

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM

RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO POR
PROCESSAMENTO MECÂNICO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Eng. Rodrigo Calçada da Costa

Orientador: Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre

2010

Rodrigo Calçada da Costa
Engenheiro Químico

RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre
2010

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol – UFSM

Prof.^a Dr.^a Denise Croce Romano Espinosa – USP

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit – UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Dedico esta conquista aos meus pais, Mílton e Márcia, ao meu irmão Fernando, a minha irmã Michele e a minha amada namorada Rochele, pela compreensão e apoio nos momentos difíceis.

Agradecimentos

A CAPES, a FAPERGS e a CNPQ, pelo auxílio financeiro e estímulo à pesquisa.

À Professora Andréa Moura Bernardes, meu agradecimento especial pela orientação, auxílio, paciência e compreensão.

Ao Professor Daniel Assumpção Bertuol, pela amizade e pelas valiosas contribuições prestadas.

À Professora Carin Von Mühlen, pelos valiosos serviços prestados.

Aos demais professores do PPGEM, que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e para meu crescimento pessoal.

A Martin Bishoff, Ivone Ana Dadalt, Elis Regina Escouto Beltrame, Virgínia Rodrigues Dihl e aos demais funcionários do LACOR, meu agradecimento pelas conversas, pela amizade e pelos serviços prestados com grande competência.

Aos bolsistas, Alexandre Ghidini Chrestani e Daniel Oliveira de Brito, pela dedicação e amizade.

À Noemi da Luz Rodriguez, pelo carinho e pelo café de todo dia.

A todos os funcionários do PPGEM, pelos diversos serviços prestados sempre com boa vontade e eficiência.

Aos meus colegas, meu agradecimento pela amizade e companheirismo, pelas conversas de todos os dias e pelos momentos de descontração proporcionados ao longo desse período.

Aos colegas de LAPOL, pela amizade e pelo estímulo.

Aos colegas do LEAMET, pela amizade e pelos serviços prestados.

Aos meus pais, Milton e Márcia, meu agradecimento mais especial pela minha educação e formação, pelo amor e pelo apoio incondicional em todos os momentos.

À minha “mãe”, Gislaine, meu agradecimento especial pelo amor, carinho e dedicação.

À minha namorada, Rochele, meu agradecimento muito especial pelo amor, carinho, companhia e apoio.

Ao meu irmão, Fernando, pela amizade e companheirismo.

À minha avó, Vera Luiza, pelo estímulo e auxílio na conclusão do trabalho.

Aos demais familiares e amigos, pelo estímulo, carinho e amizade.

Sumário

Lista de Figuras	IV
Lista de Tabelas	VII
Lista de Abreviaturas e Símbolos	IX
Resumo	X
Abstract.....	XI
1. Introdução	1
2. Objetivos.....	6
2.1. Objetivo Geral	6
2.1. Objetivos Específicos	6
3. Revisão Bibliográfica	7
3.1. Reciclagem – Contexto Atual.....	7
3.2. Lítio	15
3.2.1. Características, Usos e Aplicações	15
3.2.2. O Lítio na Natureza	17
3.2.3. Reservas de Lítio	20
3.2.4. Extração e Produção de Compostos de Lítio.....	24
3.3. Cobalto	26
3.3.2. O Cobalto na Natureza	27
3.3.3. Reservas de Cobalto	29
3.3.4. Extração e Produção de Compostos de Cobalto	30
3.5. Pilhas e Baterias.....	31
3.5.1. Baterias Secundárias de Íons de Lítio	32
3.5.1.1. Composição das Baterias de Íons de Lítio.....	33
3.5.1.1.1 Eletrodo Positivo	33
3.5.1.1.2 Eletrodo Negativo.....	35
3.5.1.1.3. Eletrólito	36
3.5.1.2. Características das Baterias de Íons de Lítio	42
3.6. Baterias de Lítio-Polímero.....	46
3.7. Técnicas de Reciclagem	48
3.7.1. Processamento Mecânico	49
3.7.2. Hidrometalurgia.....	52

3.7.2. Pirometalurgia	52
3.7.3. Processos Utilizados para a Reciclagem de Baterias de Íons de Lítio	54
3.7.4. Processos de Reciclagem de Baterias de Íons de Lítio no Brasil	56
4. Materiais e Métodos	58
4.1 Materiais	58
4.1.1. Equipamentos	58
4.2 Métodos	59
4.2.1. Coleta do Material	59
4.2.2. Classificação do Material	59
4.2.3. Caracterização das Baterias de Íons de Lítio.....	59
4.2.3.1. Caracterização do Cátodo das Baterias	60
4.2.3.2. Caracterização do Ânodo das Baterias	61
4.2.3.3. Caracterização do Eletrólito das Baterias.....	61
4.2.3.4. Caracterização dos Componentes Externos das Baterias	62
4.2.4. Processamento Mecânico	62
4.2.4.4. Eficiência da Separação Granulométrica Através da Variação do Tempo de Retenção da Amostra nas Peneiras	63
4.2.4.5. Balanço de Massa	64
5. Resultados.....	66
5.1. Classificação do Material	66
5.2. Composição das Baterias de Íons de Lítio.....	66
5.3. Caracterização dos Eletrodos por Análises Qualitativas	69
5.4. Caracterização dos Eletrodos por Análises Quantitativas	72
5.5. Caracterização do Eletrólito	85
5.6. Caracterização dos Componentes Externos.....	98
5.7. Processamento Mecânico	100
5.7.1. Moagem das Baterias de íons de lítio.....	100
5.7.2. Determinação da Taxa de Alimentação Ótima para o Separador Magnético	101
5.7.3. Determinação da Velocidade de Rotação Ótima da Esteira do Separador Magnético	102
5.7.4. Eficiência da Separação Granulométrica Através da Variação do Tempo de Retenção da Amostra nas Peneiras	105
5.7.5. Balanço de Massa	106

6. Conclusões.....	116
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	118
8. Referências Bibliográficas.....	119

Lista de Figuras

Figura 1. Evolução do mercado de telefones celulares no Brasil.....	3
Figura 2. Taxa de coleta de baterias (em % de peso) com relação ao total de vendas em 8 países europeus durante 2004.....	10
Figura 3. Composição das pilhas primárias, com relação ao mercúrio, produzidas e descartadas na Europa nas últimas décadas.....	11
Figura 4. Aplicação do Lítio e de seus compostos.....	16
Figura 5. Estimativa do uso do lítio e seus componentes, em volume, em diferentes setores em 2004.....	17
Figura 6. Sequência das lagoas de Evaporação no Salar de Atacama e respectivos produtos formados através da cristalização dos sais.....	25
Figura 7. Evolução do desempenho das pilhas e baterias.....	32
Figura 8. Estrutura do espinélio (à esquerda) e da olivina (à direita).....	35
Figura 9. Mecanismos de redução do EC no eletrodo negativo e formação da SEI.....	42
Figura 10. Perfil de descarga das baterias portáteis recarregáveis com taxa de descarga de aproximadamente C/5.....	43
Figura 11. Energia específica x Densidade de energia das baterias secundárias.....	44
Figura 12. Capacidade de retenção de carga das baterias secundárias em função da temperatura de operação.....	46
Figura 13. Estrutura das baterias de lítio-polímero.....	47
Figura 14. Esquema de funcionamento do moinho de martelos.....	50
Figura 15. Fluxograma do processo de reciclagem utilizado na rota 1.....	64
Figura 16. Fluxograma do processo de reciclagem utilizado na rota 2.....	65
Figura 17. Fluxograma do processo de reciclagem utilizado na rota 3.....	65
Figura 18. Componentes de uma bateria de íons de lítio.....	67
Figura 19. Difratoograma dos cátodos das baterias de íons de lítio.....	70
Figura 20. Difratoograma dos ânodos das baterias de íons de lítio.....	71
Figura 21. Análise termogravimétrica para os eletrodos negativos das baterias de íons de lítio.....	74
Figura 22. Estado dos cadinhos após os ensaios de queima do material ativo anódico em estufa.....	76
Figura 23. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico do modelo da Nokia BL-5C.....	77

Figura 24. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico do modelo da Motorola AANN 4285B	78
Figura 25. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico do modelo da Siemens X-250.....	79
Figura 26. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico do modelo da LG LGIP1000E.....	80
Figura 27. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo anódico do modelo da Nokia BL-5C.	81
Figura 28. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo anódico do modelo da Motorola AANN 4285B.	82
Figura 29. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo anódico do modelo da Siemens X-250.....	83
Figura 30. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo anódico do modelo da LG LGIP1000E.....	84
Figura 31. Comparação dos espectros do PE e das baterias 1, 3 e 4.	85
Figura 32. Comparação dos espectros do PP e das baterias 2.	86
Figura 33. Cromatogramas dos eletrólitos das baterias de íons de lítio.	86
Figura 34. Espectrograma de massas obtido para o EC	87
Figura 35. Esquema geral das reações provocadas pela oxidação do EC nas baterias de íons de lítio.	89
Figura 36. Espectrograma de massas obtido para o DEC.....	89
Figura 37. Esquema geral das reações provocadas pela oxidação do DEC nas baterias de íons de lítio.	90
Figura 38. Espectrograma de massas obtido para o DMC	91
Figura 39. Esquema geral das reações provocadas pela oxidação do DMC nas baterias de íons de lítio.	92
Figura 40. Espectrograma de massas obtido para o EMC.....	92
Figura 41. Esquema geral das reações provocadas pela oxidação do EMC nas baterias de íons de lítio.	93
Figura 42. Cromatograma do eletrólito da bateria Nokia BL-5	95
Figura 43. Espectrograma de massas obtido para o EMDOHC	95
Figura 44. EDS realizado para os ânodos das baterias	97
Figura 45. Sal de lítio cristalizado na interface ânodo-separador encontrado durante o processo de abertura das baterias.....	98

Figura 46. Caracterização da carcaça plástica da bateria Siemens X-250 por espectroscopia de infravermelho	99
Figura 47. Balanço de massa da etapa de moagem das baterias.....	100
Figura 48. Distribuição das partículas na esteira vibratória do separador magnético com taxas de alimentação de 10g/min (esquerda) e 50g/min (direita)	102
Figura 49. Balanço de massa do processo de separação mecânica das baterias de íons de lítio através da rota 1.	107
Figura 50. Balanço de massa do processo de separação mecânica das baterias de íons de lítio através da rota 2.	110
Figura 51. Balanço de massa do processo de separação mecânica das baterias de íons de lítio através da rota 3.	113

Lista de Tabelas

Tabela 1. Estatística da venda de computadores no Brasil nos últimos anos.....	3
Tabela 2. Composição química de minerais compostos por quartzo e feldspato ricos em lítio.....	19
Tabela 3. Composição média dos minerais de lítio formados a partir de mica.....	20
Tabela 4. Estimativa das reservas de Lítio em toneladas.	21
Tabela 5. Composição dos minerais a base de enxofre	28
Tabela 6. Concentração de cobalto a base de arsênio.....	28
Tabela 7. Concentração de cobalto dos minerais a base de AsS^{3-}	29
Tabela 8. Reservas de cobalto	29
Tabela 9. Propriedades dos óxidos presentes nos cátodos das baterias de íons de lítio .	33
Tabela 10. Propriedades físicas dos carbonatos orgânicos presentes nos eletrólitos das baterias de íons de lítio	37
Tabela 11. Composição da amostra de baterias coletadas com relação às diferentes marcas e modelos.....	66
Tabela 12. Componentes presentes nas baterias de íons de lítio	68
Tabela 13. Quantificação dos voláteis presentes no interior das baterias de Li-ion.....	69
Tabela 14. Caracterização dos coletores de carga dos eletrodos por XRF.....	71
Tabela 15. Quantidade de lítio e de cobalto obtida em cada bateria de íon de lítio estudada através de fotometria de chama e AAS.	73
Tabela 16. Perda de massa do material ativo dos eletrodos negativos das baterias de íons de lítio após o ensaio de queima.....	75
Tabela 17. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico das baterias estudadas.	80
Tabela 18. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico das baterias estudadas.	84
Tabela 19. Concentração dos íons encontrados no material ativo dos eletrodos, obtida por testes em de cromatografia iônica.	96
Tabela 20. Caracterização das blindagens metálicas por fluorescência de raios-X	98
Tabela 21. Eficiência da separação magnética em função da taxa de alimentação.....	101
Tabela 22. Eficiência da separação magnética em função da velocidade de rotação da esteira.....	103

Tabela 23. Composição da fração magnética obtida com diferentes velocidades de rotação da esteira do separador magnético através por fotometria de chama e AAS...	104
Tabela 24. Composição da fração não-magnética obtida com diferentes velocidades de rotação da esteira do separador magnético.	104
Tabela 25. Eficiência da separação granulométrica através da variação do tempo de retenção da amostra nas peneiras.....	106
Tabela 26. Composição das frações magnética e não-magnética resultantes do final do processo usado na rota 1	108
Tabela 27. Composição das frações magnética e não-magnética finais do processo usado na rota 2 obtidas por fotometria de chama e AAS.....	111
Tabela 28. Composição das frações magnética e não-magnética finais do processo usado na rota 3 para amostras menores que 60 mesh obtida por fotometria de chama e AAS.	114

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AAS	= Espectroscopia de Absorção Atômica
ABINEE	= Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
ABS	= Acrilonitrila Butadieno-Estireno
CONAMA	= Conselho Nacional do Meio Ambiente
DEC	= Dietil Carbonato
DEDOHC	= Dietil-dioxa hexano
DMC	= Dimetil Carbonato
DMDOHC	= Dimetil-dioxa hexano
EC	= Etileno Carbonato
EMC	= Etil-metil Carbonato
EMDOHC	= Etil-metil-dioxa hexano
EPA	= <i>Environmental Protection Agency</i>
EPBA	= <i>European Portable Batteries Association</i>
GC/MSD	= Cromatografia gasosa com detector seletivo de massas
NiCd	= Níquel-Cádmio
NiMH	= Níquel Metal Hidreto
PA	= Poliamida
PAN	= Poliacrilonitrila
PC	= Propileno Carbonato
PE	= Polietileno
PEO	= Óxido de Polietileno
PMMA	= Polimetacrilato de Metila
PNRS	= Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	= Polipropileno
PPO	= Óxido de polipropileno
PVC	= Policloreto de Vinila
PVDF	= Floureto de Polivinilideno
RCRA	= <i>Resource Conservation and Recovery Act</i>
SEI	= <i>Solid Electrolyte Interphase</i>
TMP	= Trimetil Fosfato
XRD	= Difração de raios-X
XRF	= Fluorescência de raios-X

Resumo

A crescente produção de equipamentos eletrônicos, como computadores, câmeras digitais e, especialmente, aparelhos celulares tem provocado um descarte cada vez maior desses equipamentos em função da introdução de outros com maior tecnologia no mercado. Com isso, a quantidade de sucata eletrônica presente no lixo comum tem crescido de maneira acentuada. Por esse motivo, têm-se pesquisado tecnologias que possibilitem a reciclagem desse material. Para isso, é preciso conhecê-lo detalhadamente. O presente trabalho, portanto, faz uma caracterização detalhada sobre as baterias descartadas de íons de lítio e propõe uma rota de reciclagem com processos exclusivamente mecânicos. Na primeira parte, as baterias foram desmembradas e seus componentes classificados e pesados. Seus componentes foram analisados com relação a sua composição química e quantificados. Para a caracterização de cada um dos componentes dos eletrodos, foi usada a técnica de difração de raios-X. A quantificação desses componentes foi realizada através das análises de fotometria de chama, espectroscopia de absorção atômica e análise termogravimétrica. Os resultados indicaram presença de lítio, cobalto, cobre e alumínio, que são metais importantes do ponto de vista econômico, reforçando a importância de se desenvolver uma rota de reciclagem para este tipo de resíduo. Além disso, foi encontrada matéria orgânica (polímeros e grafite), que pode ser usada para geração de energia ou encaminhada para um processo de reciclagem. Na segunda etapa do trabalho, foram estudadas três rotas diferentes de processamento desses materiais, visando à recuperação do LiCoO_2 . Na rota 1, a sequência de etapas usadas foi: moagem em moinho de martelos – moagem em moinho de facas – separação magnética. Na rota 2, houve a substituição da moagem em moinho de facas pela separação granulométrica. Já na rota 3, foi adicionada uma etapa de secagem do material após a moagem em moinho de martelos. Antes, contudo, foi feito um estudo dos fatores que poderiam influenciar o processo, tais como velocidade da esteira do separador magnético e taxa de alimentação e tamanho das partículas. Dos testes preliminares realizados, as condições que obtiveram melhores resultados para a aplicação no processo foram: velocidade de rotação da esteira do separador magnético equivalente a 40rpm, taxa de alimentação de 10g/min e tempo de operação do jogo de peneiras igual a 30 minutos. Os resultados obtidos mostraram que as rotas estudadas, considerando a metodologia utilizada, são boas alternativas para serem usadas como pré-tratamento na reciclagem de baterias, separando até 97% do LiCoO_2 .

Abstract

The increasing production of electronic equipment such as computers, digital cameras and, especially, cell phones, has caused a growing in disposal of these equipments by the introduction of new ones on the market with more technology. Thus, the amount of electronic waste in the landfills has grown sharply. Therefore, technologies have been researched to enable recycling of the material. But for this, one must know it in detail. This work, therefore, makes a detailed characterization of discarded lithium ion batteries and proposes a recycling route with mechanical processes exclusively. In the first stage, the batteries were dismantled and their components were classified and weighed. Its components were analyzed according to its chemical composition and quantified. For the characterization of each component of the electrodes was used X-ray diffraction. The quantification of these components has been done through flame photometry, atomic absorption spectroscopy and thermogravimetric analysis. The results showed a large quantity of lithium, cobalt, copper and aluminum, metals that are important economically, stressing the importance of developing a recycling route for this kind of waste. In addition, a considerable amount of organic material (polymers and graphite) was found and can be used for power generation or sent to a recycling process. In the second stage, three different routes of processing these materials were studied, aiming the recovery of the LiCoO_2 . In route 1, the sequence of steps used was: milling in hammer mill - milling in knife mill - magnetic separation. In route 2, the granulometric separation was added and the milling in knife mill stage was removed. In route 3, was added a drying step after milling in hammer mill. Before, however, some factors that could influence the process were studied, such as treadmill speed and feed rate of the magnetic separator and time of particle size separation. of preliminary tests, the conditions which obtained best results were: speed of rotation of the magnetic separator mat equivalent to 40rpm, feed rate equal to 10g/min and operating time of particle size separation equal to 30 minutes. The results showed the studied routes, considering the methodology used, appear as a good alternative to be used as a pretreatment in the recycling of batteries, separating up to 97% of the desired material.

1. Introdução

No início dos anos 50, um novo segmento no mercado de pilhas e baterias passou a ser estudado: o de baterias portáteis recarregáveis. A partir de então, ano após ano, surge no mercado um novo produto com melhor desempenho e menor custo. Foi assim quando começaram a ser desenvolvidas as baterias de NiCd, seguindo para as baterias de NiMH para, por fim, chegar ao desenvolvimento das baterias de Li-íon e Li-polímero.

As baterias de NiCd revolucionaram o mercado de baterias na época devido a sua portabilidade e a sua eficiência. A partir daí, foi possível o desenvolvimento da telefonia móvel, pois, até então, não havia no mercado uma bateria capaz de fornecer energia por um tempo relativamente longo como exigiam os novos equipamentos. Além disso, não havia baterias que pudessem ser recarregadas, o que tornava o uso de telefones móveis impraticável, uma vez que as baterias deveriam ser constantemente substituídas.

No início dos anos 90, um novo tipo de bateria passou a ser comercializado. Em função de sua toxicidade e desempenho, as baterias de NiCd foram substituídas pelas baterias de NiMH. Estas ofereciam vantagens com relação às de NiCd, como, por exemplo, a ausência de cádmio em sua composição, maior potencial, efeito de memória reduzido, maior capacidade e maior tempo de operação [1, 32].

Porém, com o passar dos anos, as baterias de NiMH foram sendo preteridas pelas baterias de íons de lítio em função de suas características. As baterias de íons de lítio apresentam maior densidade energética, baixíssima taxa de autodescarga, ausência do efeito memória e maior segurança no manuseio. Além disso, apresentam longos ciclos de vida e são extremamente leves, permitindo que sejam projetadas para terem massa e tamanhos reduzidos [1].

Em função de um melhor desempenho, portanto, e da redução dos custos de produção, as baterias de íon de lítio foram ganhando cada vez mais espaço. Hoje elas são utilizadas em diversos equipamentos eletrônicos, tais como, telefones celulares, laptops, marca-passos, mp3 players, brinquedos eletrônicos, câmeras digitais e filmadoras, dominando o segmento das baterias portáteis recarregáveis, com vendas superiores a US\$ 9,66 bilhões anuais. Ademais, além das aplicações anteriores, projeta-se sua utilização em larga escala em veículos elétricos, menos agressivos ao meio

ambiente, podendo elevar o comércio de baterias ao patamar de US\$ 23 bilhões por ano em 2020 [2].

O uso das baterias de íons de lítio em carros híbridos e elétricos, entretanto, ainda exige melhorias, uma vez que problemas, como baixa autonomia, custo elevado e problemas de design e de segurança, impedem sua comercialização. Apesar de todos esses empecilhos, o aprimoramento das baterias de íons de lítio tem se dado de forma muito rápida. O principal empecilho hoje continua sendo a baixa autonomia dos veículos e a falta de infraestrutura pública, mas já podem ser vistos protótipos em testes. No Japão e na Europa, os carros elétricos já estão circulando pelas ruas mostrando desempenhos cada vez mais satisfatórios, o que ratifica a tendência de aumento na comercialização. Modelos, como, por exemplo, o Prius, da Toyota; Fluence, da Renault; Volt, da General Motors e Insight, da Honda, já podem ser vistos com bastante frequência nas ruas de países, como, Estados Unidos, Canadá, Japão, China e alguns países da Europa.

No Brasil, apenas a Fiat está desenvolvendo seu protótipo em parceria com a Usina de Itaipu. Até metade de 2010, a montadora pretende transformar um total de 50 automóveis para a utilização em concessionárias de energia elétrica. Contudo, a produção em grande escala desses veículos ocorrerá apenas a partir de 2020, conforme as previsões das montadoras instaladas no país, publicadas em O Estado de São Paulo [3].

Com relação aos telefones celulares, a previsão era que o número de aparelhos em uso atingisse 2,14 bilhões ao final de 2005 em todo o planeta. Nesse mesmo ano, o número de aparelhos superou o número de habitantes no Reino Unido, enquanto, na China, esse número passava dos 400 milhões [4]. Nos Estados Unidos, a venda de telefones celulares superou os 180 milhões de aparelhos em 2007 [5]. No Brasil, em 2009, o número de telefones celulares habilitados ultrapassou os 170 milhões em comparação aos 65 milhões em 2004 (Figura 1). Atualmente, esse número já é superior a 183 milhões, atingindo a marca de 95 aparelhos por 100 habitantes [6]. No mundo, nesse mesmo período, esse valor superou os 4 bilhões [7]. Desse total de aparelhos celulares, estima-se que cerca de 60% deles são equipados com baterias de íons de lítio, além de 90% dos laptops e de todos os aparelhos de mp3 do mundo [8].

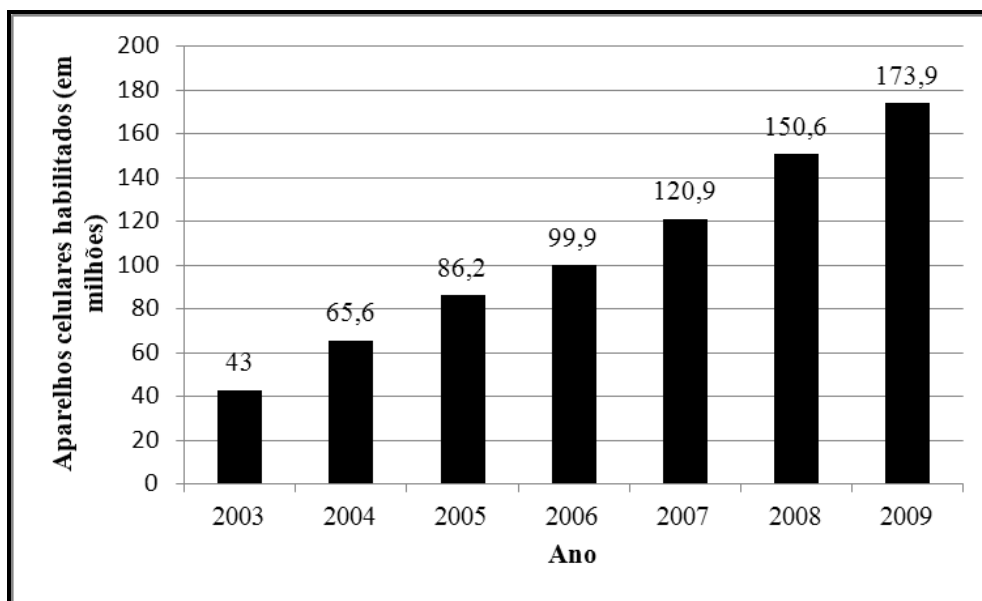


Figura 1. Evolução do mercado de telefones celulares no Brasil [6].

Assim como os telefones celulares, a venda de computadores também tem aumentado nos últimos anos no Brasil e no mundo. Segundo a ABINEE - “Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica” - desde 2005, quando houve redução da carga tributária sobre computadores pessoais e *notebooks* com a chamada Lei do Bem (Capítulo IV, Art. 28) [9], a aquisição desses equipamentos tornou-se mais acessível, de modo que as pessoas de mais baixa renda puderam ingressar nesse mercado, causando um grande aumento na venda desses produtos. A venda de computadores em 2008 mais que duplicou com relação a 2005, alcançando os 12 milhões de computadores vendidos em comparação com os 5,6 milhões vendidos em 2005. Considerando apenas os *notebooks*, as vendas aumentaram, aproximadamente, 1300% saltando de 313.000 *notebooks* vendidos em 2005 para 4,3 milhões em 2008 [10], conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Estatística da venda de computadores no Brasil nos últimos anos [10].

BRASIL - MERCADO DE PCs						
VENDAS (em mil unidades)	2003	2004	2005	2006	2007	2008
MERCADO TOTAL DE PCs	3.200	4.074	5.635	8.225	9.983	12.000
- DESKTOPS	n.d.	3.880	5.322	7.550	8.071	7.700
- NOTEBOOKS	n.d.	194	313	675	1.912	4.300

n.d. = não disponível

Esse aumento da produção, no entanto, gerou uma grande preocupação com relação à disposição final desse resíduo. A constante troca desses equipamentos eletrônicos por outros mais modernos e convenientes pelos consumidores provocou um aumento no descarte dos mesmos, aumentando a quantidade de baterias nos lixões. Em países em desenvolvimento, a maioria das baterias ainda é descartada no lixo doméstico e, conseqüentemente, enviada para aterros sanitários. Nos países da UE, em 2004, cerca de 45% das baterias, em média, terminaram em aterros sanitários ou foram incineradas, enquanto apenas 17% são coletadas e enviadas para tratamento [11]. Em 2004, 700 milhões de baterias de íons de lítio foram descartadas irregularmente ao redor do mundo. Em 2006, cerca de 500 toneladas dessas baterias foram descartadas somente no Brasil [1].

Embora não contenham chumbo, cádmio ou mercúrio como as baterias de NiCd e de chumbo, as baterias de íons de lítio contêm outros metais, tais como cobre, manganês, ferro, alumínio, cobalto e níquel que também são tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Além disso, elas contêm solventes orgânicos tóxicos e inflamáveis que podem provocar explosões e contaminação do solo e da água, resultantes da lixiviação dos metais pela água da chuva ou pelo chorume gerado pela decomposição da matéria orgânica dos lixos domésticos.

Em resposta ao perigo de contaminação do meio ambiente pelas baterias, foram elaboradas, em todo o mundo, regulamentações que proibissem o descarte das mesmas. No Brasil, o descarte de baterias foi regulamentado pela Resolução do CONAMA n° 257, de julho de 1999 [12]. Essa resolução, complementada em novembro de 1999 pela Resolução 263 [13], estabeleceu teores limites para o descarte de metais potencialmente perigosos. Porém, essa resolução não regulamentava diversos metais tão perigosos quanto aqueles previamente regulamentados. Por isso, ela foi revogada em favor da Resolução n° 401 [14], publicada em novembro de 2008, que proíbe o descarte de qualquer tipo de bateria em aterros sanitários, além de outras medidas. Ainda não satisfeito com os resultados e preocupado com o destino do lixo eletrônico, o governo aprovou no final de 2010 a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que tem como principal medida, a implementação do sistema de logística reversa, responsabilizando consumidores, distribuidores e fabricantes no que diz respeito ao destino final das baterias após sua vida útil.

Outro fator favorável à reciclagem das baterias são os benefícios econômicos que essa atividade proporciona. As baterias de íons de lítio são fonte riquíssima de

metais com grande valor comercial. Cerca de $36\% \pm 9\%$ das baterias são compostas por cobalto [15], cujo valor de mercado alcançou, em janeiro de 2008, valores próximos a US\$ 300,00 por libra (aproximadamente US\$ 666,00 por quilo) [16]. Já o lítio, corresponde a até 7% das baterias [17] e tinha, em 2006, um valor comercial que variava de US\$ 6,6 por quilo de carbonato de lítio [18] até US\$ 7,42 por quilo de cloreto de lítio [19]. Em 2008, o valor do lítio metálico atingiu US\$ 8,00 por quilo [20]. Além disso, elas ainda contêm alumínio e cobre, cujos valores de mercado, em 2010, atingiram, respectivamente, US\$ 2,45 por quilo para o alumínio [21] e US\$ 8,00 por quilo para o cobre [22].

Com base nisso, o presente trabalho visa caracterizar as baterias de íons de lítio e desenvolver uma rota de reciclagem a fim de recuperar seus componentes, com ênfase na fração metálica. Dessa forma, além de reduzir os efeitos da contaminação ambiental por esses metais, sua reciclagem pode trazer vantagens econômicas para empresas que utilizam esse tipo de matéria-prima através da redução de custos proporcionada pela recuperação e reutilização desses metais.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Apesar de já existirem estudos para reciclagem de baterias de lítio, algumas técnicas de reciclagem ainda podem ser mais exploradas. As técnicas de reciclagem via rota hidrometalúrgica já foram bastante exploradas a ponto de existirem plantas industriais espalhadas pelo mundo que utilizam essa tecnologia. O mesmo ocorre com a reciclagem via rota pirometalúrgica. Porém, ambas apresentam problemas com relação à preservação ambiental. Enquanto a rota hidrometalúrgica gera grande quantidade de resíduos tóxicos como efluentes, a rota pirometalúrgica enfrenta o problema do elevado gasto energético em função do uso de altíssimas temperaturas no processo. Buscando reduzir ao máximo os prejuízos ao meio ambiente, além de tentar reduzir custos e aumentar a eficiência dos processos de reciclagem, o presente trabalho propõe a reciclagem das baterias de íons de lítio por processamento mecânico apenas, visando à recuperação dos seus componentes de maneira direta para serem reaproveitados pela indústria para os mesmos fins.

2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Estudar as características e propriedades físico-químicas das baterias de íons de lítio;
- Caracterizar essas baterias conforme sua composição química;
- Estudar possibilidades de reciclagem de baterias através de processamento mecânico.
- Investigar o grau adequado de cominuição para separação do maior número possível de frações ricas em metais.
- Estudar as propriedades magnéticas dos materiais e os diferentes fatores que influenciam o processo de separação magnética.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Reciclagem – Contexto Atual

Devido ao crescente número de pilhas e baterias geradas nos últimos anos, associado ao aumento da preocupação com o meio ambiente, leis foram criadas a fim de controlar o descarte desse material. Discussões ao redor do mundo levaram diversos países, inclusive o Brasil, a discutirem medidas para reduzir o depósito de produtos contendo cádmio, mercúrio, chumbo e outras substâncias tóxicas diretamente no meio ambiente ou em aterros irregulares, evitando, dessa forma, a contaminação do solo e de águas subterrâneas.

Com o passar dos anos, a tecnologia aplicada nos equipamentos eletrônicos tem se desenvolvido muito rápido, reduzindo a vida útil desses aparelhos e ocasionando um aumento no descarte desses produtos. A fim de conter esse aumento e diminuir a quantidade de material enviado para aterros sanitários, foi fundada, na metade da década de 1980 na Europa, a EPBA “*European Portable Battery Association*”. A EPBA foi a primeira instituição formada com intuito de gerir o processo de coleta e tratamento das baterias [23].

Da metade da década de 1980 até 1991 cada país tinha sua própria legislação em se tratando de baterias. No entanto, com o surgimento da União Européia em 1992, houve o interesse de padronizar a legislação. Por esse motivo, então, foi elaborada a Resolução 91/157/CEE, válida em toda Comunidade Européia. Seu objetivo era aproximar as leis dos Estados-Membros no que se referia à recuperação e ao descarte de pilhas e baterias contendo substâncias tóxicas [24]. Além disso, essa resolução tinha outros objetivos mais específicos, tais como limitar a concentração de mercúrio, cádmio e chumbo nas baterias; padronizar a identificação das baterias recicláveis e desenvolver programas de reciclagem [25]. Conforme o texto, a partir de 1993, estaria proibida a comercialização de pilhas e baterias com teor de cádmio superior a 0,025% em relação ao peso total da bateria, teor de chumbo superior a 0,4% e teor de mercúrio superior a 0,005% (exceto as pilhas alcalinas, cujo teor máximo permitido era de 0,025%) [24]. Ela ainda estabelecia que os programas de reciclagem deveriam promover a redução da concentração do cádmio, do mercúrio e do chumbo nas pilhas e baterias; estimular pesquisas, visando à redução do uso de substâncias perigosas em favor de outras menos

tóxicas e poluentes; desenvolver métodos eficientes de reciclagem, a fim de reduzir a quantidade de resíduos enviados para aterros sanitários.

Através dessas medidas, a Resolução 91/157/CEE pretendia atingir as metas estabelecidas para a reciclagem de pilhas e baterias, que incluíam:

- o desenvolvimento de um sistema de coleta para recuperar 75% das baterias portáteis e 95% das baterias industriais até 2008;
- a eliminação de todo o cádmio presente nas baterias;
- a recuperação de 55% dos materiais presentes nas baterias através da reciclagem [25].

Entretanto, em 1995, apenas 5% das baterias de NiCd domésticas foram recicladas, em comparação aos 48% das baterias de NiCd usadas na indústria [26]. Em 1999, aproximadamente 76% das baterias de NiCd domésticas ainda estavam sendo enviadas para aterros sanitários ou sendo incineradas [27]. Visando, portanto, ao cumprimento das metas e à melhoria dos processos de tratamento dos resíduos, essa resolução fora complementada por duas vezes: em outubro de 1993 [28] e em dezembro de 1998 [29]. Mesmo assim, as metas estabelecidas por essa resolução não foram totalmente atingidas, o que culminou na sua revisão e na sua substituição pela Resolução 2006/66/CEE [30].

As principais alterações dessa resolução com relação à sua antecessora foram a redução do limite de mercúrio e cádmio permitido na composição das baterias e a obrigatoriedade do recolhimento de todos os tipos de pilhas e baterias. Os limites de mercúrio e cádmio passaram para 0,0005% e 0,002%, respectivamente, em relação ao seu peso total. A exceção ficou por conta das pilhas tipo botão cujo teor de mercúrio pode chegar até a 2% do seu peso. As demais medidas referem-se à intensificação das pesquisas em busca de materiais menos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, a fim de que se possam produzir pilhas e baterias com melhor eficiência ambiental, e à intensificação dos programas de conscientização sobre a importância do tema [30].

Nessa resolução, ainda ficou estabelecida a obrigatoriedade por parte dos países membros de estruturar um sistema logístico eficiente que atenda às taxas mínimas de coleta exigidas, conforme citado abaixo [30]:

- 25% a partir de 26 de setembro de 2012 e
- 45% a partir de 26 de setembro de 2016.

A partir de 26 de setembro de 2010, ainda ficou estabelecida, pela Resolução 2006/66/CEE, a taxa mínima de reciclagem de pilhas e baterias. Para baterias

de chumbo-ácido, foi determinado que a taxa mínima de reciclagem deve ser superior a 65% em relação ao peso do total comercializado. Para as baterias de NiCd, essa taxa deve ser maior que 75% e para as demais pilhas e baterias, dentre as quais incluem-se as de íons de lítio, a taxa deve ser superior a 50% em peso do total comercializado [30].

Segundo um estudo realizado, este ainda é o maior problema na questão referente à reciclagem de pilhas e baterias. Segundo um estudo realizado em 2003, na Alemanha, Holanda e Bélgica, a maioria da população conhecia os programas de coleta desse material (80% a 90%). Porém, apenas parte da população contribuía (30% a 50%) [31].

Atuando em conjunto com a Comissão Européia, a EPBA, representante dos interesses dos fabricantes e distribuidores de baterias portáteis e das indústrias que as utilizam em seus produtos, se dedica exclusivamente aos assuntos relacionados à coleta e à reciclagem das baterias portáteis [32]. Dentre suas atividades, destacam-se a participação ativa na elaboração das leis e o esforço prestado, através de propagandas e conferências, em favor do sistema de tratamento das baterias. Desde 1992, por exemplo, data de formação da União Européia, a EPBA vem auxiliando os países do bloco, assim como os futuros possíveis membros, a montar seu processo de coleta e reciclagem das baterias portáteis. Como resultado, a taxa de coleta de baterias vem aumentando consideravelmente nos últimos anos. Países como Suíça e Bélgica apresentaram, em 2004, taxas de coleta de 66,6% [33, 34] e 56,3% [33, 35], respectivamente. Há países, no entanto, que ainda precisam tornar mais efetivos seus números como mostra a figura 2. No Reino Unido, a cada ano, são descartadas em aterros sanitários 600 milhões de baterias totalizando 22 000 toneladas. Desse total, apenas 3% das baterias são coletados, configurando uma das piores taxas de toda a Europa [36].

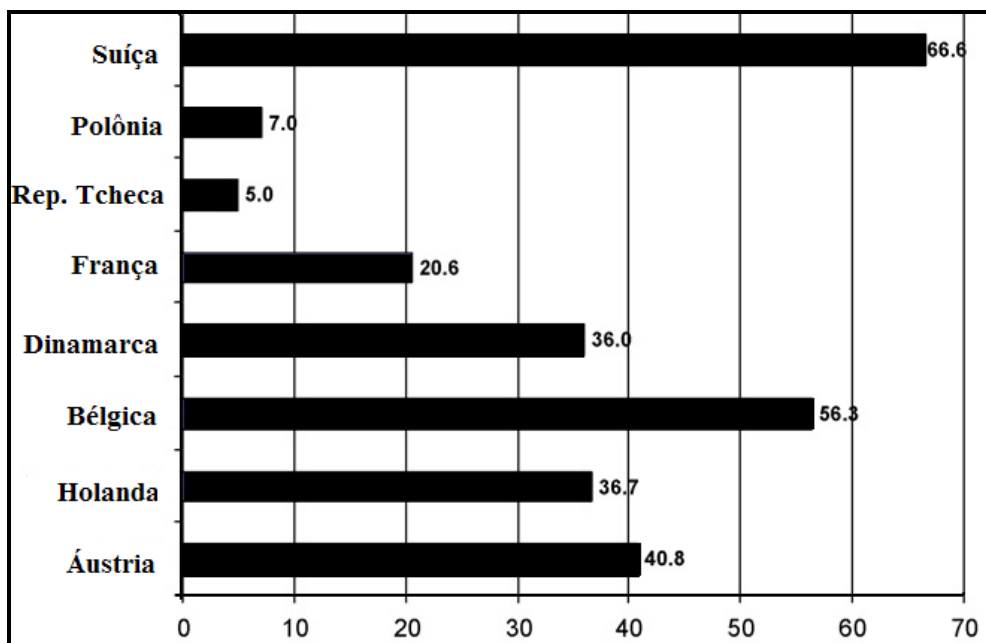


Figura 2. Taxa de coleta de baterias (em % de peso) com relação ao total de vendas em 8 países europeus durante 2004 [33, 34, 35].

A EPBA também é a responsável pela eliminação do mercúrio presente nas baterias. Foi ela quem propôs a remoção total do metal na produção das baterias primárias a partir de 1993. Desde sua fundação, ela já vinha trabalhando na redução gradual do mercúrio na composição das pilhas alcalinas e de zinco-carbono que, na época, representavam aproximadamente 90% de todas as pilhas vendidas na Europa [37].

Desde 1994, portanto, as baterias alcalinas e de zinco-carbono produzidas na Europa estão livres do mercúrio, apresentando, em média, uma concentração de mercúrio irrisória, menor que 2 ppm, como mostra a Figura 3. Conforme a projeção da EBPA, após 2003 não haveria mais baterias primárias, novas ou descartadas, contendo mercúrio. Na última análise realizada em 2002, na França, obteve-se a comprovação das projeções feitas anos antes. De uma amostra de 5000 kg, 92% das pilhas descartadas não continham mercúrio [37].

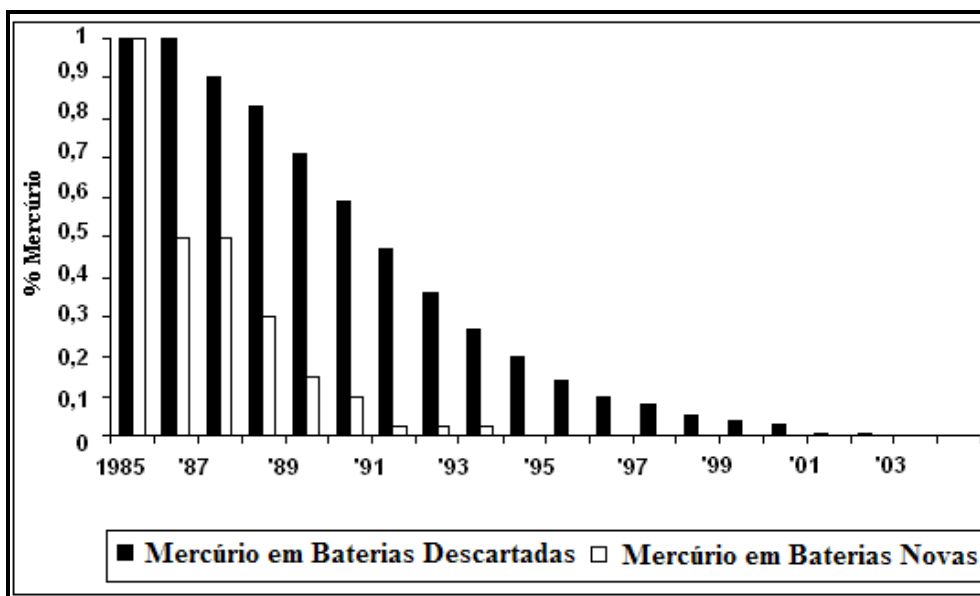


Figura 3. Composição das pilhas primárias, com relação ao mercúrio, produzidas e descartadas na Europa nas últimas décadas [37].

