

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

PPGE3M

Beneficiamento de cobalto a partir de baterias esgotadas de íon-lítio

José Fidel Matos Mandujano

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2013

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

PPGE3M

Beneficiamento de cobalto a partir de baterias esgotadas de íon-lítio

José Fidel Matos Mandujano

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, 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

Porto Alegre – RS

2013

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller

Co-orientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Banca examinadora:

Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol - UFSM

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit - UFRGS

Prof. Dra. Célia de Fraga Malfatti – UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus pais Alfredo e Victoria e a meus irmãos Carlos Marisol e Cesar e em especial a minha esposa Eliane pelo constante apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela vida e pelas oportunidades que me concedeu.

Aos meus pais Alfredo e Victoria, que acreditaram e me apoiaram em toda a minha formação pessoal e acadêmica, além do amor incondicional.

À minha irmã Marisol, pelo apoio e amizade que sempre me proporcionou.

Às minhas orientadoras Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller e Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes, pela orientação, experiência, dedicação, paciência, amizade, por acreditar e confiar no meu trabalho.

À Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti e ao Dr. Roberto Schroeder pelo aprendizado, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio (LAPROM) e ao mestrando Gorki, pelo apoio, colaboração e realização das análises de separação gravimétrica.

À Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino (LEAMET) e à mestranda Ivana, pelo apoio nas análises químicas.

Aos colegas Sandra R. Kunst, Felipe P. Motta e Mariana dos Reis e Leonardo M. Antonini, pelas publicações dos artigos em periódicos.

A CAPES pelo apoio financeiro, o qual tornou possível a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu mestrado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo geral	4
2.2. Objetivo específico	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Evolução das baterias	5
3.2. A revolução da nanotecnología	8
3.3. Inspirado pela natureza	9
3.4. Funcionamento das baterias	11
3.4.1. Baterias	11
3.4.2. Baterias de lítio	12
3.4.3. Baterias de íon-lítio	12
3.4.3.1. Ânodo	16
3.4.3.2. Cátodo	17
3.4.3.3. Eletrólito	18
3.4.3.4. Separador	20
3.5. Técnicas de reciclagem de baterias	21
3.5.1. Processamento mecânico	22
3.5.1.1. Desmantelamento	22
3.5.1.2. Cominuição	22
3.5.2. Classificação granulométrica	23
3.5.3. Separação gravimétrica	24
3.5.3.1. Concentração em meios densos	24
3.5.3.2. Separação em correntes	26
3.5.3.3. Separação magnética	30
3.6. Processos de reciclagem de baterias íon-lítio	30
3.6.1. Processos físicos	31
3.6.1.1. Processos de separação mecânica	32
3.6.1.2. Processo mecânico-químico	33

3.6.2. Processos químicos	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. Materiais utilizados.....	40
4.1.1. Soluções	41
4.1.2. Equipamentos.....	41
4.2. Métodos	42
4.2.1. Moagem das baterias em moinho de martelos.....	42
4.2.2. Classificação do material antes de serem remoídos.....	42
4.2.3. Peneiramento a seco (2 mm).....	42
4.2.4. Moagem no moinho de facas	42
4.2.5. Peneiramento a úmido	43
4.2.6. Peneiramento a seco em diversas peneiras	43
4.2.7. Separação gravimétrica do concentrado de cobalto (teste-1) mediante a mesa Mozley	43
4.3. Análise química quantitativa	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Discussões do teste-1	51
5.2. Discussões do teste-2.....	56
5.3. Discussões do teste-3	61
6. CONCLUSÕES.....	67
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
9. TRABALHOS PUBLICADOS.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Voltagem contra capacidade para materiais de cátodo e ânodo utilizados atualmente.....	2
Figura 2. Mapa da disponibilidade de recursos de lítio e os impactos geoestratégicos. ...	3
Figura 3. Química da bateria ao longo dos anos.....	8
Figura 4. Representação esquemática mostrando os mecanismos de reação que ocorrem durante a descarga de inserção e reações de conversão.....	9
Figura 5. Proposta para baterias a base de materiais orgânicos, feitos a partir de biomassa.	11
Figura 6. Baterias recarregável de lítio com cátodo de LiCoO_2 , os círculos vazios representam átomos de Co e O e os círculos cheios os átomo de lítio.....	14
Figura 7. Comparação de baterias pela densidade de energia volumétrica e densidade de energia gravimétrica.	16
Figura 8. Ânodo exaurido das baterias de íon-lítio de telefone celular (Motorola).	18
Figura 9. Cátodo exaurido das baterias de íon-lítio de telefone celular (Motorola).....	18
Figura 10. Separador exaurido das baterias de íon-lítio de telefone celular (Motorola)	21
Figura 11. Processo da reciclagem de baterias.	22
Figura 12. Influência do tamanho de alimentação na seleção do método de separação gravimétrica.	24
Figura 13. Zona ao interior de um Jigs.....	27
Figura 14. Formação da estratificação das partículas em um ciclo completo de Jigs. ...	29
Figura 15. Mesa concentradora Wilfley.	30
Figura 16. Diagrama de fluxo do processo de reciclagem hidrometalúrgico de baterias esgotadas de íon-lítio.....	32
Figura 17. Diagrama de fluxo do processo de recuperação de metais.	33
Figura 18. Diagrama de fluxo do processo de reciclagem de baterias esgotadas de íon-lítio.....	35
Figura 19. Processo de reciclagem TOXCO.	37
Figura 20. Esquema do teste-1.	39
Figura 21. Esquema do teste-2.	40
Figura 22. Esquema do teste-3.	41

