

II LITIO

Il litio (il cui nome deriva dal greco *lithos*, pietra), fu scoperto da Arfvedson nel 1817, fu isolato in piccole quantità allo stato elementare da H. Davy nel 1818, ma solo nel 1893 R. Bunsen e Matthiessen misero a punto un processo industriale per ottenere il metallo tramite elettrolisi del cloruro fuso.

Nella tavola periodica il litio ha simbolo Li e numero atomico 3, in forma pura è un metallo soffice di colorazione argentata, che si ossida velocemente a contatto con l'aria o l'acqua. È il più leggero degli elementi solidi e di tutti i metalli, con una densità ($0,535 \text{ g/cm}^3$) pari a circa metà di quella dell'acqua.

Essendo un metallo alcalino è un elemento elettropositivo, altamente reattivo, che tende a ridursi facilmente allo stato di ossidazione +1. All'aria e in presenza di umidità si ossida facilmente. In assenza di aria è stabile e può essere in tali condizioni fuso e manipolato; in atmosfera di ossigeno secco si incendia spontaneamente solo a temperature intorno a 200°C . Con l'acqua reagisce facilmente anche a freddo (ma meno violentemente degli altri metalli alcalini) sviluppando idrogeno. A temperatura ambiente si discioglie in ammoniacca liquida (dando una soluzione di colore blu) ma a temperature superiori ai 400°C reagisce con la stessa formando la litioammide LiNH_2 . In natura costituisce (combinato in composti nei quali assume lo stato di ossidazione +1) lo 0,002-0.005% in peso della crosta terrestre. I suoi minerali più importanti sono alcuni allumo-silicati quali ad esempio lo spodumene, la lepidolite e l'ambigonite. E' presente in quantità notevoli (0,03-0.3% di cloruro di litio LiCl) in acque salmastre (in particolare nei deserti della California) e in minori quantità nelle acque del mare. Quindi in natura non si trova quindi allo stato metallico a causa della sua notevole reattività. Anche se è meno reattivo del sodio, a dispetto della similitudine chimica, e per la relazione diagonale condivide con il magnesio molte proprietà.

Per la produzione di litio metallico si utilizza il processo di elettrolisi del cloruro allo stato fuso. L' elettrolita è costituito dalla miscela eutettica di cloruro di potassio e cloruro di litio (circa 45%), il cui punto di fusione è pari a circa 350°C (mentre quello del cloruro di litio supera i 600°C). Il processo, simile a quello Downs utilizzato per la produzione del sodio metallico, impiega celle in acciaio rivestite internamente in refrattario, e portanti anodi in grafite (sui quali si libera il cloro) e catodi in acciaio (sui quali si deposita il litio fuso), disposti in modo tale da impedire il contatto tra i due elementi.

Impieghi del Litio.

Il litio viene impiegato sia come degassificatore e agente di raffinazione (in particolare nel caso del rame e delle sue leghe); sia come indurente di leghe non ferrose (sono state sperimentate leghe ultraleggere alluminio-litio).

A causa del suo calore specifico (il più alto tra i solidi), il litio è usato in applicazioni per il trasferimento di calore.

Grazie al suo alto potenziale elettrochimico il litio è inoltre un importante materiale anodico delle batterie (le cosiddette batterie agli ioni di litio) nelle quali in genere compare sotto forma di sale, come il carbonato di litio (Li_2CO_3) o il perclorato di litio (LiClO_4).

Il cloruro di litio e il bromuro di litio sono frequentemente usati come essiccanti.

Lo stearato di litio è un comune lubrificante generico ad alte temperature.

L'idrossido di litio è impiegato per eliminare il biossido di carbonio dall'aria delle navicelle spaziali e dei sottomarini, fissandolo in forma di carbonato di litio.

L'idruro di litio può essere usato come accumulatore termico nelle batterie a fissione spontanea.

L'ossido di litio Li_2O , miscelato con ossidi e silicati viene impiegato nell'industria ceramica.

Il carbonato di litio Li_2CO_3 , utilizzato per la preparazione di vetri e prodotti ceramici, nonché nei fondenti per saldatura.

Gli alogenuri di litio, tra i quali vanno ricordati il cloruro di litio LiCl e il bromuro di litio LiBr sono composti utilizzati nella saldatura di molti tipi leghe metalliche.

Il fluoruro di litio LiF trova applicazioni in smalti ceramici, nella saldatura di molti tipi di leghe metalliche.

Altri impieghi potenzialmente molto importanti del litio si hanno in campo nucleare: in futuro potrebbe essere un elemento fondamentale nei reattori a fusione nucleare per la generazione del trizio, grazie all'isotopo ^6Li si può dare luogo per irradiazione a una reazione di fusione a catena, sfruttabile per ottenere energia.