Estimulada pelos bons resultados, a EBPA lançou o Plano “Dois-Passos”, com o objetivo de banir baterias cujo teor de mercúrio fosse superior a 5 ppm e tornar obrigatória a coleta de todos os tipos de baterias. Hoje, graças a iniciativas como essas, aproximadamente 90% das baterias descartadas não apresentam substâncias tóxicas [37].

Nos Estados Unidos, a preocupação com a reciclagem de baterias veio somente em 1995, quando a EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana) promulgou a Lei dos Resíduos Universais que estimulava a reciclagem e a disposição adequada de certos resíduos perigosos. Além disso, a Lei dos Resíduos Universais classificou os chamados resíduos perigosos em que se incluíam alguns tipos de baterias (NiCd, chumbo), embalagens de pesticidas e sólidos contendo mercúrio (lâmpadas, outros tipos de baterias e termômetros), e desenvolveu uma campanha de conscientização, encorajando a implementação de programas de gerenciamento de resíduos sólidos e resíduos universais [38].

Contudo, como era válida em âmbito Estadual, essa lei vigorava com pequenas variações de um Estado para outro. Sendo assim, cada Estado tinha suas normas com relação à identificação, ao armazenamento, ao manuseio e ao transporte dos resíduos universais. Por isso, em maio de 1997, uma nova lei (the Mercury-Containing Rechargeable Battery Management Act - *The Battery Act*) foi assinada a fim de padronizar todas as atividades relacionadas aos resíduos universais em todo o território

americano, assim como ocorreu com a Resolução 91/157/CEE na Europa. Embora houvesse uma regulamentação, em 1999, aproximadamente 76% das baterias de NiCd ainda eram enviados para aterros sanitários ou incinerados [39].

Em nível federal, o RCRA “Resource Conservation and Recovery Act” regulamenta os resíduos perigosos e estabelece os requisitos necessários para o manuseio e transporte desses resíduos [32], ratificando as leis estaduais. Dentre os resíduos classificados como perigosos, estão as baterias de NiCd e de chumbo, excluindo outros tipos de baterias portáteis recarregáveis, como as de NiMH e de íons de lítio. Estas, portanto, podem ser enviadas para aterros sanitários municipais assim como todas as outras que não contenham cádmio, chumbo ou mercúrio em sua composição. Com o objetivo de promover a reutilização e reciclagem de resíduos perigosos, o RCRA [40] é a lei maior na questão de gerenciamento de resíduos sólidos nos EUA. No entanto, cada estado americano pode ter suas próprias leis, desde que sejam mais rigorosas que a legislação nacional e que sejam aprovadas pela EPA. Ou seja, os estados podem sugerir a inclusão de outros resíduos sólidos no grupo dos resíduos sólidos universais, como, por exemplo, baterias de íons de lítio e de NiMH, a fim de controlar de maneira mais efetiva a reciclagem de baterias; no entanto, não lhes é dada autoridade para alterar medidas relacionadas ao procedimento de coleta e destinação final desses produtos.

No Brasil, a primeira medida tomada a fim de conter o avanço da poluição por baterias foi implementada em 1999, através da Resolução do CONAMA nº 257/99 [12]. Essa medida fez do Brasil o pioneiro na América Latina na questão da regulamentação do descarte de baterias. Assim como no resto do mundo, a legislação brasileira, que fora complementada mais tarde pela Resolução 263/99 [13], estabelecia limites para os teores de metais pesados presentes nas baterias. Vigorando desde 2000, ela regulamentou o processo de coleta e reciclagem de baterias domésticas.

Essa resolução proibiu a comercialização de baterias domésticas com o conteúdo de mercúrio, cádmio e chumbo superior a 0,025%; 0,025% e 0,400% em peso, respectivamente, para pilhas alcalinas e de zinco-carbono, além de propor uma redução gradual desses valores. Para as pilhas tipo botão, o teor máximo permitido foi de 25 mg de mercúrio [13].

Contudo, segundo essa resolução (Art. 13), baterias como as de NiMH, íons de lítio e íons-polímero, que se enquadram nas normas, poderiam ser descartadas juntamente com o lixo doméstico em aterros sanitários. No entanto, elas apresentam

elevadas concentrações de metais que também são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, como cobre, cobalto, lítio e alumínio. Ademais, estão presentes em seu eletrólito, solventes orgânicos tóxicos e sais de lítio como LiPF_6 , LiClO_4 , etc. que, em contato com o ar, reagem e formam gases extremamente tóxicos e poluentes.

Atualmente, o rigor das leis ambientais por todo o mundo aumentou devido à crescente preocupação com as consequências causadas pela poluição por substâncias perigosas. Por essa razão, a Resolução 263/99 foi revogada em favor de uma mais rigorosa e condizente com o contexto atual.

Dentre as alterações encontradas na Resolução do CONAMA nº 401 [14], de novembro de 2008, estão a redução dos teores permitidos de metais pesados presentes nas baterias para teores válidos internacionalmente e o aumento no rigor, na clareza e nas restrições quanto à disposição final das baterias.

Para baterias alcalinas e de zinco-manganês, os teores-limite permitidos de mercúrio, cádmio e chumbo foram reduzidos, a partir de 1º de julho de 2009, para 0,0005%; 0,002% e 0,1% em peso, respectivamente. Para pilhas tipo miniatura e tipo botão, os teores foram reduzidos para 2% em peso de mercúrio. Para baterias de chumbo-ácido, os teores-limite para o mercúrio e cádmio não podem ultrapassar 0,005% e 0,01% em peso, respectivamente [14].

Além disso, conforme a nova resolução, é proibida a incineração ou disposição de baterias de NiCd e de chumbo-ácido em qualquer tipo de aterro sanitário. Para os outros tipos de baterias que não foram contempladas pela resolução, deveriam ser implementados programas de coleta seletiva, conforme o artigo 5º, em vez de simplesmente serem depositadas em aterros sanitários, como se sugeria anteriormente [14].

Além das Resoluções do CONAMA, foi aprovada, no final de 2010, a PNRS, em substituição à lei nº 203, de 1991. O objetivo dessa lei é estimular a produção e o consumo conscientes e sustentáveis, a fim de garantir a preservação do meio-ambiente [41].

Dentre as medidas que constam na PNRS está o estímulo à produção mais limpa, que gere o menor impacto ambiental possível, utilizando matérias-primas menos nocivas à natureza e que possam ser reaproveitadas ou recicladas ao final de sua vida útil. Outra medida bastante importante é a implementação do sistema de logística reversa [41].

Conforme o artigo 33, o sistema de logística reversa impõe a organização de um sistema de coleta e tratamento independente do sistema público de limpeza para alguns produtos perigosos ao final de sua vida útil, como pilhas, baterias, lâmpadas fluorescentes e de vapor de sódio e mercúrio, pneus, produtos eletrônicos e óleos e seus resíduos [41].

Dessa forma, consumidores, distribuidores e fabricantes são responsáveis por gerenciar esse novo sistema de destinação final dos resíduos sólidos de forma compartilhada, podendo ser punidos pelo não cumprimento desse artigo. As punições para o descumprimento de qualquer uma das medidas vigentes na PNRS estão descritas no artigo 52 [41].

Assim como ocorre nos Estados Unidos, cada estado brasileiro pode ter suas regulamentações com relação à coleta e à disposição final das baterias. No Rio Grande do Sul, a lei que regulamenta o gerenciamento de resíduos perigosos, como as baterias, é a lei 11.019, de setembro de 1997, complementada pela lei 11.187 de julho de 1998 [42], que proíbe o descarte de quaisquer tipos de pilhas e baterias em lixo doméstico ou comercial.

Porém, mesmo tendo sido o primeiro país na América Latina a elaborar uma regulamentação a fim de conter a poluição por baterias, o Brasil tardou em fazê-la. Como resultado, a taxa de reciclagem de pilhas, segundo a ABINEE [10], é de, aproximadamente, 1% do total de pilhas consumidas no país anualmente. No Brasil, hoje, grande parte da população desconhece os motivos pelos quais as baterias devem ser recicladas e as consequências que isso pode trazer. Além disso, o país não possui estrutura adequada a fim de implantar um processo de reciclagem: há poucos postos de coletas desse material espalhados pelo país e não há programas suficientes de conscientização. Além disso, existe apenas uma empresa que faz a reciclagem desse material: a Suzaquim, localizada na cidade de Suzano, São Paulo. Ou seja, todas as baterias coletadas num país de dimensões continentais são enviadas ou para o exterior, ou para São Paulo, tornando o transporte desse resíduo custoso e pouco eficiente.

Seria necessário, portanto, a descentralização dessa atividade, através da formação de novos “centros de reciclagem”, espalhados por todas as regiões do país. Isso favoreceria o aparecimento de novas empresas, facilitaria o transporte do material e reduziria custos do processo e aproximaria as pessoas do problema, fazendo com que elas tivessem mais acesso às informações.

Um bom exemplo existente no Brasil, atualmente, é o programa Papa-Pilhas, criado pelo Banco Real. O programa se responsabiliza pelos custos de coleta, transporte e reciclagem desse material, além de promover a conscientização da população através de folhetos e textos explicativos encontrados em todos os pontos de coleta. O programa surgiu em dezembro de 2006, inicialmente nas cidades de Campinas (SP), Porto Alegre (RS) e João Pessoa (PB), disponibilizando pontos de coletas em todas as agências do Banco Real nessas localidades. Nos primeiros seis meses, o programa recolheu 12 toneladas de pilhas e baterias. A partir de julho de 2007, o programa foi expandido para todas as capitais do Brasil e para outros municípios de São Paulo. Em 2010, a meta é disponibilizar pontos de coleta que atendam até 1 milhão de pessoas em 479 municípios [43].

3.2. Lítio

3.2.1. Características, Usos e Aplicações

O lítio é o metal mais leve da tabela periódica. Metal branco-prateado, duas vezes menos denso que a água, não ocorre livre na natureza e, mesmo combinado, não é um metal abundante, constituindo, aproximadamente, 65 ppm da crosta terrestre e 0,1ppm da água do mar [44]. Ele é encontrado apenas em minerais ou em forma de sais estáveis. Apresenta alta reatividade, baixo coeficiente de expansão térmica e o maior calor específico dentre os elementos sólidos da tabela periódica [45].

Por esses motivos, o lítio e seus compostos (carbonato, hidróxido, brometo, cloreto e outros compostos mais complexos) têm sido importantes do ponto de vista comercial, uma vez que eles podem ser usados de diversas formas (Figura 4) [45]:

- em recipientes cerâmicos, para torná-los mais resistentes a temperaturas extremas;
- para a redução do ponto de fusão e como agente de revestimento na fabricação de vidros pelo uso do óxido de lítio. Eles são, ainda, responsáveis por conferir maior resistência química ao vidro, além de melhorar sua trabalhabilidade.
- para redução do ponto de fusão da criolita, na produção primária de alumínio, reduzindo o gasto energético do processo através do aumento da condutividade elétrica conferida pela adição de carbonato de lítio no interior da célula eletrolítica;

- como catalisadores na produção de borracha sintética, plásticos e produtos farmacêuticos;
- na fabricação de graxas e lubrificantes para o setor automotivo, atuando no aumento da resistência a temperaturas extremas e à umidade pelo uso de hidróxido de lítio;
- em baterias primárias e secundárias, usando lítio metálico para a produção de eletrodos de baterias primárias e sais de lítio (cloreto, brometo, iodeto, nitrito...) que fazem parte da composição do eletrólito das baterias recarregáveis;
- em sistemas de ar-condicionado, onde o brometo de lítio é usado para absorver a umidade do ar;
- na produção de aeronaves, baseada em ligas de lítio e alumínio [45].

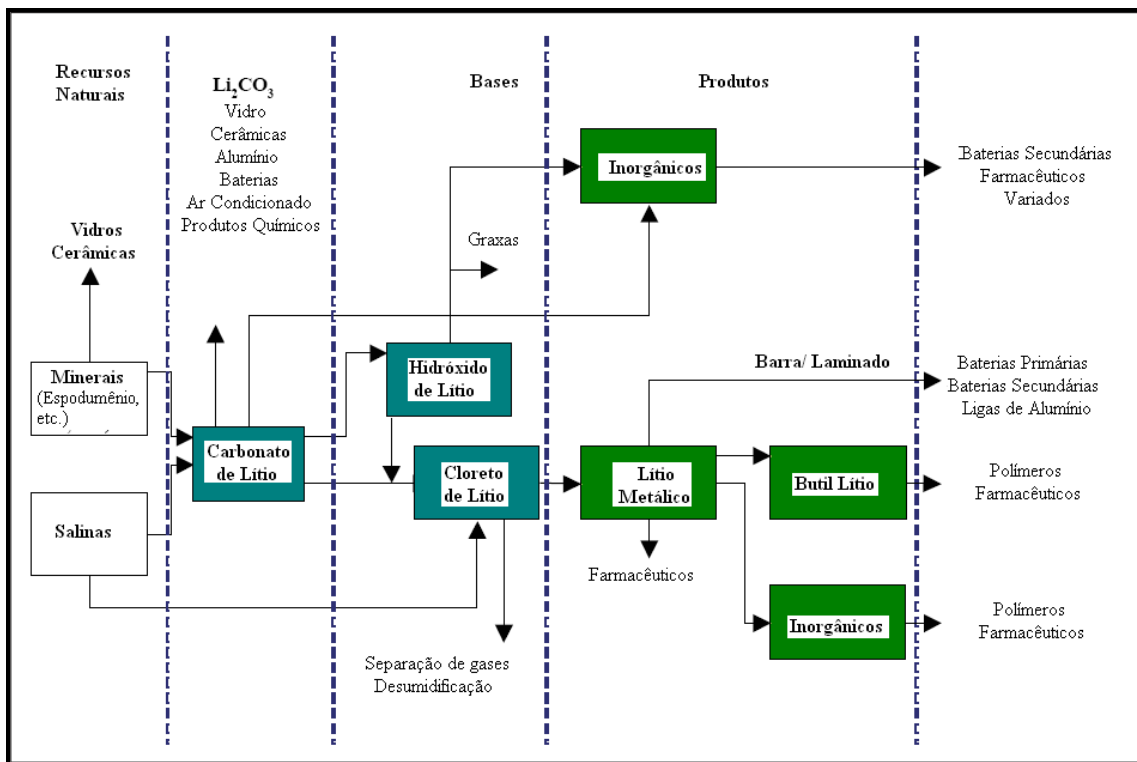


Figura 4. Aplicação do Lítio e de seus compostos [45].

A Figura 5 mostra o consumo de lítio e de seus componentes por setor:

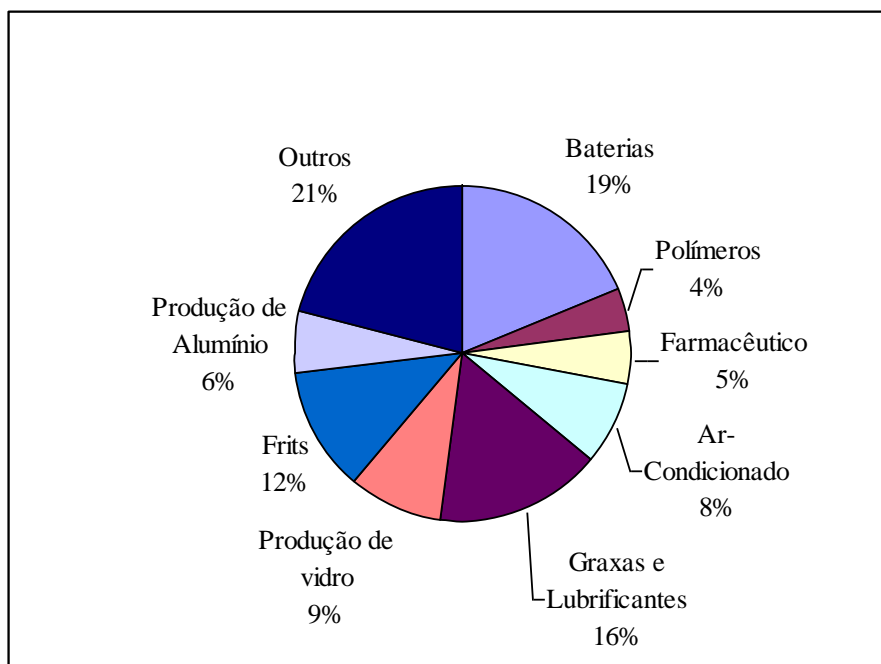


Figura 5. Estimativa do uso do lítio e seus componentes, em volume, em diferentes setores em 2004 [45].

Dentre os diversos componentes à base de lítio usados pela indústria, os que mais se destacam são o hidróxido de lítio e o carbonato de lítio. Esses dois componentes são obtidos diretamente dos minerais e salmouras ricos em lítio e servem como fonte para a produção do metal e de outros compostos [46]. Para se ter idéia da importância deste último, o consumo de carbonato de lítio aumentou de 100 toneladas ao ano no início do século XX para 70.000 toneladas no início do século XXI. Somente na última década, a produção e o consumo de lítio tem crescido 3% ao ano [45].

3.2.2. O Lítio na Natureza

Embora seja considerado um metal raro, ele pode ser encontrado em diversos minerais e salmouras. As salmouras são, normalmente, regiões formadas por bacias em que não há saída para a drenagem de água e onde a taxa de evaporação de água é maior que a taxa de precipitação pluviométrica. O solo desses *salares* ou planícies salgadas é formado por uma crosta de sal misturada com areia, argila e outros materiais e é nos interstícios dessa crosta de sal porosa que se depositam os evaporitos (rochas sedimentares formadas pela cristalização e precipitação de sais dissolvidos em meio aquoso), ricos em lítio. [46].

Já os minerais, são normalmente formados por rochas ígneas de granulometria grossa, compostas por quartzo, feldspato e mica, como o granito [46]. Essas rochas graníticas resultam da cristalização fracionada que ocorre no processo de arrefecimento do magma, oriundo de erupções vulcânicas. Como o magma é constituído de vários compostos químicos diferentes, à medida que a temperatura do magma vai reduzindo, as temperaturas de cristalização dos diferentes compostos vão sendo alcançadas. Consequentemente, os diferentes compostos presentes no magma solidificam e diferenciam-se do magma residual. Contudo, essa diferenciação gera um desequilíbrio químico no sistema e provoca a reação dos cristais com o magma residual, formando novos minerais com temperaturas de cristalização sucessivamente mais baixas [47].

O lítio, por ter alta solubilidade, baixo ponto de fusão e baixa viscosidade, encontra-se sempre no magma residual. Sendo assim, à medida que as rochas graníticas arrefecem e cristalizam, o magma residual torna-se cada vez mais rico em lítio. Esse processo continua até o ponto em que o magma fica preso no interior da rocha granítica recém cristalizada, gerando uma região de alta pressão que provoca fraturas na mesma. Através dessas fraturas, então, o magma se infiltra na rocha e cristaliza, formando um novo grupo de rochas: os pegmatitos [47].

Os pegmatitos apresentam características semelhantes às rochas graníticas e aparecem sempre associados a outros tipos de rochas. A classe dos pegmatitos compreende vários minerais ricos em lítio. Os principais são: espodumênio, eucryptita, petalita, lepidolita, amblygonita e montebrasita.

Esses minerais ainda podem ser divididos em dois grupos: aqueles cuja composição é uma mistura de quartzo e feldspato (espodumênio, eucryptita e petalita) e os formados por mica (lepidolita e amblygonita ou montebrasita) [47].

Do primeiro grupo, o mineral que apresenta maior concentração de lítio é a eucryptita, como mostra a Tabela 2, com uma concentração de 11,86% de Li_2O ou 5,51% de lítio.

Tabela 2. Composição química de minerais compostos por quartzo e feldspato ricos em lítio [49].

Composição (% massa)			
	Petalita	Espodumênio	Eucryptita
Lítio	2,09	3,73	5,51
Alumínio	8,75	14,5	21,41
Silício	36,72	30,18	22,29
Oxigênio	52,43	51,59	50,79
Li₂O	4,5	8,03	11,86
Al₂O₃	16,54	27,4	40,46
SiO₂	78,56	64,58	47,68

O mineral espodumênio pode ser encontrado principalmente nas reservas da Austrália (Greenbushes), Canadá (Ontário e Manitoba), Estados Unidos (Carolina do Norte), China (Altai Mountains) e Brasil (Minas Gerais), enquanto as reservas de petalita distribuem-se pelo Brasil (Araçuaí), Canadá (Ontário), Zimbábue (Bikita), Austrália e Rússia [47]. Já as reservas de eucryptita são bastante escassas e são encontradas, atualmente, apenas na reserva de Bikita, no Zimbábue, numa concentração média de 2,34% de lítio em massa [47].

Com relação aos minerais à base de mica, a composição de lítio é semelhante e fica em torno de 7,5% de Li₂O ou 3,5% de lítio conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Composição média dos minerais de lítio formados a partir de mica [49].

Composição (% massa)		
	Lepidolita	Amblygonita
Lítio	3,58	3,44
Alumínio	6,95	17,82
Silício	28,93	-
Fósforo	-	20,46
Sódio	-	3,8
Potássio	10,07	-
Hidrogênio	0,26	0,17
Oxigênio	45,82	44,91
Flúor	4,89	9,41
Li₂O	7,7	7,4
Al₂O₃	13,13	33,67
Na₂O	-	5,12
P₂O₅	-	46,88
K₂O	12,13	-
H₂O	2,32	1,89
SiO₂	61,89	-

As maiores reservas exploráveis comercialmente de lepidolita estão no Zimbábue (bikita), Canadá (Manitoba) e Brasil (Minas Gerais) [47].

3.2.3. Reservas de Lítio

Estima-se que o lítio esteja presente em, aproximadamente, 145 minerais, porém sempre em baixas concentrações [47]. Contudo, por razões econômicas e de localização, apenas algumas reservas são comercialmente exploráveis. As principais reservas de lítio são o Salar de Uyuni, na Bolívia, e o Salar de Atacama, no Chile. Além disso, grandes reservas de lítio são encontradas na Austrália (Greenbushes), na República Democrática do Congo, República Democrática do Congo, (Manono-Kitotolo), na China, no Canadá, nos Estados Unidos, no Afeganistão e na Áustria, conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Estimativa das reservas de Lítio em toneladas. [47]

Planícies Salgadas		Depósitos Minerais	
Reserva	Qtde (x 1000 ton)	Reserva	Qtde (x 1000 ton)
Salar de Uyuni, Bolívia	5000	China	500
Salar de Atacama, Chile	4300 - 4600	Manono-Kitotolo, RDC	309
Mar Morto, Israel-Jordânia	2000	Canadá	240
Lago Qinghai, China	1000	Greenbushes, Austrália	150
Mar de Salton, EUA	1000	Rússia	130
Lago Zabuye, China	1000	Estados Unidos	115,3
Lago Searles, EUA	1000	Brasil	3,3

No Brasil, existem pequenas reservas de lítio localizadas nos municípios de Araçuaí e Itinga, em Minas Gerais, e nos municípios de Solonópole e Quixeramobim, no Ceará [47].

Considerando apenas as salinas, as reservas mais relevantes, considerando a quantidade de lítio e importância do ponto de vista comercial, são:

Salar de Uyuni – Localiza-se nos Andes bolivianos, a 3600 metros acima do nível do mar e a 190 quilômetros da fronteira com o Chile, ocupando o território dos Departamentos de Potosí e de Oruro. Considerada a maior planície salgada do mundo, possui uma área correspondente a, aproximadamente, 10.500 quilômetros quadrados, cuja profundidade média chega a 121 metros. As 11 camadas de sal que formam a planície, no entanto, apresentam espessura que varia de 10 centímetros a 20 metros. Essas camadas de sal são formadas pelo mineral halita (forma mineral do cloreto de sódio), “contaminado” por pequenas quantidades de outros metais, (especialmente lítio,

boro, magnésio e potássio) e são separadas umas das outras por camadas de barro e areia. [47].

Durante a estação chuvosa, grande parte da planície fica inundada e o acúmulo de água pode chegar a 75 cm em alguns locais, mas, no verão, toda a água evapora e a planície fica completamente seca. A precipitação média varia de 20 a 50 centímetros por ano, dependendo da área, enquanto a taxa de evaporação da água atinge até 150 centímetros por ano. Um pouco abaixo da superfície (5 a 20 centímetros), no entanto, há uma camada permanente de água saturada de sal, que é rica em lítio. Nessa camada, a concentração de lítio varia de 80 ppm até 1150 ppm. A média geral da concentração de lítio na planície é de, aproximadamente, 321 ppm. Porém, na porção sudeste, a concentração média chega a 625 ppm de lítio [47].

Salar de Atacama – Situa-se no deserto de Atacama ao norte do Chile, na região de Antofagasta. Delimitado pela cordilheira dos Andes ao leste e ao norte, pela cordilheira de Domeiko a oeste e por uma região montanhosa ao sul, a segunda maior reserva de lítio do mundo ocupa uma área de 3000 km² e constitui uma depressão que não possui saídas para a drenagem da água recebida. Essa água provém, principalmente, do rio San Pedro de Atacama ao norte, mas também é oriunda, em menores quantidades, de córregos localizados ao longo da cordilheira dos Andes ao norte e ao leste [47].

A região ao norte do Salar de Atacama é constituída de solo argiloso e atua como filtro para o fluxo das águas do rio San Pedro de Atacama. Dessa forma, alguns sais presentes nas águas do rio (calcita, gipso, boratos...) ficam retidos no solo, enquanto o cloreto de sódio, assim como o cloreto de lítio e o cloreto de magnésio, segue o fluxo do rio até a região centro-sul da salina, onde a água evapora e o sal cristaliza, formando o mineral halita. Nessa região, estima-se que haja aproximadamente 1700 km² desse mineral [47].

Assim como o rio, diversos córregos deságuam na porção centro-sul da planície, especialmente do lado oriental, fazendo com que ela fique frequentemente inundada. No entanto, devido à baixa umidade do ar, à baixa taxa de precipitação (1 – 5 cm/ano) e à alta taxa de evaporação, que chega a 320 cm/ano, há épocas em que a região seca [47].

Essas águas, por sua vez, que transpõem as montanhas e ingressam na planície salgada de Atacama, trazem consigo grandes quantidades de lítio, magnésio, potássio, boro, sulfatos e boratos, que ficam retidos no solo após a evaporação da água. A concentração de sais e metais ao longo dela, no entanto, varia conforme o tipo de solo e

a quantidade desses elementos dissolvidos no fluxo das águas que adentram na salina. A maior fonte de lítio, potássio e boro, por exemplo, vem de fontes termais, fora da área coberta pela salina, como os gêiseres de Tálío ao norte do Chile. As águas dos gêiseres, então, desembocam no rio Salado, que se une ao rio San Pedro de Atacama e invade a área ocupada pela salina. A concentração de lítio nessa região varia de 28 ppm até 47 ppm. No seu interior, entretanto, a concentração pode variar de 1000 ppm a 4000 ppm, atingindo uma média superior a 1500 ppm [47]. Estima-se que a quantidade total de lítio se aproxime de 4600 milhões de toneladas, como já foi mostrado na Tabela 4[47].

Dentre os depósitos minerais, as reservas que merecem destaque são:

Greenbushes – Localizada na região sudoeste da Austrália, 220 quilômetros ao sul de Perth é uma das reservas de lítio mais importantes do mundo do ponto de vista comercial. Nela está situada a mina de Gwalia, a maior produtora de minérios concentrados em lítio do mundo. Estima-se que haja, nessa região, aproximadamente 42 milhões de toneladas de pegmatita, cuja concentração média de lítio presente nos minérios, fica em torno de 1,36% [47].

Todo esse lítio encontra-se sob forma de espodumênio primário, com baixa concentração de óxido de ferro, mas com elevada concentração de estanho, tântalo e nióbio. Como esse mineral é um mineral acessório, ele aparece, necessariamente, associado a outro tipo de rocha. Nesse caso, ele aparece incrustado numa massa granítica numa proporção de 50% - 50% aproximadamente, com 4,01% de Li_2O [47].

Big Mack e Big Whopper, Ontário – A província de Ontário, no Canadá, é uma região rica em depósitos de pegmatita, onde são encontradas duas das maiores reservas minerais de lítio do mundo: as reservas Big Mack e Big Whopper [47].

A reserva de Big Whopper consiste de duas regiões de pegmatitas bem distintas. Uma é composta por feldspato potássico associado à petalita (37%). A outra é composta por petalita na cor rosa, com alto grau de pureza (4,74% Li_2O e baixíssima concentração de óxido de ferro), associada com quartzo, albita, muscovita e outros minerais [47].

A reserva ocupa uma área de 842 hectares, cuja estimativa de depósitos de minerais litiados chega a 11,6 milhões de toneladas em concentração média de 0,62% de lítio. Além disso, ainda há outra localidade dentro da reserva que contém 5,6 milhões de toneladas de minerais litiados cuja concentração de lítio varia de 0,46% a 0,86%. Segundo a caracterização realizada por Pearse e Taylor (2001), as reservas de Big Whopper apresentam, aproximadamente, 25 % de petalita, 11% de albita, 10 a 15% de feldspato potássico, 3 a 5% de espodumênio, entre outros minerais [47].

As reservas de Big Mack, assim como as reservas de Big Whopper, são constituídas, basicamente, por depósitos de petalita, associada com feldspato potássico e por quartzo e muscovita em proporções menores. Além disso, aparecem associados à petalita, embora em pequena concentração, o espodumênio e a eucryptita. Os depósitos minerais de lítio encontrados nessa região superam as 300.000 toneladas [47].

Além das reservas de lítio da província de Ontário, há outras com grandes concentrações de lítio e de importância comercial nas províncias de Quebec, Manitoba e Bernic Lake.

Quixeramobim, Solonópolis, Araçuaí e Itinga, Brasil – Em 2001, o Brasil ocupava a sexta colocação entre os maiores produtores de lítio no mundo. As reservas desse metal estão localizadas, principalmente, nos estados de Goiás e Minas Gerais (Araçuaí e Itinga) e Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará (Quixeramobim, Solonópolis). Nas reservas de Araçuaí e Itinga, predominam os minerais espodumênio, petalita, lepidolita e amblygonita, cuja concentração de Li_2O variava de 3 a 6%. Já nos depósitos minerais de Quixeramobim e Solonópolis, a amblygonita e o espodumênio aparecem como minerais predominantes [47].

Nos últimos anos, no entanto, a alta atividade mineradora tem reduzido rapidamente as reservas nacionais de lítio. Somente em 2004, 9.064 toneladas de minérios (espodumênio) com 5,5% de Li_2O foram produzidos. Em contrapartida, novas reservas de lítio estão sendo descobertas. Ao norte de Minas Gerais, foi descoberta uma nova reserva de petalita estimada em 100.000 toneladas com taxa média de 2% de lítio [47]. As reservas brasileiras de espodumênio e lepidolita, porém, estão cada vez mais escassas. Estima-se que as reservas de lepidolita de Araçuaí e Itinga estejam praticamente esgotadas.

3.2.4. Extração e Produção de Compostos de Lítio

Como o lítio pode ser encontrado tanto em depósitos minerais como em salmouras, diferentes técnicas de extração tiveram que ser desenvolvidas a fim de se adequar cada método às características de cada depósito. Ou seja, as técnicas de extração do lítio encontrado nas salmouras são completamente diferentes daquelas usadas na extração de depósitos minerais. Especificamente, as técnicas usadas em salmouras são dotadas de menos tecnologia e possuem um custo menor que a lavra de minerais litiados [47].

Para recuperar o lítio presente nas salmouras, elas devem se bombeadas do solo para uma lagoa de evaporação na superfície. Nessas lagoas, ocorre a cristalização dos sais, que são separados e enviados para o beneficiamento, onde os sais são processados e o lítio é recuperado na forma de carbonato (Li_2CO_3). Como as salmouras contêm vários sais além dos sais de lítio, após a cristalização de um sal, a salmoura remanescente na lagoa é bombeada para outra lagoa de evaporação vazia para que outro sal cristalize. Esse processo é repetido até que a salmoura atinja seu ponto de saturação, ponto no qual ela precipita com grande concentração de lítio, magnésio e boro. Caso esse processo não seja repetido, o beneficiamento do lítio torna-se inviável economicamente, uma vez que seriam gastos muito mais reagentes para purificar os cristais oriundos das salmouras. A Figura 6 mostra o processo de concentração do lítio nas salinas de Atacama, no Chile [47].

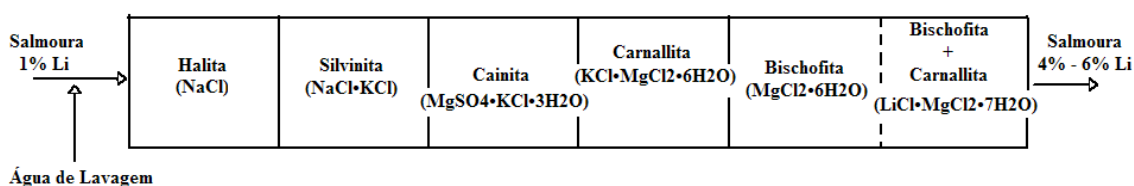


Figura 6. Sequência das lagoas de Evaporação no Salar de Atacama e respectivos produtos formados através da cristalização dos sais [47].

Através da passagem da salmoura por sucessivas lagoas, é possível obter um precipitado final com uma concentração de 4 a 6 vezes maior que aquele obtido se a salmoura passasse por um apenas uma lagoa [47].

As técnicas de produção de compostos de lítio a partir de depósitos minerais apresentam tecnologia mais avançada que as técnicas de produção de compostos de lítio a partir de salmouras. Como consequência, os custos dessa atividade são muito maiores. Neste processo, é grande a necessidade de energia, pois os minérios, normalmente, sofrem um tratamento térmico preliminar a fim de concentrar o lítio presente. Ao contrário do processo usado nas salinas, a produção de compostos de lítio a partir de depósitos minerais não pode usufruir de recursos naturais, como a irradiação solar, ventos fortes e temperatura. Ou seja, nesse processo, as condições necessárias para o beneficiamento do minério precisam ser manipuladas e essa manipulação se resume em aumento dos custos [47].

Existem duas rotas possíveis para a extração do lítio presente nos minerais: a rota ácida e a rota alcalina, ambas via processamento hidrometalúrgico. Na rota ácida, obtém-se, como produto final, o carbonato de lítio. Já na rota alcalina, o hidróxido de lítio aparece como produto final. Antes, no entanto, os minérios passam por uma etapa de redução granulométrica para reduzir o tamanho das partículas. Nessa etapa de britagem, eles são cominuídos até atingir o tamanho de partícula desejado [47].

Nos depósitos minerais da Austrália, por exemplo, as rochas são trituradas em trituradores tipo mandíbula e em trituradores tipo cone até que atinjam um tamanho inferior a 12mm. Após o processo de moagem, o material passa por uma etapa de concentração do lítio, realizada exclusivamente por processos mecânicos, como flotação, separação granulométrica, separação magnética e peneiramento. Uma vez concentrado, o material é enviado para o tratamento hidrometalúrgico para ser processado tanto por rota ácida quanto por rota alcalina.

3.3. Cobalto

3.3.1. Características, Usos e Aplicações

O cobalto é um metal com uma coloração predominantemente azul e bastante denso ($8,8\text{g/cm}^3$), independentemente da sua estrutura cristalina. Ele pode ser encontrado sob uma estrutura hexagonal plana, como ele aparece nas baterias de íons de lítio, ou sob uma estrutura cúbica de face centrada. É um metal ferromagnético sob a forma pura, mas também apresenta boas propriedades magnéticas quando se encontra na forma de policristais [48].

O cobalto na forma metálica apresenta poucas aplicações, mas ele pode ser encontrado na forma de óxido e sais, tendo grande aplicabilidade [48]:

- Como corante na confecção de vidros, cerâmicos e refratários pigmentados. A coloração azulada conferida pelo cobalto se deve ao óxido de cobalto; Quanto maior sua concentração, mais intensa será sua coloração. No caso do uso do óxido de cobalto juntamente com outros óxidos, há formação de pigmentos com outras colorações diferentes da azul.

- Como catalisador em diversas reações como as reações de hidrogenação, polimerização, remoção do enxofre do petróleo, síntese da amônia, entre outras. Tanto óxidos como sais de cobalto têm grande facilidade em formar complexos e pela grande variedade de ligantes desses complexos, o que os torna excelentes catalisadores.

- Na produção de baterias portáteis recarregáveis. Os óxidos de cobalto, especialmente o LiCoO_2 são mais estáveis e mais resistentes a temperaturas extremas que outros óxidos que não contêm cobalto. Além disso, apresentam uma voltagem média maior que outros óxidos, atuando diretamente no desempenho das baterias.
- Como antídoto no caso de envenenamento por cianeto. Sais de cobalto são usados para remover o cianeto do organismo através da formação de complexos estáveis, que não são absorvidos pelo organismo.
- Como tratamento para anemia, substituindo a vitamina B_{12} .

3.3.2. O Cobalto na Natureza

O cobalto pode ser encontrado em diversos lugares ao redor do planeta, mas sempre em pequenas quantidades em plantas, rochas e no solo, assim como na água do mar. O local onde ele pode ser encontrado em maior concentração é justamente em rochas ígneas, associado ao níquel, cobre ou prata, mas também pode ser encontrado associado com ouro, chumbo e zinco [48]. Sua concentração na crosta terrestre é de, aproximadamente, 20mg/kg, enquanto no mar sua concentração varia de 0,1 a 1 ppt [48].

Com relação às rochas, os minerais de cobalto podem ser agrupados de três maneiras diferentes: o primeiro grupo corresponde aos minerais à base de enxofre, como a linnaeita e cattierita; o segundo grupo corresponde aos minerais à base de arsênio (safflorita e smaltita); o terceiro corresponde aos minerais formados por um radical AsS^{3-} (cobaltita e glaucodot). Ainda existe outro grupo em que o cobalto se encontra na forma de óxidos. O mineral mais representativo desse grupo chama-se heterogenita e contém até 64% de cobalto [48].

Os minerais do primeiro grupo são conhecidos por apresentarem as maiores concentrações de cobalto dentre todos os minerais que contem esse metal, destacando-se a linnaeita e a cattierita. A presença de níquel, ferro e cobre mostrados na Tabela 5, e que ocorrem também nos minerais dos grupos 1 e 2 (Tabela 6 e Tabela 7, respectivamente), ocorre em função de alguns minerais apresentarem o cobalto associado a outros metais como já foi descrito anteriormente.

Tabela 5. Composição dos minerais a base de enxofre [48, 49]

Composição (% massa)				
	Linnaeita	Cattierita	Siegenita	Carrollita
Co	57,95	47,89	14,51	28,56
Fe	-	-	21,41	-
Ni	-	-	43,36	9,48
Cu	-	-	-	20,53
S	42,05	52,11	-	41,43

Os minerais do grupo 1, formados por sulfetos, são normalmente encontrados em reservas no Congo, Zâmbia e Estados Unidos. Já os metais à base de arsenieto podem ser encontrados na província de Ontário, Canadá, e nas reservas existentes em Marrocos. Com relação aos minerais do grupo 3, eles são encontrados em reservas localizadas no Congo, Canadá e Estados Unidos, principalmente [48].

Tabela 6. Concentração de cobalto a base de arsênio [48, 49]

Composição (% massa)		
	Safflorita	Skuterudita
Co	21,25	17,95
Fe	6,71	-
Ni	-	5,96
Cu	-	-
As	72,04	76,09

Além desses minerais citados nas tabelas, existem muitos outros espalhados ao redor do mundo, como, por exemplo, a pirita, pirrotita, eritrita, etc. Esses minerais normalmente estão associados à presença de níquel e ferro, porém, eles também contêm cobalto que pode ser extraído do mineral, mesmo que em concentrações muito pequenas [48].

Tabela 7. Concentração de cobalto dos minerais a base de AsS3- [48,49].

Composição (% massa)		
	Cobaltita	Glaucodot
Co	35,52	26,76
Fe	-	8,45
Ni	-	-
S	19,33	19,42
As	72,04	45,37

3.3.3. Reservas de Cobalto

A maior parte das reservas de cobalto está concentrada no continente africano (80,8%), sendo que a República Democrática do Congo, África do Sul e Marrocos são os países que detêm a maior parte dessas reservas [50]. As demais reservas estão distribuídas entre os continentes: 9% nas Américas do Norte e Central, 5,5% na Europa, 2,4% na Oceania e 2,1% na Ásia. A América do Sul é o único continente que não tem depósitos minerais significativos, não chegando a 0,1% das reservas mundiais de cobalto. As poucas reservas encontradas na América do Sul encontram-se na Argentina e no Brasil. Aqui, existe uma pequena região mineradora, localizada ao norte de Goiás e ao sul do Pará, onde são encontradas pequenas minas de onde se podem extrair minerais de cobalto como subprodutos, a partir do processo de mineração do níquel [48]. A Tabela 8 mostra os países detentores das principais reservas de cobalto no mundo.

Tabela 8. Reservas de cobalto [48]

Países	Reservas (x1000 tons)
RDC	1920
Cuba	1048
Estados Unidos	>764
Zâmbia	370
Nova Caledônia	385
Austrália	295
Canadá	250
Brasil	>9

A Tabela 8, no entanto, não reflete aquilo que acontece no mercado mundial de cobalto. Cuba, por exemplo, detém a segunda maior reserva de cobalto do mundo, mas sua participação na produção mundial de cobalto está entre 5-6,5%. Da mesma forma, a África do Sul, com reservas muito menores e insignificantes comparadas às de Cuba, tem uma participação equivalente no mercado mundial. Tudo isso se deve ao tipo de mineral encontrado em cada reserva. As reservas encontradas em Cuba são de minerais (peridotita e serpentita) com baixa concentração de cobalto (0,1%), tornando a produção desse metal economicamente inviável em função dos altos custos. Por outro lado, as reservas encontradas na RDC, Zâmbia e algumas das reservas dos Estados Unidos e Canadá são formadas por minerais com alta concentração de cobalto, como a linnaeita e carrolita (Tabela 5).

Sendo assim, a produção de cobalto torna-se mais viável em função do melhor custo-benefício obtido no processamento desses minerais, fazendo com que a RDC seja responsável por metade da produção mundial de cobalto [48].

3.3.4. Extração e Produção de Compostos de Cobalto

Para aumentar a eficiência de extração do cobalto dos minerais, a rocha é submetida, primeiramente, a processos de beneficiamento para a concentração do metal. As principais técnicas de beneficiamento utilizadas são a britagem/moagem, separação gravimétrica e a flotação [48].

Os minerais de arsenieto, como a skuterudita, são separados, em geral, em função de sua densidade. A partir da diferença de densidade de cada um dos minerais que formam uma rocha, é possível obter a concentração do cobalto. Esse processo é utilizado para concentrar os minérios de cobalto a partir dos depósitos rochosos encontrados no Marrocos. Após esse processo, a partir de um material virgem, contendo 2% de cobalto, é possível obter um concentrado com até 14% do mesmo. Para a concentração dos minerais à base de sulfoarsenietos, a flotação é a técnica mais utilizada. A partir de determinados sais (xantatos) com pH entre 4 e 5, é possível concentrar os minerais desse grupo, como a cobaltita [48].