Figura 23. Mesa Mozley na separação de concentrado pesado e concentrado leve de cobalto.	45
Figura 24. Pontos onde foi feito as análises químicas quantitativas do teste-1.....	46
Figura 25. Pontos onde foi feito as análises químicas quantitativas do teste-2.....	47
Figura 26. Pontos onde foi feito as análises químicas quantitativas do teste-3.....	48
Figura 27. Distribuição de pesos por tamanhos dos três testes.	52
Figura 28. Distribuição da recuperação de cobalto e cobre para um fluxo de alimentação de 187,6 g/min (teste-1).....	55
Figura 29. Distribuição porcentual dos elementos metálicos lixiviados M1<1 (teste-1).	56
Figura 30. Perdas de material nos diferentes processos no teste-1.....	57
Figura 31. Distribuição da recuperação de cobalto e cobre para um fluxo de alimentação de 239,4 g/min (teste-2).....	59
Figura 32. Distribuição porcentual dos elementos metálicos lixiviados M1<1 (teste-2).	61
Figura 33. Perdas de material nos diferentes processos no teste-2.....	62
Figura 34. Distribuição da recuperação de cobalto e cobre para um fluxo de alimentação de 241,4 g/min (teste-3).....	64
Figura 35. Distribuição porcentual dos elementos metálicos lixiviados M1<1 (teste-3).	65
Figura 36. Perdas de material nos diferentes processos no teste-3.....	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. História das baterias.....	7
Tabela 2. Reações químicas de carga e descarga numa bateria de lítio recarregável.....	14
Tabela 3. Uma comparação de alguns dos materiais de ânodo em relação à sua capacidade específica e questões a sua utilização.	17
Tabela 4. Comparação de alguns dos compostos presentes nos cátodos.....	19
Tabela 5. Propriedades físicas dos carbonatos orgânicos presentes nos eletrólitos das baterias íon-lítio.....	20
Tabela 6. Peso das amostras no teste-1, para análise química quantitativa.....	46
Tabela 7. Peso das amostras no teste-2, para análise química quantitativa.....	47
Tabela 8. Peso das amostras no teste-3, para análise química quantitativa.....	48
Tabela 9. Classificação e características das baterias nos três testes.....	50
Tabela 10. Carga circulante na moagem com o moinho de martelos.....	50
Tabela 11. Pesos das diversas peneiras dos três testes.	51
Tabela 12. Análise química quantitativa do teste-1.....	53
Tabela 13. Conteúdo metálico na análise química quantitativa das amostras no teste-1.	53
Tabela 14. Conteúdo metálico nas peneiras do teste-1.....	54
Tabela 15. Distribuição dos elementos metálicos dissolvidos da amostra M1<1.	55
Tabela 16. Análise química quantitativa do teste-2.....	58
Tabela 17. Conteúdo metálico na análise química quantitativa das amostras no teste-2.	58
Tabela 18. Conteúdo metálico nas peneiras do teste-2.....	59
Tabela 19. Recuperação (%) de cobalto nas diversas peneiras	59
Tabela 20. Distribuição dos elementos metálicos dissolvidos da amostra M2<1.	60
Tabela 21. Análise química quantitativa do teste-3.....	62
Tabela 22. Conteúdo metálico na análise química quantitativa das amostras (teste-3).	63
Tabela 23. Conteúdo metálico nas peneiras do teste-3.....	63
Tabela 24. Recuperação (%) de cobalto nas diversas peneiras	64
Tabela 23. Distribuição dos elementos metálicos dissolvidos da amostra M3<1.	64