Uso medico-farmacologico.

I sali di litio, come il già citato carbonato di litio o il citrato di litio, sono stabilizzatori d'umore usati nel trattamento di malattie come il disturbo bipolare dell'umore.

La dose giornaliera di litio deve essere individualizzata sulla base dei livelli plasmatici del farmaco, bisogna quindi determinare la concentrazione plasmatica di litio (litiemia) una volta alla settimana per i primi due mesi, una volta al mese per i successivi 6-8 mesi e una volta ogni 2-3 mesi durante la fase di mantenimento della terapia. La litiemia deve essere controllata dopo ogni variazione della dose. La concentrazione di litio deve essere determinata 12 ore dopo la somministrazione della ultima dose di farmaco, immediatamente prima della dose successiva (range terapeutico: 0,5-1,2 mmoli/L corrispondente a 0,5-1,2 mEq/L). La litiemia presenta ampia variabilità interindividuale dovuta a differenze nella funzionalità renale, a terapie concomitanti o regimi dietetici, stati patologici, infezioni del tratto urinario, diarrea, variazioni della temperatura corporea. Poiché il litio possiede un basso indice terapeutico (differenza minima fra dose terapeutica e dose tossica) la dose giornaliera deve essere somministrata in 2 dosi refratte ogni 12 ore per evitare effetti tossici associati alla concentrazione di picco. Per lo stesso motivo la dose di litio dovrebbe essere assunta regolarmente alla stessa ora ogni giorno e preferibilmente a stomaco pieno in modo da rallentare l'assorbimento del farmaco e ridurre l'ampiezza del picco plasmatico.

La disidratazione è una delle complicanze più frequenti del trattamento con litio e poiché stimola la ritenzione di sodio e quindi di litio (in base alla parziale sovrapposibilità elettrolitica tra i due ioni) tende a far aumentare la concentrazione plasmatica del litio. Si raccomanda pertanto di aumentare il fabbisogno di liquidi a circa 2-3 litri nelle 24 ore durante la terapia con litio. Il litio non cura solo la depressione ma protegge anche la mente, i suoi sali sono il più valido stabilizzatore dell'umore e ora una ricerca canadese suggerisce che può dimostrarsi efficace anche per, l'ippocampo, l'area del cervello preposta alla memoria:

il litio ha un effetto neuroprotettivo dai danni derivanti dalla bipolarità. Quello che con la risonanza magnetica funzionale hanno constatato gli psichiatri guidati dal dottor Tomas Hajek è che in quanti soffrono di un disturbo bipolare l'ippocampo, zona del cervello importante per la memoria, risulta di volume ridotto se nella terapia non è compreso il litio, mentre tale valore risulta identico a quello delle persone sane (gruppo di controllo) se i malati bipolari stanno seguendo una cura comprensiva del litio.

Disponibilità.

Il litio è largamente disponibile, ma si trova in natura sempre legato ad altri elementi o composti. È presente in minima parte in quasi tutte le rocce ignee ed anche in molte salamoie naturali.

A partire dalla fine della seconda guerra mondiale, la produzione di litio è cresciuta notevolmente. Il metallo viene separato dagli altri elementi delle rocce ignee, ed è anche estratto da alcune sorgenti di acqua minerale. Lepidolite, spodumene, petalite, e amblygonite sono i principali minerali che lo contengono.

Quasi il 50% delle riserve disponibili di Litio, commercialmente sfruttabili, si trovano in Bolivia, nei laghi salati prosciugati delle Ande.

In Cile, nel deserto di Atacama, si trovano le salamoie con 2.000 parti per milione (ppm) di litio, ed è il top del mercato. Concentrazioni di 800 ppm sono considerate molto buone, ma bisogna avere anche livelli bassi di contaminanti come magnesio e solfati, altrimenti il costo di estrazione sale molto.

Il diluito Li_2 è una molecola biatomica formata da due atomi di litio uniti da un legame covalente. Il diluito è conosciuto allo stato di forma gassoso, ha ordine di legame di 1, con una separazione tra i due nuclei di circa 267.3 pm e un'energia di legame di 101 kJ mol⁻¹.

Il litio rintracciabile in natura è invece composto da due isotopi stabili ^6Li e ^7Li .

Sono stati ottenuti sei radioisotopi, dei quali i più stabili sono il ^8Li con un tempo di dimezzamento di 838 ms e il ^9Li con 178.3 ms. I radioisotopi rimanenti hanno tempi di dimezzamento inferiori agli 8.5 ms o sconosciuti.