Os minerais à base de sulfetos também são tratados por flotação. Com esse processo, conseguem-se resultados com até 3% de cobalto. Esse processo é aplicado em larga escala nas minas na RDC, para concentrar a carrolita. Ela é colocada em um tanque com pH alcalino ($\approx 9,2$) para que não haja a dissolução dos metais em solução. No tanque, também são colocados xantatos, que auxiliam na separação gravimétrica

retendo as partículas menos densas, que correspondem ao material de interesse no processo. Por fim, ainda há o borbulhamento de um gás que carrega as partículas do mineral para a superfície, onde são separadas. Esse processo é bastante comum também nas minas de minerais sulfatados do Canadá, Zâmbia e Estados Unidos, apresentando apenas pequenas variações com relação aos agentes de flotação, pH e reagentes utilizados, mas que não provocam alterações significativas no resultado final [48].

Uma vez concentrados, os minerais são submetidos a técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas. Se submetidos a técnicas pirometalúrgicas, os minerais são postos em fornos onde são reduzidos e transformados em ligas metálicas. Aplicando técnicas hidrometalúrgicas, os minerais são lixiviados via rota ácida ou básica, separados por precipitação seletiva ou extração por solventes e recuperados por eletro-obtenção normalmente. O detalhamento dessas técnicas está descrito no item 3.7.

3.5. Pilhas e Baterias

As pilhas e baterias são dispositivos cuja função é gerar potência elétrica e armazenar energia através de reações de oxidação-redução. Desde 1800, quando Alessandro Volta desenvolveu a primeira pilha, esses dispositivos vêm sofrendo constantes aperfeiçoamentos a fim de que possam satisfazer às necessidades de armazenamento de energia do mundo atual [51]. Em 1839, Daniel apresentou o seu modelo de pilha já com algumas mudanças com relação à pilha de Volta. Em 1869, surgiu o primeiro protótipo de uma pilha seca, resultante da necessidade de uma fonte portátil de energia de maior capacidade e fácil manutenção para a utilização em telégrafos. Contudo, a pilha de Leclanché, como foi chamada, só foi produzida para comercialização 80 anos mais tarde, a partir de 1946. Daí em diante, a evolução das baterias sucedeu-se mais rapidamente, acompanhando o desenvolvimento da economia mundial. As pilhas de Leclanché ou pilhas secas foram substituídas, posteriormente, pelas pilhas alcalinas (Zn/MnO_2) e pelas pilhas de lítio em função do seu desempenho. Ainda hoje, esses três dispositivos, também chamados de pilhas primárias, são comercializados. Porém, algumas mudanças em sua composição tiveram que ser realizadas, visando à adequação às leis ambientais [51].

Paralelamente a esse mercado, outros tipos de pilhas, conhecidas como pilhas secundárias ou recarregáveis, têm sido estudados desde 1940, quando surgiram as primeiras baterias de chumbo-ácido. Esse tipo de bateria apresenta a possibilidade de

recarga como a principal vantagem em relação às pilhas primárias. Esse segmento, assim como o anterior, seguiu a tendência de aperfeiçoamento, produzindo baterias com maior capacidade e maior potência, conforme a Figura 7. Nesse contexto, então, surgiram as baterias de Ni-Cd e NiMH, que foram amplamente utilizadas desde o surgimento da telefonia móvel. Anos mais tarde, entretanto, elas foram preteridas por novas baterias mais eficientes e menos prejudiciais ao meio ambiente, como as de íons de lítio e lítio-polímero. As duas últimas são aquelas encontradas nos telefones celulares produzidos atualmente, assim como em mp3 players, câmeras digitais, filmadoras e laptops [51].

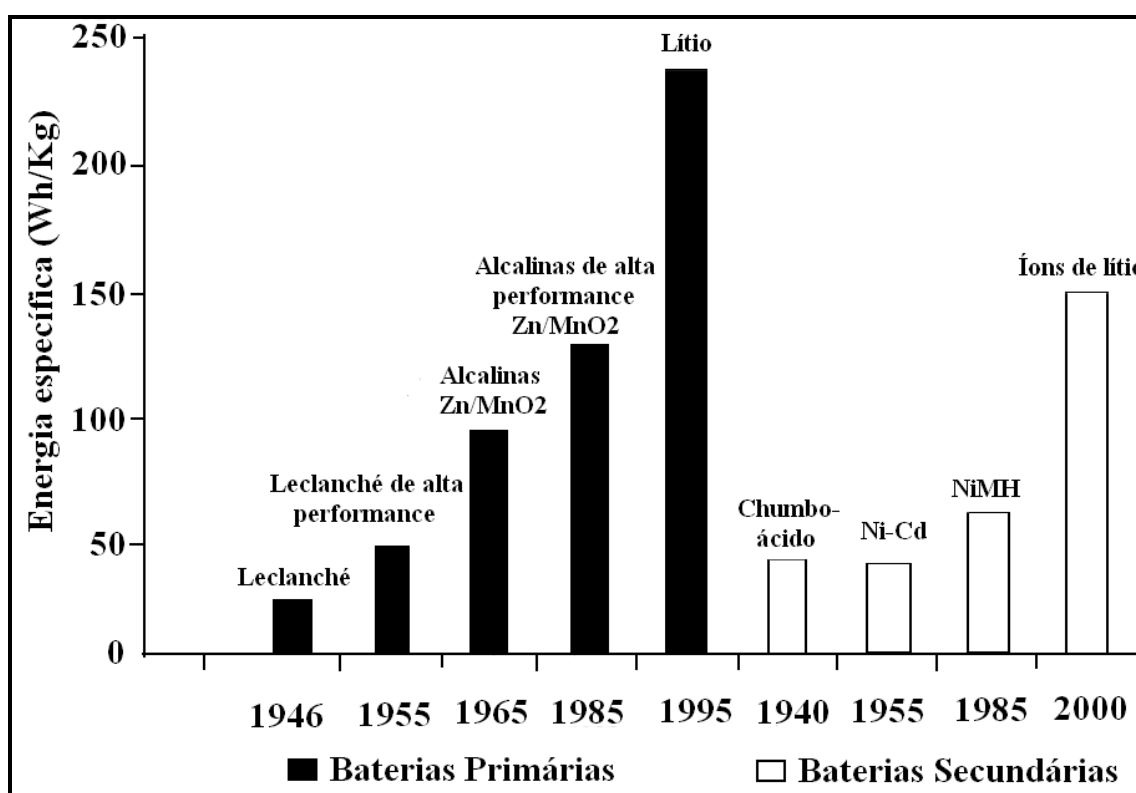


Figura 7. Evolução do desempenho das pilhas e baterias [52]

3.5.1. Baterias Secundárias de Íons de Lítio

As baterias de íons de lítio são estudadas desde o fim dos anos 80. Entretanto, seu alto custo de produção na época inviabilizava sua produção. Somente na metade dos anos 90, depois de alguns melhoramentos e baixas no custo de produção, elas foram ganhando espaço e substituindo as baterias de NiMH devido, principalmente, a sua maior eficiência e menor toxicidade [1].

3.5.1.1. Composição das Baterias de Íons de Lítio

3.5.1.1.1 Eletrodo Positivo

O eletrodo positivo das baterias de íons de lítio é composto por um óxido metálico litiado colado em uma folha de alumínio. Essa folha de alumínio representa o coletor de carga do eletrodo, que é responsável pela mobilidade eletrônica nas baterias. Os óxidos litiados representam o material ativo do cátodo das baterias. Ou seja, são eles os responsáveis pelas reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo positivo das baterias [51].

Desde o início dos anos 90, quando as baterias de íons de lítio começaram a ser desenvolvidas, diversos óxidos foram produzidos. Os principais óxidos existentes são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Propriedades dos óxidos presentes nos cátodos das baterias de íons de lítio [52, 53]

Óxidos	Capacidade específica (mAh/g)	Voltagem média (V)
LiCoO₂	155	3,88
LiMn₂O₄	120	4
LiNiO₂	200	3,55
LiFePO₄	150	3,3
Li₂FePO₄F	115	3,6
LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂	180	3,8

O LiNiO₂ apresenta a maior capacidade dentre os óxidos litiados produzidos para as baterias de íons de lítio, além de ter um baixo custo. No entanto, não é muito utilizado comercialmente devido a sua instabilidade. O LiNiO₂ se decompõe mais facilmente que os outros óxidos em função de sua maior sensibilidade com relação à temperatura. Por esse motivo, esse óxido tem sido preterido por outros mais resistentes à temperatura e, conseqüentemente, mais estáveis, como o LiCoO₂. Este, por sua vez, apresenta uma capacidade menor que o anterior, mas uma voltagem média maior. É o óxido mais comum presente nos eletrodos positivos das baterias de íons de lítio devido ao seu bom desempenho, mesmo que apresente um maior custo de produção em função da utilização do cobalto. Existem, também, compostos intermediários entre esses dois

óxidos, tais como $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, cujas propriedades apresentam valores intermediários às propriedades do LiNiO_2 e do LiCoO_2 [52, 73].

O LiMn_2O_4 é outro óxido desejável do ponto de vista econômico em função de seu baixo custo e da sua alta voltagem média, em torno de 4V. No entanto, é o óxido que apresenta um dos menores valores para capacidade específica, além de apresentar alta perda de carga para situações em que as baterias ficam longos períodos sem serem utilizadas [52, 73].

Outra alternativa são os óxidos di ou tri-metálicos, compostos por uma mistura de lítio e metais de transição (Mn, Co, Ni), como o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Esses óxidos apresentam excelentes propriedades eletroquímicas comparando com outros óxidos existentes. Possuem elevada capacidade específica, superando, inclusive, a capacidade do LiCoO_2 , além de serem mais resistentes aos efeitos da sobrecarga e apresentarem maior estabilidade e maior retenção de carga [53].

O LiFePO_4 é considerado o material mais promissor para constituir o eletrodo positivo das baterias de íons de lítio no futuro, especialmente para aquelas utilizadas em carros elétricos. Ele tem como principais características, a estabilidade térmica, mesmo quando a bateria está completamente carregada, e o baixo custo em relação aos outros materiais usados, além de ser menos nocivo ao meio ambiente, já que não é constituído de nenhum metal tóxico. Entretanto, possui baixa condutividade eletrônica, que reduz sua capacidade e seu desempenho [54].

Além desses óxidos, outras alternativas têm sido estudadas, como $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ e outros óxidos de composição semelhante aos já existentes, visando a melhor desempenho e eficiência para as baterias. Dessa forma, os materiais vão sendo aperfeiçoados e adaptados para novas funções, como o carro elétrico, por exemplo, satisfazendo à crescente necessidade de energia e potência exigida pelo mundo atual [55].

Embora haja uma diversidade de óxidos desenvolvidos, eles aparecem sempre sob duas formas: ou na forma de olivinas (LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, LiFePO_4) ou na forma de espinélios (LiMn_2O_4). As olivinas são estruturas hexagonais onde os íons de lítio se localizam nos espaços vazios entre as camadas de oxigênio, enquanto os átomos de cobalto, níquel ou ferro se colocam no centro dos octaedros formados pelos átomos de oxigênio ou pelos íons fosfato [52]. Já os espinélios são estruturas cúbicas de face centrada onde os íons de lítio se colocam nos interstícios tetraédricos e os átomos

de manganês nos sítios octaédricos. As estruturas citadas acima são mostradas na Figura 8.

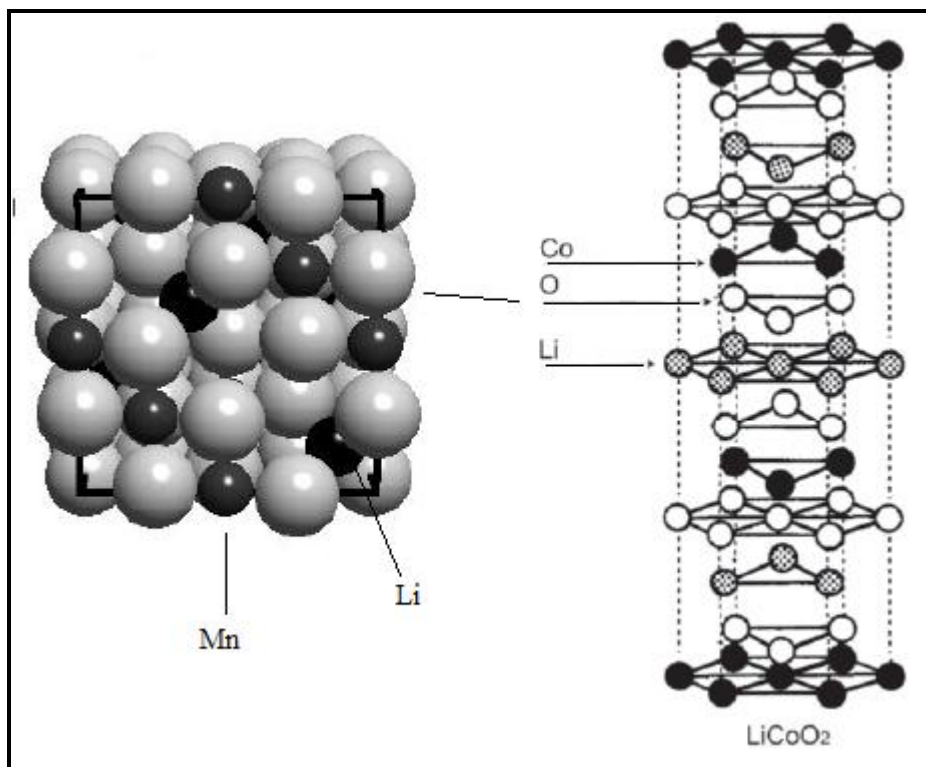


Figura 8. Estrutura do espinélio (à esquerda) e da olivina (à direita) [52]

3.5.1.1.2 Eletrodo Negativo

O eletrodo negativo é composto, atualmente, por várias camadas de átomos de carbono empilhadas e arranjadas de forma hexagonal, entre as quais se localizam os íons de lítio. O resultado final desse arranjo é a formação de uma estrutura de grafite, que representa o material ativo do ânodo. Esse grafite, por sua vez, é colado em uma folha de cobre, que atua como coletor de carga, assim como atua a folha de alumínio no cátodo das baterias de íons de lítio. O material ativo tanto do cátodo quanto do ânodo, portanto, é colado no respectivo coletor de carga com uma resina polimérica chamada PVDF (fluoreto de polivinilideno) [56].

As primeiras baterias de íons de lítio produzidas utilizavam o coque de petróleo como material ativo nos ânodos das baterias. Posteriormente, esse material foi substituído pelo grafite e por outros compostos de carbono por estes apresentarem maior capacidade específica. Os eletrodos à base de grafite apresentam capacidade específica equivalente a 300 mAh/g em comparação aos 180 mAh/g das baterias cujos eletrodos negativos são compostos por coque de petróleo. Além disso, o eletrodo à base de grafite

possui uma pequena área superficial devido à diferença do arranjo entre os átomos de carbono, o que reduz a perda de carga irreversível das baterias que ocorre no primeiro ciclo de carga-descarga. Isso porque, no primeiro ciclo, ocorrem reações irreversíveis que formam camadas de passivação na interface grafite-eletrólito, reduzindo, dessa forma, a condutividade eletrônica e, conseqüentemente, a perda de carga irreversível. [52].

3.5.1.1.3. Eletrólito

São conhecidos, hoje, quatro tipos de eletrólitos que vêm sendo estudados e usados para a aplicação em baterias de íons de lítio: os eletrólitos cerâmicos, poliméricos, líquidos e aqueles em forma de géis [52].

Os eletrólitos cerâmicos são recentes e ainda não são aplicáveis para as baterias de íons de lítio. Este tipo de eletrólito consiste em um material inorgânico sólido que deve ser um bom condutor iônico. Já os eletrólitos em forma de géis, assim como os poliméricos, têm aplicações, principalmente, na fabricação de baterias de lítio-polímero. O eletrólito polimérico, que dá nome às baterias de lítio-polímero, é formado por sais de lítio dissolvidos em um polímero de alto peso molecular, sem a presença de solventes. Já o eletrólito em forma de gel mantém a mesma estrutura do anterior, mas contém uma quantidade de solvente que é absorvida pelo polímero, assim como os sais de lítio. A grande vantagem desses dois eletrólitos está nas melhorias das condições de segurança, já que não são utilizadas substâncias voláteis ou inflamáveis [52].

No entanto, o mais utilizado dos eletrólitos é composto por sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos (carbonatos em sua maioria), juntamente com alguns aditivos para melhorar sua estabilidade e aumentar a segurança, que são absorvidos pelo separador (membrana polimérica). A vantagem desse tipo de eletrólito com relação aos outros é sua alta condutividade iônica, que é o parâmetro mais importante na escolha do eletrólito. Dentre os solventes líquidos já estudados, encontram-se os carbonatos orgânicos (alquilas), éteres, ésteres e até alguns solventes inorgânicos. Mas o grupo que mais se destaca são os carbonatos orgânicos em função de suas características favoráveis. Enquanto os ésteres e alguns solventes inorgânicos apresentam dificuldades para a formação da interface sólido-eletrólito, éteres apresentam baixo potencial de oxidação, o que afeta o desempenho das baterias. Em contrapartida, as alquilas são altamente condutoras de íons e extremamente reativas em

baixos potenciais, o que as torna instáveis num primeiro momento. Porém, essa instabilidade é controlada com a formação da interface sólido-eletrólito [62].

A Tabela 10 mostra algumas características dos solventes que influem diretamente no desempenho das baterias. O etileno carbonato (EC) e o propileno carbonato (PC), por exemplo, apresentam grande condutividade iônica e boa estabilidade térmica, que são duas das mais importantes características para que as baterias tenham um bom desempenho. Porém, O EC, em temperatura ambiente, encontra-se em estado sólido, pois apresenta ponto de congelamento em 39°C. Dessa forma, sua condutividade e eficiência reduzem com a diminuição da temperatura. Isso também explica seu mau desempenho em temperaturas muito baixas. Já o PC tem um ponto de congelamento de -48°C, o que possibilita sua utilização em temperaturas mais baixas. A mistura dos dois, portanto, provoca um aumento natural da estabilidade térmica do eletrólito, resultando num bom funcionamento das baterias numa ampla faixa de temperatura. Por outro lado, sabe-se que o PC provoca a esfoliação do grafite em função da extensa cointercalação no material anódico das baterias durante o processo de carga [61]. Essa cointercalação do PC no grafite causa a redução da concentração desse solvente no eletrólito e provoca uma queda na mobilidade dos íons de lítio, resultando na perda de eficiência da bateria.

Tabela 10. Propriedades físicas dos carbonatos orgânicos presentes nos eletrólitos das baterias de íons de lítio [52]

Solvente	Peso molecular (g/mol)	PF (°C)	PE (°C)	Constante dielétrica (ε)	Viscosidade (cP)	Ponto de fulgor (°C)
EC	88,1	39	248	89,6 (40°C)	1,86	150
PC	102,1	-48	242	64,4	2,5	135
DMC	90,1	4	90	3,12	0,59	18
EMC	104,1	-55	109	2,9	0,65	21,7
DEC	118,1	-43	126	2,82	0,75	25

O etil-metil-carbonato (EMC), assim como o PC, apresenta boa estabilidade térmica. O EMC, comparado aos outros carbonatos orgânicos, é o que apresenta maior

compatibilidade térmica com o EC. A mistura dos dois favorece a formação de um eletrólito com alta condutividade iônica em temperaturas mais baixas. Além disso, o EMC, bem como os outros carbonatos orgânicos lineares (DEC e DMC), apresenta baixa viscosidade e são facilmente absorvidos pelo separador, aumentando a condutividade iônica dos eletrólitos [63]. Além da estabilidade térmica citada, esses carbonatos favorecem a formação de uma interface sólido-eletrólito estável. Em temperaturas mais negativas, no entanto, a mistura EC-EMC apresenta uma queda no rendimento pela redução da condutividade. Isso pode ser explicado pelo fato de o EMC não apresentar boa miscibilidade com o EC. Dessa forma, em baixas temperaturas, o EC sofrerá cristalização, causando a redução da mobilidade iônica no eletrólito e queda no desempenho das baterias em temperaturas negativas. Adicionando PC a essa mistura, percebe-se uma melhora nesse desempenho, embora haja uma redução da condutividade. Segundo Zhang et al. [57] e Jow et al. [58], em baixas temperaturas a condutividade das baterias não é o fator predominante para um bom desempenho. O que realmente interfere no desempenho das baterias em temperaturas muito baixas é a redução da resistência da interface sólido-eletrólito à condução de íons, favorecida pela adição do PC.

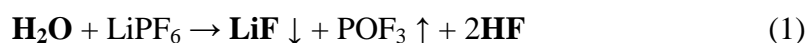
Embora os solventes mais utilizados sejam o EC, PC e EMC, os outros carbonatos DMC e DEC também são bastante comuns. Eles são usados sempre combinados com EC, PC e EMC, formando misturas binárias, ternárias e até quaternárias. As vantagens de se ter esses solventes em uma mistura são sua baixa viscosidade, que amplia a condutividade do eletrólito, e o baixo ponto de congelamento, com exceção do DMC, que promove uma melhora no desempenho das baterias em baixas temperaturas. Como desvantagens, no entanto, podem ser citadas a pequena constante dielétrica, que limita a mobilidade dos íons, o baixo ponto de fulgor e o fato de serem líquidos inflamáveis.

Com relação aos sais de lítio, sua presença nas baterias de íons de lítio se deve, fundamentalmente, ao processo de condução iônica. Ou seja, são esses sais, dissolvidos no eletrólito, que promovem o transporte de íons do cátodo para o ânodo no processo de carga e do ânodo para o cátodo no processo de descarga. Por isso, é essencial que esses sais tenham como principais características uma elevada condutividade iônica, estabilidade térmica e química e propriedades de segurança aceitáveis, tais como baixa taxa de corrosão e inflamabilidade, atóxicos ao meio ambiente e à saúde humana e baixa reatividade. Essas propriedades são encontradas em sais de lítio inorgânicos em sua

maioria (LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiBr), mas já existem alguns sais litiados orgânicos em estudo como o LiN(SO₂C₂F₅)₂ e o LiN(SO₂CF₃)₂ [52, 59, 60, 61].

Dentre os sais citados, o LiClO₄ e o LiAsF₆ não são utilizados na produção de baterias, mesmo apresentando algumas características favoráveis, pois não apresentam as devidas condições de segurança. Enquanto o LiClO₄ é altamente reativo devido ao seu ânion, ClO₄⁻, podendo causar explosões, o LiAsF₆ é extremamente tóxico em função da presença do Arsênio (AsF₆⁻ e produtos resultantes da decomposição do sal) [61].

Já o LiPF₆ apresenta alta condutividade iônica em comparação com os outros sais (>10⁻³S/cm), é altamente solúvel em solventes não-aquosos, aparenta ter boa estabilidade em uma ampla faixa de temperatura e é extremamente seguro (não é explosivo nem tóxico) [62], além de ser um bom agente passivador do alumínio presente nos cátodos [63]. Entretanto, ele apresenta desvantagens com relação a outros sais: é altamente higroscópico, favorecendo a reação com água e formando, principalmente ácido fluorídrico e fluoreto de lítio, conforme a reação 1 [62]:



Esse ácido fluorídrico, por sua vez, reage com a interface sólido-eletrólito, formada a partir da redução dos solventes (2) durante o primeiro ciclo de carga-descarga de uma bateria. O resultado dessa reação é a produção de mais LiF (3), que apresenta baixíssima permeabilidade para os íons de lítio [61]. Esse sal, então, integrar-se-á à interface sólido-eletrólito, provocando a redução da mobilidade iônica e, conseqüentemente, da eficiência da bateria, uma vez que a interface sólido-eletrólito, formada por carbonatos de lítio, é altamente permeável aos íons de lítio.

Para competir com LiPF₆ surgem como alternativas, principalmente, o LiBF₄ e os sais de lítio orgânicos, desenvolvidos especialmente para baterias de íons-polímero, mas que apresentam resultados satisfatórios também para eletrólitos líquidos. Os eletrólitos orgânicos como o LiN(SO₂C₂F₅)₂ apresentam maior estabilidade química e térmica que sais litiados inorgânicos (LiPF₆ e LiBF₄), o que possibilita o melhor funcionamento das baterias numa faixa maior de temperatura, e não reagem com água, evitando formação de produtos que possam interferir na interface sólido-eletrólito. Em

contrapartida, ele corrói o coletor de carga de alumínio do cátodo, além de ter maior custo, o que inviabiliza sua utilização [61, 62].

O LiBF_4 , por sua vez, apresenta características semelhantes ao LiPF_6 com a vantagem de apresentar menor custo, maior performance em baixas temperaturas e de ser menos higroscópico. Ele ainda apresenta baixíssima resistência de transferência de carga se comparado aos outros sais. O fato de ele ser menos higroscópico dificulta a sua reação com água e diminui a formação dos produtos indesejados como o LiF . Porém, a alta simetria e tamanho reduzido do seu ânion resultam numa baixa condutividade e dificultam sua dissolução em solventes para o uso em temperaturas negativas supercríticas [52, 64]. Além disso, o alto grau de simetria da molécula dificulta sua reação com o solvente para formação da interface sólido-eletrólito. Outra desvantagem reside no fato de ele ser termicamente mais instável que o LiPF_6 .

Para atenuar as desvantagens do LiBF_4 , Zhang [64] sintetizou um novo sal, semelhante ao LiBF_4 . Conforme os resultados obtidos o novo sal, LiBF_3Cl , mantém as características favoráveis do anterior, mas melhora sua solubilidade em solventes e sua condutividade, facilitando a preparação de soluções para o uso em temperaturas negativas extremas. Além disso, a redução da simetria da molécula torna o novo sal mais reativo e facilita a interação com o solvente para a formação da interface sólido-eletrólito.

Outro componente importante para o bom desempenho das baterias são os aditivos adicionados ao eletrólito. Além de passivar o eletrodo, tal como o BF_3 , evitando que haja sua degradação pela intercalação do eletrólito em sua estrutura [52], os aditivos ainda são responsáveis pela manutenção da condutividade dos íons de lítio através da interface sólido-eletrólito. O hexametildissilazano (HMDS), por exemplo, reage com a água, impedindo a decomposição do sal mostrada na reação 1 e, conseqüentemente, a formação do LiF (3), prejudicial para a condutividade iônica das baterias [52]. O PVDF também é um aditivo passivante, que protege o eletrodo negativo contra esfoliações provocadas pelo contato entre solvente-ânodo e o eletrodo positivo, evitando a dissolução do alumínio [59].

Alguns aditivos como o Trimetilfosfato (TMP) ainda servem como retardante de chamas, dando maior segurança às baterias. O TMP é um composto bastante volátil que evolui para a forma gasosa em presença do calor (4). Quando em chamas, o TMP libera íons fosfato (5) que captam íons hidrogênio presentes no eletrólito (6), que são os maiores responsáveis por alimentar as chamas. Sendo assim, caso haja o aquecimento

das baterias, o TMP reage com o eletrólito, resultando na escassez dos íons de hidrogênio e inibindo o fogo. Abaixo são mostrados os mecanismos das reações do TMP em caso de aquecimento das baterias [59]:



Formação da Interface Sólido-Eletrólito

A *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), ou interface sólido-eletrólito, ou ainda camada passivante, é a película que se forma no eletrodo negativo após a primeira carga das baterias. Durante o processo de carga, quando o potencial se encontra numa faixa entre 0,7 – 1,5V, os solventes orgânicos e os produtos da decomposição do sal de lítio sofrem redução no eletrodo negativo. O resultado dessa redução é uma película fina formada sobre o mesmo (Figura 9) contendo compostos como Li_2CO_3 , LiOH , Li_2O , LiOCH_3 , CO_2 , ROCO_2 , etc., variando conforme os solventes e o sal de lítio usados [52, 61]. Como se pode ver, a formação dessa camada sobre o eletrodo negativo consome íons de lítio. Sendo assim, sua formação resulta na perda de capacidade das baterias de íons de lítio, uma vez que esse processo de redução é irreversível. Essa redução da capacidade, por sua vez, varia conforme os solventes usados. Para compensar essa perda de carga, normalmente as baterias são produzidas com uma quantidade maior do material ativo do eletrodo positivo, que repõe os íons de lítio perdidos para a película formada.

Contudo, a interface sólido-eletrólito também oferece vantagens. A formação da SEI resulta numa película química e termicamente estável que inibe o contato direto entre o eletrodo negativo e o eletrólito. Com isso, o processo de redução dos componentes do eletrólito cessa a partir da formação da SEI, assim como a perda de material e a redução de capacidade. Além disso, ela serve como uma camada passivante, impedindo a esfoliação da estrutura de grafite do eletrodo negativo causada, principalmente, pelo PC. Outro ponto favorável no que diz respeito à formação dessa película é a manutenção da condutividade iônica. Os diversos componentes formadores da SEI, principalmente os compostos semiorgânicos, como o ROCO_2Li , e os carbonatos (CO_3^{2-}) apresentam boa permeabilidade aos íons de lítio. Até mesmo as hidroxilas e óxidos litiados apresentam permeabilidade considerável para Li^+ . O mesmo não ocorre,

no entanto, para o LiF, resultante da decomposição do sal de lítio e reação com água. Como o LiF é uma molécula bastante estável, mesmo em um meio onde ela pudesse ser solvatada, a quebra da ligação Li-F é muito difícil, resultando na falta de sítios livres para a locomoção dos íons de lítio. Dessa forma, quanto maior a concentração de LiF na SEI, menor será sua condutividade iônica.

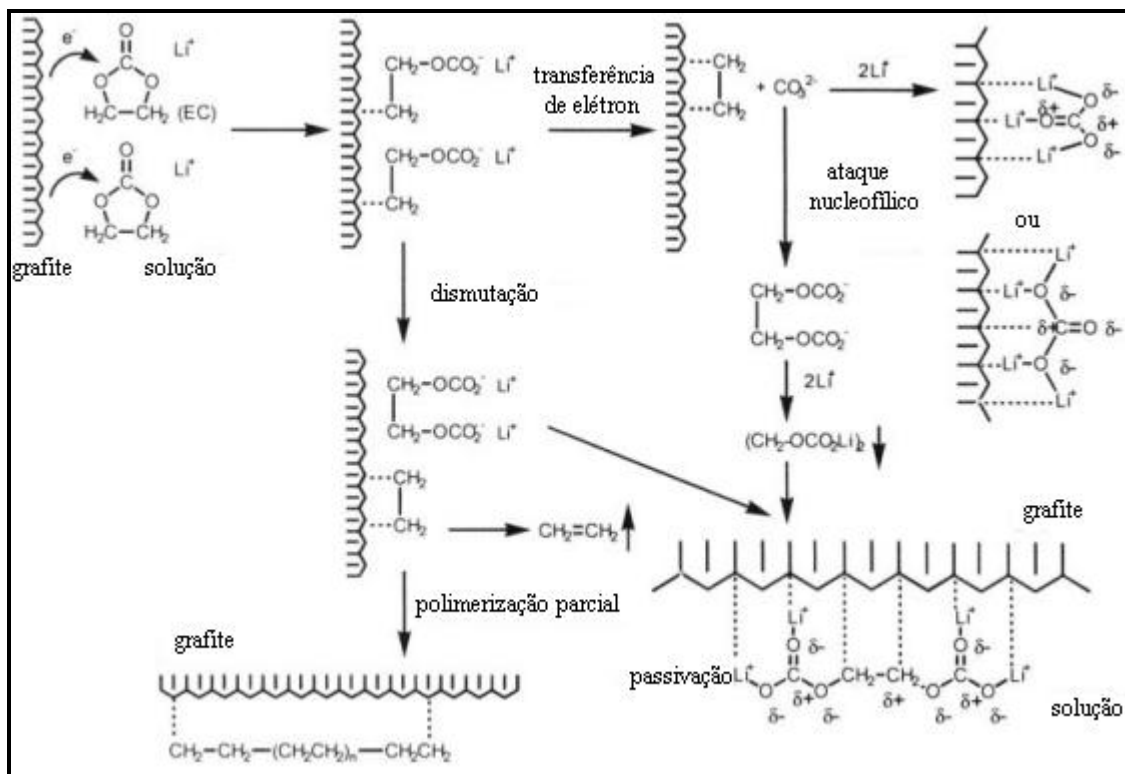


Figura 9. Mecanismos de redução do EC no eletrodo negativo e formação da SEI [65].

3.5.1.2. Características das Baterias de Íons de Lítio

As baterias de íons de lítio apresentam diversas vantagens com relação às outras baterias portáteis recarregáveis, tais como: alta densidade energética, baixíssima taxa de autodescarga, ausência do efeito memória e maior segurança no manuseio. Além disso, elas apresentam longos ciclos de vida e são extremamente leves, permitindo que sejam projetadas para terem massa e tamanhos reduzidos, mas não funcionam apropriadamente em baixas temperaturas [1].

A elevada densidade energética das baterias de íons de lítio, assim como sua energia específica, se deve a sua maior diferença de potencial entre os eletrodos com relação às outras baterias secundárias. Em comparação com as baterias de Ni-Cd e NiMH, as baterias de íons de lítio apresentam uma voltagem três vezes maior como mostra a Figura 10. Consequentemente, a energia específica e a densidade de energia

das baterias de íons de lítio (Figura 11) também serão significativamente maiores, uma vez que ambas as variáveis são dependentes da diferença de potencial de cada sistema. Ou seja, considerando que a potência elétrica resulta da multiplicação da corrente elétrica e a diferença de potencial do sistema, conforme a equação (1a) [52],

$$P = i \times U \quad (1a)$$

ou

$$[W = A \times V] \quad (1b)$$

e que a energia resulta da multiplicação do tempo e da potência gerada pelo sistema, conforme a equação (2a) [52],

$$E = P \times t \quad (2a)$$

ou

$$[Wh = W \times h] \quad (2b)$$

a energia do sistema será tantas vezes maior quanto for a diferença de potencial do sistema, uma vez que energia e diferença de potencial são diretamente proporcionais. O mesmo vale para a energia específica e para a densidade energética.

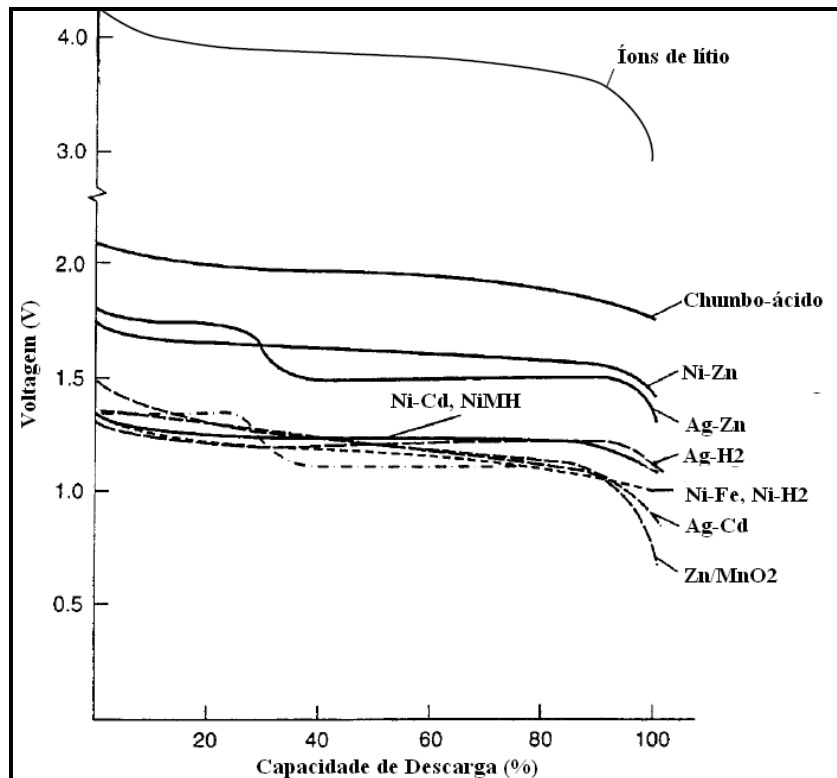


Figura 10. Perfil de descarga das baterias portáteis recarregáveis com taxa de descarga de aproximadamente C/5 [52].

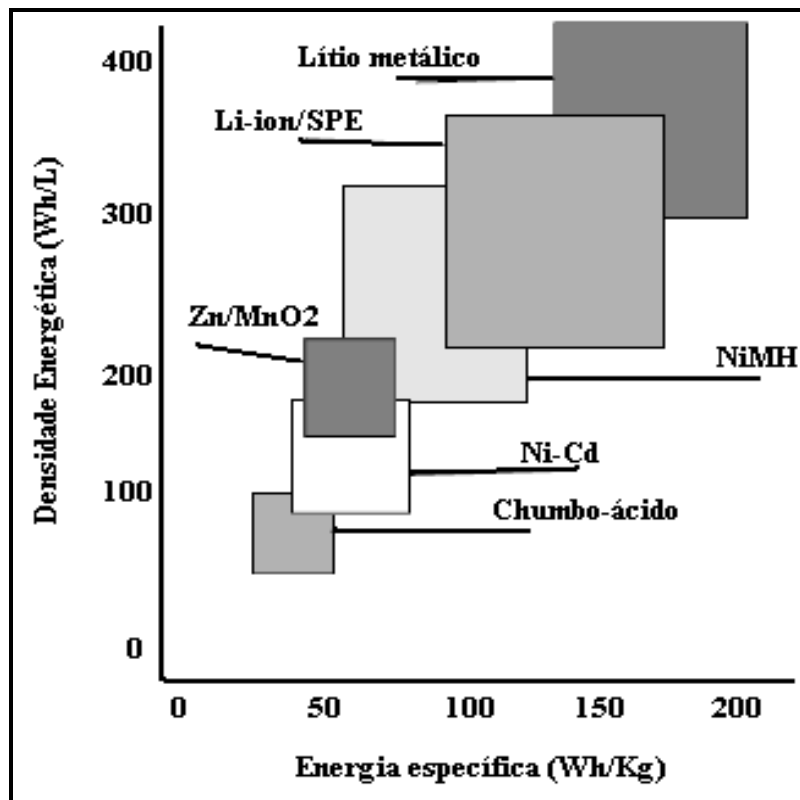


Figura 11. Energia específica x Densidade de energia das baterias secundárias [52]

As baterias de íons de lítio ainda apresentam o maior tempo de operação dentre as baterias secundárias, podendo chegar a 12 horas em comparação às 8 horas de funcionamento a que podem chegar as baterias de NiMH e NiCd durante uma única descarga. Em compensação, o número de ciclos de carga-descarga das baterias de NiCd é maior que o das de íons de lítio. Precisar o número de ciclos, entretanto, é complicado, pois existem diversos fatores que influenciam no tempo de vida útil das baterias. Fatores como temperatura, regime de carga e descarga e cuidados no manuseio das baterias são os principais fatores responsáveis pela variação do número de ciclos suportados por uma bateria durante sua vida útil. As baterias de íons de lítio produzidas atualmente apresentam, aproximadamente, 1000 ciclos de carga-descarga. Já para as baterias de NiMH, esse número varia de 300 a 600 ciclos, enquanto para as baterias de NiCd, esse número ultrapassa os 1000 ciclos. Com o passar do tempo, no entanto, a capacidade das baterias se torna reduzida em função da degradação natural dos materiais dos eletrodos, seja por corrosão ou por reações irreversíveis que ocorrem no interior de todas as baterias e que consomem o material ativo dos eletrodos. Assim, seu tempo de operação se reduz, causando uma aceleração do número de ciclos carga-descarga utilizados [52].

A temperatura de operação das baterias também influencia de maneira considerável o seu tempo de vida útil. As baterias de íons de lítio são projetadas para operarem na faixa de temperatura entre -20°C e 50°C [52], sendo que a temperatura ótima de operação é de 20°C . Fora dessa faixa, o desempenho das baterias cai consideravelmente, principalmente em baixas temperaturas. A -10°C , já se pode observar queda significativa da capacidade das baterias e condutividade iônica de seu eletrólito [66, 67, 68, 69].

A redução da capacidade ocorre devido à queda da tensão da bateria. Esse fato, por sua vez, resulta do aumento da polarização das células das baterias devido à diminuição da condutividade iônica na interface formada entre o eletrodo-negativo e o eletrólito, da queda da velocidade das reações eletroquímicas e, principalmente, da baixa difusividade dos íons de lítio no ânodo em baixas temperaturas [66, 67, 68, 69].

A baixa difusividade dos íons de lítio no ânodo ainda provoca um comportamento assimétrico das baterias durante o ciclo de carga-descarga. Segundo Zhang *et al.*, 2002, 2003 [66, 68], durante o processo de descarga das baterias, a resistência à transferência de carga na interface eletrodo negativo-eletrólito em baixas temperaturas se torna bastante alta em função da baixa difusividade dos íons no ânodo, resultando num aumento da polarização e prejudicando o processo de carga seguinte.

Já em altas temperaturas, há possibilidade de degradação do eletrólito, uma vez que ele é composto por solventes orgânicos voláteis. Sendo assim, há perda de capacidade das baterias, já que a degradação do eletrólito reduz a área de mobilidade dos íons [52].

No que diz respeito ao processo de autodescarga, as baterias de íons de lítio apresentam melhor retenção de carga dentre todas as baterias secundárias [52].

Segundo a Figura 12, as baterias de íons de lítio possuem uma perda de carga de, aproximadamente, 2% ao mês ou 24% ao ano, mostrando um desempenho muito superior em relação às suas antecessoras, as baterias de NiMH [52].

