os maiores produtores mundiais de minérios de lítio seriam, em 1971, os EUA, a Rodésia, o Sudoeste Africano e o Brasil (U.S. Bureau of Mines, 1972), aí figurando também Portugal como pequeno produtor.

Segundo os Arquivos da Direcção-Geral das Minas e Serviços Geológicos (Carneiro,1971) a ocorrência de minérios de lítio era conhecida em diversos jazigos pegmatíticos no distrito da Guarda (Ambligonite em Massueime e Lepidolite em Alvarrões). Não havia contudo qualquer estudo sistemático para avaliação das reservas. A exploração tem-se limitado à mina de Alvarrões com a seguinte produção de minério de baixo teor em Li_2O (Macieira, 1972 a 1974)

Ano	Produção	Teor	Valor
1970	250 t	2,8%	262 contos
1971	750	2,8	855
1972	1200	2,8	1368
1973	1200	1,5	1368
1974	1200	1,5	1368

O concessienário desta mina é a Rhone Poulenc e o seu arrendatário a Sociedade Mineira Carolinos. A última exportação registada foi de 250t para França em 1971. Posteriormente, a produção tem sido exportada para Espanha, incorporada em Feldespato, com destino a indústrias da cerâmica e do vidro . Por outro lado, não se regista a importação de qualquer minério de lítio para o mercado nacional.

REFERÊNCIAS

Borg, I.Y., & L.G. O'Connell. 1976. *Energy Sources* 2 *(4), 347 - 359.*

Carneiro, F.S. 1971. *Arquivos da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos nº2 p.233. Lisboa.*

Darvas, J. 1972. *In Course on the Stationary Toroidal Reactors. International School on Fusion Reactor Technology. Erice - Trapani (Sicily), September 4-15, 1972. pp. 219 - 233. Luxembourg: Commission of the European Communities.*

Halberstadt, H.J. 1973. *Lockheed Missile and Space Co., SAE Paper nº739008. Detroit, Michigan: Society of Automotive Engineers.*

Holdren, J.P. 1971. *Joint Comm. Atomic En. Controlled Therm. Fusion, Vol.II, p. 657. Washington, D.C.: Government Printing Office.*

Hubbert, M.K. 1971. *IEEE Trans. Nuclear Science* 18 *(4), 18 - 35.*

Macieira, F.A.C.G. 1972. *Boletim de Minas* 9 *(2), 81 - 94. 1973. Boletim de Minas* 10 *(2), 67 - 80. 1974. Boletim de Minas* 12 *(3), 153 - 166.*

Nelson, P.A., A.A. Chilenskas & R.K. Steunenberg. 1974. *Argonne National Laboratory* Report *ANL - 8075. Argonne, Illinois.*

O'Connell, L.G., B. Rubin, E. Behrin, I.Y. Borg, J.F. Cooper & H.J. Wiesner. 1975. *Lawrence Livermore Laboratory Report UCRL - 51811. Livermore, California.*

OCDE. 1975. *Uranium. Ressources, Production et Demande. p.32. Paris.*

Palumbo, D. 1972. *In Course on the Stationary Toroidal Reactors. International School on Fusion Reactor Technology. Erice - Trapani (Sicily), September 4 - 15, 1972. pp. 423 - 435. Luxembourg: Commission of the European Communities.*

Palumbo, D. 1974. *Em entrevista a 30 Jours d'Europe (Avril 1974)pp. 33-36.*

U.S. Atomic Energy Commission. 1974. WASH - 1297. *Washington, D.C.: Government Printing Office.*

U.S. Bureau of Mines. 1972. *Minerals Jearbook, pp. 1362 - 1365. Washington.*

U.S. National Committee of the World Energy Conference. 1974. *World Energy Conference Survey of Energy Resources. New York.*

View publication stats