^7Li è uno degli elementi primordiali (prodotto nella nucleosintesi del big bang).

Gli isotopi di litio si frazionano durante un'ampia gamma di processi naturali, che includono: la formazione di minerali (precipitazione chimica), metabolismo, scambio ionico, iperfiltrazione e alterazione delle rocce.

Batterie al litio.

La tecnologia moderna ha messo a disposizione di tutti una gran quantità di dispositivi elettronici portatili, quali cellulari e computer portatili, che necessitano di batterie leggere, ricaricabili e di lunga durata per esser alimentati. Inoltre la possibilità di avere notevoli quantità d'energia erogata in tempi lunghi mediante un sistema leggero è di interesse in altri campi, tra i quali quello degli autoveicoli. Tali esigenze hanno portato alla ricerca di batterie compatte e con un'elevata densità d'energia e al conseguente sviluppo delle batterie a ioni di litio. Queste infatti sono notevolmente vantaggiose rispetto ad altre tecnologie.

Il voltaggio raggiungibile dalle celle (circa 4V) è possibile grazie all'utilizzo di elettroliti non-acquosi (il Litio reagirebbe in presenza d'acqua), i quali inoltre rendono il dispositivo utilizzabile entro un ampio intervallo di temperature.

Il meccanismo di funzionamento delle batterie al Litio si basa sulla migrazione di ioni di Li che vengono ciclicamente estratti e introdotti in un elettrodo durante i processi di ricarica ed utilizzo. Parallelamente alla migrazione degli ioni avviene la riduzione/ossidazione della matrice ospite, che provoca il flusso esterno degli elettroni.

Inizialmente furono prodotte batterie con catodi composti da un materiale accettore di ioni Li e da un anodo di Litio metallico (batterie a Litio metallico). In un secondo momento sono stati sviluppati dispositivi in cui gli elettrodi sono costituiti da materiali con struttura aperta da cui gli ioni potevano esser estratti ed inseriti. In un simile sistema teoricamente qualsiasi liquido o solido conduttore di ioni di Li può esser usato come elettrolita, infatti vengono utilizzati, ad esempio, sali di Litio sciolti in solventi organici (carbonato di propilene) o misti oppure membrane polimeriche conduttrici (ossido di polietilene). Materiali interessanti per la funzione di matrice ospite sono materiali a struttura lamellare, ma anche materiali con siti interstiziali accessibili dagli ioni (il che implica la presenza di canali di diffusione preferenziali) e, recentemente, anche materiali amorfi. La matrice ospite subisce una modifica dovuta solo ad un riassetamento atomico, senza significativi cambiamenti, cosa che permette di tornare, dopo la ricarica, ad uno stato identico a quello originale (contrariamente alle tradizionali batterie). Dal momento che gli ioni di Litio si legano più debolmente alla grafite che agli ossidi metallici, il loro spostamento verso il catodo è energeticamente favorito. Durante la ricarica questa tendenza è invertita. La differenza di potenziale a circuito aperto è dato dalla differenza tra i potenziali chimici del Litio tra catodo ed anodo.

Il litio sarà il motore della terza rivoluzione industriale?

La domanda prende spunto dal fervore che circonda il mercato del litio, soprattutto per gli impieghi sui veicoli elettrici. Ma il mercato dei veicoli elettrici e dell'elettronica di consumo, oltre ad essere il più visibile per l'interesse della stampa internazionale, è soltanto la punta dell'iceberg per le applicazioni ed i settori che sono interessati al litio. Per esempio, ceramiche, lubrificanti e vetro costituiscono oltre il 40% della domanda totale di litio.

Il mercato dei veicoli elettrici dovrà superare ancora parecchie barriere prima di diventare il principale motore per la domanda di litio. Molti osservatori pensano che ci vorranno alcuni decenni prima che il settore possa realizzare il suo pieno potenziale, i costi dei veicoli elettrici hanno imboccato la strada della discesa e parallelamente stanno emergendo nuove scoperte tecnologiche nel settore delle batterie. Le strutture per la conservazione dell'energia, come depositi di stoccaggio e stazioni di rifornimento presto diventeranno presenti nel territorio.

I nuovi modelli di business per i produttori di batterie, sono nella direzione di reti di stoccaggio e di accumulo dell'energia elettrica, per poter fornire agli utenti privati, alle industrie e anche ai governi di tutto il mondo, il bene indispensabile alla nostra società: l'energia. Molti laboratori di ricerca stanno lavorando intensamente per ottenere energia in modo efficace e a bassi costi e il litio si sta rivelando il metallo chiave per molti di questi progetti.