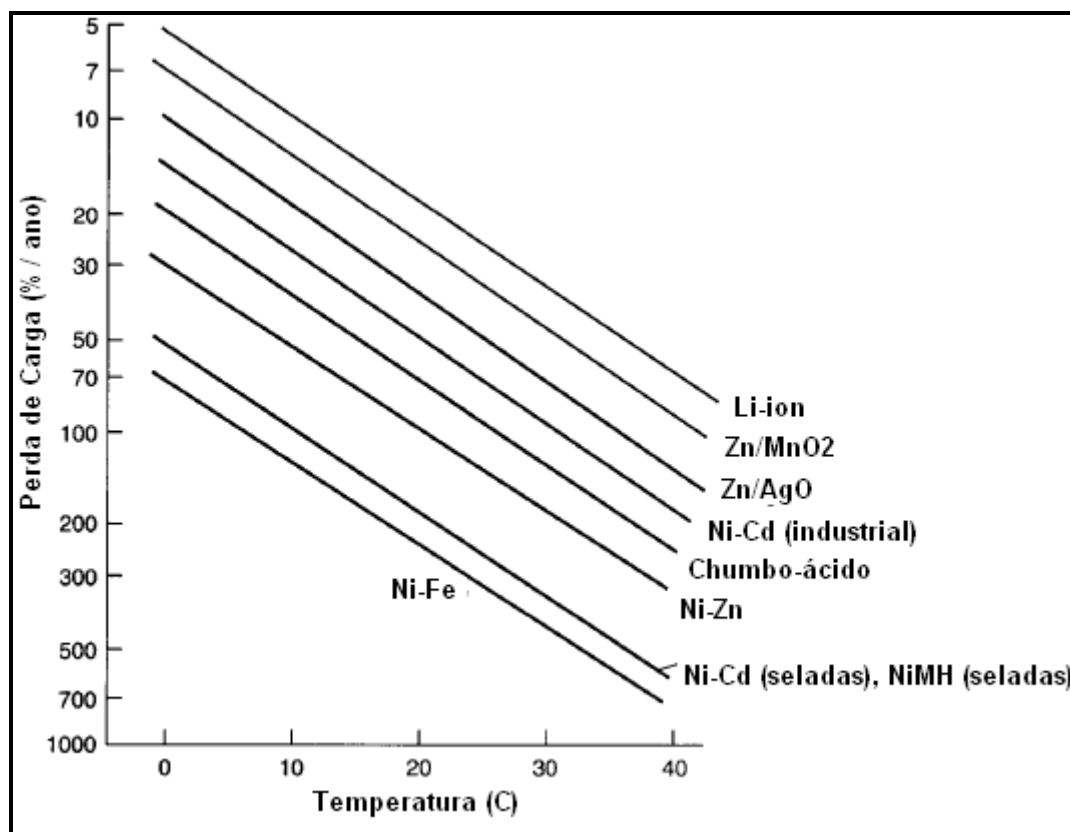


Figura 12. Capacidade de retenção de carga das baterias secundárias em função da temperatura de operação [52]

3.6. Baterias de Lítio-Polímero

As baterias de lítio-polímero são reconhecidas como a nova geração das baterias portáteis recarregáveis, que substituirão as atuais de íons de lítio. Essas novas baterias apresentam melhor desempenho e mais segurança no manuseio com relação às anteriores.

A principal diferença entre esses dois tipos de baterias é a composição do eletrólito. Nas baterias de lítio-polímero, este é composto por um polímero condutor sólido, como mostra a Figura 13, eliminando a necessidade de solventes voláteis. Eliminando esses solventes, utilizados nas baterias de íons de lítio, eliminam-se, também, os riscos de fogo, considerando que são eles que, em situações extremas, inflamam-se e provocam a explosão dessas baterias. Isso torna as baterias de lítio-

polímero muito mais seguras, fazendo com que suportem penetrações por prego, sobrecarga e funcionamento em altas temperaturas sem riscos de explosões [52].

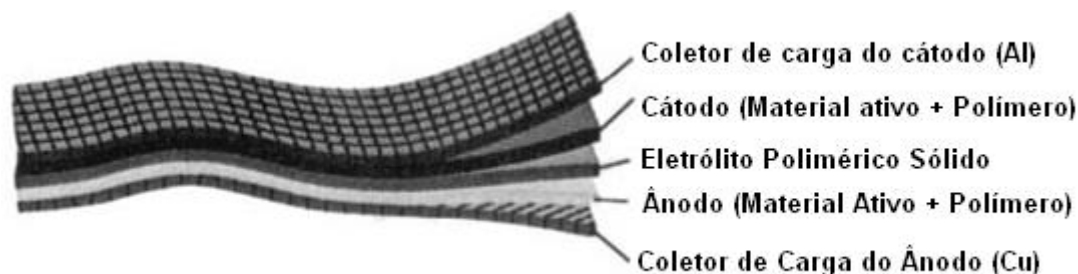


Figura 13. Estrutura das baterias de lítio-polímero [52]

A maior segurança garantida por esse tipo de bateria possibilita, também, que elas sejam fabricadas sem a blindagem metálica que reveste os eletrodos. Como não necessitam de uma proteção mais robusta como as usadas nas baterias de íons de lítio, feitas de alumínio ou aço, elas podem simplesmente ser revestidas por um filme metálico, reduzindo em massa e em volume [52].

A redução da massa e do volume das baterias e a ausência de materiais rígidos, como os usados na confecção da blindagem metálica, possibilitam, conseqüentemente, a confecção de baterias menores e de diferentes designs, adaptando-se às inovações tecnológicas. Além disso, a redução da massa e do volume ainda gera uma melhora no seu desempenho em comparação com as baterias de íons de lítio, aumentando sua energia específica e sua densidade energética [52].

Embora esse novo eletrólito traga benefícios do ponto de vista da segurança no manuseio, há impedimentos com relação a sua utilização em baixas temperaturas. Segundo Scrosati e Vincent [70], para que uma bateria com eletrólito polimérico apresente bom desempenho, a matriz polimérica deve, necessariamente, apresentar alta condutividade iônica, boas propriedades mecânicas, bom contato interfacial com os eletrodos, alta estabilidade química e térmica em uma ampla faixa de operação, segurança e facilidade de fabricação. No entanto, as matrizes poliméricas usadas atualmente apresentam baixa condutividade iônica em baixas temperaturas ou em temperatura ambiente [71], necessitando, portanto, de aditivos que permitam um desempenho superior ao de suas antecessoras, compostas por um eletrólito líquido.

As estruturas cujas características estão descritas acima se referem ao óxido de polietileno (PEO), óxido de polipropileno (PPO), poliácilonitrila (PAN),

polimetacrilato de metila (PMMA), policloreto de vinila (PVC), fluoreto de polivinilideno (PVDF), etc. [71]. O PEO é o material mais utilizado para a confecção de eletrólitos sólidos. Sua baixa condutividade em baixas temperaturas se justifica pela alta cristalinidade desse material nessas condições. Por esse motivo, trabalha-se com uma temperatura maior (40°C a 100°C) a fim de que sua cristalinidade seja reduzida e sua condutividade iônica aumentada [71, 72].

Uma alternativa possível e já aplicada para confeccionar baterias de alto desempenho é a utilização de eletrólito gel. No eletrólito gel, utiliza-se uma matriz polimérica sólida e estável como as usadas nas baterias de lítio-polímero juntamente com uma mistura de solventes, aditivos e um sal de lítio, tal como nas baterias de íons de lítio, dissolvidos nessa matriz polimérica [62, 73]. Esse tipo de eletrólito alia a estabilidade e segurança proporcionada pelo eletrólito sólido com a alta condutividade do eletrólito líquido [71]. Por mais que haja solventes voláteis nesse tipo de eletrólito, não há risco de explosão dessas baterias, já que esses solventes encontram-se em quantidades bastante reduzidas e dissolvidos em uma matriz polimérica. Para essa configuração do eletrólito, utilizam-se várias matrizes, como, por exemplo, PAN, PEO e PVDF/HFP, combinadas com uma mistura de solventes e sais de lítio. No caso da matriz de PEO, normalmente são adicionados EC/DEC e $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$. Já para a matriz de PAN, são usados, normalmente, EC, PC e LiPF_6 , enquanto para a matriz PVDF/HFP, são utilizados EC/EMC com LiPF_6 [52].

Com relação aos eletrodos, as baterias de lítio-polímero possuem estrutura semelhante às baterias de íons de lítio, ou seja, usam os mesmos coletores de carga e materiais ativos. A diferença está no fato de os materiais ativos estarem misturados a polímeros (plastificantes), formando um material compósito [52].

3.7. Técnicas de Reciclagem

Para reciclar baterias de celular, são usados, basicamente, três processos. O primeiro deles é o processamento mecânico no qual os diferentes componentes dessas baterias são separados conforme suas propriedades físicas, tais como, tamanho de partícula, densidade, condutividade, comportamento magnético, etc. Os processos mecânicos são normalmente utilizados como pré-tratamento das baterias para facilitar sua reciclagem, concentrando a fração metálica e eliminando a necessidade de processos de purificação do material lixiviado [74].

O segundo consiste na dissolução dos metais através da lixiviação do material desejado em meios ácidos ou alcalinos e na concentração e recuperação seletiva dos mesmos. Esse processo, conhecido como hidrometalúrgico, apresenta baixo gasto energético e grande geração de efluentes.

O terceiro processo baseia-se no uso de altas temperaturas e elevado gasto energético e grande geração de emissões gasosas [32]. O processo pirometalúrgico, como é chamado, é largamente utilizado para a recuperação de metais como mercúrio, zinco e cádmio.

3.7.1. Processamento Mecânico

O processamento mecânico consiste na redução e homogeneização do tamanho de partículas e na separação de fases de um componente ou na separação de diferentes componentes de acordo com suas propriedades físicas.

Dentre as principais técnicas de processamento mecânico, cita-se a cominuição e a separação magnética. Porém, existem outras técnicas que também são bastante utilizadas, principalmente para o tratamento de sucata eletrônica, como a separação granulométrica, separação eletrostática e separação gravimétrica.

A cominuição é a primeira etapa de qualquer processo de reciclagem. Processos de moagem são usados tanto para a redução do tamanho da amostra, quanto para alcançar a uniformidade no tamanho de grão do material moído.

Conforme o tipo de moinho (bolas, facas ou martelos), os mecanismos de moagem variam. Para moinhos de martelos, por exemplo, o material colocado no equipamento é moído através da pressão e do impacto ocasionado pelos martelos na amostra. Já para o moinho de bolas, a moagem ocorre por abrasão. No caso do moinho de facas, a moagem do material resulta do corte ocasionado pelas facas dos moinhos. Na Figura 14, é mostrado um exemplo de moinho de martelos.

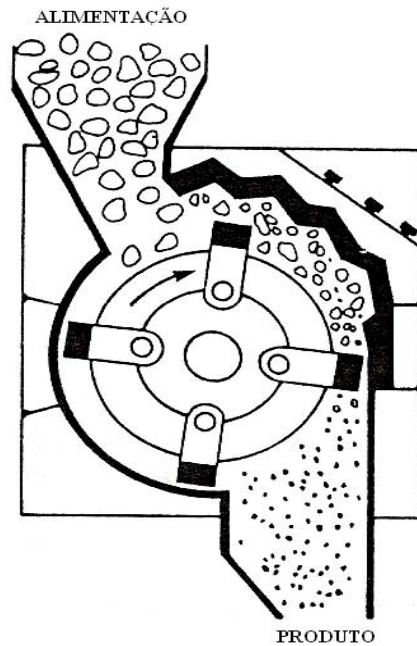


Figura 14. Esquema de funcionamento do moinho de martelos [76].

Após a cominuição, a separação magnética é uma das operações mais utilizadas para a separação de materiais, uma vez que todos os materiais são afetados, de alguma forma, por campos magnéticos. O comportamento magnético de cada material depende, principalmente, de fatores como o arranjo de seus átomos, estrutura eletrônica, elementos formadores e suas respectivas concentrações. Conforme as variações desses fatores, o material pode ser dividido em ferromagnético, paramagnético e diamagnético [75].

Os materiais ferromagnéticos são formados por elementos cuja estrutura cristalina resulte na orientação ordenada dos spins de seus elétrons. Ou seja, os spins dos elétrons desses materiais apresentam momento magnético permanente e mantêm uma formatação, independente da influência de outros campos, gerando um campo magnético natural [75]. Nesse caso, para fazer a separação do material basta um campo magnético de baixa intensidade, considerando seu caráter altamente magnético. O Ferro é o elemento que melhor descreve esse fenômeno. Considerando um material heterogêneo, quanto maior a concentração desse elemento, maior será o efeito do campo magnético nesse material.

Já os materiais paramagnéticos e diamagnéticos são considerados materiais não-magnéticos, que apresentam caráter magnético apenas quando submetidos à ação de um campo externo. Sem a influência de um campo externo, os materiais diamagnéticos não apresentam dipolo magnético. Com a ação de um campo externo, porém, ocorre a

formação de um campo magnético induzido com suscetibilidade negativa. Como consequência, esse material é atraído para regiões de menor intensidade de campo, ou seja, sofrem repulsão. Esse tipo de comportamento é observado em elementos que não apresentam desemparelhamento de elétrons em sua camada de valência, como o alumínio, o zinco e o magnésio, por exemplo, que apresentam todos os elétrons emparelhados [75].

Com relação aos materiais paramagnéticos, na ausência de um campo externo, são encontrados dipolos em uma orientação aleatória, cujo somatório é um campo magnético nulo, uma vez que os dipolos se anulam. Contudo, a ação de um campo externo, induz a orientação de todos os dipolos na mesma direção do campo que está sendo aplicado. Com isso, o material será atraído para a região de campo mais intenso. Em outras palavras, sofrerá pequena atração [75]. Nesse caso, quanto mais elétrons desemparelhados ocorrerem na camada de valência de cada elemento, maior será o caráter magnético, como o que ocorre para o cobalto, cromo, manganês, níquel e vanádio [76].

Considerando o estado magnético de todos os materiais, foram desenvolvidos diversos separadores magnéticos, cada um visando à separação de um determinado grupo de materiais. Independente do tipo de separador magnético, contudo, a estrutura básica de todos eles é a mesma. Normalmente, eles são constituídos de um alimentador, que levará o material até uma esteira. Essa esteira circunda toda a superfície de um cilindro ferromagnético, que é o componente gerador do campo magnético. Dessa forma, a esteira conduz os materiais até o campo magnético gerado pelo ímã. Os materiais ferromagnéticos e paramagnéticos ficam aderidos à superfície da esteira até serem conduzidos para fora do campo magnético e serem coletados em um recipiente. Já o material diamagnético será repelido pelo campo magnético e coletado em outro recipiente. A variação da velocidade da esteira determina qual componente será separado no processo. Para velocidades maiores de rotação da esteira, somente o material fortemente magnético será retido pelo ímã. Para reter o material paramagnético, com um campo magnético menos intenso, será preciso reduzir a velocidade da esteira, a fim de que as forças inerciais sejam menores que as forças do campo magnético ao qual o material é submetido.

3.7.2. Hidrometalurgia

Os processos hidrometalúrgicos se destacam, principalmente, pelo baixo custo de implantação. Além de apresentarem baixos custos com capital e com a parte operacional do processo, eles utilizam solventes comuns e baratos para a lixiviação dos metais. Ademais, esses solventes podem ser tratados e reutilizados, o que o torna ainda mais interessante do ponto de vista econômico. No entanto, ele apresenta algumas desvantagens com relação aos processos pirometalúrgicos, como a falta de seletividade na lixiviação e a geração de efluentes tóxicos [77].

Esse processo é largamente empregado na extração de metais de rochas. Teoricamente, todos os minerais metálicos encontrados nas rochas podem ser extraídos, dependendo das condições aplicadas ao processo. Em condições naturais, o processo de lixiviação é lento e a concentração dos metais lixiviados é baixa. Porém, a taxa de extração pode ser acelerada pela variação dos fatores que influenciam no processo, como pH do lixiviante, temperatura, pressão e tempo de exposição do lixiviante com o mineral. Quanto mais ácidos ou básicos forem os agentes lixiviantes, assim como quanto maior a temperatura e pressão do sistema, maior será a taxa de extração de metais das rochas. Além disso, quanto maior o tempo de contato entre a solução lixivante e o mineral, maior será, também, a quantidade de metais dissolvidos [77].

Uma vez em solução os metais são recuperados por técnicas eletroquímicas. Na técnica de eletro-obtenção, por exemplo, os íons metálicos são recuperados através do processo de redução catódica. Nesse processo, dois eletrodos são imersos na solução contendo os íons metálicos e uma diferença de potencial é aplicada entre eles. Dessa forma, os íons metálicos serão convertidos em depósitos sólidos cristalinos na superfície do cátodo.

Além das técnicas eletroquímicas, são usadas técnicas de extração por solventes e de variação de pH. Nessa última, são adicionados ácidos ou bases na solução lixiviada, promovendo a precipitação dos metais na forma de óxidos, sais e hidróxidos.

3.7.2. Pirometalurgia

Os processos pirometalúrgicos são os mais usados mundialmente e se caracterizam, principalmente, por não gerarem efluentes líquidos, uma vez que não são utilizados solventes nem soluções ácidas ou alcalinas. Além disso, são processos bastante flexíveis quanto aos materiais que podem ser processados, pois todo composto que contém, em sua composição, uma mistura de metais ou ligas metálicas pode ser

tratado pelas diversas técnicas pirometalúrgicas existentes. Entretanto, esses processos geram emissões gasosas, sendo necessária a instalação de um sistema de tratamento dessas emissões no processo. O sistema de tratamento de gases, portanto, associado ao alto consumo de energia do processo, torna-o bastante caro em comparação aos processos hidrometalúrgicos [31]. Outra desvantagem desse processo é a falta de seletividade para alguns grupos de metais, como os metais terras-raras [32].

Os processos pirometalúrgicos são bastante difundidos em países da Europa, onde existem bons exemplos apresentando bons resultados. Dentre eles, cita-se o Snam, na França [78]; o Sab Nife [79], na Suécia e o Inmteco, nos EUA [103]. O elevado gasto energético é utilizado para a produção de ligas metálicas em fornos de alta temperatura visando à recuperação dos metais de interesse. No mesmo processo, ocorre a queima do material orgânico e a volatilização de materiais voláteis, o que gera grande emissão de gases. Sendo assim, é preciso que se tenha no processo um sistema de lavagem e tratamento desses gases, na maioria tóxicos, para que eles não sejam liberados na atmosfera. Caso não haja esse tipo de cuidado, vapores de cádmio, zinco e mercúrio são liberados no ar onde reagem com oxigênio e formam particulados extremamente tóxicos [31].

Outro problema apresentado pelos processos pirometalúrgicos é a dificuldade em recuperar metais, como os terras-raras e outros metais menos nobres. Isso porque as técnicas pirometalúrgicas consistem, principalmente, na redução dos óxidos metálicos em fornos a temperaturas próximas a 1500°C. Dessa forma, ao fornecermos calor a uma amostra heterogênea contendo diversos óxidos metálicos, apenas o óxido cujo metal é o mais nobre sofrerá a redução e será recuperado. Os demais não serão reduzidos e farão parte da escória. Com isso, o processo torna-se ineficiente quando utilizado isoladamente, caso se deseje a recuperação de vários metais do processo [31].

Esse tipo de técnica, como já foi dito, é usado principalmente para materiais com alto teor de mercúrio, zinco e cádmio (que podem ser recuperados por volatilização ou destilação, sendo bastante útil, portanto, para a reciclagem de pilhas secas de Zn-Mn e NiCd. No caso das pilhas de Zn-Mn, após a descontaminação com mercúrio, o zinco, presente em grande quantidade, pode ser recuperado por destilação conforme Oliveira *et al.* [80]. Já as baterias de NiCd, ricas em cádmio, podem ser tratadas recuperando o cádmio de sua composição por processos de redução, destilação a vácuo e sob atmosfera inerte conforme estudos realizados por Espinosa & Tenório [81, 82, 83].

3.7.3. Processos Utilizados para a Reciclagem de Baterias de Íons de Lítio

Os processos hidrometalúrgicos têm sido muito estudados hoje em dia no que diz respeito à reciclagem de baterias. Diversos trabalhos relacionados ao tema já foram publicados, cada um abordando fatores diferentes, tais como variações dos ácidos e bases empregados, da temperatura, da proporção sólido/líquido, dos diversos solventes e diferentes condições eletroquímicas usados para a recuperação dos metais, da variação do pH, etc.

Com relação ao processo de dissolução dos metais presentes nas baterias de íons de lítio em solução, vários ácidos inorgânicos já foram testados, tais como H_2SO_4 [4, 15, 17, 92], HCl [56], HNO_3 [95, 98] e H_2SO_3 , $\text{NH}_4\text{OH.HCl}$ e HCl [84]. Conforme os resultados apresentados nesses trabalhos o ácido clorídrico foi o que apresentou melhores resultados, alcançando 100% de eficiência na extração do lítio e do cobalto [96]. O uso do HCl , no entanto, provoca a formação de Cl_2 . Com isso, o processo de reciclagem se torna muito mais caro, uma vez que os equipamentos necessários para tratar esse gás têm um valor elevado. Por isso, alguns autores [4, 17, 92, 95] substituíram o HCl por HNO_3 e H_2SO_4 , adicionando H_2O_2 como agente oxidante a fim de aumentar a eficiência de lixiviação desses ácidos.

Além do agente lixiviante, a temperatura também é importante para a eficiência do processo. Pelos resultados obtidos nos diversos estudos já citados, a melhor eficiência para a dissolução dos metais em uma solução ácida foi obtida a temperaturas entre 75°C e 80°C [4, 17, 91, 92, 95, 98].

Na etapa de recuperação dos metais em solução, várias técnicas podem ser usadas como, por exemplo, a precipitação através da adição de outros reagentes ou alteração de pH, eletro-obtenção ou extração por solventes. No caso da extração por solventes, os mais usados para a extração dos metais presentes nas baterias de íons de lítio são o D2EPHA, Cyanex 272, TOA, DHEPA, PC-88A. Em seu trabalho, Zhang *et al.* [85] mostraram a eficiência de extração do D2EPHA para os metais contidos nas baterias de NiMH. O D2EPHA mostrou grande eficiência na remoção de íons trivalentes, como Al^{3+} e Fe^{3+} . Além disso, mostrou-se bastante seletivo ao Cu^{2+} e pouco seletivo ao Co^{2+} . Considerando o processo de recuperação do cobalto para as baterias de íons de lítio, pode-se usar o D2EPHA, portanto, para remoção de metais contaminantes como o cobre, o alumínio e o ferro da solução, deixando a solução inicial rica em cobalto, níquel e lítio somente.

Zhang [84] propôs a utilização do PC-88A para a extração seletiva do cobalto em apenas uma etapa. Em um pH aproximado de 6,7, foi possível extrair quase 100% do cobalto dissolvido, deixando o lítio presente ainda solubilizado. Posteriormente, a solução rica em cobalto foi submetida a uma eletro-obtenção para a recuperação do metal, enquanto a solução inicial, rica em lítio, foi submetida a uma precipitação seletiva através da adição de carbonato de sódio.

Outra rota possível para a recuperação seletiva dos metais das baterias de íons de lítio foi proposta por Mantuano *et al.* [15]. Nela, a extração dos metais se dá em duas etapas com o solvente Cianex 272. Na primeira etapa, com pH entre 2,5 e 3, ocorre a extração do alumínio. Em seguida, aumentando o pH até 4,5 ocorre a extração do cobalto, deixando a solução concentrada com íons de lítio. A partir daí, o cobalto pode ser recuperado por eletro-obtenção e o lítio por precipitação através da adição de carbonato de sódio, como já foi dito anteriormente. O cobalto ainda pode ser recuperado em qualquer uma das rotas estudadas por precipitação seletiva através da adição de NaOH. Dessa forma, ele precipitará sob a forma de Co(OH)_2 , podendo ser recuperado por uma filtração simples, conforme estudo de Contestabile *et al.* [56].

Após a separação pela extração por solventes, os metais podem ser recuperados tanto por precipitação como por eletro-obtenção. A vantagem desta com relação à precipitação é a possibilidade de se obter compostos com alto grau de pureza. No entanto, essa técnica demanda uma grande quantidade de energia elétrica, tornando-se mais custosa do ponto de vista econômico.

Em se tratando dos processos industriais já existentes usados para a reciclagem de baterias, citam-se o Toxco e o Sony, conforme Lain [86]. O primeiro utiliza uma combinação de processos físicos e hidrometalúrgicos. Nele, as baterias de íons de lítio são moídas em um shredder e o pó metálico é mergulhado em água, que reage com o lítio. Este, então, precipita na forma de hidróxido, podendo ser recuperado por uma filtração simples. A descrição para a recuperação do cobalto, assim como dos demais metais presentes nessas baterias, no entanto, não foi comentada. Já o processo Sony utiliza de uma combinação entre rotas piro e hidrometalúrgicas para a recuperação da fração metálica, enquanto a parte orgânica é incinerada.

Contudo, processos para a reciclagem de um tipo específico de pilha ou bateria são pouco comuns, exceto para as baterias de NiCd, para as quais existem processos pirometalúrgicos específicos, como já foi descrito. Geralmente os processos englobam todos os tipos de baterias, incluindo as baterias de íons de lítio, que são tratadas pelas

técnicas de processamento mecânico, hidrometalúrgicas, pirometalúrgicas ou pela combinação de mesmas.

Como exemplo de processos totalmente pirometalúrgicos, citam-se o processo Sumitomo, do Japão, e o Accurec, da Alemanha. Já o processo Atech é baseado somente em tratamento físico [87, 88]. Com relação a processos que misturam diferentes técnicas, citam-se o Recytec, da Suíça, e o Batenus, da Alemanha. Este último é considerado um dos processos mais completos para a reciclagem de baterias. Ele possui um sistema automático que separa as baterias de acordo com sua composição química. A partir daí, as baterias de mercúrio são separadas e tratadas isoladamente, enquanto as demais são moídas. Da moagem, as baterias são separadas em diferentes frações conforme suas propriedades físicas: tamanho, densidade e comportamento magnético, resultando num pó com propriedades magnéticas que é enviado para o processamento via técnicas hidrometalúrgicas. Nele, o pó é lixiviado com H_2SO_4 e os metais transferidos para a solução são recuperados por eletrólise [89, 90]. Da mesma forma, o pó não ferroso passa por um tratamento hidrometalúrgico, com lixiviação ácida e recuperação dos metais por filtração através de resinas de troca iônica seletivas, extração de solventes e por eletro-obtenção.

3.7.4. Processos de Reciclagem de Baterias de Íons de Lítio no Brasil

No Brasil, a empresa Suzaquim utiliza um processo de reciclagem que abrange todos os tipos de baterias, desde pilhas primárias até baterias secundárias de íons de lítio. Esse processo utiliza tanto técnicas de separação mecânica quanto técnicas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas.

Conforme entrevista realizada com funcionário da Suzaquim, as baterias passam, inicialmente, por um processo de classificação manual, moagem e tratamento físico para a obtenção de um pó metálico, que representa o material ativo dos eletrodos. Na etapa do processamento físico, são usadas operações de separação magnética e eletrostática, separando a fração metálica da orgânica, que, por sua vez, é usada como combustível para os fornos. O pó, então, é levado para fornos a altas temperaturas para a recuperação de metais, como cádmio, zinco, mercúrio e metais nobres, principalmente. Estes últimos são obtidos da redução de seus óxidos metálicos, podendo ser revendidos na forma metálica ou, em forma de ligas. O zinco e o cádmio são obtidos por destilação e recuperados na forma de pó. O mercúrio é recuperado na forma líquida através da volatilização seguida da condensação do vapor. A recuperação desses metais de menor

ponto de ebulição deve ser acompanhada de perto para evitar o vazamento de seus vapores para a atmosfera. Por isso a importância de um sistema de tratamento de gases eficiente. Além disso, a parte orgânica das baterias, que contém alguns aditivos clorados, é usada como combustível e pode provocar a formação de dioxinas, o que torna ainda mais importante o sistema de tratamento de gases.

Os demais óxidos não reduzidos, encontrados na escória passam, então, por uma etapa hidrometalúrgica onde são lixiviados e recuperados na forma de óxidos, hidróxidos ou sais metálicos. Dentre os metais recuperados nessa etapa estão o cobalto, o lítio, o níquel, o alumínio, o ferro e o manganês. O efluente gerado nessa etapa é enviado para uma ETE, onde é tratado para ser reutilizado no processo, reduzindo os custos do processo.

4. Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho, obteve-se uma amostra com 400 baterias de íons de lítio coletadas de postos de descarte. Essas baterias foram caracterizadas com o intuito de identificar todos os componentes presentes, além de determinar suas respectivas quantidades. Para isso, uma série de análises qualitativas e quantitativas foi realizada.

Num segundo momento, essas amostras foram submetidas a ensaios de separação magnética e separação granulométrica para a determinação da possibilidade e eficiência da reciclagem desse tipo de resíduo por processamento mecânico.

4.1 Materiais

4.1.1. Equipamentos

Para a etapa de reciclagem das baterias, foram usados diversos equipamentos, como um moinho de martelos da marca Tigre, modelo A4R; um moinho de facas da marca Retsch, modelo SM2000; um separador magnético de rolo de terras-raras da Eriez, um jogo de peneiras da Bertel e uma balança analítica da marca Chyo, modelo JK-200. Todos esses equipamentos estão no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) do Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para a etapa de caracterização das baterias e das frações finais resultantes do processamento mecânico, foram utilizados equipamentos de fluorescência de raios-X (Shimadzu - XRF-1800), difração de raios-X (Philips) e de análise da distribuição do tamanho de partículas (CILAS, modelo 1180), encontrados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Materiais da UFRGS; e um fotômetro de chamas (Digimed - DM-61), um forno elétrico tipo mufla da marca Sanchis e um cromatógrafo iônico (DIONEX - ICS3000), situados no LACOR.

Ainda foram usados um espectrômetro de infravermelho, da PerkinElmer, e um equipamento que realiza análises termogravimétricas (TA Instruments - TGA-2050), encontrados no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) pertencente ao Departamento de Materiais da UFRGS. Complementarmente a todos esses equipamentos, foram utilizados um espectrômetro de absorção atômica (VARIAN - AA240FS) do Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAMET), do Departamento de Metalurgia da UFRGS e um cromatógrafo gasoso com detector

seletivo de massas (GC/MSD) da marca Shimadzu, modelo QPJ050, localizado na Central Analítica do Centro Universitário Feevale.

4.2 Métodos

4.2.1. Coleta do Material

A coleta do material foi realizada a partir da doação de baterias de íons de lítio descartadas por assistências técnicas e revendas de telefones celulares localizadas nas cidades de Porto Alegre e Cruz Alta, no Rio Grande do Sul.

4.2.2. Classificação do Material

A amostra inicial era composta de 400 baterias. Esse número expressivo de baterias coletadas teve por objetivo tornar a amostragem mais representativa e ter uma idéia mais precisa a respeito da composição da amostra. As baterias arrecadadas foram separadas e classificadas conforme sua marca e modelo. Em seguida, verificou-se a procedência e o estado de conservação das baterias. As baterias ilegais, assim como aquelas em mau estado de conservação, foram devolvidas aos estabelecimentos de onde foram coletadas juntamente com todas as outras baterias que não foram utilizadas no processo.

4.2.3. Caracterização das Baterias de Íons de Lítio

Na primeira etapa da caracterização, as baterias de íons de lítio foram abertas manualmente e seus componentes foram devidamente separados, classificados e pesados. Primeiramente, a carcaça plástica e/ou os adesivos que recobrem a blindagem metálica juntamente com os conectores foram removidos com auxílio de um alicate. Em seguida, as baterias foram mergulhadas em nitrogênio líquido durante 4 minutos, simulando um processo criogênico, para evitar o risco de explosão [4]. Posteriormente, a blindagem metálica foi serrada longitudinalmente e separada dos eletrodos com a ajuda de um alicate.

Os eletrodos, então, foram separados e colocados em estufa a 80°C durante 24 horas para a eliminação dos solventes orgânicos presentes no eletrólito. Após a secagem em estufa, o material ativo dos eletrodos, encontrado sob forma de pó, colado em lâminas metálicas, que atuam como coletores de carga, foi raspado e separado desses

coletores com o auxílio de uma espátula. Após a separação, todos os componentes foram devidamente pesados em balança analítica.

A quantificação do eletrólito foi feita por diferença de massa através da pesagem das baterias antes da sua abertura e após serem retiradas da estufa. Para a obtenção de um resultado expressivo, pesou-se um total de 40 baterias (10 de cada modelo).

4.2.3.1. *Caracterização do Cátodo das Baterias*

A partir da separação de cada componente, foi possível realizar as análises químicas qualitativas e quantitativas para o cátodo. Para identificar os componentes que formam o cátodo, foram realizadas análises qualitativas de difração de raios-X no intervalo de $5^\circ < \theta < 100^\circ$.

Com relação à quantificação dos seus componentes, foram realizadas análises em um fotômetro de chama e em um espectrômetro de absorção atômica. As análises realizadas no fotômetro de chama tiveram como objetivo quantificar o lítio presente no cátodo. Já as análises de espectroscopia de absorção atômica visaram à determinação da quantidade de cobalto, cobre e alumínio.

A preparação da amostra para a realização dessas análises foi feita mediante digestão do material ativo do cátodo em solução ácida contendo HNO_3 e HCl concentrados na proporção 3:1, com agitação, durante duas horas, a 75°C na proporção sólido:líquido equivalente a 1:40. A opção pelo uso da água régia como agente lixiviante foi feita em função de ela ser uma solução ácida extremamente forte, condição necessária para a dissolução máxima de todos os metais presentes. Outros ácidos foram estudados e não apresentaram a dissolução completa dos metais, como é desejado [17, 91, 92]. As demais condições foram definidas com base nesses mesmos estudos, a fim de garantir as condições ideais para a dissolução total da fração metálica.

Para o material ativo catódico ainda foram realizadas análises de distribuição do tamanho de partícula. Esses testes foram conduzidos em um equipamento (CILAS 1180) que mede o tamanho das partículas através do método por difração de laser.

Para as análises do tamanho das partículas as amostras foram previamente misturadas com álcool isopropílico para sua melhor dispersão no meio. Em seguida o líquido com as partículas em suspensão passa por um laser, que tem seu comprimento de onda desviado quando se choca contra essas partículas. Esse desvio é recebido por detectores, que enviam sinais para um software no qual são feitos os cálculos e conversões para a obtenção do tamanho das partículas. Os cálculos são baseados na

teoria de Mie, utilizada para os cálculos envolvendo partículas muito pequenas e que se baseia na refração e difração dos raios laser em contato com as partículas.

4.2.3.2. *Caracterização do Ânodo das Baterias*

A identificação dos compostos presentes no material ativo dos eletrodos negativos das baterias de íons de lítio usadas no estudo foi feita, assim como para os eletrodos positivos, através de análises de difração de raios-X. Para quantificar esses componentes, foram realizadas análises quantitativas (TGA) com o objetivo de determinar a quantidade de carbono presente nos mesmos. Para as análises de TGA, foram usadas as seguintes condições: temperatura inicial de 25°C, rampa de aquecimento de 20°C/min até 1000°C com fluxo de ar sintético de 50mL/min. Complementarmente, um ensaio de queima do material em forno elétrico tipo mufla também foi realizado com o objetivo de determinar a quantidade de carbono presente através da perda de massa. As condições usadas para esse ensaio foram as seguintes: taxa de aquecimento: 10°C/min; temperatura máxima: 850°C; massa inicial da amostra: 1g; duração do ensaio: 2 horas.

Da mesma forma que para o material ativo do cátodo, foram realizadas análises de distribuição de tamanho de partícula com o material anódico, obedecendo as mesmas condições usadas anteriormente.

4.2.3.3. *Caracterização do Eletrólito das Baterias*

A identificação dos solventes existentes no interior das baterias estudadas foi feita através de análises de cromatografia gasosa associada a um detector seletivo de massas. A técnica utilizada para a injeção da amostra foi a técnica “*headspace*”, que consiste na coleta das amostras por uma microseringa, que, por sua vez, injeta a amostra no espectrômetro. Para coletar a amostra, uma bateria de cada modelo foi aberta manualmente e imediatamente colocada no interior de um béquer, vedado com papel alumínio para evitar a dispersão dos solventes. Esse béquer, então, foi posto em banho-maria até que a temperatura do sistema atingisse 80°C. Ao atingir os 80°C, uma microseringa foi inserida no sistema para coletar os gases dos solventes, que foram injetados no cromatógrafo. O tipo de injeção utilizado foi o tipo split, em que parte da amostra é descartada e apenas uma pequena fração da mesma é direcionada para a coluna. A temperatura de injeção foi de 140°C, enquanto a temperatura de interface variou de 50-200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A fase móvel utilizada foi o gás hélio a uma vazão de 1 mL/min. Com relação à fase estacionária, foi utilizada uma

coluna DB1, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e com espessura de fase equivalente a 0,25 μm .

O separador das baterias foi inicialmente lavado com água destilada durante uma hora a 40°C, a fim de que fossem eliminados possíveis resquícios de cola e solventes para, então, ser caracterizado por espectroscopia de infravermelho.

Os sais de lítio presentes no eletrólito foram recuperados conforme técnica utilizada por Freitas & Garcia [93]. Após secagem em estufa, os eletrodos foram lavados da mesma maneira que os separadores a fim de remover totalmente os solventes orgânicos ainda presentes. Em seguida, o material foi filtrado e lavado novamente com água destilada a 40°C a fim de que os sais de lítio presentes na amostra fossem removidos dos eletrodos e dissolvidos em solução [93]. Essa solução foi, então, analisada via cromatografia iônica. Prevendo que grande parte do sal fosse dissolvida já na primeira lavagem, essa água também foi analisada para verificar quais os íons presentes. Cada lavagem foi realizada em um béquer com 1 litro de água destilada.

4.2.3.4. *Caracterização dos Componentes Externos das Baterias*

A blindagem metálica que recobre os eletrodos teve sua composição determinada por fluorescência de raios-X enquanto a composição da carcaça plástica, encontrada em um dos modelos de baterias adotados para o estudo, foi determinada via espectroscopia de infravermelho, tal como o separador.

4.2.4. Processamento Mecânico

Para a realização dessa etapa do trabalho, foram utilizadas 20 baterias descartadas de íons de lítio da marca Nokia modelo BL-5C (modelo 1). Primeiramente, foi realizada a moagem dessas baterias em moinhos de martelo e de facas, visando à redução do tamanho de partícula e a homogeneização da amostra. Posteriormente, foram estudados alguns parâmetros que poderiam influenciar diretamente a eficiência do processo, tais como, velocidade de rotação da esteira do separador magnético, taxa de alimentação e tempo de retenção das partículas nas peneiras. Posteriormente, foi realizado o balanço de massa do processo e a análise da eficiência das três diferentes rotas propostas nesse trabalho, relatadas no item 4.2.4.4.

4.2.4.1. *Moagem das Baterias*

Para a realização da moagem das baterias, foram usadas 20 baterias da Nokia, modelo BL-5C. Essas baterias foram previamente pesadas e enviadas para um moinho

de martelos. Após a saída do moinho de martelos, as baterias moinhas foram novamente pesadas com o intuito de calcular a perda de material durante essa etapa do processo.

Após a moagem das baterias em moinho de martelos, elas foram enviadas para uma nova etapa de moagem em um moinho de facas. Após a moagem, o material foi novamente pesado, a fim de avaliar as perdas provocadas pelo equipamento para analisar a viabilidade de usá-lo nos processos de reciclagem a serem estudados.

4.2.4.2. *Determinação da Taxa de Alimentação Ótima para o Separador Magnético*

Os testes realizados para a determinação da melhor taxa de alimentação usaram 300g de amostra quarteada com granulometria inferior a 2mm. A velocidade estipulada da esteira do separador magnético foi de 40 rpm. A partir daí a amostra foi dividida em três frações iguais. Cada uma delas foi submetida a uma taxa de alimentação diferente: 10g/min, 30g/min e 50g/min. Essa taxa de alimentação foi feita de modo manual, podendo haver variação de até 10% na medição. As frações magnéticas obtidas foram, então, pesadas e analisadas quanto a sua composição química por espectroscopia de absorção atômica.

4.2.4.3. *Determinação da Velocidade de Rotação Ótima da Esteira do Separador Magnético*

Definida a melhor taxa de alimentação, fizeram-se os testes para a determinação da melhor velocidade de rotação da esteira para o separador magnético. Para isso, foi utilizada a mesma amostra da etapa anterior. Porém, esta foi homogeneizada e novamente quarteada para, então, se dividida em quatro partes. Cada fração foi submetida a diferentes velocidades de rotação: 20, 40, 60 e 80 rpm. Da mesma forma que a etapa 4.2.4.1, as frações magnética e não-magnética resultantes foram pesadas e analisadas quanto à composição química por espectroscopia de absorção atômica.

4.2.4.4. *Eficiência da Separação Granulométrica Através da Variação do Tempo de Retenção da Amostra nas Peneiras*

Para a realização destes testes, a amostra utilizada nas duas etapas anteriores foi novamente homogeneizada, quarteada e dividida em três partes. Cada uma delas foi colocada num sistema vibratório com seis peneiras (0,250mm; 0,149mm; 0,105mm; 0,074mm; 0,044mm e 0,037mm) e o coletor e submetida a tempos diferentes de separação. Os tempos utilizados para cada uma das frações foi de 30, 60 e 90 minutos.

4.2.4.5. *Balanço de Massa*

Para a realização do balanço de massa do processo, foram consideradas três diferentes rotas. Para cada uma delas foi usada uma amostra com vinte baterias da Nokia, modelo BL-5C, as mesmas utilizadas nos ensaios anteriores. Esse modelo foi escolhido por ser o modelo mais comum encontrado no lote inicial.

Na rota 1, mostrada na Figura 15, as baterias foram submetidas a uma cominuição em um moinho de martelos. Acoplada na saída do moinho, encontra-se uma grade com abertura de 10mm, que já promove a primeira separação da amostra. Partículas menores de 10mm seguiram para uma segunda moagem, enquanto as partículas maiores de 10mm foram separadas e armazenadas. Na segunda etapa de moagem, a amostra passou por um moinho de facas, a fim de reduzir sua granulometria. As partículas menores de 2mm passaram pela grade acoplada na saída do moinho e seguiram para o separador magnético. O restante foi separado e armazenado da mesma forma como as partículas maiores de 10mm. No separador magnético, por fim, a amostra foi dividida em duas: a fração magnética, fração de maior interesse do trabalho por conter os metais de interesse, e a fração não-magnética. A operação do separador magnético levou em conta os melhores resultados obtidos na análise das variáveis estudadas.

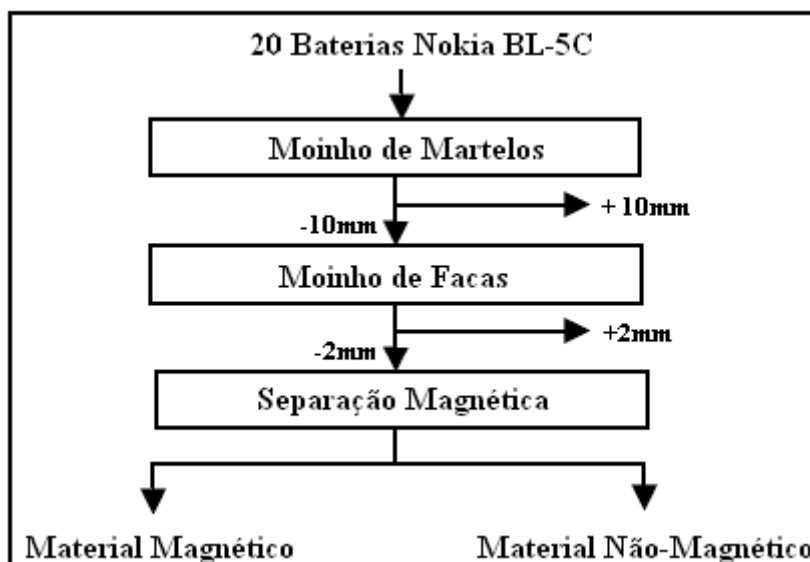


Figura 15. Fluxograma do processo de reciclagem utilizado na rota 1.

Na rota 2, as baterias foram cominuídas por um moinho de martelos, repetindo aquilo que foi feito na rota 1. As partículas menores que 10mm foram, então, enviadas para uma separação granulométrica. Nessa etapa, foram utilizadas as peneiras de 0,5mm e 0,25mm, separando a amostra inicial em três frações distintas: menor que 0,25mm,

fração entre 0,25 e 0,5mm e maior que 0,5mm. A fração maior que 0,5mm, contendo somente a fração polimérica presente nas baterias foi separada e armazenada. As outras duas foram enviadas para a etapa de separação magnética, como mostra a Figura 16.