LISTA DE ABREVIATURAS

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente.

DNA Ácido desoxirribonucleico.

ATP Trifosfato de adenosina.

OCP Potencial de circuito aberto.

PM Peso molecular.

PF Ponto de fusão.

PE Ponto de ebulição.

DMC Dimetil Carbonato.

EMC Etil Metil Carbonato.

DEC Dietil Carbonato.

EC Etileno carbonato.

PC Propileno carbonato

PVDF Fluoreto de polivinilideno.

PVC Cloreto de polivinila.

NMP N-Metilpirrolidona.

LISTA DE SIMBOLOS

LiFePO_4	Fosfato de lítio e ferro
$\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$	<i>Dilithiumrhodizionate</i>
LiCoO_2	Óxido de cobalto e lítio
Li_2O	Óxido de lítio.
SnO_2	Óxido de estanho.
LiNiO_2	Óxido de níquel e lítio
LiMn_2O_4	<i>Spinellithiummanganese oxide</i>
V_2O_5	Óxido de vanádio
MoS_2	Sulfeto de molibdênio
TiS_2	Sulfeto de titânio
HNO_3	Ácido nítrico.
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio.
H_2SO_4	Ácido sulfúrico.
HCl	Ácido clorídrico.
Co_3O_4	Óxido de cobalto.
MnO_2	Óxido de manganês.
Fe_2O_3	Óxido férrico.
Al_2O_3	Óxido de alumínio.

Resumo

A tecnologia aplicada em aparelhos celulares fez que fossem produzidos equipamento mais leves, com maior rapidez em seu sistema operacional e uma quantidade enorme de aplicações. Tudo isso atrai muito os consumidores, que trocam com mais frequência seus aparelhos celulares por novos e modernos, gerando um descarte significativo de todos os seus componentes e dentre eles as baterias de íon-lítio. O cobalto está presente em quantidades significativas nessas baterias e por ser um metal de alto valor agregado é assunto de estudo no presente trabalho. Este trabalho tem como objetivo propor um método alternativo aos já existentes para a recuperação de cobalto das baterias esgotadas de íon-lítio, mediante o processamento mecânico e separação a úmido de materiais. Realizaram-se três testes para estudar a influência do tipo e marca das baterias e a taxa de alimentação na moagem no moinho de martelos. Os resultados obtidos mostram que não há influência da marca e tipo de baterias na recuperação de cobalto no concentrado obtido, mas o fluxo de alimentação influi diretamente nas recuperações e no teor de cobalto no concentrado. Com um maior fluxo de alimentação se terá uma maior recuperação de cobalto com um maior teor. O cobalto encontra-se principalmente no material fino menor de 1 mm, onde a presença de cobre é mínima e nos materiais mais grossos a presença de cobalto é mínima, enquanto o cobre apresenta-se em maior quantidade. Os resultados demonstram que é possível obter um concentrado de cobalto com recuperações acima de 80% a custo relativamente baixo utilizando apenas métodos de processamento mecânico. Além disso, as análises químicas quantitativas apresentam resultados promissores quando o concentrado é lixiviado, onde a proporção de cobalto metálico é acima de 70% dos elementos dissolvidos.