Studi statistici recenti, hanno mostrato che il mercato del litio non dovrebbe avere problemi di fornitura per almeno i prossimi 100 anni. Il mercato è dominato da quattro colossi: Rockwood Holdings, FMC, Sociedad Quimica y Minera e Talison Lithium, alle prese con un mercato sovraffollato e un eccesso di offerta nel breve termine. Ma nei prossimi anni la situazione potrebbe subire drastici cambiamenti se il fabbisogno mondiale continuerà a crescere. In Europa, per esempio, non vi sono importanti giacimenti di litio, escludendo due piccoli in Finlandia e Austria, mentre le maggiori concentrazioni sono in Asia e Sudamerica..

Il litio è un metallo raro impiegato nell'industria e perciò è soggetto alle fluttuazioni della produzione industriale globale, ma nei prossimi decenni sarà un'ottima opportunità per le aziende minerarie che forniranno la materia prima alla nuova rivoluzione industriale.

Quotazioni del litio nel London Metals Exchange

La domanda di litio è aumentata molto negli ultimi anni, da quando Apple ha introdotto sul mercato gli smartphone e tutti le sono andati dietro. Apple ora punta sui tablet, con batterie ancora più grandi, e tutti le stanno andando dietro di nuovo. Inoltre, l'auto elettrica ha fatto il suo esordio sul mercato americano, il che significa ulteriore litio per le batterie.

Il litio estratto oggi non viene ancora utilizzato nella produzione di massa di veicoli elettrici.

Un milione di auto elettriche all'anno farebbero aumentare la domanda di litio del 20%.

I quattro maggiori fornitori di litio vogliono tenere le mani libere e nessuno vuole stipulare contratti esclusivi con le case automobilistiche. Il litio non è quotato nel London Metals Exchange (LME): il suo prezzo è determinato solamente dalle transazioni tra acquirenti e venditori ed può aumentare senza problemi. Le case automobilistiche devono arrangiarsi e comprano il litio negoziando il prezzo di volta in volta con contratti singoli, come accade per tutti gli altri acquirenti.

Ovviamente i costruttori d'auto non possono rischiare di restare senza litio da un giorno all'altro un'interruzione nella fornitura potrebbe letteralmente costringerli allo stop della produzione, causando danni per milioni di euro. Le case automobilistiche hanno bisogno di forniture sicure e molte di loro stanno stringendo accordi con compagnie minerarie emergenti. Alcuni esempi sono Orocobre Limited che ha un accordo con Toyota per lo sfruttamento delle nuove miniere in Argentina, Lithium Americas Corp. che lavora con Mitsubishi sempre in Argentina e Lithium One Inc., che ha un accordo con Korea Resources, anche loro con un progetto in Argentina.

Infine, vale la pena citare Western Lithium, compagnia mineraria che opera nella King's Valley del Nevada, in Nord America, dove probabilmente si trova una grossa quantità di litio che però è complicato da estrarre.

Secondo gli esperti di quotazioni in borsa il litio è uno degli elementi più sicuri per investire il proprio denaro per le seguenti motivazioni:

- la domanda di litio salirà ancora, per la diffusione di tablet e nuovi prodotti tecnologici;
- se l'auto elettrica dovesse aver successo sul mercato, la domanda salirà molto di più;
- il prezzo del litio salirà fintanto che l'offerta non supererà la domanda.

Precauzioni

Le sostanze chimiche vanno manipolate con cautela, il litio in particolare come gli altri metalli alcalini, è altamente infiammabile ed esplosivo se esposto all'aria e soprattutto all'acqua, con la quale reagisce producendo idrogeno.

Questo metallo è anche corrosivo e deve essere maneggiato evitando il contatto con la pelle. Per quanto riguarda lo stoccaggio, deve essere conservato immerso in idrocarburi liquidi, come la nafta.

Il litio è considerato leggermente tossico, l' intossicazione da sali di litio, più grave e frequente nei pazienti con compromissione della funzione renale, si tratta efficacemente con infusione di NaCl, urea ed acetazolamide o, in alternativa, con l' emodialisi.

Elaborato eseguito da: Rinaldi Alessandro

Scuola di provenienza: Liceo scientifico 'Leonardo Da Vinci', Jesi

Progetto: "Adotta un elemento"

Elemento trattato: Litio

Fonti:

www.wikipedia.it – enciclopedia online

"Scienza e tecnica" – 'Grande enciclopedia per ragazzi', Repubblica (libro 14)

www.chimicaonline.it – sito web (inerente ai prodotti chimici e allo studio di essi)

www.londonmetalsexchange.uk – sito web (inerente la compra vendita di metalli)