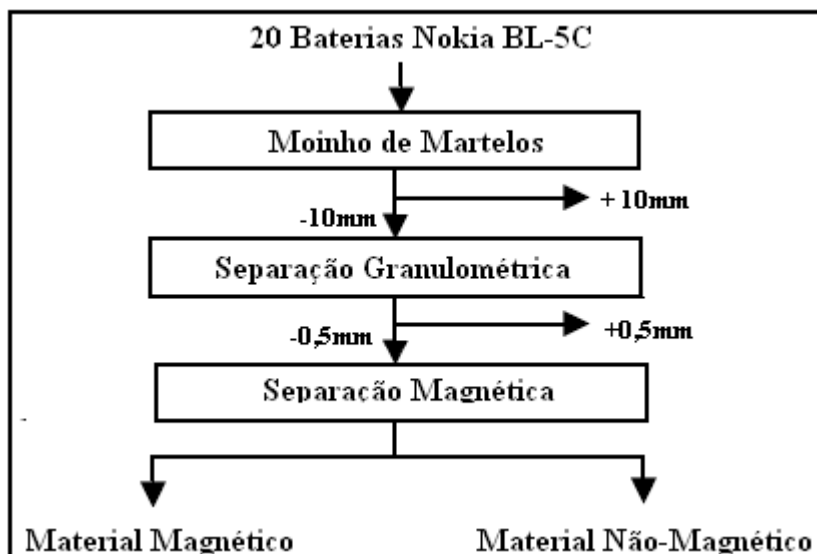


Figura 16. Fluxograma do processo de reciclagem utilizado na rota 2.

Para a rota 3, adicionou-se uma etapa de secagem após a moagem em moinho de martelos. Após a secagem da amostra, então, a amostra foi submetida a uma separação granulométrica, na qual a fração maior que 0,5mm foi separada e armazenada, enquanto as outras duas foram enviadas para a separação magnética, como mostra a Figura 17.

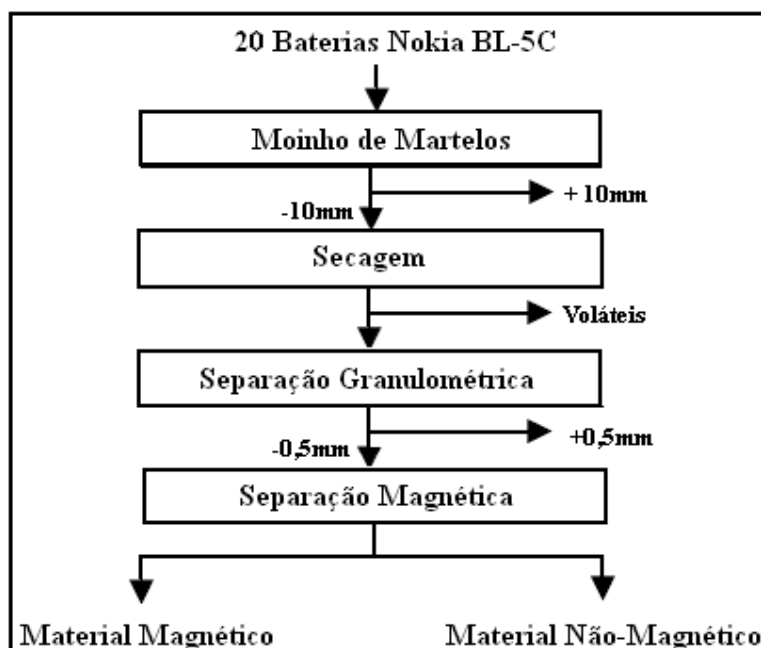


Figura 17. Fluxograma do processo de reciclagem utilizado na rota 3.

5. Resultados

5.1. Classificação do Material

Da amostra de baterias coletada, foi possível observar uma heterogeneidade bastante acentuada. Cerca de 61% da amostra são representados por diversos modelos de várias marcas que estão presentes em quantidades inferiores àquela encontrada para o modelo LGIP-A 1000E, da LG. Ao mesmo tempo, uma fração composta por apenas quatro modelos representa 39% do total da amostra coletada, indicando aqueles que são os modelos de baterias mais usuais presentes nos telefones celulares. Dentre os quatro modelos citados, destaca-se a bateria da Nokia, que representa quase $\frac{1}{4}$ da amostragem total de acordo com a Tabela 11. Em contrapartida, o modelo de bateria mais frequente da LG ainda é menos frequente que outros modelos da Motorola e da Siemens, excluindo os já citados. Como o objetivo do trabalho era analisar uma amostra bastante heterogênea para comparar as possíveis diferenças entre as baterias, o modelo da LG, mesmo em menor quantidade, foi selecionado.

Tabela 11. Composição da amostra de baterias coletadas com relação às diferentes marcas e modelos

Modelo	Bateria	Quantidade	%
1	Nokia BL-5C	91	22,75
2	Motorola AANN4285B	23	5,75
3	LG LGIP-A1000E	10	2,5
4	Siemens X250	32	8
	Outras	244	61
	Total	400	100

5.2. Composição das Baterias de Íons de Lítio

Após a abertura das baterias, os componentes foram separados e classificados, como: carcaça externa, blindagem metálica, conectores, polímeros, eletrodo positivo (pó e folha de alumínio), eletrodo negativo (pó e folha de cobre) e eletrólito, como mostra a Figura 18. Foi considerada carcaça externa a proteção plástica (modelo 4) e os adesivos (modelos 1, 2 e 3) que protegem a blindagem metálica e as extremidades plásticas das baterias. As fitas adesivas presentes no interior das baterias, coladas nos eletrodos,

foram chamadas de polímeros. Como conectores, foram consideradas as placas de circuito impresso (PCI's), recobertas pelas extremidades plásticas das baterias, e os filetes metálicos transportadores de carga, que ligam o interior das baterias às PCI's.



Figura 18. Componentes de uma bateria de íons de lítio: A- Separador; B – Blindagem metálica; C- Fitas adesivas; D – Material ativo do cátodo; E – Material ativo do ânodo; F- Carcaça externa; G – Coletor de carga do cátodo; H – Coletor de carga do ânodo; I – PCI's.

Ao abrir as baterias, pôde-se visualizar a disposição de cada um dos seus constituintes. Cátodo e ânodo encontram-se, inicialmente, enrolados e separados por uma membrana polimérica (separador) sob forma de uma bobina e embebidos em um líquido viscoso (eletrólito). Cátodo e ânodo são compostos por uma folha de alumínio e cobre, respectivamente, nas quais são colados seus respectivos materiais ativos na forma de pó. A separação desses pós das folhas metálicas ocorre por raspagem.

Com relação à composição mássica das baterias, puderam-se observar os resultados obtidos após a retirada de cada um dos componentes da estufa na Tabela 12. A massa total das baterias varia de, 19,9g a 22,7g, aproximadamente. Já a massa dos eletrodos varia de 52% m/m para o modelo 4 até 61 % m/m das baterias esgotadas de íons de lítio para o modelo 3. Em todas as baterias, é possível separar, mesmo que com

dificuldades, cada um dos constituintes que formam os eletrodos. A carcaça externa é encontrada apenas em um dos modelos de baterias estudado (Modelo 4) e representa 10,8% m/m da bateria, ratificando estudos anteriores [1]. Os outros modelos de baterias (1, 2 e 3) estudados apresentam apenas um adesivo e extremidades poliméricas como revestimento externo, que representam, em média, 5% m/m. A substituição das carcaças externas por adesivos confere proteção semelhante à blindagem metálica contra corrosão e reduz custos, uma vez que o consumo de material para sua produção torna-se menor. Além disso, essa substituição reduz o volume da bateria, o que permite que novos designs de celulares, menores e mais leves, sejam desenvolvidos. A blindagem metálica, contrapondo-se à carcaça externa, apresenta valores maiores que os apresentados em estudos anteriores [1, 94], variando de 15 – 18% m/m das baterias.

Tabela 12. Componentes presentes nas baterias de íons de lítio

Componentes	% (m/m)			
	Modelo 1 (20,60g)	Modelo 2 (22,47g)	Modelo 3 (22,75g)	Modelo 4 (19,93g)
Case Externo	5,28	4,23	4,84	10,84
Case Metálico	16,40	15,93	18,78	15,33
Conectores	3,09	7,29	2,98	4,55
Polímeros	0,58	0,66	0,66	1,19
Separador	2,73	2,88	3,83	3,26
Ânodo	Mat. Ativo	17,41	15,05	20,41
	Cu	6,57	8,24	8,25
Cátodo	Mat. Ativo	32,61	29,31	28,84
	Al	3,79	3,64	3,64
Perdas	11,54	12,77	7,78	12,04

A fração mássica correspondente ao material ativo das baterias (ânodo, cátodo e eletrólito) varia de 65% a 72%. As folhas de cobre e alumínio representam, em média, 7,3% m/m e 3,6% m/m das baterias, respectivamente. O material ativo do cátodo, que contém lítio e cobalto, representa, em média, 30% da massa total da bateria e o pó do ânodo, 18%. Já os separadores compõem 3,2% m/m em média. Os valores encontrados para a massa ativa do ânodo, massa ativa do cátodo, folhas de cobre e de alumínio e blindagem metálica também estão dentro da faixa de valores relatados [1, 17, 94, 95, 96,

97]. O processo de abertura das baterias indicou ainda uma diferença de massa entre o início e o fim do processo equivalente a 12% (modelos 1,2 e 4) e a 7% (modelo 3).

Como o eletrólito é altamente volátil, durante o processo de abertura das baterias, ocorrem perdas, tornando difícil sua quantificação de modo direto, como foi feito para os demais componentes. Com isso, a quantificação do mesmo se deu pela diferença de massa total das baterias antes do processo de abertura e após a secagem em estufa. Os valores encontrados para a massa dos eletrólitos, mostrados na Tabela 13, se distanciam bastante, no entanto, daqueles relatados pela literatura [1, 95, 98]. Tal diferença pode ser atribuída ao fato de não ser possível separar os aditivos presentes nas baterias dos solventes através do método utilizado. Dessa forma, os valores encontrados na Tabela 13 representam o total de voláteis que compõem uma bateria, considerando solventes e aditivos.

Tabela 13. Quantificação dos voláteis presentes no interior das baterias de íons de lítio.

Modelo	Eletrólito			
	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Variação de Massa (g)	Variação de Massa (%)
1	21,075	19,047	2,029	9,6
2	22,875	20,371	2,504	10,9
3	20,227	18,715	1,513	7,4
4	20,870	18,546	2,325	11,1

A variação da quantidade média de voláteis encontrada nas baterias variou de 7,4% para o modelo 3 até 11,1% para o modelo 4. Esses voláteis são representados pelos solventes e pelos aditivos que compõem o eletrólito. Considerando que a massa dos eletrólitos está incluída nas perdas da Tabela 12, é possível afirmar, analisando os resultados da Tabela 13, que as perdas reais do processo variaram de 0,3% a 2% m/m apenas.

5.3. Caracterização dos Eletrodos por Análises Qualitativas

Visando à caracterização dos eletrodos, foram realizados testes em difratômetros de raios-X com o objetivo de identificar os componentes presentes. Os resultados para as análises de XRD são mostrados na Figura 19 e na Figura 20.

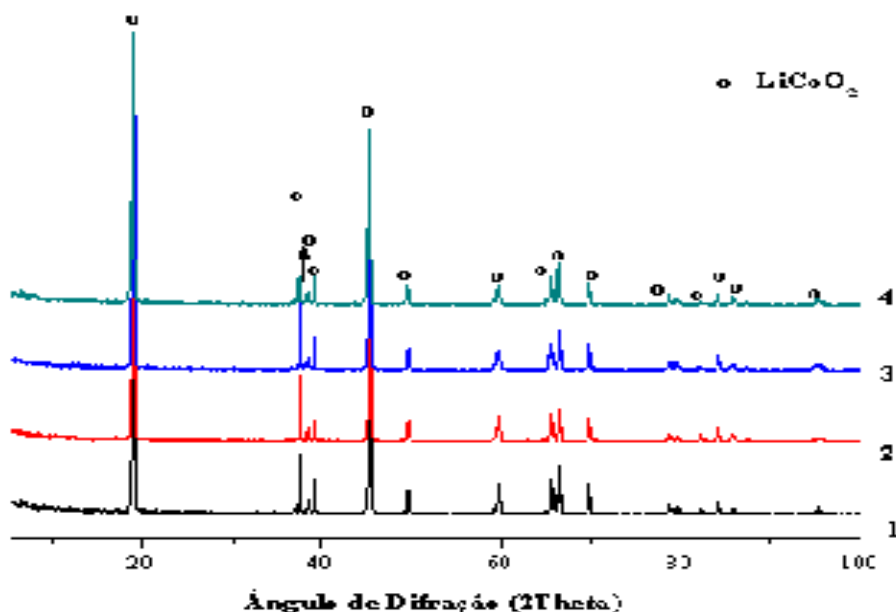


Figura 19. Difratoograma dos cátodos das baterias de íons de lítio.

O difratograma do material ativo do cátodo apresentou picos bem definidos de LiCoO_2 , confirmando estudos anteriores [99, 100]. Porém, sabe-se que esse óxido não é a única fonte de lítio das baterias. Pode haver sais de lítio que compõem o eletrólito, misturados no cátodo e no ânodo. Como as análises de difração de raios-X detectam apenas componentes que representem mais que 5% do total da amostra, os sais de lítio, encontrados em baixas concentrações, não foram detectados. Conforme estudos encontrados na literatura [17] é bastante possível que um óxido de cobalto (Co_3O_4) esteja presente, também, no cátodo das baterias de íons de lítio. Embora não tenha sido encontrado neste estudo, sua possível presença pode ser justificada pelo fato de a cobaltita de lítio (LiCoO_2) reagir durante o processo de carga-descarga de uma bateria, originando o Co_3O_4 . Além dos picos de LiCoO_2 , o difratograma apresenta pequenos picos, pouco definidos, referentes ao alumínio, resultante de contaminação durante o processo de separação do material ativo do cátodo do seu coletor de carga.

Já o difratograma do ânodo mostra picos bem definidos de carbono, o que ratifica os diversos estudos existentes com relação à composição do eletrodo negativo das baterias de íons de lítio [1, 4, 94, 95, 96, 97]. Outros picos, no entanto, também foram encontrados. Dentre eles, pode-se citar um pico de LiCoO_2 , resultado da contaminação do ânodo pelo material ativo do eletrodo positivo. Essa contaminação, originada da dificuldade de separação dos componentes internos das baterias, está presente em todos os modelos estudados, mas fica mais evidente na bateria 3 cujo pico é

mais saliente. Os picos referentes ao LiF são resultado das reações que envolvem o sal de lítio no interior das baterias [101,102]. Esse sal sofre, primeiramente, redução nos primeiros ciclos de carga e descarga de uma bateria. Posteriormente, os produtos dessa redução reagem com os solventes orgânicos e com água para a formação de LiF.

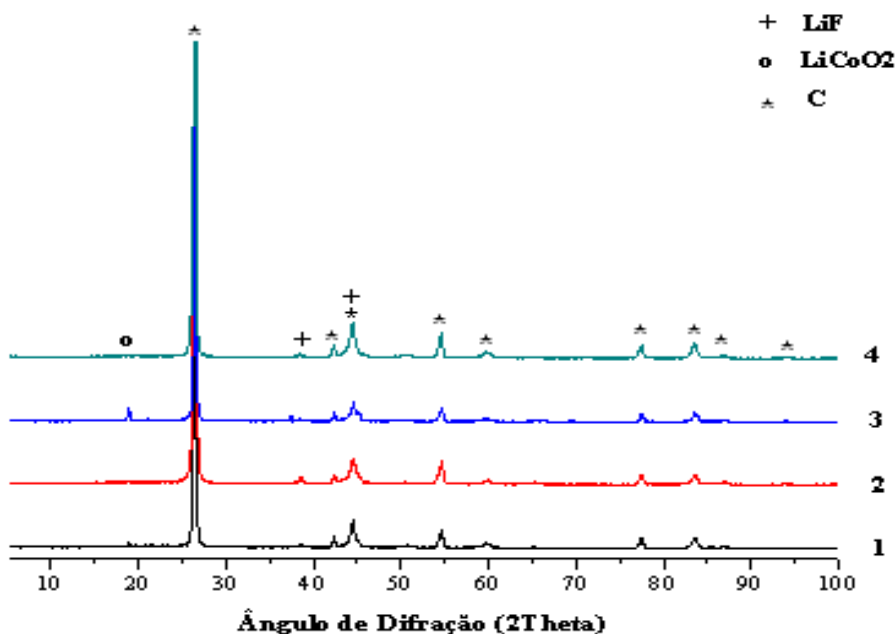


Figura 20. Difratoograma dos ânodos das baterias de íons de lítio.

Já os coletores de carga de cada um dos eletrodos dos diferentes modelos de baterias estudados foram analisados por fluorescência de raios-X. Os resultados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Caracterização dos coletores de carga dos eletrodos por XRF.

Analitos	Composição dos Coletores de Carga do Cátodo (%)				Composição dos Coletores de Carga do Ânodo (%)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Al	68,75	69,07	68,98	68,66	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	84,59	84,80	84,66	84,64
Ni	25,52	25,24	25,42	25,44	13,27	13,12	13,22	13,20
Fe	4,55	4,62	4,51	4,64	1,99	1,95	1,96	2,01
Mn	0,65	0,67	0,67	0,66	0,01	0,01	0,01	0,01
Outros	0,53	0,40	0,42	0,60	0,14	0,12	0,15	0,14

Através dos resultados obtidos pela Tabela 14 pode-se ver que os coletores de carga do cátodo e do ânodo não são compostos puramente por alumínio e cobre, respectivamente. A folha de alumínio apresenta cerca de 25,5% de níquel e 4,5% de ferro, além de uma pequena fração de manganês. Já o coletor de carga do ânodo apresenta 13,2% de níquel e 2% de ferro. Possivelmente, a presença de outros metais misturados ao alumínio e cobre predominantes tenha o objetivo de gerar imperfeições na estrutura cristalina, a fim de aumentar o número de vacâncias e facilitar a condução elétrica no interior das baterias. Não há, contudo, qualquer comprovação dessa ou de outra teoria na literatura.

5.4. Caracterização dos Eletrodos por Análises Quantitativas

Análises quantitativas por fotometria de chama e por absorção atômica foram realizadas para a quantificação do lítio e do cobalto, respectivamente, que estão presentes no eletrodo positivo. A Tabela 15 mostra os resultados referentes à quantificação do lítio e do cobalto.

De acordo com a Tabela 15, a quantidade de lítio varia de 8% a 12% em relação à massa total das baterias de íons de lítio, ficando um pouco acima dos valores encontrados em estudos semelhantes [95, 98]. O lítio vem do LiCoO_2 , que é o material ativo do cátodo, e do sal de lítio utilizado no eletrodo das baterias. A maior concentração do metal no eletrodo positivo se explica pelo fato de as baterias usadas nos testes estarem completamente descarregadas. Porém, uma pequena quantidade de lítio aparece, também, no ânodo. A presença desse metal no ânodo pode ser justificada pela presença de resquícios do sal de lítio cristalizado na sua superfície e pelas reações de formação da SEI [52, 61]. Além disso, parte desse lítio ainda resulta da contaminação a partir do material ativo do cátodo.

Tabela 15. Quantidade de lítio e de cobalto obtida em cada bateria de íon de lítio estudada através de fotometria de chama e AAS.

	Modelos	Li (% m/m)	Co (% m/m)
1	Cátodo	7,06	12,7
	Ânodo	2,02	1,08
2	Cátodo	7,7	13,2
	Ânodo	1,41	0,54
3	Cátodo	10,2	13,3
	Ânodo	1,77	5,03
4	Cátodo	7,03	13,3
	Ânodo	1,3	1,31

Com relação ao cobalto, os valores variam de 13,8% a 18,3% em relação à massa total das baterias, concordando com os valores já citados [95, 98]. Assim como ocorreu com o lítio, o cobalto também foi detectado nos eletrodos negativos das baterias, reforçando a hipótese de contaminação do ânodo com material ativo do eletrodo positivo, uma vez que o cobalto está presente apenas nos cátodos das baterias, na forma de LiCoO_2 .

Para a determinação do carbono presente no eletrodo negativo das baterias de íons de lítio, foram realizadas análises termogravimétricas, cujos resultados são mostrados na Figura 21.

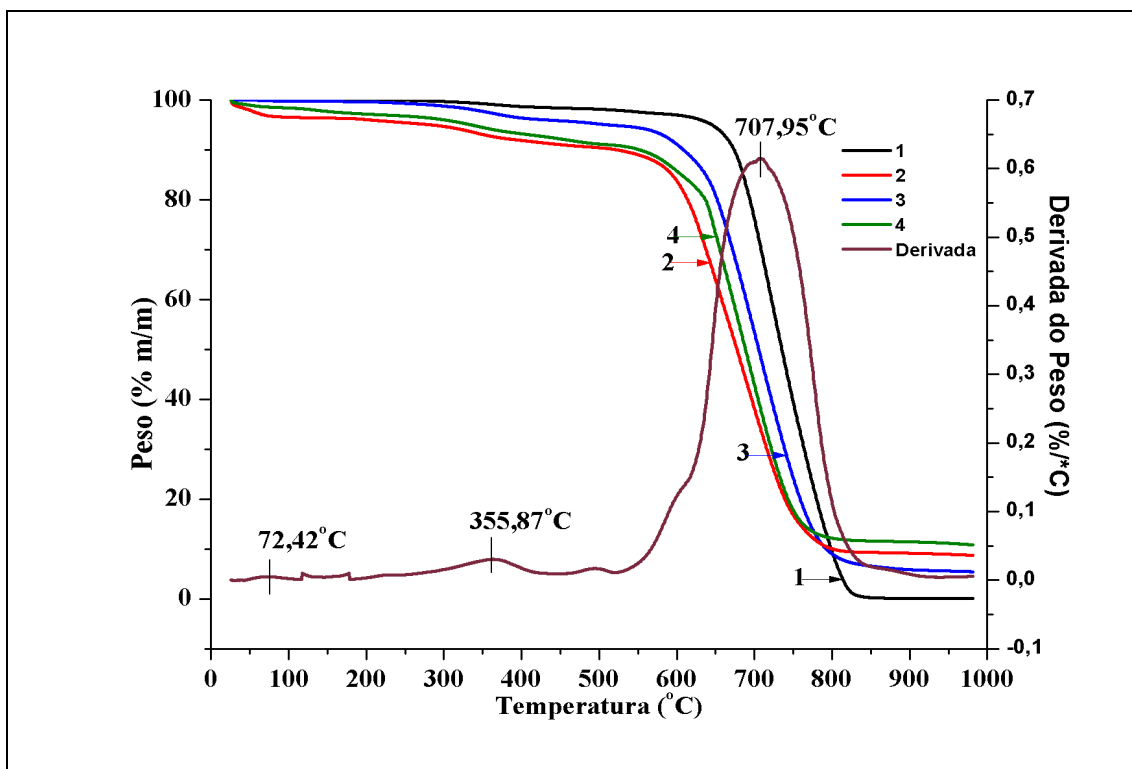


Figura 21. Análise termogravimétrica para os eletrodos negativos das baterias de íons de lítio.

As amostras utilizadas para a realização dessas análises foram coletadas do material não dissolvido durante a lixiviação do material ativo dos eletrodos negativos. Analisando a Figura 21, três regiões distintas podem ser observadas. A primeira delas, localizada na região próxima dos 100°C, representa 6,32% da amostra e corresponde à perda de massa referente à água livre presente na amostra. A segunda, na faixa dos 350°C, representando 6,47% da massa total da amostra, refere-se à perda de massa de compostos hidratados e outros voláteis presentes na amostra. Tanto a água como os outros compostos voláteis resultam do processo de lavagem do material não dissolvido após as etapas de lixiviação e filtração. A presença desses compostos, portanto, interfere no resultado real da amostra, uma vez que eles não são produtos do processo, tornando a quantidade de carbono obtida menor que a quantidade real existente na amostra. A terceira região, próxima aos 700°C, representa a perda de massa referente ao carbono. Com a presença desses compostos indesejados, o teor de carbono na amostra cai para 80%, em média, enquanto o valor esperado era próximo aos 100%. Caso não houvesse a contaminação da amostra, o teor de carbono seria de 92% em média, aproximando-se do valor esperado. O restante, 8% da massa total da amostra, em média, refere-se ao material não degradado. Como as baterias utilizadas no processo não estavam

completamente descarregadas, é possível que o material não degradado corresponda a uma pequena quantidade de LiC_6 e/ou ao material ativo do cátodo, resultante de contaminação a partir do processo de separação dos componentes.

Os resultados dos ensaios de queima, mostrados na Tabela 16, foram obtidos a partir do material não lixiviado do ânodo das baterias, assim como ocorreu para as análises de TGA e apresentaram composição de carbono média de aproximadamente 90%, os quais reforçam os resultados obtidos nas análises de TGA. As baterias 2 e 4 apresentaram resultados superiores à média (93%) enquanto as baterias 1 e 3 apresentaram uma quantidade muito próximas da média. Os 93% encontrados para os modelos 2 e 4 reforçam a ideia admitida no TGA, de que, caso não houvesse a presença de água e outros voláteis resultante da lavagem do material, a concentração de carbono chegaria muito próxima aos 100%, conforme é relatado na literatura.

Tabela 16. Perda de massa do material ativo dos eletrodos negativos das baterias de íons de lítio após o ensaio de queima.

Modelos	Perda de massa (g)	% (m/m)
1	0,885	88,5
2	0,936	93,6
3	0,895	89,5
4	0,930	93,0

Além da água e de outros voláteis, a contaminação com cobre e/ou cobalto também contribui para que os valores se afastassem dos 100%. A presença desse metal pôde ser observada pela tonalidade azulada adquirida pelos cadinhos após o ensaio de queima, como mostra a Figura 22.

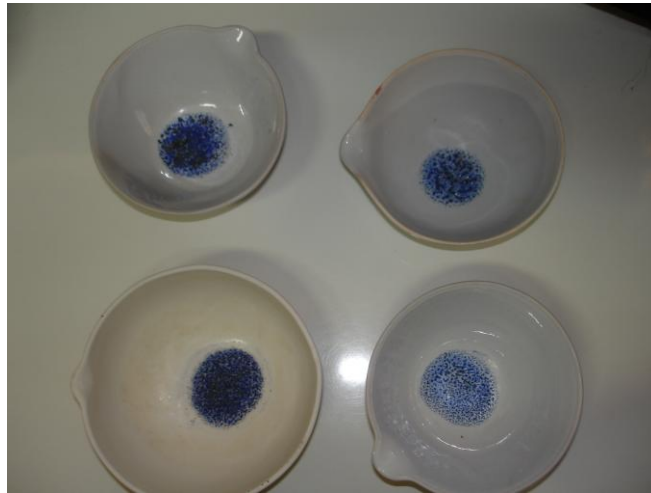


Figura 22. Estado dos cadinhos após os ensaios de queima do material ativo anódico em estufa.

Os resultados da distribuição do tamanho de partículas para o material catódico são mostrados desde a Figura 23 até a Figura 27.

Conforme a Figura 23, percebe-se que as partículas do material ativo catódico para o modelo da Nokia são, realmente, muito pequenas. 90% da amostra analisada mostrou tamanho de partícula inferior a $156\mu\text{m}$. Essa figura ainda mostra que 50% da amostra tem tamanho inferior a $0,022\text{mm}$, tamanho inferior a 400 mesh. Outros 10% ainda tem tamanho inferior a $3\mu\text{m}$. Considerando que a granulometria do material usado para a confecção das baterias é uniforme, pode-se dizer que, mesmo com o uso de um fluido para melhorar a dispersão das partículas, ainda ocorre a aglomeração das mesmas. De qualquer forma, mesmo aglomeradas, as partículas do material ativo catódico não ultrapassam tamanho equivalente a $0,198\text{mm}$. O tamanho médio de partículas encontrado para a bateria Nokia BL-5C foi de $0,0548\text{mm}$ (270 mesh).

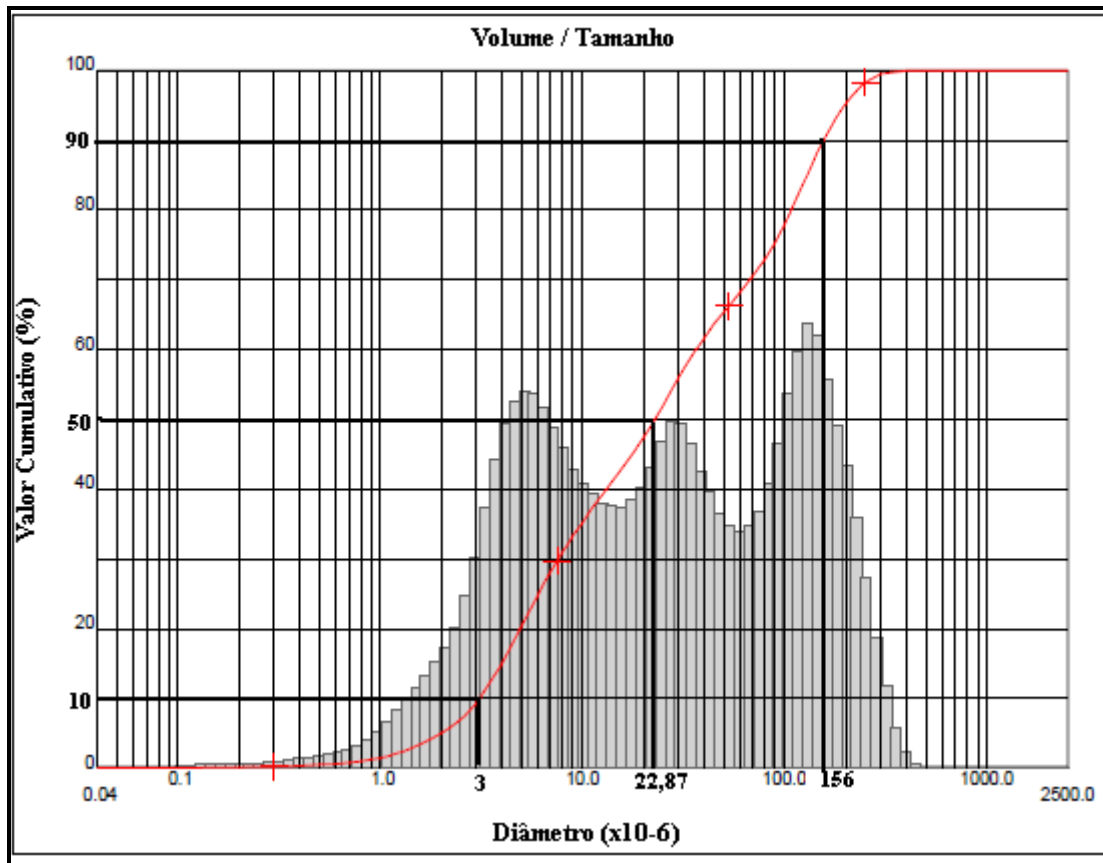


Figura 23. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico do modelo da Nokia BL-5C

Para as baterias da Motorola, representadas pela Figura 24, constatou-se elevado grau de aglomeração das partículas assim como ocorreu com as baterias da Nokia. Mesmo assim, foi possível observar o tamanho reduzido das partículas do material catódico dessas baterias. 90% delas apresentaram tamanho inferior a $198\mu\text{m}$, enquanto metade delas apresentou tamanho menor que $0,0605\text{ mm}$ ($270\text{ mesh} < x < 230\text{ mesh}$). No entanto, 10% das partículas ainda apresentaram tamanhos muito menores, equivalentes a $0,007\text{mm}$ ($<400\text{ mesh}$), o que comprova a dificuldade de dispersão das mesmas nos testes realizados, mesmo com a utilização de ultrassom, que auxilia nesse processo. O tamanho médio de partícula encontrado para os testes considerando esse modelo de bateria foi de $0,0822\text{mm}$.

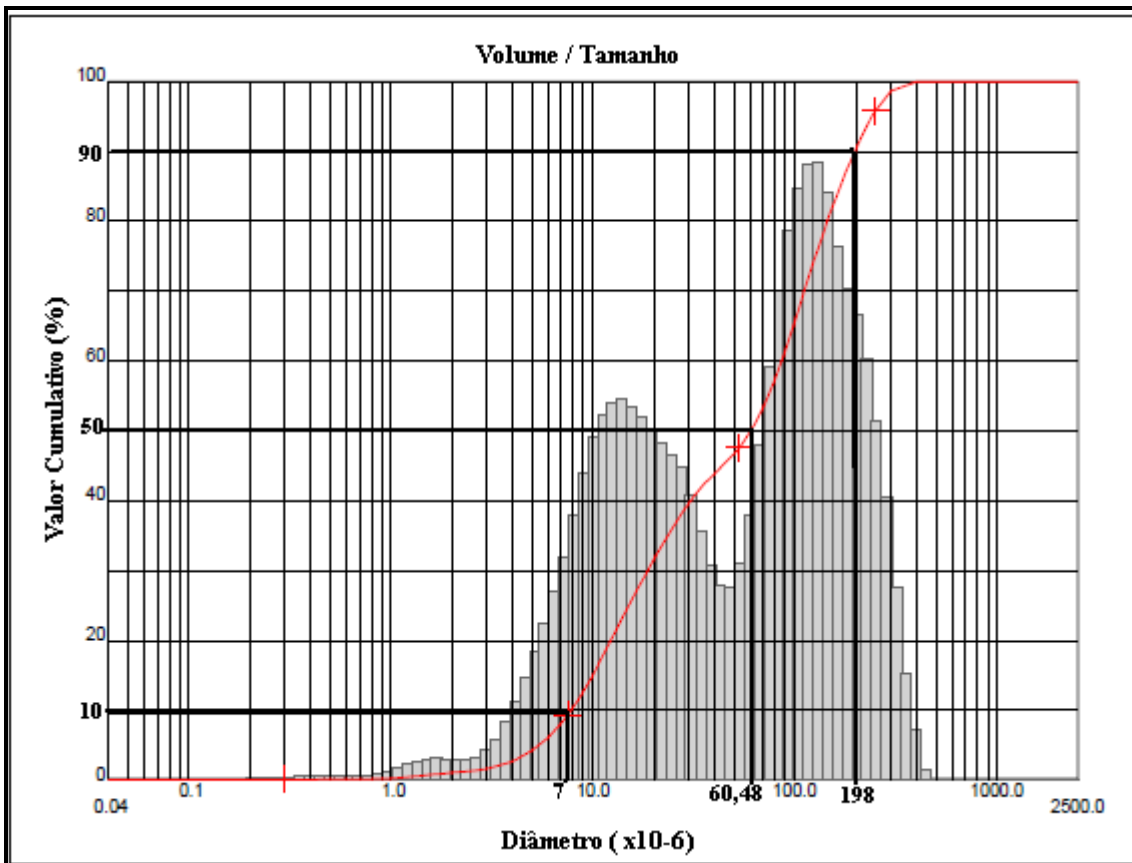


Figura 24. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico do modelo da Motorola AANN 4285B

A Figura 25 mostra os resultados alcançados para o material ativo dos cátodos das baterias da Siemens. 90% das partículas tem tamanho inferior à 0,014mm. 50% delas são menores que 0,024mm (<400 mesh) e 10% apresentaram tamanho inferior a 0,003mm. O tamanho médio de partícula para o material ativo do cátodo dessas baterias foi de 0,052mm.

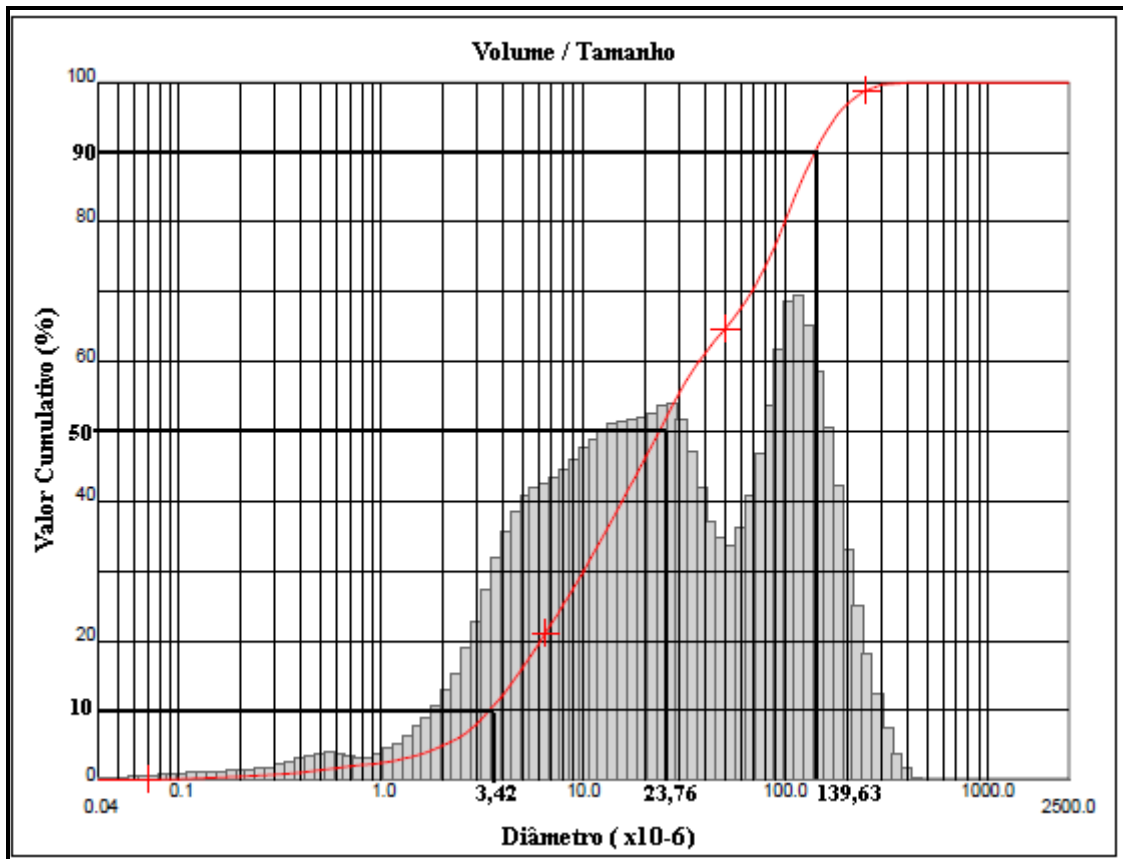


Figura 25. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico do modelo da Siemens X-250

Da Figura 26, pôde-se observar que 90% das partículas possuem tamanho inferior a 0,107μm, enquanto metade delas é menor que 0,016mm. Ainda há uma pequena fração de 10% que apresentou partículas com tamanho menor que 0,003mm. O tamanho médio de partículas do material ativo catódico para as baterias da LG foi de 0,037mm.

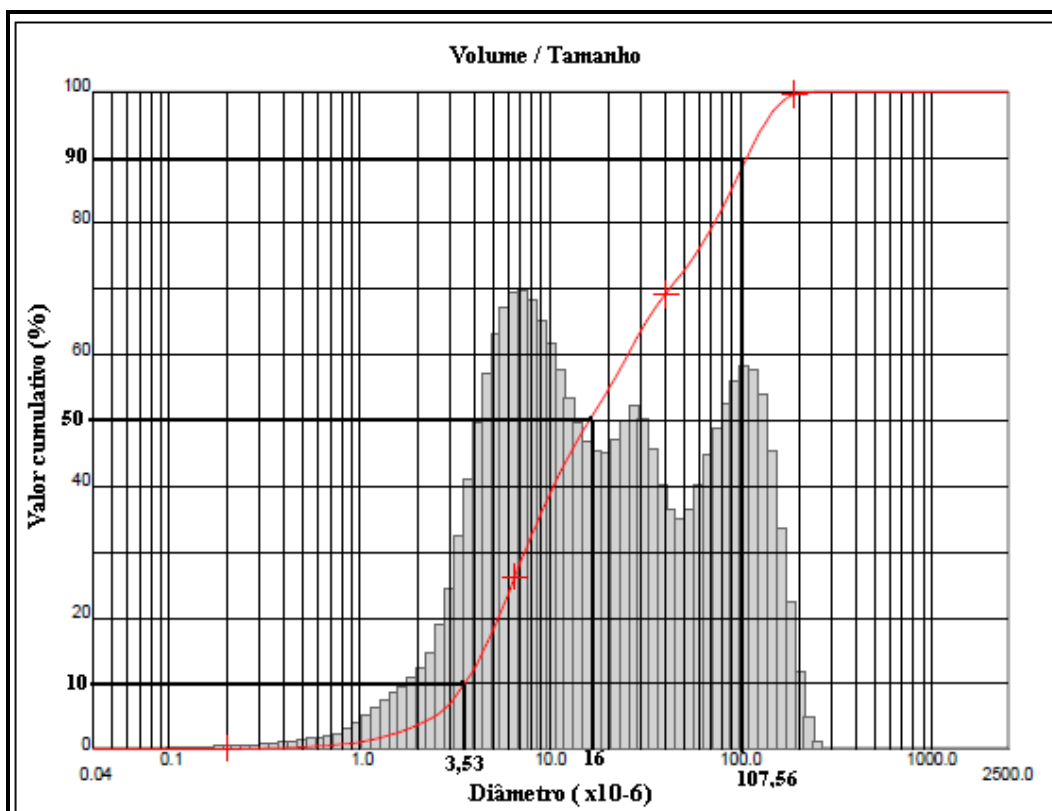


Figura 26. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico do modelo da LG LGIP1000E.

Analisando os resultados da análise de tamanho de partículas para o material ativo catódico das quatro baterias, mostrados na Tabela 17, o menor tamanho de partícula foi encontrado para o material ativo catódico da bateria da Nokia, com 0,003mm, enquanto a maior partícula foi atribuída à bateria da Motorola, com 0,198mm. Como foi observado, houve variações entre o tamanho de partículas de cada um dos materiais ativos das baterias estudadas. Essa variação ocorreu em função da dificuldade de dispersão das mesmas como já foi referido anteriormente, considerando que o material com o qual elas são fabricadas é o mesmo.

Tabela 17. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico das baterias estudadas.

Quantidade de amostra (%)	Tamanho (mm)			
	1	2	3	4
10	0,003	0,007	0,003	0,003
50	0,023	0,060	0,023	0,016
90	0,156	0,198	0,139	0,107
Tamanho médio (mm)	0,054	0,082	0,052	0,037

Pela análise gráfica, portanto, percebe-se que o tamanho das partículas do material ativo catódico é, realmente, muito reduzido em comparação ao tamanho das partículas de cobre e alumínio cominuídas [17]. Com exceção da bateria da Motorola, que apresentou valores acima do esperado em função da aglomeração das partículas, as demais comprovaram que mais de 60% da amostra de cada uma delas é menor que 0,044mm.