Abstract

The technology applied in mobile phones turned them lighter and their operational systems faster, among other improvements. The consumers are attracted to these gadgets, and for this reason cell phones are replaced every time most often for more modern ones, resulting in a significantly increase in the discharge of all their components, including the ion-lithium batteries. Cobalt is present in great amount in these type of batteries, and due to its high added value, it is the object of study in the present work. The purpose of this research is to come up with an alternative method to recover cobalt from wasted ion-lithium batteries by mechanical processes and humid separation of materials. Three tests were conducted to study the influence of different types and brands of batteries and also the feeding time during the hammer mill grinding process. The obtained results show that there is no influence of type and brand of batteries in the recovery of cobalt, but the time and flux feeding in the hammer mill has a direct influence in the content of cobalt found in the final concentrate. A higher feeding flux resulted in a superior recovery of cobalt with a higher grade. Cobalt is found mainly in the thin material with particle size smaller than 1 mm, where the presence of copper is minimum. On the other hand the content of cobalt is minimum within the coarse material, where copper is found in higher amounts. The results demonstrated that it is possible to obtain a cobalt concentrate with recoveries up to 80 % with relatively low cost operations using solely methods of mechanical processes. Furthermore, the quantitative chemical analysis bring forward promising results when the concentrate is leached, as the proportion of metallic cobalt is up the 70% of the dissolved elements.

1. INTRODUÇÃO

A energia se apresenta no universo de diversas formas: mecânica, térmica, elétrica, luminosa, química, etc. Se considerarmos o universo um sistema fechado e único, essa energia nunca se perde, apenas se transforma.

Esse princípio físico foi sendo estabelecido através dos tempos, inicialmente por Antoine Lavoisier (Lei de conservação da matéria), depois por Julius Mayer, em 1842, que defendia que "quando uma quantidade de energia de qualquer natureza desaparece numa transformação, então se produz uma quantidade igual em grandeza de uma energia de outra natureza". Mais tarde, em 1843, James Joule estabeleceu uma relação quantitativa entre Calor e Trabalho (1 caloria = 4,1855 Joule). Mas, foi em 1887 que Max Planck definiu matematicamente essa lei, demonstrando que num sistema isolado, a sua energia total se mantém constante [1,2].

As pesquisas sobre as baterias de lítio começaram na década de 1960 e depois de um período curto de tempo, deu à luz na década de 1970 aos primeiros produtos comerciais. No entanto, essas baterias só foram usadas em aplicações específicas como militar e médica [3, 4].

As baterias de íon-lítio são uma classe de fontes químicas de energia que usam um processo eletroquímico de intercalação de íons de lítio para dentro ou de intercalação a partir de materiais de acolhimento, ganhando uma posição dominante em aplicações como equipamentos eletrônicos portáteis e também se mostrando promissoras para uma nova geração de aplicações em aparelhos eletrônicos. Atualmente, os mais bem sucedidos materiais de eletrodo ativo usado nas baterias de íon lítio são grafite (material do ânodo com uma capacidade específica de 350 mA.h.g^{-1}) e LiCoO_2 (material do cátodo com uma capacidade específica de 135 mA.h.g^{-1}). Por questões de segurança, um novo material de cátodo LiFePO_4 tem sido desenvolvido nos últimos anos como um material mais promissor para a próxima geração de baterias íon-lítio. A capacidade específica deste novo material pode atingir até 150 mA.h.g^{-1} , muito mais baixa do que de materiais de ânodo, segundo apresentado na Figura 1[5].

A baixa capacidade específica de materiais de cátodo tem sido identificada como o fator que impede às baterias de íon-lítio de atender a demanda de alta capacidade e alta potência de automóveis e dispositivos eletrônicos. Portanto, encontrar materiais de

cátodos com maiores capacidades específicas tornou-se a principal prioridade da pesquisa no que diz respeito a baterias de íon-lítio. Em geral um material catódico das baterias de íon-lítio, deve satisfazer os seguintes requisitos:

- O material deve reagir com lítio reversivelmente, permanecendo na forma de uma estrutura estável durante o processo de intercalação. Esta exigência é essencial para estender o tempo de vida das baterias de íon-lítio
- A energia livre de reação do material do cátodo com o lítio deve ser suficientemente elevada a fim de se obter uma bateria com alta densidade energética.
- O material deve ter uma alta condutividade eletrônica e o lítio uma alta condutividade iônica para facilitar a transferência de carga rápida e poder empregar uma alta densidade de potência.
- O material não deve reagir quimicamente com o eletrólito durante a operação cíclica. Este é um requisito básico de segurança.
- O material deve ser de baixo custo e ambientalmente correto [6, 7].

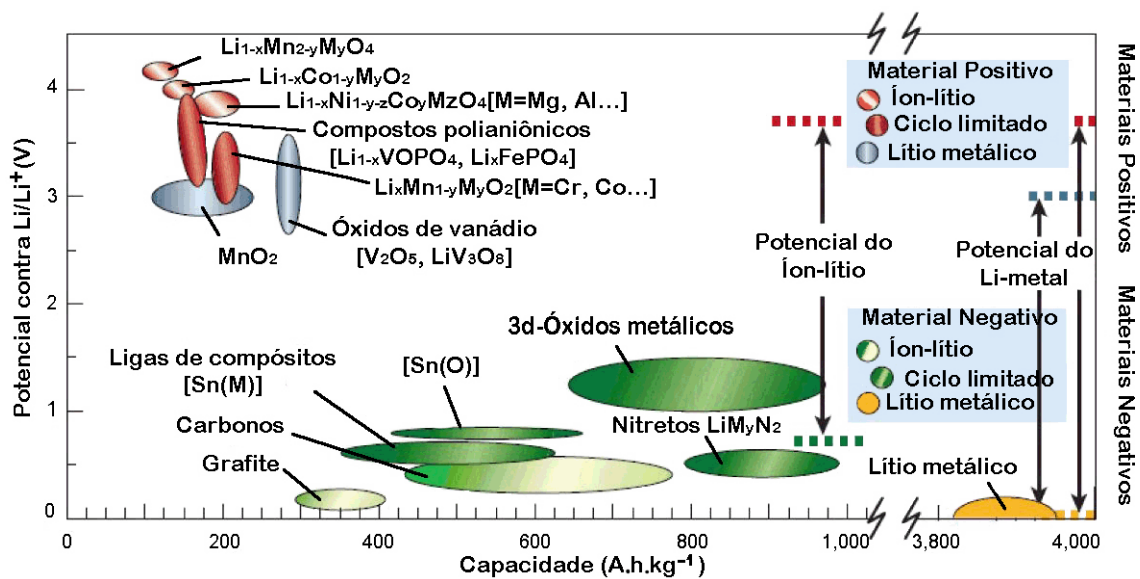


Figura 1. Voltagem contra capacidade para materiais de cátodo e ânodo utilizados atualmente [7].

O lítio tem inúmeras aplicações, como na indústria automotiva, farmacêutica, cerâmica, de vidro e materiais de construção, sendo a utilização nas baterias apenas uma pequena fração. Acredita-se que no ano 2020, o consumo de lítio na fabricação de baterias atingirá 40% da produção mundial, sendo que para garantir os recursos de lítio

estão sendo realizadas iniciativas intergovernamentais. Os fabricantes e os governos dos países produtores de lítio começaram a fortalecer alianças para salvaguardar as suas necessidades. Toyota e Magna International – Mitsubishi tem investido grandes quantidades em pesquisa e exploração, para prospectar depósitos na Argentina, enquanto que o Japão assinou acordo com o governo Boliviano, prestando assistência financeira, em troca de fornecimentos de lítio e outros metais raros [8]. A este respeito, é interessante examinar os recursos de lítio mediante uma distribuição geográfica (Figura 2): a maior quantidade de lítio (43,6%) está localizada no triângulo ABC (Argentina, Bolívia e Chile). América do Norte e Austrália–Ásia representam quase todo o resto dos recursos de lítio, com 25% para cada um [9].