Os resultados obtidos para o material anódico das baterias (Figura 27 à Figura 30) mostrou melhor grau de distribuição, formando gráficos com picos mais definidos e resultados mais confiáveis.

Conforme a Figura 27, as baterias da Nokia apresentaram 90% das partículas com tamanho menor que 0,191mm e tamanho mínimo de 0,012mm. Mais da metade das partículas apresentaram tamanho menor que 0,044mm e o tamanho médio encontrado foi de 0,0658mm.

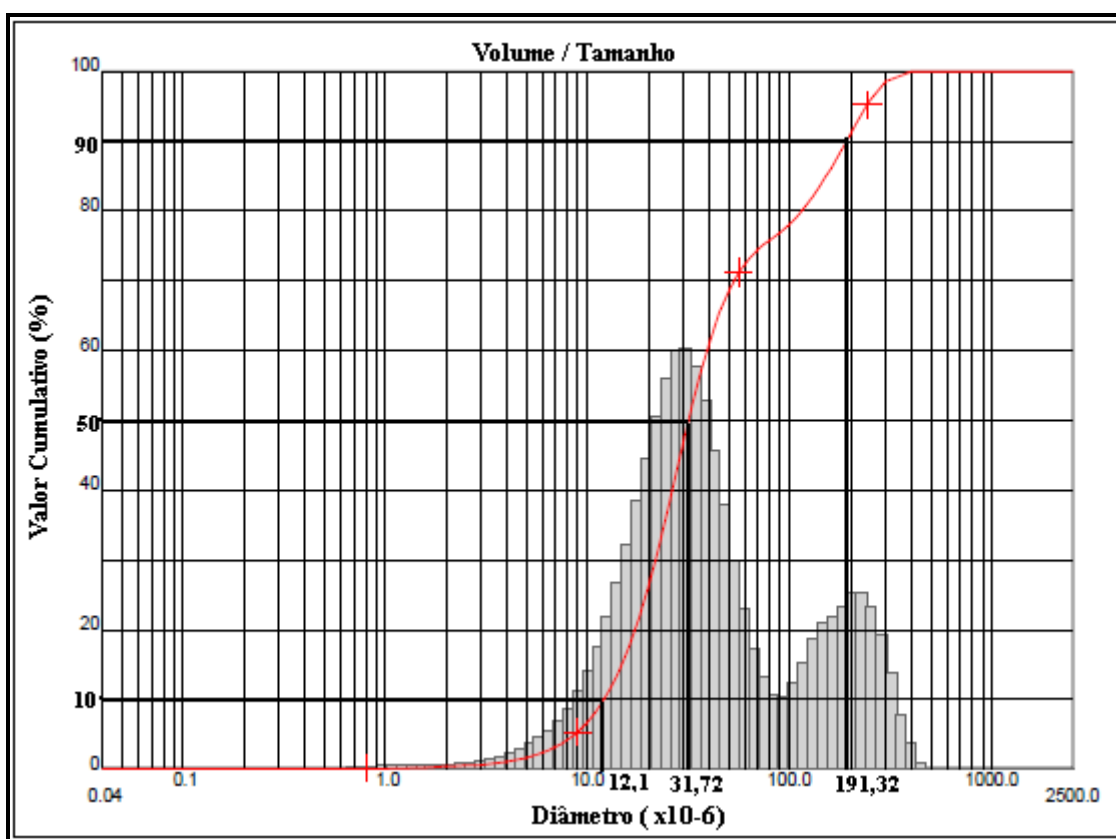


Figura 27. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo anódico do modelo da Nokia BL-5C.

Com relação ao tamanho de partícula do material anódico das baterias da Motorola (Figura 28), 90% delas são menores que 0,050mm. 50% não ultrapassam

0,028mm e 10% tem tamanho inferior a 0,013mm. Por esse gráfico pode-se perceber o tamanho real das partículas de cada bateria, com fator de erro mínimo, considerando que os resultados apresentaram pico bem definido. O tamanho médio de partícula obtido foi de 0,030mm, menor que 400 mesh.

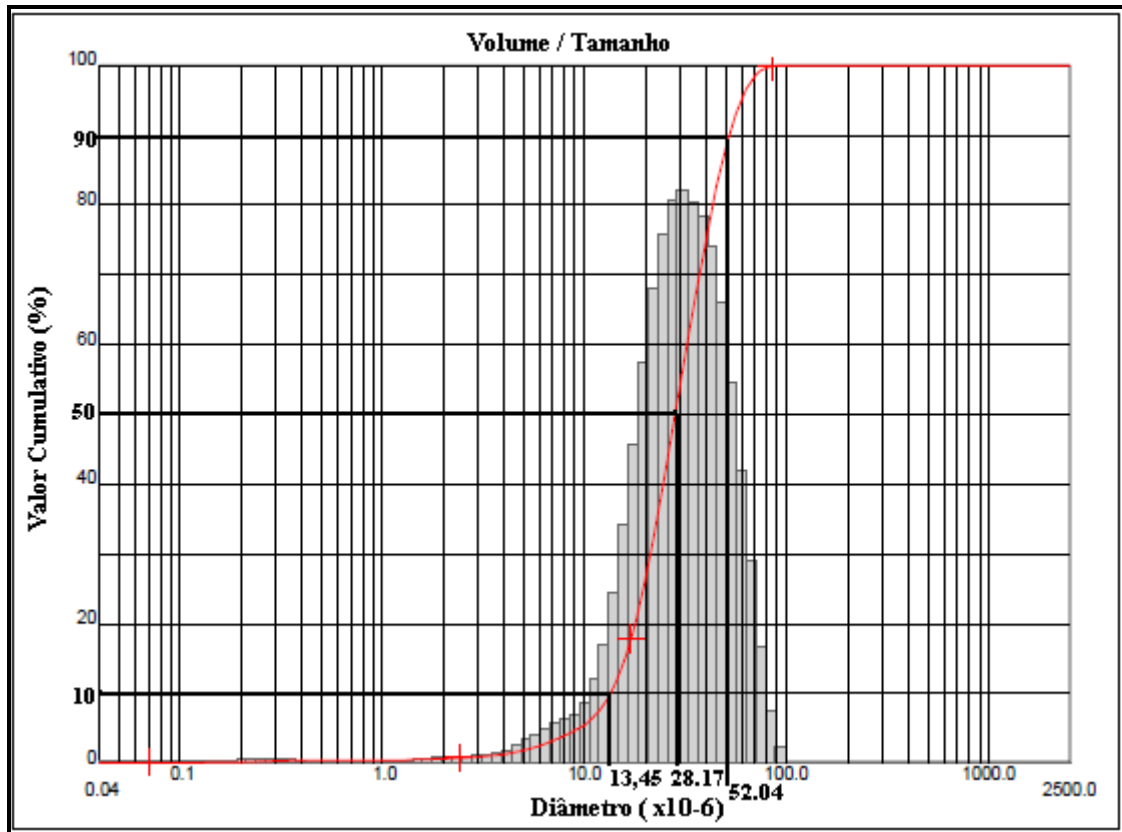


Figura 28. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo anódico do modelo da Motorola AANN 4285B.

Da Figura 29, obtiveram-se os resultados para as baterias da Siemens. Pelo gráfico, 90% das baterias tem tamanho de partícula menor que 0,158mm, sendo que 60%, aproximadamente, são inferiores a 0,044mm. O tamanho médio de partículas para essa amostra foi de 0,060mm.

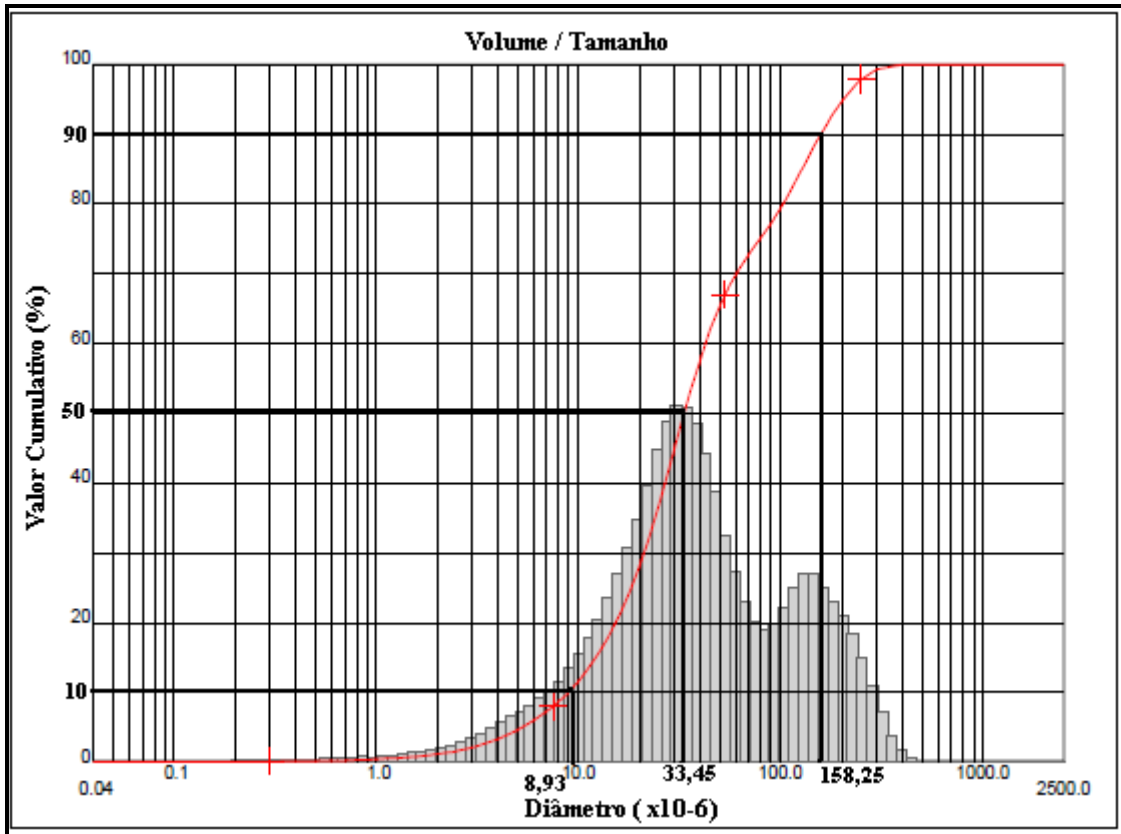


Figura 29. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo anódico do modelo da Siemens X-250

Analisando a Figura 30, referente às baterias da LG, observou-se um tamanho máximo de partícula de aproximadamente 0,160mm. Mas 90% delas são inferiores a 0,0635mm, como se pode ver pelo gráfico. O tamanho médio de partícula para o material ativo anódico da LG foi de 0,033mm.

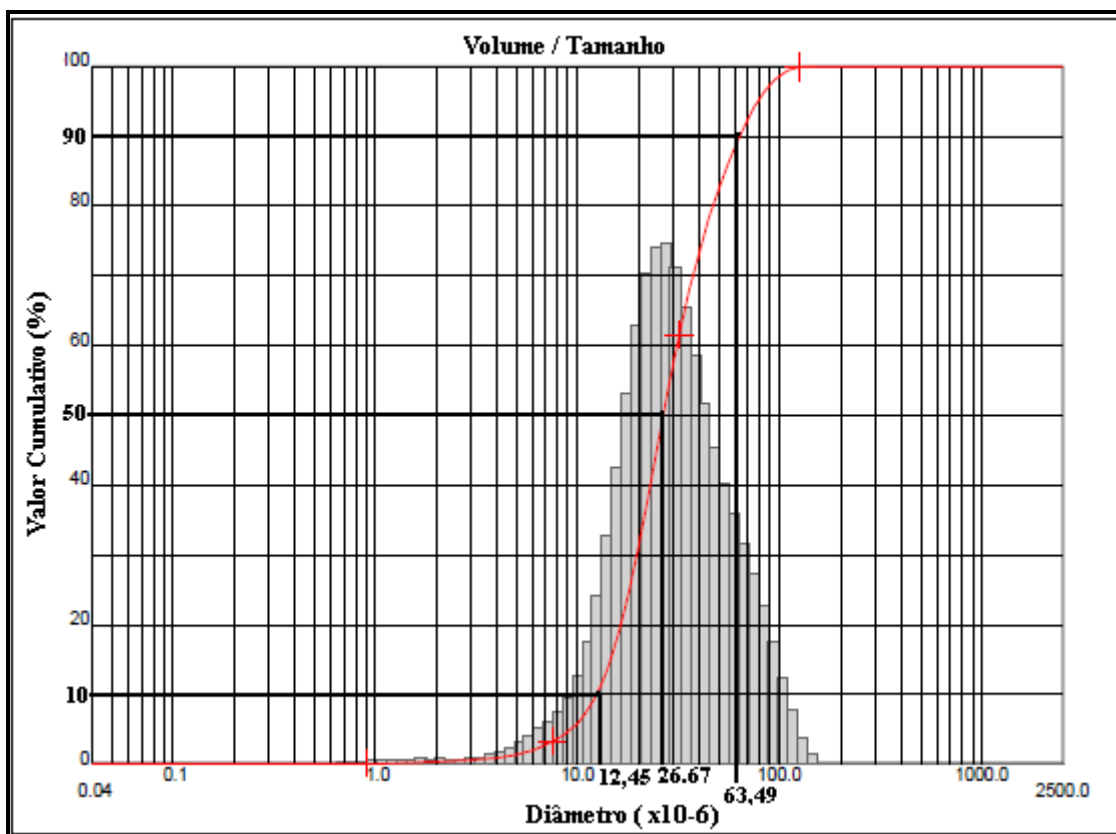


Figura 30. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo anódico do modelo da LG LGIP1000E.

Considerando os resultados das análises de tamanho de partícula para o material ativo anódico das quatro baterias, mostrados na , pode-se dizer que elas apresentam tamanho muito semelhante ao do material ativo catódico, considerando os tamanhos médios de cada uma das amostras, que variou de 0,030mm a 0,065mm. Contudo, levando em conta que houve problemas na dispersão da amostra, os tamanhos médios podem ser ainda menores, principalmente para o material ativo catódico das baterias, podendo chegar a um valor inferior a 0,044mm.

Tabela 18. Distribuição do tamanho de partículas para o material ativo catódico das baterias estudadas.

Quantidade de amostra (%)	Tamanho (mm)			
	1	2	3	4
10	0,012	0,013	0,012	0,008
50	0,032	0,028	0,027	0,033
90	0,191	0,052	0,063	0,158
Tamanho médio (mm)	0,066	0,030	0,033	0,060

5.5. Caracterização do Eletrólito

Analisando os espectrogramas de cada um dos separadores das baterias estudadas, mostrados na Figura 31 e na Figura 32, pode-se perceber um conjunto de bandas bem definidas, muito semelhantes às relacionadas com os polímeros PE e PP, como relata a literatura [1, 103].

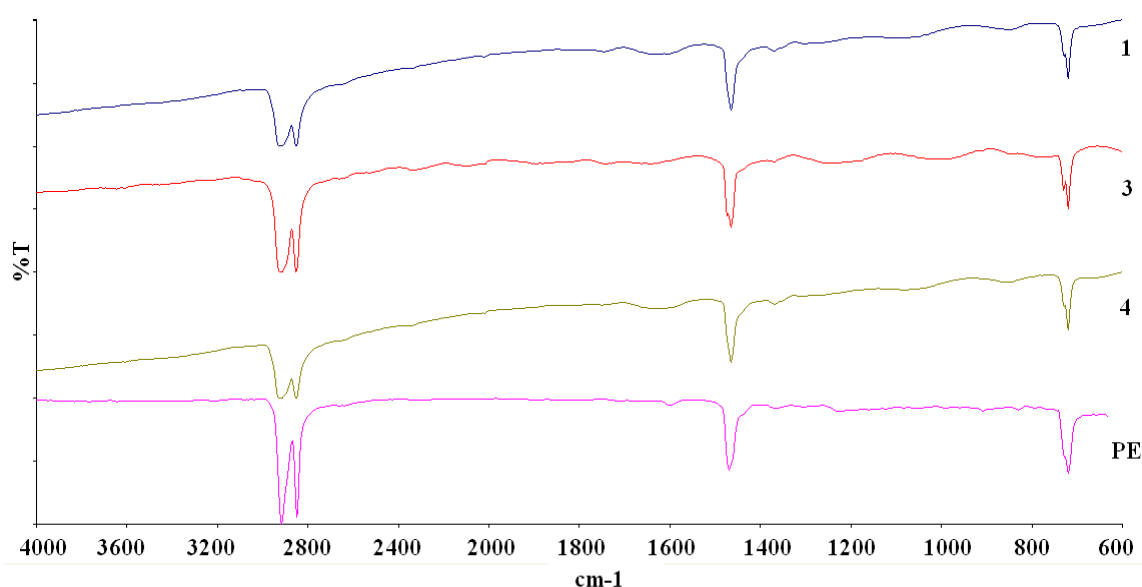


Figura 31. Comparação dos espectros do PE e das baterias 1, 3 e 4.

Além dos picos referentes aos polímeros identificados, outros picos menores, assim como pequenas ondulações, puderam ser observados na Figura 31. Esses picos representam resquícios de solventes orgânicos impregnados no separador, que não foram removidos durante sua lavagem. A presença das ondulações também pode estar relacionada à contaminação do separador pelo solvente, mas também há possibilidade de elas serem apenas radiação difratada devido ao estado do filme analisado. Como o separador se encontrava bastante amassado e, portanto, com a superfície irregular, é possível que parte da radiação seja difratada durante a análise, resultando em “falsos picos”.

Ao contrário dos modelos 1, 3 e 4, a bateria 2 apresentou resultados muito próximos ao polipropileno, como se pode ver na Figura 32.

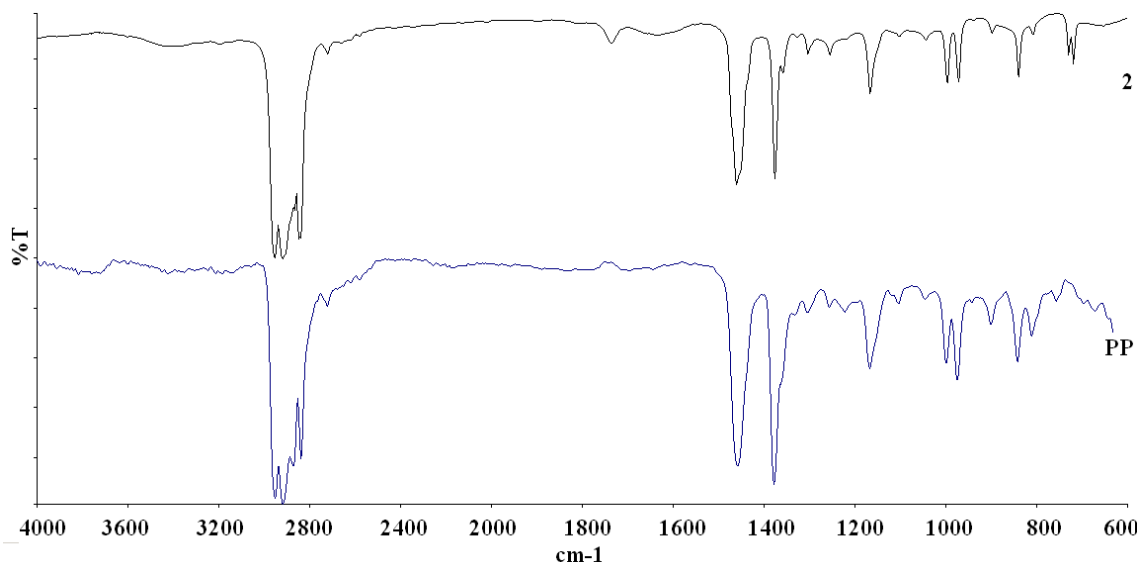


Figura 32. Comparação dos espectros do PP e das baterias 2.

A caracterização dos solventes do eletrólito foi realizada por cromatografia gasosa associada a um detector de massas.

Os cromatogramas da Figura 33 mostram os picos relativos aos solventes encontrados nos quatro modelos de baterias estudados.

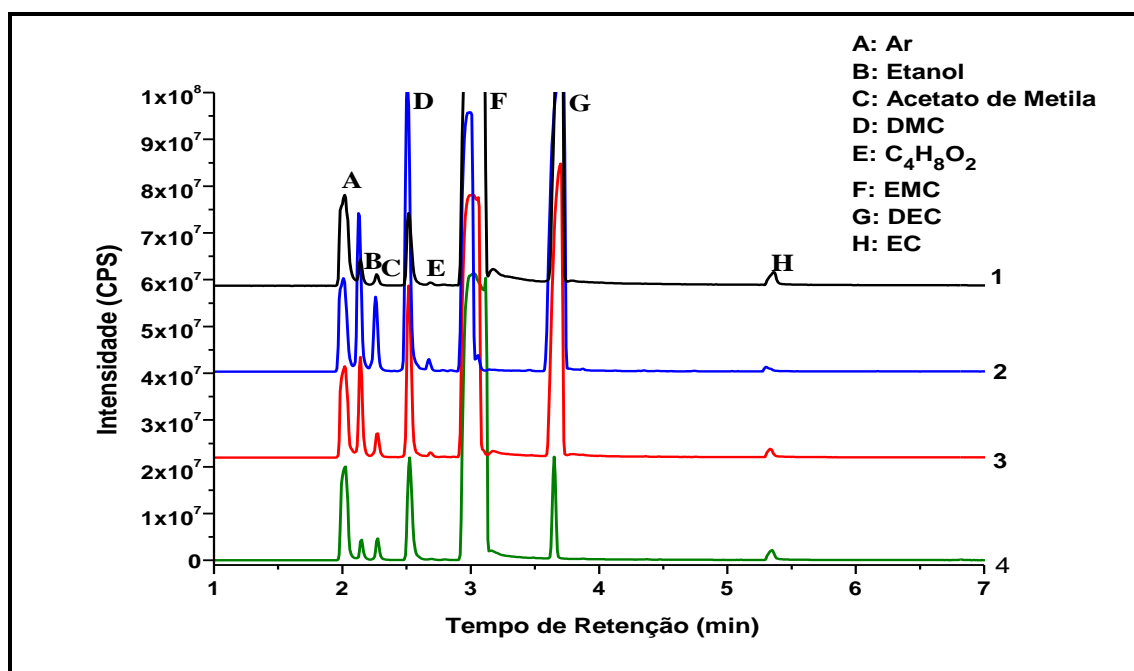


Figura 33. Cromatogramas dos eletrólitos das baterias de íons de lítio: 1. Nokia BL-5; 2. Motorola AANN4285B; 3. LGIP-A 1000E; 4. Siemens X-250.

A Figura 33 indica uma composição semelhante entre os modelos de baterias estudados, apesar de as baterias usadas para este estudo serem de modelos e marcas

diferentes, o que mostra um alto grau de uniformidade na fabricação das mesmas, como já se pôde ver na análise qualitativa dos eletrodos. Embora haja diferentes materiais tanto para a confecção dos eletrodos quanto para a preparação do eletrólito, há repetição dos diversos materiais utilizados.

Com o auxílio do detector de massa, foi possível identificar uma mistura de carbonatos orgânicos, tais como etileno carbonato (H), etil-metil carbonato (F), dimetil carbonato (D) e dietil carbonato (G), usados como eletrólito. Ainda foram encontrados outros picos menores (B, C, E) formados a partir das reações de redução desses solventes que ocorrem no interior das baterias para a formação da SEI [61, 62]. Esses subprodutos gerados foram identificados, respectivamente, como etanol, acetato de metila e 1,4-dioxano. O pico A refere-se ao ar, que foi o branco utilizado para a realização das análises.

O espectro de massas para o EC é mostrado na Figura 34. Os picos localizados em $m/z =$ (i) 42, (ii) 43, (iii) 44, (iv) 45 e (v) 73 representam, respectivamente, C_3H_6 , $C_2H_3O^+$, CO_2 , $C_2H_5O^+$ e $CH_3OCOCH_2^+$. Todos esses compostos são subprodutos resultantes da decomposição do EC ($m/z = 88$) durante a formação da SEI.

Como era previsto, foi detectada uma grande quantidade de gás carbônico, gerado a partir da formação dos subprodutos resultantes da decomposição do EC. A presença do acetaldeído ($m/z = 43$) no espectrograma indica a reação do solvente com água, uma vez que as amostras não foram submetidas a pirólise. A presença do $C_2H_5O^+$ ($m/z = 45$) ratifica a presença de traços de água, considerando que $C_2H_5O^+$ é a estrutura geradora do etanol a partir da hidrólise do lítio-etil-carbonato, como mostra a Figura 35.

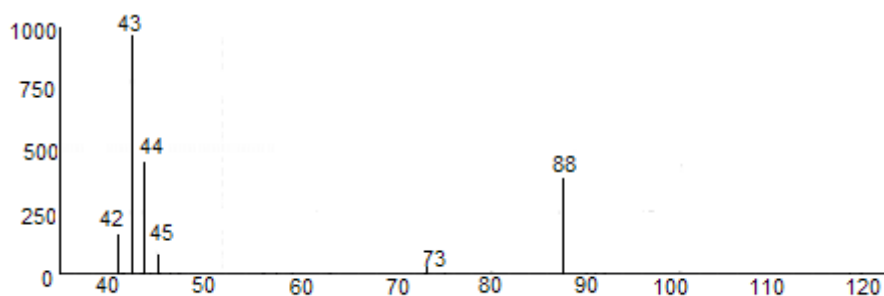


Figura 34. Espectrograma de massas obtido para o EC (Pico H da Figura 33, relativo ao modelo 1)

Nas reações de formação da SEI, há, inicialmente, a perda de um elétron da estrutura do EC durante o processo de carga da bateria, formando uma estrutura

instável. A instabilidade desse composto faz com que ele reaja e forme gás etileno (C_2H_4) e uma estrutura do tipo $ROCH_2CH_2OR'$ como foi proposto por Aurbach *et al.* [104, 105, 65] e citado por Mogi *et al.* [106]. Nesta situação, em especial, R é igual a R' e é representado por OCO_2Li . Outra rota possível para se obter essa estrutura é a perda de dois elétrons da molécula do etileno carbonato seguido da liberação de uma molécula de CO [106].

A partir dessa estrutura principal, surgem, então, alguns subprodutos resultantes do processo de pirólise, como, por exemplo, o 1-4,dioxano identificado no cromatograma (E). Além dele, também podem ser encontrados o acetaldeído e o óxido de etileno, como se pode ver na Figura 35. Segundo Mogi *et al.*, essa estrutura ainda pode ser hidrolisada devido à contaminação da amostra pela água, formando um diol (etileno glicol).

Mogi *et al.* [106] ainda propuseram mais duas rotas prováveis para a redução do EC a partir do semi-carbonato que antecede a formação da estrutura $ROCH_2CH_2OR'$. Esse semi-carbonato instável pode formar diferentes subprodutos tanto com a perda de um H^+ como com a captura de um H^- . A perda do H^+ forma o lítio-vinil-carbonato, que se hidrolisa e forma o óxido de etileno, acetaldeído e 1-4, dioxano. Já a captura de um H^- resulta na formação da molécula de lítio-etil-carbonato, que pode sofrer hidrólise e formar etanol, previamente identificado na Figura 33 (B).

Outras duas estruturas identificadas no espectrograma de massas do EC, no entanto (C_3H_6 e $CH_3OCOCH_2^+$), não são mostradas no conjunto de reações apresentado na Figura 35. Ambas resultam de reações de produtos gerados tanto do EC, como do DEC e do DMC. A reação entre o acetaldeído, gerado pelo EC e DEC (Figura 35Figura 37), com o metanol, gerado pelo DMC (Figura 39), resultam na formação do acetato de metila, representado por $CH_3OCOCH_2^+$, identificado na Figura 34 ($m/z = 73$) e na Figura 33 (C).

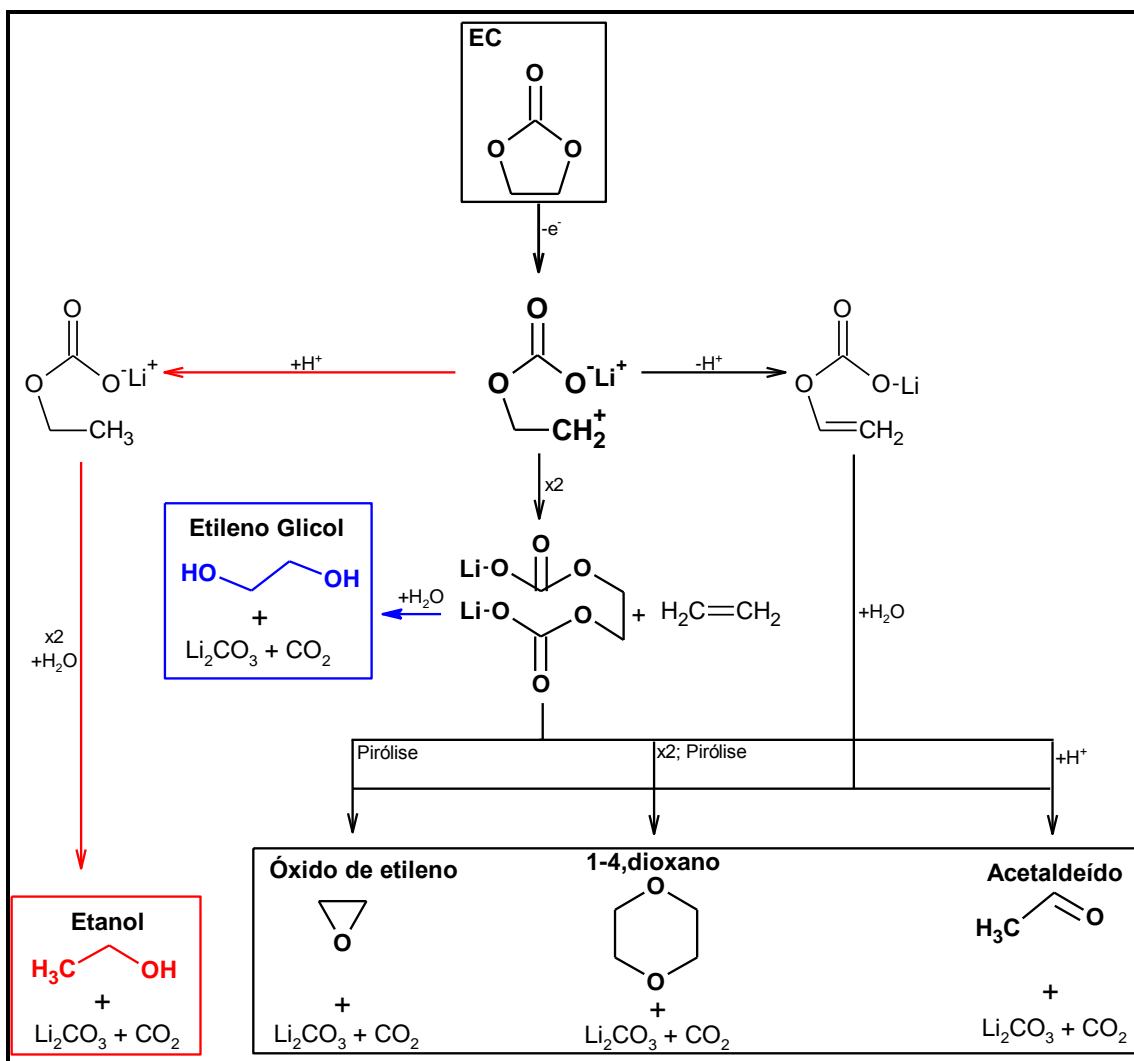


Figura 35. Esquema geral das reações provocadas pela oxidação do EC nas baterias de íons de lítio.

Pela análise do espectrograma do DEC ($m/z = 118$), na Figura 36, foi observada a presença de C_3H_6 , $C_2H_3O^+$, CO_2/C_2H_4O , $C_2H_5O^+$, C_2H_6O , CO_3 , $C_2H_6O_2$, $CH_3OCO_2^+$ e $C_3H_6O_3^+$, representados, respectivamente, por $m/z = 42, 43, 44, 45, 46, 60, 62, 75$ e 90 .

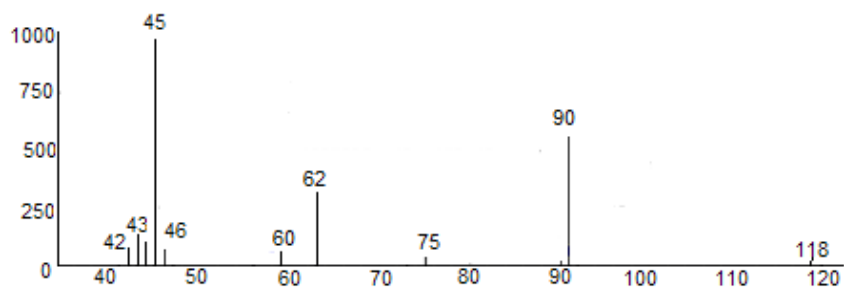


Figura 36. Espectrograma de massas obtido para o DEC (Pico G da Figura 33, relativo ao modelo 1)

através da hidrólise, formando álcool vinílico, como mostra a Figura 37. A perda de um elétron do etil-vinil-carbonato ainda gera um radical vinil, que reage para a formação de gás etileno e gás propileno, identificado no detector de massas por $m/z = 42$.

Analisando a Figura 38, não foi possível identificar o principal produto resultante da redução do DMC, que é o metanol ($m/z = 32$). Entretanto, foi possível identificar o intermediário formador do metanol ($\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$). A quebra desse intermediário resulta na formação do radical CH_3OCO^+ ($m/z = 59$) como mostram as reações 7 e 8:



Juntamente com a formação desse radical identificado na análise de massas, ocorre a formação do Li_2O , que é um dos melhores agentes passivantes, formadores da SEI, conforme estudo de Aurbach *et al.* [65].

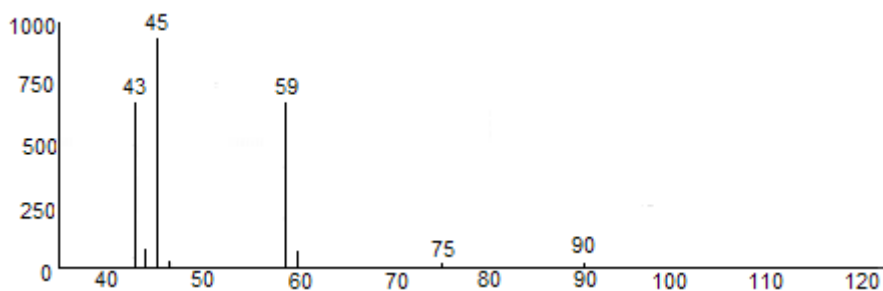


Figura 38. Espectrograma de massas obtido para o DMC (Pico D da Figura 33, relativo ao modelo 1)

Além desse radical, o espectrograma ainda mostra a presença do CH_3CO_3^+ ($m/z = 75$), gerado a partir da perda de um elétron pelo DMC, como mostra a Figura 39. Ainda foram encontrados o CO_3^+ ($m/z = 60$), CO_2 ($m/z = 44$), $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ($m/z = 43$) e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ ($m/z = 45$). O CO_2 e o CO_3^+ são componentes presentes tanto na redução do DMC como na do DEC e do EC. Enquanto o primeiro aparece na forma de subproduto, o segundo aparece como formador do Li_2CO_3 , reagindo com o lítio oriundo do $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$. Já o $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ e o $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ são componentes característicos das análises realizadas para o DEC. Sua presença na redução do DMC, no entanto, pode ser justificada pela reação entre radicais gerados por diferentes solventes.

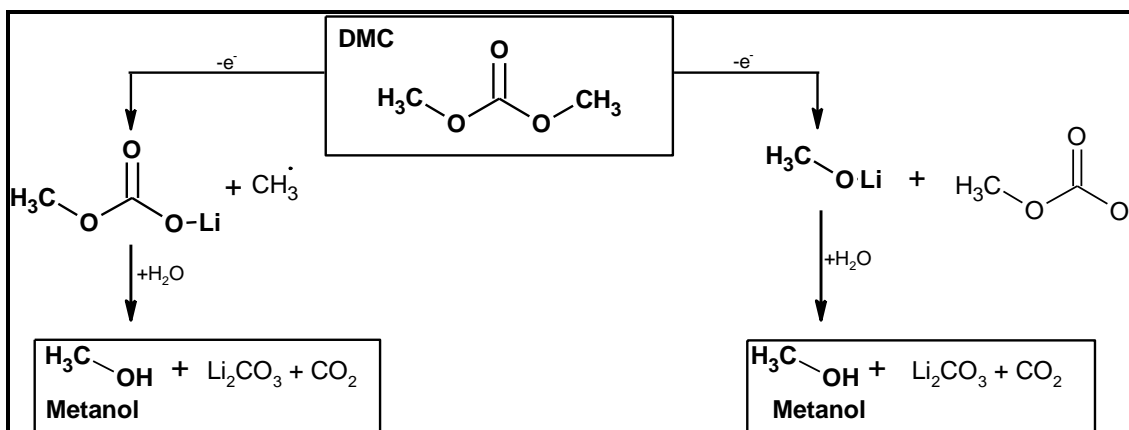


Figura 39. Esquema geral das reações provocadas pela oxidação do DMC nas baterias de íons de lítio.

Já a confirmação da presença do EMC ($m/z = 105$) no cromatograma da Figura 33 pode ser comprovada com o espectrograma de massas mostrado na Figura 40. Através dele, percebe-se a presença do $C_2H_3O^+$, CO_2/C_2H_4O , $C_2H_5O^+$, C_2H_6O , CH_3OCO^+ , CO_3 e $CH_3OCO_2^+$, representados por $m/z = 42, 43, 44, 45, 46, 59, 60, 75$, respectivamente. A geração de cada um desses intermediários e subprodutos já foi descrita anteriormente para o EC e DEC. A exceção, nesse caso, é o C_2H_4O ($m/z = 44$). Assim como para o DEC, esse composto pode representar tanto o óxido de etileno como o álcool vinílico. Já no EC não há a formação desse álcool, sendo ele representado exclusivamente pelo óxido de etileno.

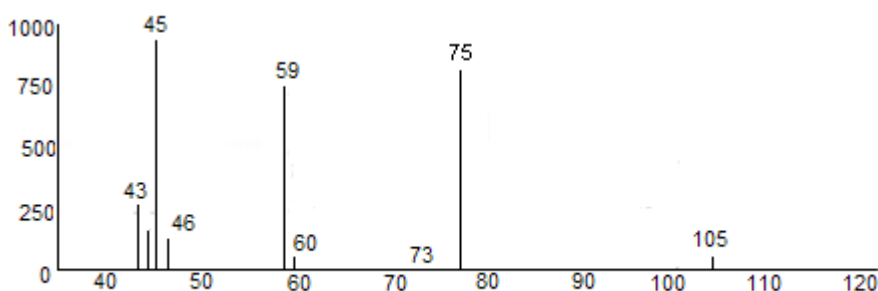


Figura 40. Espectrograma de massas obtido para o EMC (Pico F da Figura 33, relativo ao modelo 1)

A Figura 41 mostra as reações provocadas pela perda de um elétron pelo EMC. As reações, assim como os intermediários e subprodutos, são semelhantes àqueles já descritos para o DEC e DMC. Como se pode ver, a maioria das reações leva à produção

de um álcool, o que justifica as presenças de C_2H_4O , C_2H_6O e, especialmente, $C_2H_5O^+$ no espectrograma da Figura 40.

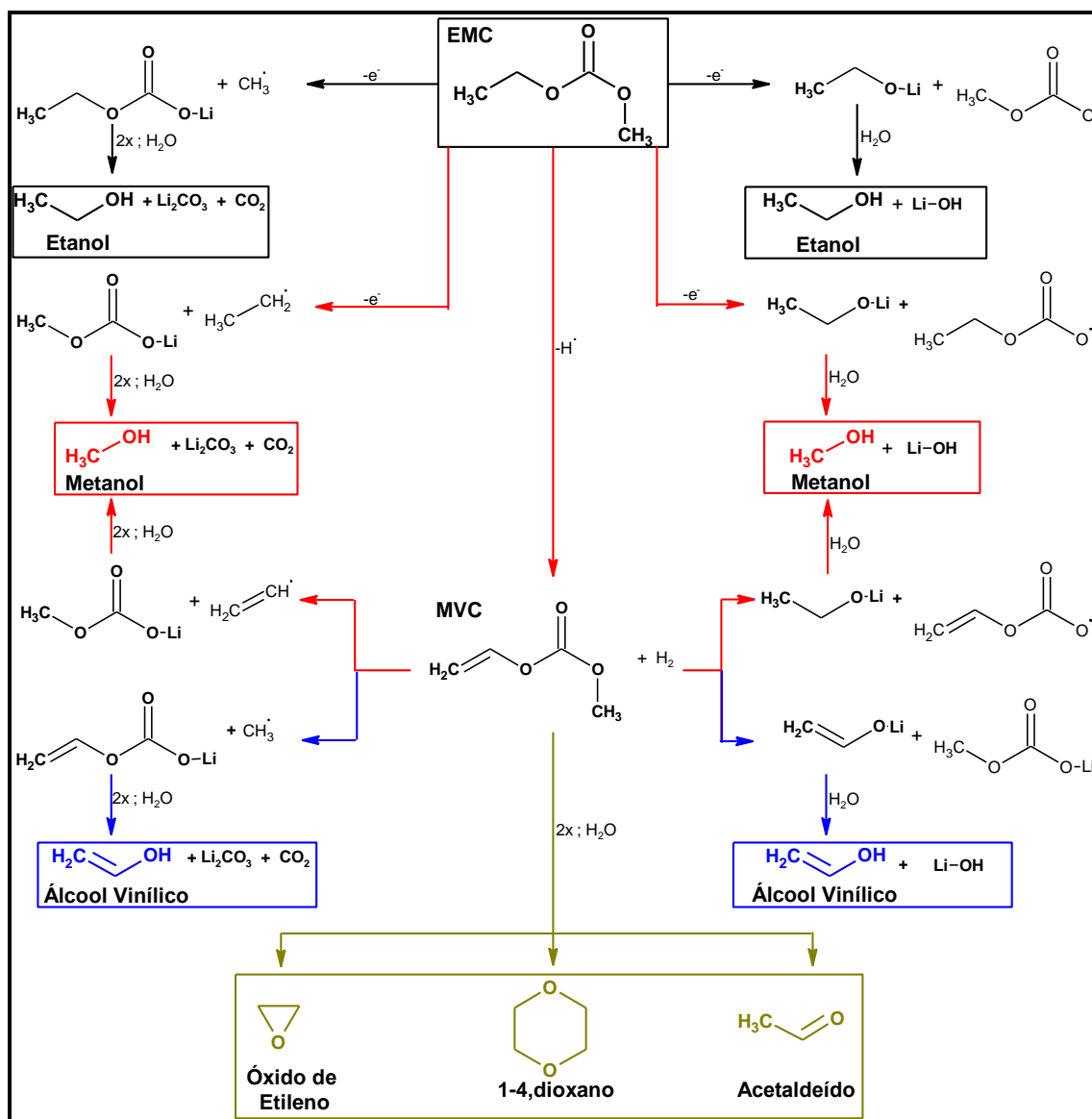


Figura 41. Esquema geral das reações provocadas pela oxidação do EMC nas baterias de íons de lítio.

A análise de solventes, portanto, mostra que as baterias são compostas por uma mistura de solventes orgânicos. Porém, pelos resultados obtidos, fica difícil esclarecer se o eletrólito das baterias de íons de lítio é formado por um único solvente ou por uma mistura. Sabe-se, através de outros estudos [61, 85, 102] já existentes sobre o tema, que o eletrólito dessas baterias é composto por uma mistura binária de solventes, com raras exceções, onde são usadas misturas ternárias. Além disso, outros solventes, que não foram encontrados neste trabalho, podem ser usados, tal como o PC.

Contudo, Yoshida *et al.* [107] propôs que o EMC poderia ser produzido a partir da mistura DEC + DMC, conforme a equação 9.



Seu trabalho mostrou que, após a carga inicial, a quantidade de DEC e DMC reduziu em função do aparecimento do EMC. Como foi detectada a presença do EMC nesse trabalho, é possível afirmar que:

1. O eletrólito é composto por uma mistura ternária de carbonatos orgânicos, EC, DEC e DMC;

2. O eletrólito é composto por uma mistura binária, formada por EC e EMC.

A possibilidade de o eletrólito ser formado por uma mistura binária de EC + DEC ou EC + DMC, portanto, não é possível, uma vez que o EMC foi detectado nos resultados.

Entretanto, Yoshida *et al.* ainda mostraram que, em misturas binárias, ainda ocorrem reações de transesterificação conforme as equações 10, 11 e 12:



onde DMDOHC, EMDOHC e DEDOHC são, respectivamente, 2,5-dimetil-dioxaexano, 2-etil,5-metil-dioxaexano e 2,5-dietil-dioxaexano.

Analisando a sequência do cromatograma da Figura 33 para a bateria Nokia BL-5C (modelo 1), mostrado na Figura 42, percebe-se que, depois do EC, aparece outro pico, de menor intensidade, próximo ao tempo de retenção de 12,5min.

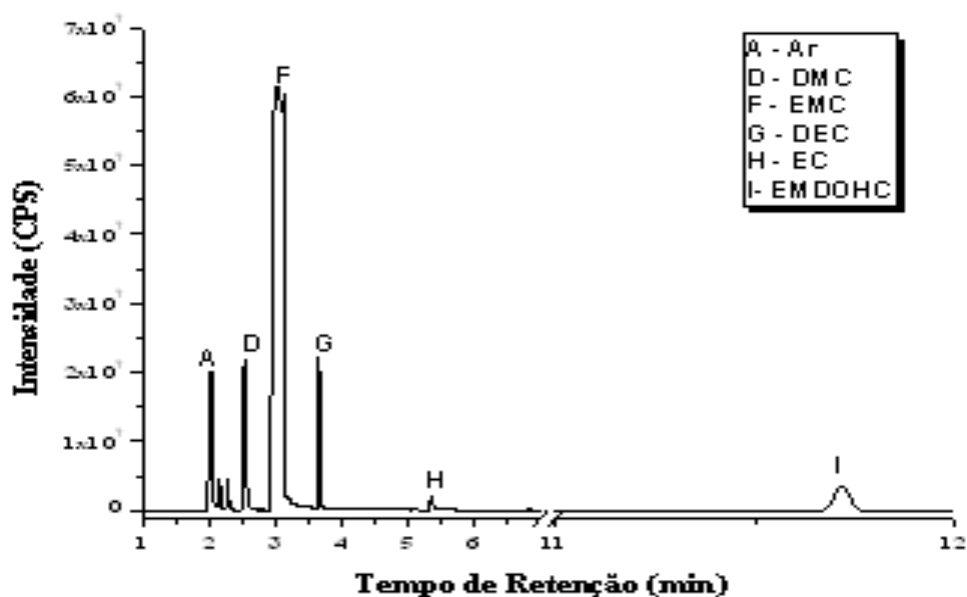


Figura 42. Cromatograma do eletrólito da bateria Nokia BL-5

Com o auxílio do detector de massas, foi possível identificar esse último composto como sendo o EMDOHC, como mostra o espectrograma da Figura 43.

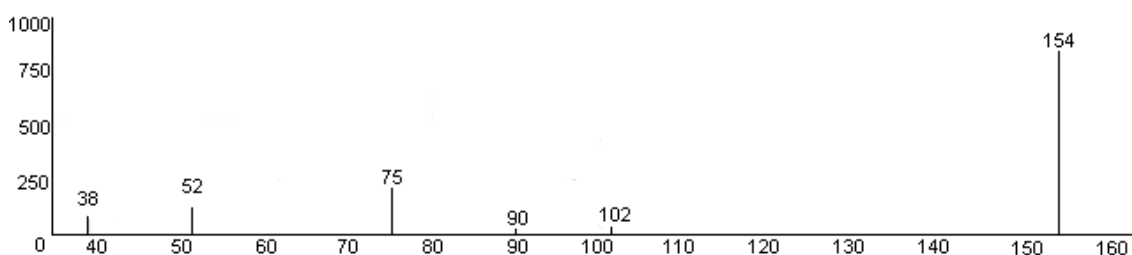


Figura 43. Espectrograma de massas obtido para o EMDOHC (Pico I da Figura 42, relativo ao modelo 1)

Os picos observados no espectrograma foram identificados como CH_3OLi ($m/z = 38$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$ ($m/z = 52$), $\text{CH}_3\text{OCO}_2^+$ ($m/z = 75$), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3^+$ ($m/z = 90$) e MVC ($m/z = 102$). Este último, resultante da perda de um hidrogênio por parte do EMC, é o principal intermediário formado, pois, a partir dele, ocorre a formação de quase todos os subprodutos oriundos da redução do solvente, como se pode ver na Figura 41. Os demais compostos citados, com exceção do $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3^+$, são intermediários resultantes da perda de um elétron pelo EMC, que reagem e formam etanol e metanol.

Como se pode ver, o DMDOHC e o DEDOHC não foram encontrados nas análises realizadas. Embora seja possível a formação desses dois compostos, a partir da mistura binária EC + EMC, como já relataram Yoshida *et al* [107], apenas o 2-etil,5-

metil-dioxaexano foi encontrado, sugerindo que o eletrólito das baterias analisadas nesse trabalho seja composto apenas de EC e EMC.

Com relação ao sal de lítio usado na fabricação das baterias, foi realizada uma análise de cromatografia iônica a partir das águas onde cada eletrodo foi lavado. A massa do material lavado, usada para esses testes, variou conforme o modelo das baterias. Utilizou-se a massa média de cada um dos eletrodos, considerando os quatro modelos de baterias estudados, como mostra a Tabela 12.

Os resultados observados na Tabela 19 referem-se à primeira água de lavagem, que mostrou uma maior concentração de íons que a segunda. Isso significa que, com apenas uma lavagem, já é possível remover grande parte dos sais dos eletrodos das baterias.

Tabela 19. Concentração dos íons encontrados no material ativo dos eletrodos, obtida por testes em de cromatografia iônica.

Íons	Presença de íons no material ativo anódico (mg/g)				Presença de íons no material ativo catódico (mg/g)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Fluoreto	188	159,65	187,40	190,19	19,94	19,03	12,31	22,45
Cloreto	11,43	5,68	10,89	21,35	1,15	0,52	4,47	
Nitrato	-	-	-	-	3,40	-	3,91	-
Lítio	86,63	64,33	87,80	164,23	6,66	5,20	4,84	16,56

A grande presença dos íons fluoreto e dos íons de lítio mostrada na Tabela 19 revela uma forte tendência de que o sal contido no eletrólito dessas baterias seja o LiPF_6 ou o LiBF_4 , embora íons cloreto e nitrato também estejam presentes. A presença desses ânions pode ser atribuída a aditivos presentes no eletrólito como propõe Hu *et al.* [108] e Gan & Takeuchi [109]. Além de compor o sal litiado do eletrólito, os íons fluoreto ainda estão presentes no aditivo PVDF, usado para fixar o material ativo dos eletrodos nos coletores de carga e para dar maior estabilidade mecânica para os mesmos [61]. A presença de fósforo e boro, no entanto, importante para a definição do sal presente, não pôde ser verificada por cromatografia iônica. Contudo, uma análise de EDS realizada para os ânodos das baterias (Figura 44) identificou a presença bastante intensa de

fósforo, o que torna possível afirmar que o sal de lítio usado para a confecção das baterias estudadas nesse trabalho é o LiPF_6 .

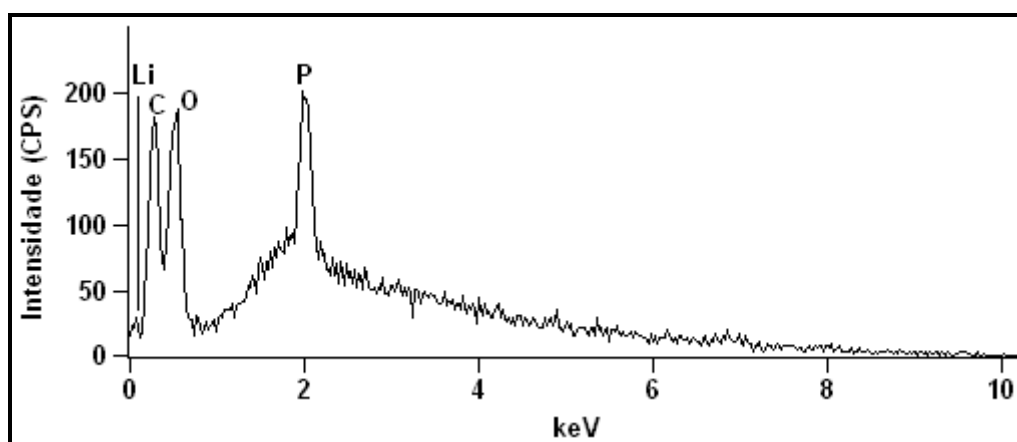


Figura 44. EDS realizado para os ânodos das baterias

Pela Tabela 19, ainda pode-se perceber uma maior concentração destes sais nos ânodos das baterias, embora a concentração nos eletrodos positivos seja considerável. A maior concentração dos sais de lítio nos ânodos pode ser explicada pela formação da interface sólido-eletrólito (SEI). Ao receber a primeira carga, uma pequena fração dos solventes orgânicos e sais de lítio de uma bateria sofrem redução e formam uma película fina que reveste o eletrodo negativo, como explicam Zhang [102] e Andersson [61]. Ao abrir, portanto, uma bateria, para a análise de seus componentes, parte do sal de lítio presente encontra-se sob forma de outros produtos resultantes dessa redução (LiF , Li_2CO_3 , Li_2O ...), formando essa película na interface ânodo-eletrólito. Porém, no processo de abertura das baterias, é possível que parte desse microfilme formado seja recolhido juntamente como o material catódico, considerando a dificuldade de separação dos componentes, como já foi explicado. Além disso, como esses sais se encontram dissolvidos no eletrólito, é provável, também, que haja a cristalização desses sais conforme a volatilização dos solventes. Dessa forma, ao abrir as baterias para a separação dos componentes, os solventes, em contato com os eletrodos, volatilizam, favorecendo a cristalização dos sais nele dissolvidos. A Figura 45 mostra o sal cristalizado na face do separador em contato com o ânodo.



Figura 45. Sal de lítio cristalizado na interface ânodo-separador encontrado durante o processo de abertura das baterias.

5.6. Caracterização dos Componentes Externos

Dentre os componentes externos, foram analisadas a blindagem metálica de todos os modelos, assim como a carcaça plástica do modelo 4. Os resultados da fluorescência de raios-X são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20. Caracterização das blindagens metálicas por fluorescência de raios-X

Analito	Composição (%)			
	Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Bateria 4
Al	94,86	95,1	94,98	95,21
Mn	3,08	3,08	3,1	3,09
Fe	1,29	1,21	1,21	1,27
Cu	0,45	0,26	0,35	0,24
Ni	0,03	0,06	0,03	0,05
Outros	0,29	0,29	0,33	0,14

A composição das blindagens metálicas para os quatro modelos de baterias estudadas mostram a predominância de alumínio em sua composição. O uso do alumínio mostra a evolução das baterias com relação ao material usado para sua fabricação, levando em consideração que as blindagens metálicas eram feitas de aço,

conforme alguns estudos anteriores [56, 62]. Outros elementos, como o cobre, ferro, manganês e níquel, também foram encontrados, mas em concentrações muito menores, somando 5% em média, para todas as baterias.

Os resultados obtidos por infravermelho para a carcaça plástica do modelo 4, mostrados na Figura 46 revelam uma grande semelhança desta com o policarbonato.

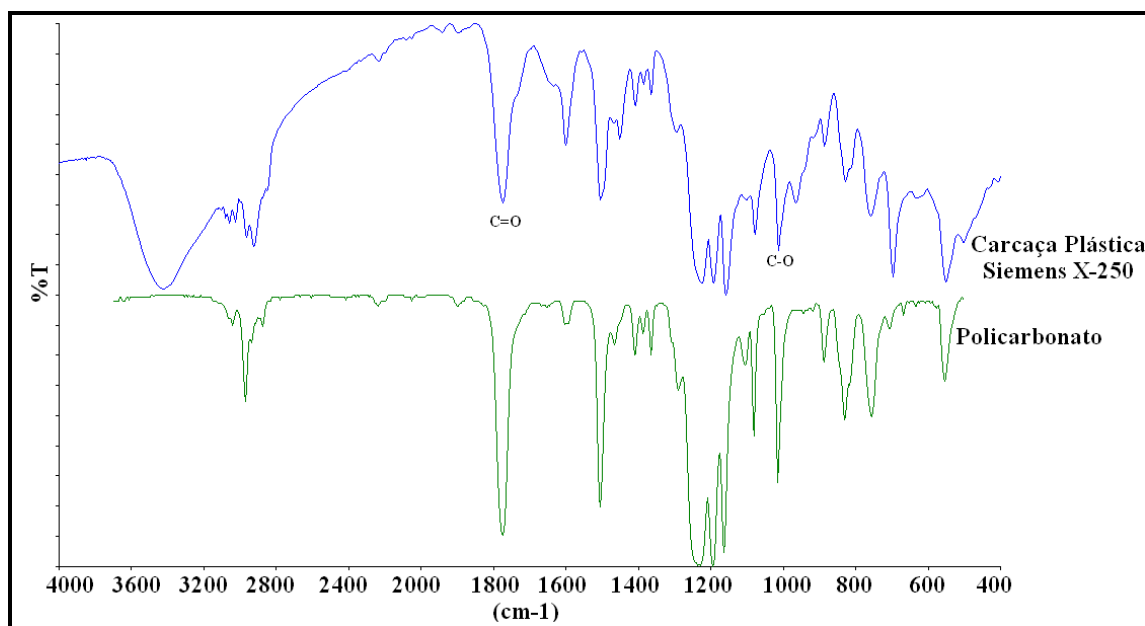


Figura 46. Caracterização da carcaça plástica da bateria Siemens X-250 por espectroscopia de infravermelho

De acordo com o espectrograma, ambos os compostos apresentam picos bem definidos na região entre $1760-1780\text{cm}^{-1}$ e em 1080cm^{-1} , que correspondem às ligações C=O e C-O, respectivamente, características de um policarbonato. Além disso, ao longo do espectro, a carcaça plástica mostra grande similaridade com o policarbonato, com exceção de alguns poucos picos. Essa diferença entre os dois espectrogramas está relacionada ao fato de a carcaça plástica não ser constituída de policarbonato puro. Nele, são adicionadas cargas, como o ABS e PA, por exemplo, formando uma blenda com maior resistência mecânica e térmica, maior rigidez e estabilidade química, características desejadas para componentes eletrônicos, como telefones celulares, computadores e baterias [110].

5.7. Processamento Mecânico

5.7.1. Moagem das Baterias de íons de lítio

Inicialmente 20 baterias do modelo da Nokia foram pesadas, totalizando 415,17g. Após a moagem fez-se nova pesagem, que resultou em 360,63g. Dessas 360g, 25,04g (6%) ficaram retidas na grade de saída do moinho, cuja abertura é de 10mm. Essa fração é representada basicamente por fibras poliméricas, resultantes do separador, carcaça plástica, adesivos, e extremidades das baterias, que foram identificados visualmente. Nessa amostra, ainda pode ser observada a presença de carbono, aderido à superfície das fibras. Já os 335,72g (80,86%) restantes apresentaram tamanho inferior à abertura da grade, como mostra a figura tal. Estão presentes nessa amostra o material ativo dos dois eletrodos, descontado das pedras, os coletores de carga e a blindagem metálica, principalmente. As perdas nesse processo atingiram 54,54g (13,13%). Considerando que cerca de 10% da massa das baterias referem-se aos compostos voláteis do eletrólito, pode-se afirmar que a perda real do processo é de, aproximadamente, 3%. Nesses 3% devem estar contidas partículas de carbono, altamente aderentes à superfície metálica do moinho, que se perde com facilidade.

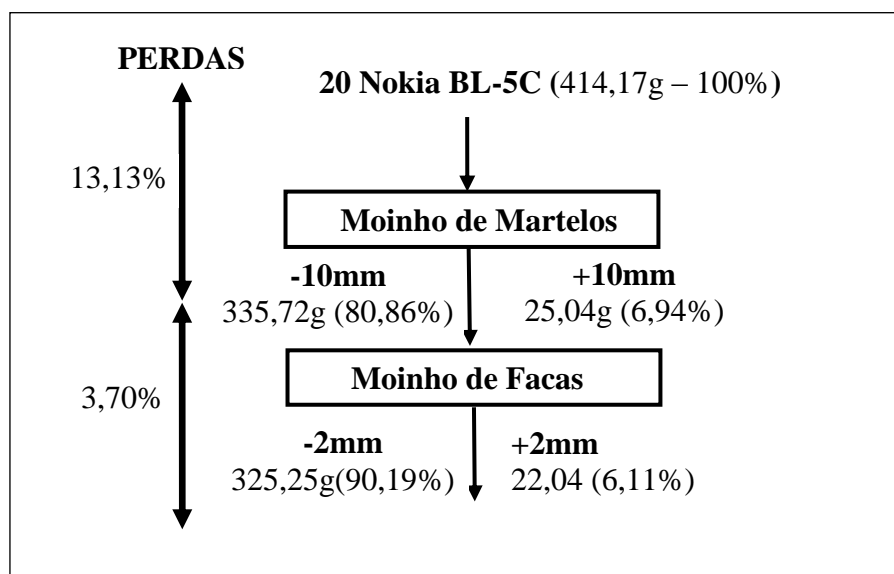


Figura 47. Balanço de massa da etapa de moagem das baterias

O material total recuperado na moagem em moinho de martelos foi enviado para o moinho de facas, a fim de avaliar as perdas do processo. Dos 360,63g iniciais, foram recuperados após a moagem 347,28g, resultando numa perda de 3,7%. 22,04g (6,11%) ficaram retidos na grade de saída do moinho, cuja abertura é de 2mm. Esse material é

basicamente composto por pedaços da blindagem metálica não moídos e por pedaços de coletores de carga. Todo o material ativo dos eletrodos, representado por um pó, assim como a maior parte dos coletores de carga e conectores, foi recuperado na fração menor que 2mm, que representa cerca de 90% da massa inicial processada pelo moinho de facas. Pôde-se observar, ainda, que a fração de menor granulometria (-2mm) apresentou uma maior tendência de grupamento das partículas que as frações finais resultantes do moinho de martelos (-10mm) em função de seu tamanho reduzido. Essa tendência de aproximação das partículas pode, no decorrer do processo, prejudicar a separação dos componentes, uma vez que determinadas partículas podem ficar aprisionadas entre um grupo que apresente características diferentes, impedindo que ela junte-se àquelas de características semelhante às suas.

5.7.2. Determinação da Taxa de Alimentação Ótima para o Separador Magnético

Para esta etapa, foi usada uma amostra previamente cominuída e peneirada, de modo que ela contivesse apenas partículas com tamanho inferior a 2mm. Os resultados mostrados na Tabela 21 revelam a média dos valores, em percentual, obtidos para os testes de variação na taxa de alimentação do separador magnético, que foram realizados em triplicata. Ao reduzir a taxa de alimentação, pôde-se observar que houve um pequeno aumento na quantidade de material magnético.

Tabela 21. Eficiência da separação magnética em função da taxa de alimentação.

Taxa de alimentação (g/min)	Fração (% m/m)	
	Magnética	Não-magnética
50	71,08	28,92
30	73,11	26,89
10	74,31	25,69

Esse comportamento já era esperado uma vez que, ao reduzir essa taxa, se reduz também a quantidade de amostra processada num tempo específico. Dessa forma, as partículas ficam mais bem distribuídas na esteira, como mostra a Figura 48.

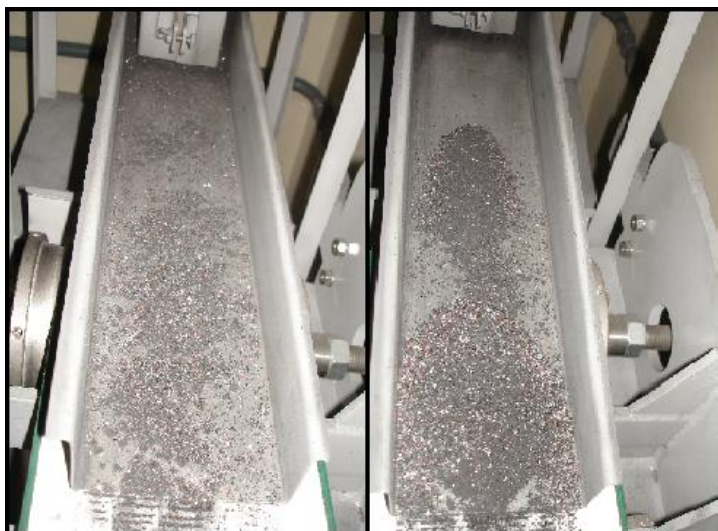


Figura 48. Distribuição das partículas na esteira vibratória do separador magnético com taxas de alimentação de 10g/min (esquerda) e 50g/min (direita)

Com isso, a separação torna-se mais eficiente, pois a chance de as partículas com determinado comportamento magnético carregarem outras de comportamento oposto é menor. Com uma taxa de alimentação mais alta, as partículas formam aglomerados em função do excesso de material na esteira e falta de espaço. Sendo assim, é possível que um aglomerado de partículas predominantemente magnéticas, que consistem em partículas muito pequenas por se tratarem de um pó muito fino, sejam carregadas por partículas não-magnéticas, que são significativamente maiores (pedaços de alumínio e cobre), reduzindo a eficiência da separação.

5.7.3. Determinação da Velocidade de Rotação Ótima da Esteira do Separador Magnético

Os resultados obtidos na Tabela 22 indicam que, à medida que se reduz a velocidade de rotação da esteira do separador magnético, há um aumento na quantidade de material retido na fração magnética. O aumento da velocidade da esteira causa o aumento da velocidade das partículas, aumentando também sua inércia. Dessa forma, a força magnética do ímã vai se tornando insuficiente e as partículas magnéticas escapam da atração, misturando-se à fração não-magnética. Com uma velocidade mais baixa, as partículas magnéticas têm sua energia de movimento reduzida e a força de atração magnética predomina sobre esta, separando-as das partículas não magnéticas.

Tabela 22. Eficiência da separação magnética em função da velocidade de rotação da esteira.

Velocidade de Rotação (rpm)	Fração (% m/m)	
	Magnética	Não-magnética
20	84,01	15,99
40	80,05	19,94
60	75,9	24,09
80	71,29	28,71

Analisando a Tabela 23 e a Tabela 24, foi possível observar a composição das frações magnética e não-magnética obtidas a partir da separação realizada com taxa de alimentação de 10g/min e velocidades de 20, 40, 60 e 80 rpm. Conforme os valores apresentados, pôde-se perceber que, independente da velocidade de rotação da esteira, ocorre a presença de material magnético na fração não-magnética e vice-versa. Isso nos mostra que, através da separação magnética, sempre haverá contaminação, mesmo utilizando velocidades de rotação mais baixas. Tal fato pode ser justificado pelo fato de as partículas formarem aglomerados, da mesma forma como ocorreu nos testes referentes à taxa de alimentação.

Os resultados das análises de fotometria de chama e AAS realizadas para a fração magnética resultante do processo são mostrados na Tabela 23. Com exceção da amostra referente à velocidade de 80rpm, que apresentou baixíssima eficiência na separação do material magnético, as demais apresentaram uma eficiência variável entre 61% (60 rpm) e 71% (40rpm). Contudo, os 71% de eficiência obtida na separação com velocidade de 40 rpm ainda é muito baixa, considerando que o objetivo do processo é reaproveitar o material magnético para a produção de novos eletrodos para baterias de íons de lítio. Entretanto, essa fração apresenta contaminação de material não-magnético, em que destaca-se o carbono, que varia de 16% (40rpm) até 47% do total da amostra (80 rpm). Além disso, cobre e alumínio também representam uma porcentagem significativa em relação ao total da amostra, variando de 10% (80 rpm) a 12% (20 rpm). A formação desses aglomerados de partículas pode ser atribuída, em parte, pela granulometria das partículas associada à presença de umidade e/ou resquícios do eletrólito. Como a amostra não se encontra totalmente seca, pois não é submetida ao processo de secagem, micropartículas, como as de carbono e de LiCoO_2 , agrupam-se

facilmente sob essas condições, prejudicando a eficiência da separação. Além disso, o carbono é extremamente aderente, o que contribui para a formação desses aglomerados. Isso justifica também a grande presença deste composto na fração magnética, como se viu na Tabela 23.

Tabela 23. Composição da fração magnética obtida com diferentes velocidades de rotação da esteira do separador magnético através por fotometria de chama e AAS.

Velocidade (rpm)	Fração magnética (%)				
	Co	Li	Cu	Al	C
20	30,8	3,46	2,76	10,72	21,1
40	34,8	3,80	1,4	9,56	16,26
60	30,4	3,01	2,36	8,2	28,27
80	18,6	2,29	3,16	7,64	47,66

Na Tabela 24, são mostrados os resultados da análise química realizada para a fração não-magnética. Ao contrário da fração magnética, esta não apresentou grande contaminação. Mais de 90% do total da amostra são compostos, realmente, por material não-magnético, representados por carbono, cobre e alumínio. Destaque para a predominância dos coletores de carga das baterias – cobre e alumínio – que somam mais de 80% do total das amostras, com exceção daquela, cuja velocidade de rotação da esteira foi de 80 rpm.

Tabela 24. Composição da fração não-magnética obtida com diferentes velocidades de rotação da esteira do separador magnético.

Velocidade (rpm)	Fração Não-magnética (%)				
	Co	Li	Cu	Al	C
20	3,04	0,80	31,56	63,72	0,88
40	2,76	1,20	30,24	63,32	2,48
60	5,84	2,40	32,76	54,56	4,44
80	1,72	0,84	16,52	55,64	25,28

Como cobre e alumínio estão presentes em quantidades bastante significativas e com tamanho de partícula reduzido pela moagem em moinho de facas, há grandes

possibilidades de eles se misturarem ao material ativo dos eletrodos (C e LiCoO_2), prejudicando a eficiência do processo. Além da presença de umidade e solventes do eletrólito na amostra, durante o processo de moagem, é possível que as partículas de cobre e alumínio acumulem carga eletrostática em função do atrito com o moinho, resultando na atração de partículas. Para a fração não-magnética, esse fato não foi tão relevante, uma vez que a quantidade de LiCoO_2 na fração não-magnética é pequena. No entanto, para a fração magnética, esse acúmulo de cargas teve grande influência, visto que houve atração considerável entre partículas de LiCoO_2 e alumínio, principalmente, resultando numa grande quantidade de alumínio entre o componente magnético (10% m/m), conforme a Tabela 23.

5.7.4. Eficiência da Separação Granulométrica Através da Variação do Tempo de Retenção da Amostra nas Peneiras

Na realização desses testes, foi observada a eficiência de separação, principalmente das partículas menores, que, por serem muito finas e formarem pequenos aglomerados, têm sua separação dificultada. Por esse motivo, foram usadas peneiras muito finas para que fosse possível observar a movimentação dessas partículas de acordo com o tempo de separação.

Pela Tabela 25 pôde-se observar que a composição mássica retida em cada uma das sete peneiras foi praticamente constante para os três tempos analisados, com exceção da peneira de 325 mesh e do coletor. No teste de 30 minutos, a peneira de 325 mesh reteve 9,4% da amostra, aproximadamente, enquanto, no teste de 60 e 90 minutos esse valor variou entre 7,4 e 7,8%. Essa perda de 2% foi compensada, no entanto, com um ganho equivalente no coletor, indicando que 30 minutos não são suficientes para fazer a separação eficiente das partículas mais finas.

Para a realização desse trabalho, contudo, não foi necessária a separação tão precisa das partículas mais finas, não sendo exigida a utilização de um tempo maior de separação. As rotas 2 e 3, propostas no decorrer do trabalho, mostram a necessidade de utilização das peneiras de 32 mesh (0,500mm) e 60 mesh (0,250mm) apenas, podendo-se adotar, portanto, somente 30 minutos para a etapa de separação granulométrica do processo.

Tabela 25. Eficiência da separação granulométrica através da variação do tempo de retenção da amostra nas peneiras.

Peneiras (mesh)	Peneiras (mm)	Composição (%)		
		30'	60'	90'
60	0,250	67,56	67,10	67,27
100	0,149	5,28	5,29	5,37
140	0,105	4,64	4,49	4,51
200	0,074	4,73	4,96	4,90
325	0,044	9,39	7,43	7,82
400	0,037	7,96	7,14	7,59
Coletor		0,45	3,59	2,54

5.7.5. Balanço de Massa

Para a rota 1, foram usadas 20 baterias de íons de lítio, pesando 414,15g, que foram, inicialmente, cominuídas em moinho de martelos. Desse total, 6% da amostra foram retidos na grade de saída do moinho e armazenados, enquanto outros 87,5% seguiram para o moinho de facas, conforme a Figura 49. A fração retida na grade é composta inteiramente por fibras plásticas referentes às partes poliméricas das baterias (carcaça externa e separador), e ratifica Shin *et al.* [17], que obteve uma fração variável entre 5% e 7% de plástico no processamento das baterias de íons de lítio. Já a fração predominante, que seguiu para a etapa seguinte, é composta pelos conectores, blindagem metálica, eletrodos e uma mínima fração de fibras poliméricas que não ficou retida no moinho de martelos. As perdas nessa etapa somaram 11%, mas esse valor elevado para as perdas pode ser explicado, principalmente, pela volatilização de parte do eletrólito das baterias. Essa fração volátil representa até 9% da massa total de uma bateria para este modelo estudado. O restante é resultado da perda de material que ficou retido no equipamento.

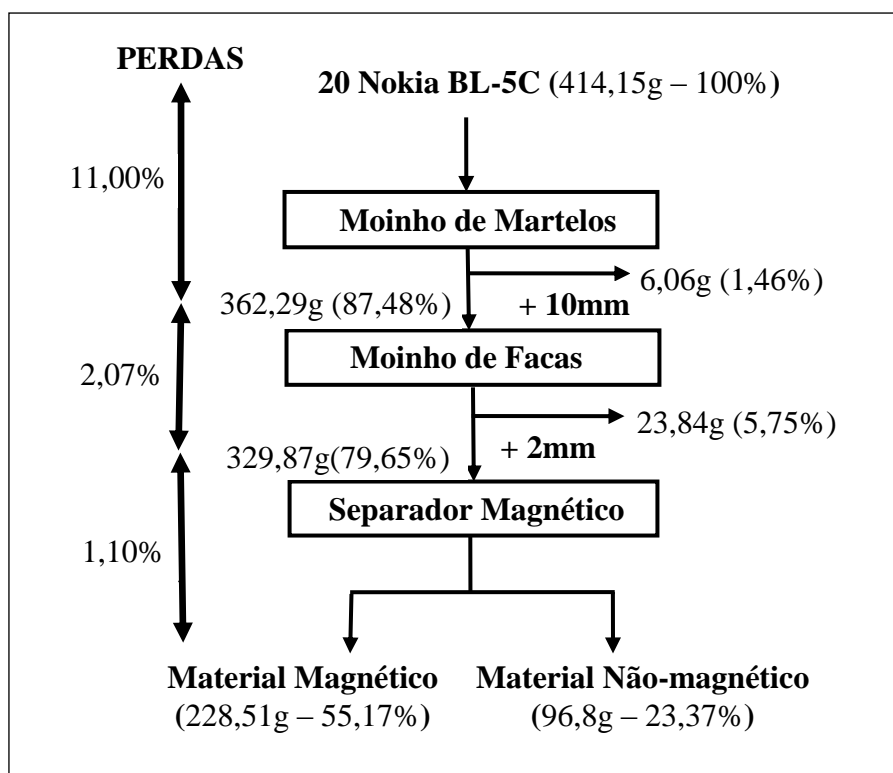


Figura 49. Balanço de massa do processo de separação mecânica das baterias de íons de lítio através da rota 1.

Ainda analisando a Figura 49, pode-se observar que grande parte da amostra vinda do moinho de martelos teve sua granulometria reduzida pelo moinho de facas e pôde ser enviada para o processo de separação magnética. Apenas 5,7% da amostra foram retidos e armazenados. Essa amostra é composta, basicamente, por fragmentos da blindagem metálica, pelo restante das fibras poliméricas não retidas na primeira etapa e pelos coletores de carga dos eletrodos. Nesta etapa, ainda há uma perda de material equivalente à etapa anterior (2,07%).

Na etapa de separação magnética, a amostra vinda do moinho de facas (79,65% m/m) foi processada levando em consideração as condições estudadas nos tópicos anteriores: taxa de alimentação de 10g/min e velocidade de rotação da esteira de 40rpm. Como resultado da separação, foram geradas duas frações. A primeira corresponde à fração magnética, contendo o material ativo do cátodo, além de fragmentos da blindagem externa e pedaços dos conectores das baterias, totalizando aproximadamente 55% m/m da amostra. Já a segunda fração, composta por 23,37% m/m da amostra inicial, corresponde ao grafite, ao cobre e ao alumínio. Uma pequena retenção de material pelo separador magnético nessa etapa também provoca uma pequena perda (1,1%), assim como nas outras etapas.

As frações magnética e não-magnética foram submetidas a análises de fotometria de chama e AAS para a determinação da composição dessas amostras e são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26. Composição das frações magnética e não-magnética resultantes do final do processo usado na rota 1

Frações	Composição (%)							
	Co	Li	Ni	Fe	Mn	Cu	Al	C
Magnética	34,80	3,80	0,47	1,65	2,54	1,40	9,56	17,31
Não-Magnética	2,76	0,5	0,04	0,26	0,75	10,24	44,32	24,3

Através dos resultados obtidos por análise química das frações finais do processo, mostrados na Tabela 26, foi possível observar a composição de cada uma das frações. Como já fora discutido nos tópicos anteriores, a separação dos materiais magnético e não-magnético deve ser aprimorada.

Com relação à fração magnética, 43,26% do total são materiais realmente magnéticos, sendo que 38,6% correspondem aos metais que compõem o LiCoO_2 . Os 4,6% restantes são compostos por ferro e manganês, presentes em pequena quantidade na blindagem metálica das baterias, conforme as análises de fluorescência de raios-X, e por níquel, material do qual são produzidos os conectores. O restante da amostra corresponde aos coletores de carga das baterias e ao material ativo anódico. Em se tratando da fração não-magnética, a contaminação por parte dos componentes magnéticos corresponde a 5% apenas.

Considerando a concentração de lítio e cobalto obtida na fração magnética final, pode-se dizer que, a partir dos 228g obtidos, apenas 130g, aproximadamente, representam o LiCoO_2 (31,6% m/m em relação à amostra inicial). Tendo em vista que cada bateria contém, em média, 6,7g (32% m/m) de material ativo catódico, o total esperado desse material para 20 baterias é de 134g. Sendo assim, o processo utilizado recupera cerca de 97% do material desejado. Como esses 97% não foram recuperados separadamente (estão na presença de materiais não-magnéticos, como pode-se ver na Tabela 26), o processamento exclusivamente mecânico das baterias não é considerando uma boa rota de reciclagem. No entanto, levando em conta que o processamento mecânico pode ser usado como pré-tratamento para a hidrometalurgia [17, 96], por exemplo, os resultados obtidos foram excelentes.

Os 98g restantes presentes na fração magnética final são contaminantes, como os coletores de carga de cobre e alumínio, que deveriam ter sido separados do LiCoO_2 na etapa de separação magnética. Além deles, ainda ocorre a presença de ferro, manganês e níquel, que não pode m ser separados do material ativo catódico pelas técnicas usadas nessa rota, e carbono, que se encontra em forma de pequenos aglomerados com o LiCoO_2 , principalmente.

Com relação à fração não-magnética final, pode-se observar uma contaminação muito menor que aquela apresentada para a fração magnética, ficando em torno de 5% em relação à massa total obtida para a fração não-magnética. Isso só reafirma os resultados obtidos para os testes de alimentação e de velocidade da esteira do separador magnético, considerando que o maior problema dessa etapa de separação é a aglomeração de partículas. Observando os resultados da Tabela 26, percebe-se, na composição dessa fração, uma grande quantidade de alumínio, cobre e carbono. Realizando o balanço de massa para o carbono grafite, componente do ânodo, percebe-se que a massa encontrada supera aquela encontrada no início do processo. Uma das justificativas para o excesso desse material seria a reação do eletrólito para a formação da SEI. Nesse caso, parte do solvente estaria sendo considerado material ativo do ânodo.

Apesar de os resultados obtidos para a recuperação do LiCoO_2 terem sido excelentes, fez-se o estudo de outra rota de reciclagem, visando uma maior eficiência na separação dos componentes magnéticos e não-magnéticos na última etapa do processo.

Analisando a rota 2, mostrada na Figura 50, pode-se observar uma perda maior na etapa de moagem, equivalente a 18%, resultante de falhas operacionais. Em função dessa perda, há uma redução na quantidade de material magnético, contido na fração encaminhada para a separação granulométrica e uma maior perda de eficiência do processo.

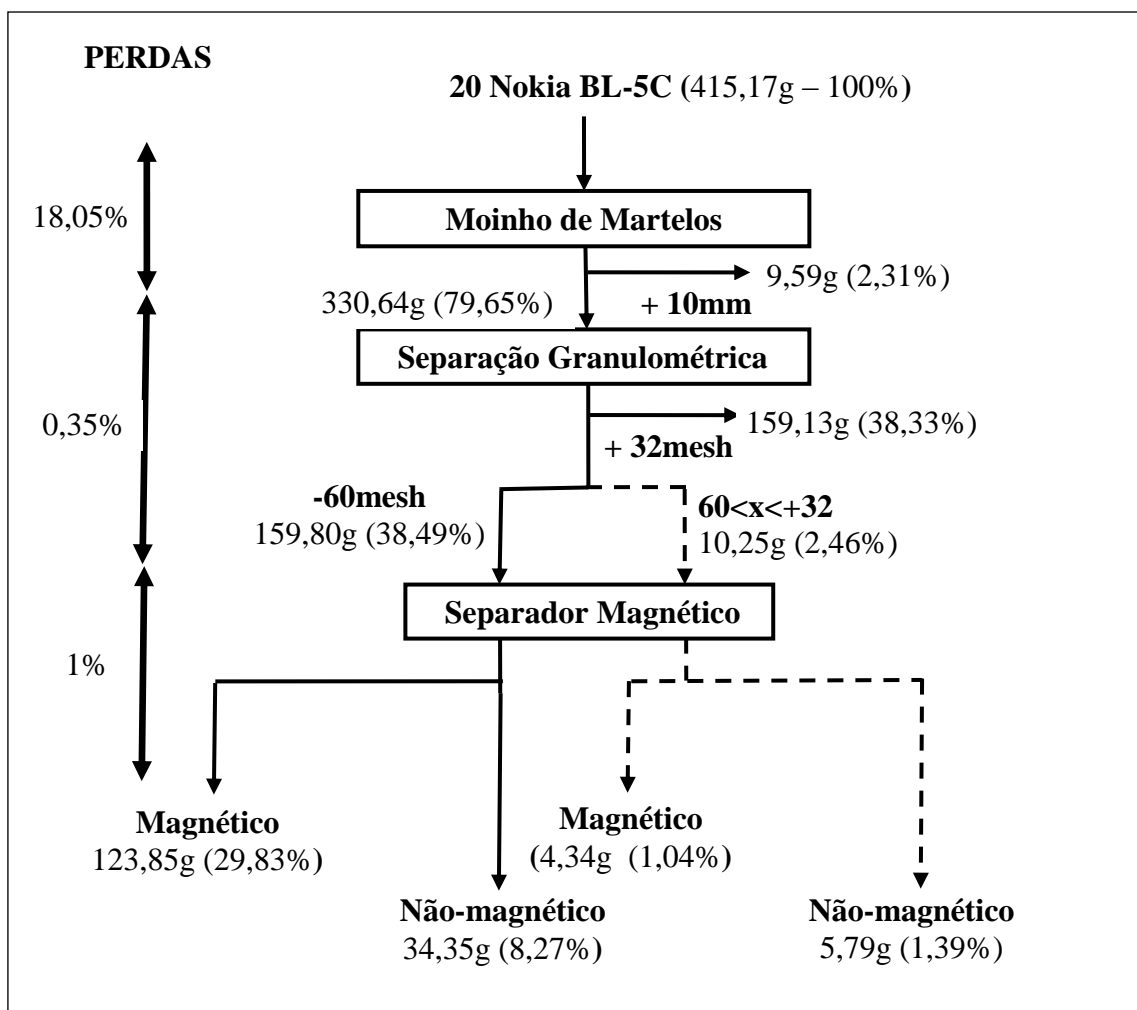


Figura 50. Balanço de massa do processo de separação mecânica das baterias de íons de lítio através da rota 2.

Na etapa posterior, a amostra foi dividida em 3 frações diferentes para facilitar a separação do material desejado. A fração com partículas maiores que 32 mesh é composta pela maioria da parte polimérica das baterias (carcaça externa, fitas adesivas e separador), além de fragmentos da blindagem metálica, visivelmente identificados. A fração retida entre as peneiras de 32 e 60 mesh é composta pelos coletores de carga, conectores e o restante da fração plástica e blindagem metálica, enquanto a fração menor que 60 mesh é constituída pelo material ativo dos eletrodos. Shin *et al.* [17], em seu estudo de separação granulométrica, já havia confirmado a separação desses componentes. Usando uma peneira com abertura de 0,85mm (equivalente a 20mesh), ele obteve duas frações: a menor que 0,85mm, formada pelo material ativo das baterias, e a maior que 0,85mm, retida na peneira, composta por partículas dos coletores de carga, blindagem metálica e alguns fragmentos de plásticos.

A Tabela 27 mostra a composição química das frações magnética e não-magnética obtidas no final do processo que ratificam a separação obtida por Shin *et al.* [17].