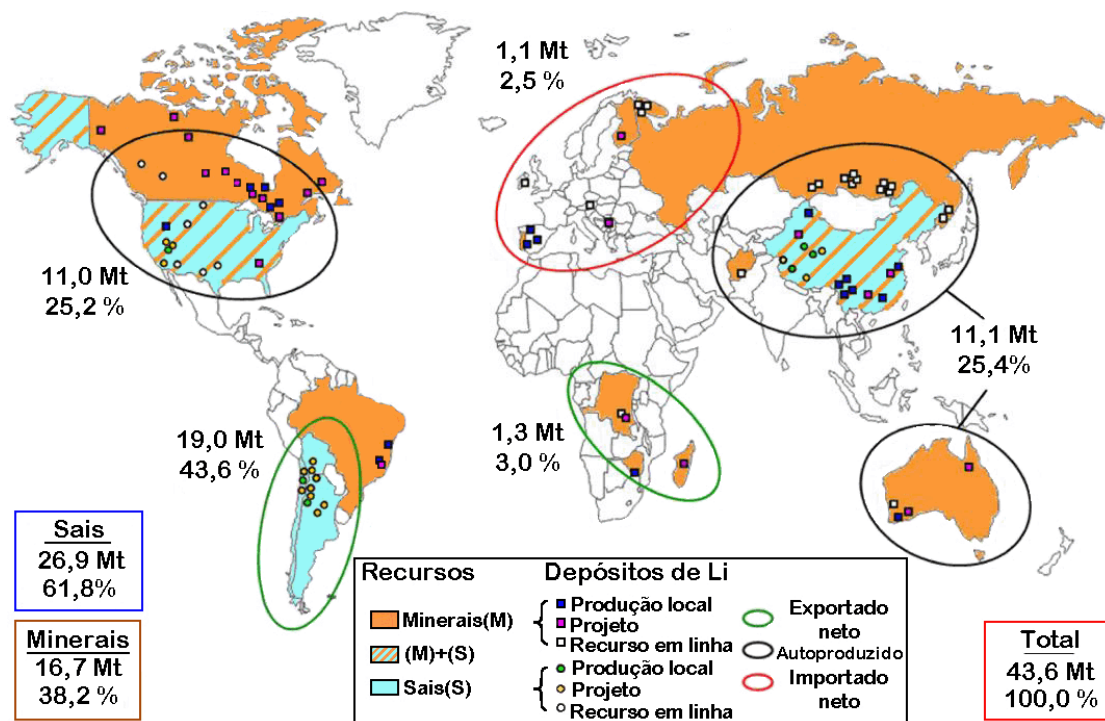


Figura 2. Mapa da disponibilidade de recursos de lítio e os impactos geoestratégicos [9].

Há uma ameaça relativa à disponibilidade de lítio, necessário para a produção das baterias de íon-lítio. Esta ameaça tem mudado o foco para garantir o fornecimento contínuo de materiais, considerando para tanto a reutilização e reciclagem de baterias. Em resposta ao perigo de contaminação do meio ambiente pelas baterias, foram elaboradas em todo o mundo regulamentações que proibissem o seu descarte; no Brasil o descarte das baterias está regulamentado pela resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) N° 401, publicada em novembro de 2008 [10].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver um método de recuperação de elementos metálicos presentes nas baterias esgotadas de íon-lítio, utilizando para isso o método de processamento mecânico para obter um concentrado desses elementos metálicos (cobalto e cobre) com custo de operação relativamente baixo e recuperações aceitáveis de elementos metálicos.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Estudar a influência da taxa de alimentação na moagem em moinho de martelos.
- Avaliar a eficiência de processos de concentração de metais através de moagem e separação granulométrica.
- Estudar a recuperação dos elementos metálicos nas diferentes granulometrias.
- Estudar a distribuição dos elementos metálicos na lixiviação das amostras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Evolução das baterias

Por volta do ano 1800, Alessandro Volta (cuja unidade Volts foi dada em sua homenagem), professor de filosofia natural na Universidade de Pavia, construiu o primeiro dispositivo conhecido, que gerou corrente contínua. O que ele fez foi colocar dois pequenos discos do tamanho de uma moeda, um de prata e outro de zinco, em um recipiente, separados por um material esponjoso como o couro. O conjunto total foi submerso em água-sal ou em solução alcalina (pilha). Volta percebeu posteriormente que, se estas baterias são colocadas uma seguida de outra, ligadas por tiras de metal, conseguia-se uma tensão final maior [11].

Em 1802 o Dr. William Cruickshank projetou a primeira bateria elétrica capaz de ser produzida em massa, utilizando folhas de cobre em quadrados, que seriam soldadas na ponta com folhas de zinco do mesmo tamanho. Essas folhas foram colocadas dentro de uma caixa retangular de madeira, que em seguida foi selada com cimento. Depois de colocar as placas em posição, a caixa foi preenchida com um eletrólito de salmoura (solução de água saturada com sal) [12]. Em 1813, Humphrey Davy conectou uma bateria gigante no porão da Sociedade Real Britânica, esta bateria foi composta de 2000 pares de placas e tinha o tamanho de 100 m². Com esta bateria realizou-se muitos experimentos que permitiram uma compreensão mais profunda da natureza da eletricidade [13].

John F. Daniell, um químico Inglês, desenvolveu em 1836 uma bateria melhor e com uma corrente mais estável que o dispositivo de Volta. Este procurou resolver o problema das bolhas de hidrogênio encontrado na bateria de Volta, adicionando um segundo eletrólito que consumisse o hidrogênio [14]. Em 1844, William Robert Grove desenvolveu uma bateria com uma corrente mais elevada que a de Daniell e com quase o dobro da tensão. Esta consistia num cátodo de platina mergulhado em ácido nítrico e num ânodo de zinco mergulhado em ácido sulfúrico, separados por uma placa porosa [15].

Gastón Planté, físico francês, inventou em 1859 a primeira bateria recarregável. Esta bateria era baseada na química de chumbo-ácido, sistema que ainda é usado.

George Leclanche, da França, em 1866, desenvolveu a primeira bateria amplamente utilizada (célula de zinco-carbono). O ânodo era uma liga de zinco e mercúrio e o cátodo era um composto de dióxido de manganês e um pouco de carbono. Ambos, ânodo e cátodo, foram imersos em solução de cloreto de amônia, agindo como o eletrólito.

Em 1899, Waldmar Jungner da Suécia inventou a bateria de níquel-cádmio, sendo o eletrodo positivo de níquel, o eletrodo negativo de cádmio e o eletrólito uma solução de hidróxido de potássio. Dois anos mais tarde, Thomas Alva Edison substituiu o cádmio por ferro, formando a bateria de níquel-ferro [16]. Em 1920, Samuels Rubens e Philip Rogers Mallory criaram a célula de mercúrio, muito mais eficiente do que o anteriormente utilizado zinco-carbono. Esta invenção foi particularmente útil na Segunda Guerra Mundial.

Em 1950, Samuels Ruben melhorou a bateria alcalina de magnésio, tornando-a mais resistente, compacta e de vida longa. Lewis Urry, engenheiro da Energizer, foi incumbido de melhorar a bateria de zinco-carbono para esta obter uma maior durabilidade. Urry decidiu que esta não era a melhor solução e dedicou-se ao desenvolvimento das baterias alcalinas, com um cátodo de dióxido de manganês, um ânodo de zinco em pó e um eletrólito alcalino. Esta bateria ficou disponível no mercado em 1959 [17].

As baterias de hidreto metálico de níquel apareceram no mercado em 1989, sendo uma variação das baterias de níquel-hidrogênio, que tinham surgido em 1970. O início da investigação sobre baterias secundárias de lítio remonta aos anos 1960–1970 devido à crise energética e ao crescente interesse em fontes de energia para aplicações em equipamento portátil [18].

No entanto, nenhum avanço foi conseguido antes de 1991, continuando a existir uma grande deficiência em potência e densidade de energia nas baterias. John Goodenough, em 1980, liderou uma equipe da Sony na investigação de baterias de íon-lítio. Essas baterias surgiram no mercado em 1991 [19]. As baterias de lítio-polímeros foram lançadas em 1996, apresentando flexibilidade e maior densidade de energia [20].

Baterias de lítio em estado sólido apenas surgiram em 2009, lançadas pela empresa Cymbet [21]. Nas próximas décadas as baterias poderão ainda evoluir para o uso de materiais orgânicos. Atualmente já está sob investigação a viabilidade da

utilização de moléculas ativas de $\text{Li}_x\text{C}_6\text{O}_6$, que podem ser preparadas a partir de açúcares naturais [22]. Na Tabela 1 se apresenta um resumo da evolução das baterias.

Tabela 1. História das baterias [23].