Tabela 27. Composição das frações magnética e não-magnética finais do processo usado na rota 2 para amostras menores que 60 mesh obtida por fotometria de chama e AAS.

Fração	Composição (%)							
	Co	Li	Ni	Fe	Mn	Cu	Al	C
Magnética	52,42	4,62	0,03	1,09	0,10	0,05	0,49	8,30
Não-magnética	40,60	4,54	0,02	0,20	0,62	0,07	0,07	18,20

A separação granulométrica realizada na etapa anterior à separação magnética proporcionou uma redução de praticamente 100% na concentração de cobre e alumínio nas frações finais do processo como está indicado na Tabela 27. A concentração desses dois componentes somados não atingiu 1% da amostra comparados aos mais de 54% obtidos na rota 1. As concentrações de ferro, manganês e níquel em ambas as frações também reduziram, embora não de forma tão significativa, indicando que parte desses componentes também ficou retida na fração maior que 60 mesh.

A inclusão dessa etapa no processo de reciclagem das baterias trouxe ganhos expressivos para o processo, considerando-o como uma etapa de pré-tratamento. Isso porque o cobre e o alumínio dificultam a separação e recuperação do LiCoO_2 por técnicas hidrometalúrgicas. Na ausência desses metais, portanto, há um aumento na eficiência de recuperação desse componente e uma redução de custos no processo, uma vez que os principais contaminantes puderam ser removidos anteriormente.

Entretanto, pelos resultados da Tabela 27, verificou-se que esse fenômeno não é a causa da ineficiência da etapa de separação magnética. Mesmo na ausência do cobre e alumínio, houve um aumento significativo na quantidade de material magnético na fração não-magnética final observado pelas elevadas concentrações de cobalto e lítio que, somadas, chegaram a 45% em relação à massa total dessa fração.

Em relação à fração magnética final, dos 123g obtidos, 57% é formado por cobalto e lítio como mostra a Tabela 27, que gera um total de 105g de LiCoO_2 . Essa massa obtida representa 78% da massa total de LiCoO_2 usada no processo.

Em se tratando da fração não-magnética final, os 45% de lítio e cobalto representam 23g de LiCoO_2 que, nesse caso, são considerados contaminantes, uma vez

que essa amostra deveria ser composta apenas por materiais não-magnéticos. Somando a massa de material magnético encontrado nas duas frações, obtivemos 127g, que representa 95% da massa inicial desse componente.

Analisando as duas frações paralelamente, pôde-se observar que elas têm composições semelhantes. Ou seja, ambas apresentam predominância de LiCoO_2 em relação aos demais componentes, muito embora uma das frações devesse conter apenas materiais não-magnéticos. Esse comportamento atípico não era esperado, considerando a ausência do cobre e do alumínio, responsáveis parciais pela ineficácia da separação dos componentes de diferentes comportamentos magnéticos.

Parte desses resultados pode ser explicada pela presença de resquícios de cola (PVDF) e de solventes do eletrólito não volatilizados ou pela presença da umidade. Sua presença, principalmente a dos solventes, já foi cogitada em função da massa de carbono nas rotas 1 e 2. Esses três fatores podem ser responsáveis pelo aumento da aderência entre as partículas, favorecendo a formação de aglomerados. Esses aglomerados de partículas, por sua vez, contêm tanto material magnético (Fe, Mn, Ni, LiCoO_2) quanto não magnético (Cu, C, Al). A predominância de um ou de outro, portanto, define o comportamento magnético desses grupamentos, levando-os para a fração correspondente ao material magnético ou à fração dos materiais não-magnéticos.

Considerando a ineficiência da etapa de separação magnética, que não foi capaz de separar o carbono do LiCoO_2 , afirma-se que ela é desnecessária no processo, levando em conta que os principais contaminantes foram removidos na etapa de separação granulométrica. Ou seja, a amostra menor que 60 mesh resultante, que soma 128g (95,5% em relação à massa inicial) dessa etapa poderia ser diretamente enviada para um processamento hidrometalúrgico, sem necessidade de passar por uma etapa de separação magnética. Isso porque o carbono, que se tornou o principal contaminante após a remoção do alumínio e do cobre, não é solúvel em soluções aquosas usadas na hidrometalurgia. Dessa forma, pode-se separar o carbono usando uma filtração simples após dissolução do LiCoO_2 em solução.

Com o intuito de recuperar o material ativo catódico com maior grau de pureza, propôs-se uma terceira rota a fim de aumentar a eficiência de separação deste e do carbono. O balanço de massa da rota 3 é mostrada na Figura 51.

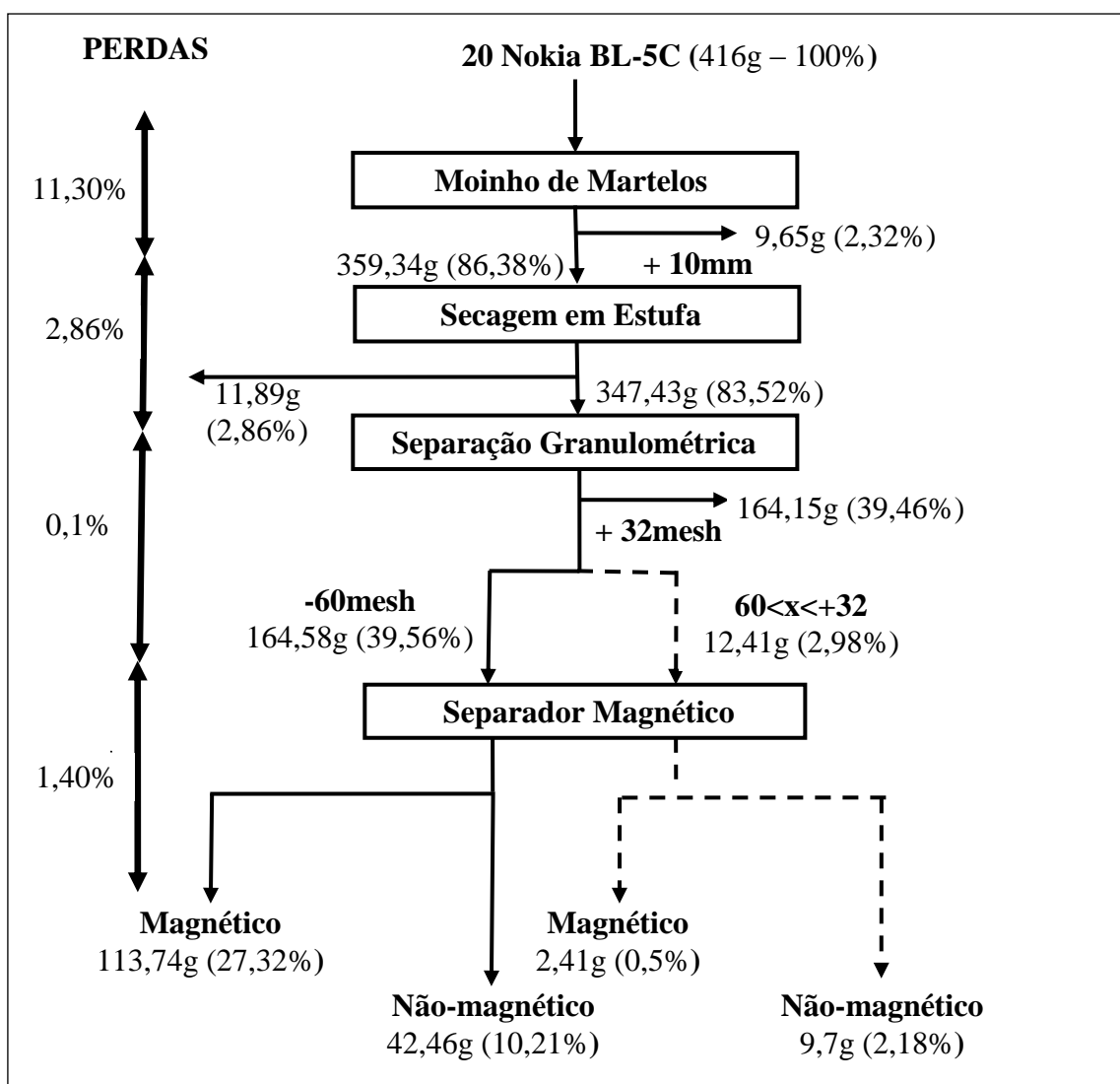


Figura 51. Balanço de massa do processo de separação mecânica das baterias de íons de lítio através da rota 3.

De acordo com os números, a perda na etapa de moagem foi de 11,3%. Cerca de 2,3% da amostra ficaram retidas na grade na saída do moinho de martelos, enquanto 347,4g, correspondendo a 83,52% da amostra inicial, foram para a etapa seguinte.

Na etapa de secagem, a amostra foi colocada em estufa a 80°C durante 24 horas, ocasionando a perda de quase 12g, comprovando a existência de voláteis. Esses voláteis podem ser representados pela própria película formada entre o ânodo e o eletrólito (SEI). No processo de abertura das baterias, parte do solvente volatiliza e já consta como perda do processo. A outra parte desse solvente, juntamente com aditivos, reage durante a vida útil da bateria para a formação dessa película protetora, fazendo com que parte do solvente ainda fique retida com o material sólido. Dessa forma, apenas após a etapa de secagem, onde há a degradação dessa fina película, é que ocorre sua completa eliminação.

Na etapa de separação granulométrica, a amostra apresentou comportamento semelhante ao encontrado para a rota 2, apresentando frações com composições semelhantes. Repetindo a rota 2, duas frações foram, então, para a etapa de separação magnética. Ao final do processo, as frações magnética e não-magnética da amostra menor que 60 mesh foram submetidas a análises químicas, mostradas na Tabela 28.

Tabela 28. Composição das frações magnética e não-magnética finais do processo usado na rota 3 para amostras menores que 60 mesh obtida por fotometria de chama e AAS.

Composição (%)								
Frações	Li	Co	Ni	Fe	Mn	Al	Cu	C
Magnético	5,99	55,79	0,05	0,88	1,32	2,42	0,10	6,77
Não-Magnético	4,01	43,28	0,02	0,13	0,22	1,84	0,22	17,52

Considerando os resultados da Tabela 28 para a fração magnética, 61,78% representam o lítio e o cobalto. Isto é, das 113,74g da fração magnética final, 70,27g representam a soma das massas desses dois elementos, resultando em 104,35g de LiCoO_2 . A massa de LiCoO_2 , por sua vez, representa 77,87% da massa total desse óxido no início do processo.

Analisando a fração não-magnética final, observou-se, também, uma elevada quantidade de cobalto e lítio, comportamento este já demonstrado na rota 2. De um total de 42,24g obtidos na amostra final, 19,97g correspondem à soma das massas de lítio e cobalto, totalizando 29,66g de LiCoO_2 . Isso significa que, mesmo com a etapa de secagem, a etapa de separação magnética continuou apresentando baixa eficiência. Além disso, a quantidade de carbono obtida nessas frações permaneceu elevada, indicando que a etapa de separação magnética, considerando a metodologia usada, não é indicada para esse caso. Da mesma forma que o ocorrido na rota 2, a etapa de separação magnética não inviabiliza o processo, uma vez que, para esta rota, 100% do LiCoO_2 , encontrado na massa inicial pode ser recuperado após a etapa separação granulométrica.

A baixa eficiência de separação magnética, nesse caso, pode ser justificada pelo tamanho muito reduzido das partículas do material ativo das baterias de íons de lítio. O tamanho de partícula desses componentes está na faixa entre 325 e 400 mesh. Seu tamanho muito reduzido, aliado a um separador magnético inadequado para esse tipo de amostra, favorece a formação de aglomerações, deixando a amostra homogênea e estável, impossibilitando a separação dos materiais magnético e não-magnético.

Já com relação à etapa de secagem, pode-se afirmar que a formação da SEI gera compostos orgânicos mais complexos, que exigem maior tempo ou maior temperatura de secagem. As condições aplicadas nesse caso, entretanto, foram suficiente para desagregar o LiCoO_2 dos outros componentes, possibilitando sua recuperação total ao final do processo.

6. Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir, com relação à caracterização das baterias e sua reciclagem:

1. As baterias de íons de lítio são encontradas sob diversas formas e designs, apresentando composições bastante variáveis. De acordo com a classificação e pesagem dos diversos componentes dessas baterias, a massa dos eletrodos é muito semelhante em todos os modelos, somando mais de 50% com relação a sua massa total. O material ativo catódico corresponde a até 30% m/m em média, enquanto o material ativo anódico representa 16%. Os coletores de carga somam 10%. A fração metálica total que compõe essas baterias, somando a blindagem metálica e os conectores, atinge 62% m/m em média. A fração polimérica varia entre 25 a 30% m/m e o eletrólito corresponde a até 15% somando solventes, aditivos e o sal de lítio.

2. A separação manual dos componentes dos eletrodos e eletrólito é difícil, necessitando submetê-los a processos mais complexos e custosos. Já a separação dos componentes externos das baterias (blindagem metálica, carcaça plástica e conectores e polímeros) é feita manualmente com bastante facilidade e esses componentes podem ser encaminhados diretamente para a reciclagem, assim como o separador, após descontaminado pelo material ativo. A recuperação do eletrólito e sua quantificação são bastante complicadas em função da volatilidade de alguns de seus componentes e só pode ser feita por métodos indiretos de medida de massa.

3. Da caracterização dos eletrodos, foi possível observar que os eletrodos das baterias são compostos por cobaltita de lítio (cátodo) e carbono (ânodo). Esses dois componentes estão sob forma de um pó muito fino, cujo tamanho médio das partículas é inferior a 0,23mm. O LiCoO_2 está sempre associado a uma lâmina metálica de alumínio, e o carbono a uma lâmina de cobre. Esses pós são colados às lâminas metálicas com PVDF.

4. Com relação ao eletrólito, o separador é constituído por PP ou PE. O sal de lítio presente em todos os modelos estudados foi o LiPF_6 . Juntamente com ele, são encontrados outros aditivos, além de uma mistura binária de solventes orgânicos, composta por EC e EMC.

5. Dos componentes externos, pode-se dizer que a blindagem metálica que reveste as baterias é composta, basicamente, por alumínio. Com relação à carcaça plástica, em apenas um dos modelos (Siemens X-250) foi notada sua presença. Nos

demais modelos estudados, a carcaça externa é representada por um adesivo. A composição dessa carcaça plástica, presente no modelo da Siemens, revela uma blenda de policarbonato com ABS ou PA.

6. Da etapa de recuperação do LiCoO_2 por separação magnética, os testes preliminares mostraram melhor eficiência para baixas velocidades de esteira e taxa de alimentação: 40 rpm e 10g/min, respectivamente.

7. Três rotas de reciclagem de baterias foram estudadas. A taxa de recuperação do LiCoO_2 variou de 95% para a rota 2 a 100% para a rota 3. No entanto, não foi possível obter esse material separadamente, isolado de outros componentes.

8. A rota 1 é a menos indicada em função de os contaminantes associados ao material catódico serem o cobre e o alumínio. Já nas rotas 2 e 3, o principal contaminante é o carbono, que pode ser facilmente separado do LiCoO_2 por filtração simples após dissolução da amostra em solução.

9. A presença de contaminantes junto ao material ativo catódico se justifica pela baixa eficiência da etapa de separação magnética, não indicada para o processo considerando a metodologia aplicada.

10. Ao contrário da etapa de separação magnética, a etapa de separação granulométrica apresentou eficiência bastante elevada. Nessa etapa, a remoção de cobre e alumínio atingiu 94% em relação a sua massa inicial para a rota 2, enquanto, para a rota 1, na qual não houve a separação por tamanho de grãos, apresentou taxa de remoção de apenas 34% aproximadamente.

11. Para a recuperação de LiCoO_2 com alto grau de pureza, portanto, são necessárias outras técnicas de tratamento que sejam complementares ao processamento mecânico, como as técnicas hidrometalúrgias.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudar a viabilidade de recuperação dos solventes orgânicos presentes no eletrólito através da destilação dos gases.
- Avaliar diferentes rotas de recuperação do LiCoO_2 através de diferentes processos mecânicos, como flotação e separação gravimétrica.
- Desenvolver uma rota de reciclagem exclusiva para as baterias de íons de lítio, visando à recuperação dos solventes e do LiCoO_2 para reuso.
- Realizar uma estimativa de custos de implementação do processo, a fim de avaliar sua viabilidade econômica.
- Realizar a caracterização das baterias de lítio-polímero.
- Desenvolver uma rota de reciclagem exclusiva para as baterias de lítio polímero.
- Estudar a possibilidade de reciclar as baterias de NiMH, Li-íon e Li-polímero num único processo.

8. Referências Bibliográficas

1 BUSNARDO, N. G.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. **PROCESSAMENTO DE PILHAS LI/MNO₂ USADAS.** Química Nova, n.30, p.995-1000, 2007.

2 YASU, M. **SANYO WINS FIRST LITHIUM-ION CAR BATTERY CUSTOMERS.** Businessweek. Disponível na Internet: http://www.businessweek.com/globalbiz/content/dec2009/gb2009122_165889.htm. Acessado em 28 de fevereiro de 2010.

3 Chegada ao Brasil só está prevista para 2020. **O Estado de São Paulo**, 08 de agosto de 2009.

4 DORELLA, G.; MANSUR, M.B.. **A STUDY OF THE SEPARATION OF COBALT FROM SPENT LI-ION BATTERY RESIDUES.** Journal of Power Sources, v.170, p 210–215, 2007.

5 EPA-USA: **ELECTRONICS WASTE MANAGEMENT IN THE UNITED STATES.** EPA530-R-08-009. Julho de 2008, p. 8.

6 ANATEL, **AGÊNCIA NACIONAL DE TELECOMUNICAÇÕES.** Disponível na Internet: <http://www.anatel.gov.br>. Acessado em 28 de julho de 2010.

7 TEIXEIRA, M. **TELEFONIA MÓVEL ATINGE 4 BILHÕES DE CONEXÕES NO MUNDO.** Revista Amanhã, São Paulo, 05 de janeiro de 2009.

8 CARELLI, G. **ESTE SAL É O COMBUSTÍVEL DO FUTURO.** Revista Veja, São Paulo, 11 de março de 2009.

9 CASA CIVIL - PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. **LEI 11.196 DE 21 NOV. 2005 (LEI DO BEM).** Disponível na Internet: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/LEI/L11196.htm. Acessado em 4 de agosto de 2009.

10 ABINEE. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA.** Recebido por e-mail em 6 de agosto de 2009.

11 KARNCHANAWONG, S.; LIMPITEEPRAKAN, P. **EVALUATION OF HEAVY METAL LEACHING FROM SPENT HOUSEHOLD BATTERIES DISPOSED IN MUNICIPAL SOLID WASTE.** Waste Management, v.29, n.2, p. 550-558, 2009.

12 MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA.** Resolução nº 257, de 30 de julho de 1999.

Disponível na Internet: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res99/res25799.html>.
Acessado em 27 de outubro de 2009.

13 **MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA.** Resolução nº 263, de 12 de novembro de 1999. Disponível na Internet: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res99/res26399.html>. Acessado em 27 de outubro de 2009.

14 **MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA.** Resolução nº 401, de 4 de novembro de 2008. Disponível na Internet: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>. Acessado em 27 de outubro de 2009.

15 MANTUANO, D.P.; DORELLA, G.; ELIAS, R.C.A.; MANSUR, M.B. **ANALYSIS OF A HYDROMETALLURGICAL ROUTE TO RECOVER BASE METALS FROM SPENT RECHARGEABLE BATTERIES BY LIQUID-LIQUID EXTRACTION WITH CYANEX 272.** Journal of Power Sources, v. 159, n.2, p. 510–1518, 2006.

16 **LONDON METAL EXCHANGE. NON-FERROUS METALS.** Disponível na Internet:
http://www.lme.com/downloads/LME_Minor_Metals_brochure_web_300310.pdf.
Acessado em 15 de abril de 2010.

17 SHIN, S.M.; KIM, N.H.; SOHN, J.S.; YANG, D.H.; YOUNG, H.K. **DEVELOPMENT OF A METAL RECOVERY PROCESS FROM LI-ION BATTERY WASTES.** Hydrometallurgy, v.79, n. 3-4, p. 172–181, 2005.

18 Mineração e Cia. **DEMANDA, OFERTA E PREÇOS DE LÍTIO.** Disponível na Internet: <http://ogerente.com.br/mineracao/2009/04/demanda-oferta-e-precos-de-litio>. Acessado em 03 de agosto de 2009.

19 RAMOS, L. J. **LÍTIO.** Disponível na Internet:
<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2004/LÍTIO%202004.pdf>. Acessado em 03 de agosto de 2009.

20 **GENERAL MINING. LITHIUM PRICE.** Disponível na Internet:
<http://www.generalmining.com/images/marketInfo/lithiumPRICE.gif>. Acessado em 05 de maio de 2010.

21 **METAL PRICES. ALUMINUM PRICE.** Disponível na Internet:
<http://www.metalprices.com/FreeSite/metals/al/al.asp>. Acessado em 05 de maio de 2010.

22 METAL PRICES. **COOPER PRICE.** Disponível na Internet: <http://www.metalprices.com/FreeSite/metals/cu/cu.asp>. Acessado em 05 de maio de 2010.

23 EPBA. **EUROPEAN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION, 2008 – EPBA INICIATIVES.** Disponível na Internet: <http://www.epbaeurope.net/epbainit.html>.

24 Commission Directive 91/157/EEC, March 18, 1991: **BATTERIES AND ACCUMULATORS CONTAINING CERTAIN DANGEROUS SUBSTANCES.** Official Journal L078, 26/03/1991, p. 38-41.

25 ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. **BRAZILIAN POLICY ON BATTERY DISPOSAL AND ITS PRACTICAL EFFECTS ON BATTERY RECYCLING.** Journal of Power Sources, v. 137, n. 1, p. 134-139, 2004.

26 DAVID, J. **NICKEL-CADMIUM BATTERY RECYCLING EVOLUTION IN EUROPE.** Journal of Power Sources v. 57, p. 71–73, 1995.

27 COX, A.; FRAY. D.J.. **RECYCLING OF CADMIUM FROM DOMESTIC, SEALED NICKEL-CADMIUM BATTERY WASTE BY USE OF CHLORINATION.** Trans. Instn. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall), v. 108, C153–C158, set/dez 1999.

28 Commission Directive 93/86/EEC, October 4, 1993: **ADAPTING TO TECHNICAL PROGRESS COUNCIL DIRECTIVE 91/157/EEC ON BATTERIES AND ACCUMULATORS CONTAINING CERTAIN DANGEROUS SUBSTANCES.** Official Journal L264, 23/10/1993, p. 51-52.

29 Commission Directive 98/101/EEC, December 22, 1998: **ADAPTING TO TECHNICAL PROGRESS COUNCIL DIRECTIVE 91/157/EEC ON BATTERIES AND ACCUMULATORS CONTAINING CERTAIN DANGEROUS SUBSTANCES.** Official Journal L001, 05/01/1999, p. 01-02.

30 Commission Directive 2006/66/EEC, September 06, 2006: **BATTERIES AND ACCUMULATORS CONTAINING CERTAIN DANGEROUS SUBSTANCES.** Official Journal L266, 26/09/2006, p. 1-14.

31 BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **RECYCLING OF BATTERIES: A REVIEW OF CURRENT PROCESSES AND TECHNOLOGIES.** Journal of Power Sources, v. 130, n. 1-2, p. 291-298, 2004.

32 BERTUOL, D. A. **RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL, COBALTO E TERRAS-RARAS DE BATERIAS DE NÍQUEL METAL HIDRETO - NIMH.** Tese de doutorado – Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, p. 6-10, 2007.

33 HANSMANN, R.; LOUKOPOULOS, P.; SCHOLZ, R. W. **CHARACTERISTICS OF EFFECTIVE BATTERY RECYCLING SLOGANS: A SWISS FIELD STUDY.** Resources, Conservation and Recycling, Linköping, v. 53, n.4, p. 218-230, 2009.

34 INOBAT, 2005. **INTEREST ORGANISATION FOR BATTERY DISPOSAL - BATTERY RECYCLING RATES INCREASE AGAIN.** Disponível na Internet: <http://www.inobat.ch/index.php?id=33>. Acessado em 04 de agosto de 2009.

35 EPBA. **EUROPEAN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION, 2008 - RECYCLING AROUND EUROPE.** Disponível na Internet: <http://www.epbaeurope.net/recycling.html#collectionrate>. Acessado em 04 de agosto de 2009.

36 **RECYCLE-MORE.** Disponível na Internet: http://www.recycle-more.co.uk/images/static/pdf/rm_factsheet092.pdf?referer=facts%20download. Acessado em 07 de agosto de 2009.

37 EPBA – **EUROPEAN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION. RECYCLING AROUND EUROPE. EPBA INITIATIVES.** Disponível na Internet: <http://www.epbaeurope.net/twostep.html>. Acessado em 6 de agosto de 2009.

38 EPA-USA: **IMPLEMENTATION OF MERCURY-CONTAINING AND RECHARGEABLE BATTERIES MANAGEMENT ACT,** EPA 530-K-97-009. Novembro de 1997.

39 VALIANTE, U. **BATTERIES NOT INCLUDED.** Hazardous Materials Management. Disponível na Internet: <http://www.hazmatmag.com>. Acessado em 06 de agosto de 2009.

40 EPA-USA. **HAZARDOUS WASTE RECYLING AND UNIVERSAL WASTES.** Disponível na Internet: <http://www.epa.gov/osw/inforesources/pubs/orientat/rom32.pdf>. Acessado em 5 de agosto de 2009.

41 BRASIL, Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010. **POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS.** Diário Oficial, Brasília, DF.

42 RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Lei 11.187. **Dispõe sobre o descarte e destinação final de pilhas que contenham mercúrio metálico, lâmpadas fluorescentes, baterias de telefone celular e demais artefatos que contenham metais pesados no Estado do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre, 07 de julho de 1998.

43 PAPA-PILHAS. **PROGRAMA REAL DE RECICLAGEM DE PILHAS E BATERIAS.** Disponível na Internet: http://www.bancoreal.com.br/sustentabilidade/o_que_fazemos/praticas_de_gestao/tpl_sustentabilidade_quefazemos_gestao_ecoeficiencia_papapilhas.shtm. Acessado em 10 de agosto de 2009.

44 PEIXOTO, E. M. A., **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA.** Elemento Químico Lítio, n. 2, 1995.

45 EBENSPERGER, A.; MAXWELL, P.; MOSCOSO, C. **THE LITHIUM INDUSTRY: ITS RECENT EVOLUTION AND FUTURE PROSPECTS.** Resources Policy, v. 30, p. 218–231, 2005.

46 BRAGA, P. F. A.; SAMPAIO, J. A.. **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL.** Rio de Janeiro, p. 75, 2008.

47 GARRETT, D. E. **HANDBOOK OF LITHIUM AND NATURAL CALCIUM CHLORIDE, THEIR DEPOSITS, PROCESSING, USES AND PROPERTIES.** Academic Press, p. 2-130; 174-200, 2004.

48 HABASHI, F. **HANDBOOK OF EXTRACTIVE METTALLURGY.** Ed. WILEY-VCH, p. 923-951, 1997.

49 **MINERALOGY DATABASE.** Disponível na Internet: webmineral.com/data. Acessado em 12 de jul 2010.

50 PARKER, P. M.; LILLY, E. **THE WORLD MARKET FOR COBALT ORES AND CONCENTRATES: A 2005 GLOBAL TRADE PERSPECTIVE.** Icon Group, 2004.

51 VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. **MATERIAIS PARA CÁTODOS DE BATERIAS SECUNDÁRIAS DE LÍTIO.** Química Nova, vol. 25, n. 2, pág. 287-299, 2002.

52 LINDEN, D.; REDDY, T. B. **HANDBOOK OF BATTERIES,** McGraw-Hill Handbooks, capítulos 34-35, 2008.

53 SAMARASINGHA, P.; TRAN-NGUYEN, D. H.; BEHM, M.; WIJAYASINGHE, A. **LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ SYNTHESIZED BY THE PECHINI METHOD FOR THE POSITIVE ELECTRODE IN LI-ION BATTERIES: MATERIAL CHARACTERISTICS AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR.** *Electrochimica Acta*, v. 53. p. 7995–8000, 2008.

54 LIU, X. H.; ZHAO, Z. W. **SYNTHESIS OF LiFePO₄/C BY SOLID-LIQUID REACTION MILLING METHOD.** *Powder Technology*, v. 197, n. 3, p. 309-313, 2010.

55 RAMANA, C.V.; MAUGER, A.; GENDRON, F.; JULIEN, C.M.; ZAGHIB, K. **STUDY OF THE LI-INSERTION/EXTRACTION PROCESS IN LIFEPO₄/FEPO₄.** *JOURNAL OF POWER SOURCES*, v. 187, n.2, p. 555-564, 2009.

56 CONTESTABILE, M.; PANERO, S.; SCROSATI, B. **A LABORATORY-SCALE LITHIUM-ION BATTERY RECYCLING PROCESS.** *Journal of Power Sources*, v. 92, n.1-2, p. 65-69, 2001.

57 ZHANG, S.S.; XU, K.; ALLEN, J. L.; JOW, T. R. **EFFECT OF PROPYLENE CARBONATE ON THE LOW TEMPERATURE PERFORMANCE OF LI-ION CELLS.** *Journal of Power Sources*, v.110, n.1, p.216-221, 2002.

58 JOW, T.R.; DING, M.S.; XU, K.; ZHANG, S.S.; ALLEN, J.L.; AMINE, K.; HENRIKSEN, G.L. **NONAQUEOUS ELECTROLYTES FOR WIDE-TEMPERATURE-RANGE OPERATION OF LI-ION CELLS.** *Journal of Power Sources*, v. 119–121, n. 1, p. 343–348, 2003.

59 AURBACH, D.; ZABAN, A.; GOFER, Y.; ELY, Y. E.; WEISSMAN, I.; CHUSID, O.; ABRAMSON, O. **RECENT STUDIES OF THE LITHIUM-LIQUID ELECTROLYTE INTERFACE ELECTROCHEMICAL, MORPHOLOGICAL AND SPECTRAL STUDIES OF A FEW IMPORTANT SYSTEMS.** *Journal of Power Sources*, v.54, n.1, p.76-84, 1995.

60 ZABAN, A.; AURBACH, D. **IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF LITHIUM AND NICKEL ELECTRODES IN PROPYLENE CARBONATE SOLUTIONS OF DIFFERENT LITHIUM SALTS A COMPARATIVE STUDY.** *Journal of Power Sources*, v. 54, n. 2, p. 289-295, 1995.

-
- 61 ANDERSSON, A. **SURFACE PHENOMENA IN LI-ION BATTERIES.** Dissertation from the Faculty of Science and Technology, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, p. 1-13; 22-38, 2001.
- 62 VAN SHALKWIJK, W. A.; SCROSATI, B. **ADVANCES IN LITHIUM-ION BATTERIES.** Kluwer Academic Publishers, Estados Unidos, p. 1-79; 135-251, 2002.
- 63 ZHANG, S.S.; JOW, T. R.; AMINE, K.; HENRIKSEN, G. L. **LiPF₆-EC-EMC – ELECTROLYTE FOR LI-ION BATTERIES.** Journal of Power Sources, v.107. n. 1, p. 18-23, 2002.
- 64 ZHANG, S. S. **LiBF₃Cl AS AN ALTERNATIVE SALT FOR THE ELECTROLYTE OF LI-ION BATTERIES.** Journal of Power Sources, v. 586–590, n.1 , p. 586–590, 2008.
- 65 AURBACH, D.; MARKOVSKY, B.; WEISSMAN, I.; LEVI, E.; EIN-ELI, Y. **ON THE CORRELATION BETWEEN SURFACE CHEMISTRY AND PERFORMANCE OF GRAPHITE NEGATIVE ELECTRODES FOR LI ION BATTERIES.** Electrochimica Acta, v. 45, n. 1-2, p. 67-86, 1999.
- 66 ZHANG, S.S. XU, K.; JOW, T. R. **THE LOW TEMPERATURE PERFORMANCE OF LI-ION BATTERIES.** Journal of Power Sources, v. 115. p.137–140, 2003.
- 67 SMART, M.C.; RATNAKUMAR, B.V.; SURAMPUDI, S. **Journal Electrochemical Society**, v.146, p.486, 1999.
- 68 ZHANG, S.S.; XU, K.; JOW. **LOW TEMPERATURE PERFORMANCE OF GRAPHITE ELECTRODE IN LI-ION CELLS.** Electrochimica Acta, v. 48. p.241-246, 2002.
- 69 ZHANG, S.S.; XU, K.; JOW. **A NEW APPROACH TOWARD IMPROVED LOW TEMPERATURE PERFORMANCE OF LI-ION BATTERY.** Electrochemistry Communications, v. 4. p. 928-932, 2002.
- 70 SCROSATI, B.; VINCENT, C. A. MRS Bulletin, v. 25, p. 28, 2000.
- 71 STEPHAN, A. M. **REVIEW ON GEL POLYMER ELECTROLYTES FOR LITHIUM BATTERIES.** European Polymer Journal, v. 42, n. 1, p. 21-42, 2005.
- 72 CROCE, F. D’EPIFANIO, A.; HASSOUN, J.; REALE P.; SCROSATI, B. **ADVANCED ELECTROLYTE AND ELECTRODE MATERIALS FOR**

LITHIUM POLYME BATTERIES. Journal of Power Sources, v. 119-121, p. 399-402, 2003.

73 NAZRI, G. A.; PISTOIA, G. **LITHIUM BATTERIES: SCIENCE AND TECHNOLOGY**, Springer Science Business Media, Estados Unidos, p. 1-35; 315-442;545-617, 2003.

74 BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C.; **COLLECTION AND RECYCLING OF PORTABLE BATTERIES: A WORLDWIDE OVERVIEW COMPARED TO THE BRAZILIAN SITUATION.** Journal of Power Sources, v. 124, p. 586-592, 2003.

75 CALLISTER JR., W. D. **CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS: UMA INTRODUÇÃO**, LTC, Rio de Janeiro, 2002.

76 HAYES, P. C.; **PROCESS PRINCIPLES IN MINERALS AND MATERIALS PRODUCTION.** Hayes Publishing Co., Austrália, 1993.

77 BODSWORTH, C; **THE EXTRACTION AND REFINING OF METALS.** CRC.1994.

78 SCHWEERS, M. E.; ONUSKA, J. C.; HANEWALD, R. K. **A PYROMETALLURGICAL PROCESS FOR RECYCLING CADMIUM CONTAINING BATTERIES.** In: Proceedings of HMC-South'92, New Orleans, EUA, 1992, pp. 333–335.

79 ANULF, T. **SAB-NIFE RECYCLING CONCEPT FOR NICKEL-CADMIUM BATTERIES: AN INDUSTRIALISED AND ENVIRONMENTALLY SAFE PROCESS.** In: Proceedings of the Sixth International Cadmium Conference, Cadmium Association, 1990, pp. 161–163.

80 DE OLIVEIRA, D. C.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **STUDY OF HG REMOAL AND ZN RECOVERY FROM SPENT DRY BATTERIES.** In: TMS ANNUAL MEETING 2001, NEW ORLEANS, LOUISIANA, EUA. *Anais.* 11-15 de fevereriro de 2001. TMS, Warrendale, 2001. p. 167-171

81 ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **RECYCLING OF NICKEL CADMIUM BATTERIES USING COAL AS REDUCING.** Journal of Power Sources, v. 157, p. 600-604, 2006.

82 ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S.; **FUNDAMENTAL ASPECTS OF THE RECYCLING OF NICKEL CADMIUM BATTERIES THROUGH VACUUM DESTILATION.** Journal of Power Sources, v. 135, p. 320-326, 2004.

83 ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **USE OF NITROGEN IN THE RECYCLING OF NICKEL CADMIUM BATTERIES.** *Journal of Power Sources*, v. 136. p. 186-190, 2004.

84 ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABSHI, I.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K.; **HYDROMETALLURGICAL PROCESS FOR RECOVERY OF METAL VALUES FROM SPENT LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES.** *Hydrometallurgy*, v. 47, n. 2-3, p. 259-271, 1998.

85 ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABSHI, I.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K. **HYDROMETALLURGICAL PROCESS FOR RECOVERY OF METAL VALUES FROM SPENT NICKEL-METAL HYDRIDE SECONDARY BATTERIES.** *Hydrometallurgy*, v. 50, n. 1, p. 61-75, 1998.

86 LAIN, M. **RECYCLING OF LITHIUM ION CELLS AND BATTERIES.** *Journal of Power Sources*, v. 47, p. 259-271, 2002.

87 FRENAY, J.; Ancia, P. H., PRESCHIA, M.; **MINERALLURGICAL AND METALLURGICAL PROCESSES FOR THE RECYCLING OF USED DOMESTIC BATTERIES.** In: *Second International International Conference on Recycling of Metals*, 1994, ASM, 13-20.

88 FRENAY, J.; FERON, S. **DOMESTIC BATTERY RECYCLING IN WESTERN EUROPE.** In: *Second International Symposium in Recycling of metals and Engineering materials*, Ed, By J, H, L, Van Linden, D, L, Stewart Jr, Y, Sahai, - *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1990, 639-647.

89 FROLICH, S.; SEWING, D.; **THE BATENUS PROCESS FOR RECYCLING MIXED BATTERY WASTE.** *Journal of Power Sources*, v. 57, p. 27-30, 1995.

90 REINHARD, F. P. **A PROCESS FOR THE RECOVERY OF RAW MATERIALS FROM USED BATTERIES.** In: *Brooman, E.W.: Electrochemical Technology applied to environmental problems.* The Electrochemical Society, 1995.

91 FERREIRA, D. A.; PRADOS, L. M. Z.; MAJUSTE, D.; MANSUR, M. B. **HYDROMETALLURGICAL SEPARATION OF ALUMINIUM, COBALT, COPPER AND LITHIUM FROM SPENT LI-ION BATTERIES.** *Journal of Power Sources*, v. 187, n. 1, p. 138-146, 2009.

92 SWAIN, B.; JEONG, J.; LEE, J. C.; LEE, G. H. **SEPARATION OF CO(II) AND LI(I) BY SUPPORTED LIQUID MEMBRANE USING CYANEX 272 AS MOBILE CARRIER.** *Journal of Membrane Science*, v. 297, p. 253–261, 2007

93 FREITAS, M. B. J. G.; GARCIA, E.M. **ELECTROCHEMICAL RECYCLING OF COBALT FROM CATHODES OF SPENT LITHIUM-ION BATTERIES.** *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 953–959, 2007.

94 DEWULF, J.; VAN DER VORST, G.; DENTURCK, K.; VAN LANGENHOVE, H.; GHYOOT, W.; TYTGAT, J.; VANDEPUTTE, K. **RECYCLING RECHARGEABLE LITHIUM ION BATTERIES: CRITICAL ANALYSIS OF NATURAL RESOURCE SAVINGS.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 54, n. 4, p. 229-234, 2010.

95 LEE, K. L.; RHEE, K. I. J. **REDUCTIVE LEACHING OF CATHODIC ACTIVE MATERIALS FROM LITHIUM ION BATTERY WASTES.** *Hydrometallurgy*, v. 68, n. 1-3, p. 5–10, 2003.

96 XU, J.; THOMAS, H. R.; FRANCIS, R. W.; LUM, K. R.; WANG, J.; LIANG, B. **A REVIEW OF PROCESSES AND TECHNOLOGIES FOR THE RECYCLING OF LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES.** *Journal of Power Sources*, v. 177, n. 2, p. 512 – 527, 2008.

97 PAULINO, J. F.; BUSNARDO, N. G.; AFONSO, J. C. **RECOVERY OF VALUABLE ELEMENTS FROM SPENT LI-BATTERIES.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 843–849, 2008.

98 LEE, K.L.; RHEE, K. I. **PREPARATION OF LICOO₂ FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES.** *Journal of Power Sources*, v. 109, n. 1, p. 17–21, 2002.

99 GARCIA, B.; BARBOUX P.; RIBOT, F.; KAHN-HARARI A.; MAZEROLLES, L.; BAFFIER, N. **THE STRUCTURE OF LOW TEMPERATURE CRYSTALLIZED LiCoO₂.** *Solid State Ionics*, v. 80, n. 1-2, p. 111-118, 1995.

100 LU, C. H.; YEH, P. Y.; **SURFACTANT EFFECTS ON THE MICROSTRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF EMULSION-DERIVED LITHIUM COBALT OXIDE POWDERS.** *Materials Science and Engineering B*, v. 84, n. 3, p. 243-247, 2001.

101 KAWAMURA, T.; OKADA, S.; YAMAKI, J. **DECOMPOSITION REACTION OF LIPF₆-BASED ELECTROLYTES FOR LITHIUM ION CELLS.** *Journal of Power Sources*, v. 156, n. 2, p. 547–554, 2006.

102 ZHANG, S. S. **A REVIEW ON ELECTROLYTE ADDITIVES FOR LITHIUM-ION BATTERIES.** *Journal of Power Sources*, v. 162, n. 2, p. 1379–1394, 2006.

103 ESPINOSA, D. C. R. **RECICLAGEM DE PILHAS E BATERIAS.** *Livro-docência – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP, São Paulo*, 2008.

104 AURBACH, D., DAROUX, M. L., FAGUY, P. W., YEAGER, E., *Journal of Electrochemical Society*, v. 134, p. 1611, 1987.

105 AURBACH, D., GOFER, Y., BEN-ZOIN, M., APED, P., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 339, p. 451, 1992.

106 MOGI, R.; INABA, M.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; OGUMI, Z. **STUDY ON THE DECOMPOSITION MECHANISM OF ALKYL CARBONATE ON LITHIUM METAL BY PIROLYSIS-GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROSCOPY.** *Journal of Power Sources*, v. 119-121, n. 1, p. 597-603, 2003.

107 YOSHIDA, H.; FUKUNAGA, T.; HAZAMA, T.; TERASAKI, M.; MIZUTANI, M.; YAMACHI, M. **DEGRADATION MECHANISM OF ALKYL CARBONATE SOLVENTS USED IN LITHIUM-ION CELLS DURING INITIAL CHARGING.** *Journal of Power Sources*, v. 68, n. 2, p. 311-315, 1997.

108 HU, Y.; KONG, W.; WANG, Z.; HUANG, X.; CHEN, L. **TETRACHLOROETHYLENE AS NEW FILM-FORMING ADDITIVE TO PROPYLENE CARBONATE-BASED ELECTROLYTES FOR LITHIUM ION BATTERIES WITH GRAPHITIC ANODE.** *Solid State Ionics*, v. 176, n. 1-2, p. 53–56, 2005.

109 GAN, H.; TAKEUCHI, E. S. **NITRATE ADDITIVES FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE CELLS.** *Wilson Greatbatch Ltd., USA: Application for US. Patent, An.2000:752090.*

110 TARANTILI, P.A.; MITSAKAKI, A.N.; PETOUSSI, M.A. **PROCESSING AND PROPERTIES OF ENGINEERING PLASTICS RECYCLED FROM WASTE ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT (WEEE).** *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 3, p. 405-410, 2010.