Ano	País	Descrição
1600	Gilbert (Inglaterra)	Estabeleceu o estudo da eletroquímica.
1791	Galvani (Itália)	Descobriu a “eletricidade animal”.
1800	Volta (Itália)	Invenção da bateria elétrica.
1802	Cruikshank (Inglaterra)	Primeira bateria elétrica capaz de ser produzida em massa.
1820	Ampère (França)	Eletricidade através do magnetismo.
1833	Faraday (Inglaterra)	Anúncio da lei de Faraday.
1836	Daniell (Inglaterra)	Invenção da bateria de Daniell.
1844	Grove (País de Gales)	Invenção da bateria de Grove.
1859	Planté (França)	Invenção da bateria de chumbo-ácido,
1868	Leclanché (França)	Invenção da bateria de Leclanché.
1888	Gassner (USA)	Conclusão da bateria seca.
1899	Jungner (Suécia)	Invenção da bateria de níquel-cadmio.
1901	Edison (EUA)	Invenção da bateria de níquel-ferro.
1932	Schlecht e Ackermann (Alemanha)	Invenção do aglomerado de placas.
1947	Neumann (França)	Selou com sucesso a bateria de níquel-cadmio.
1970	Union Carbide (USA)	Desenvolvimento da primeira bateria alcalina.
		Desenvolvimento de válvula regulada para baterias de chumbo-acido.
		Comercialização das baterias de níquel-metal hidreto.
1991	Sony (USA)	Comercialização das baterias de íons de lítio.
1992	Kordesch (Canadá)	Comercialização das baterias alcalinas recarregáveis.
1999	Kordesch (Canadá)	Comercialização das baterias de íons de lítio de polímeros.
2009	Cymbet (USA)	Comercialização das baterias de lítio em estado sólido.

Mais de um século se passou desde o surgimento das baterias chumbo-ácido até o desenvolvimento das baterias de íon-lítio [24], como se apresenta na Figura 3.

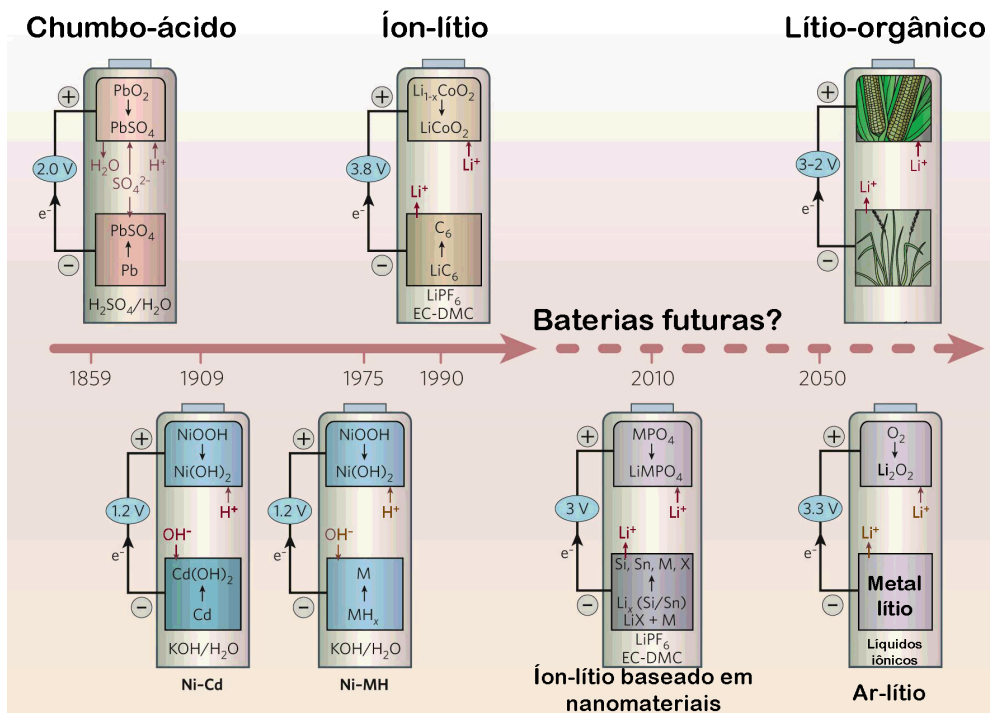


Figura 3. Química da bateria ao longo dos anos [24].

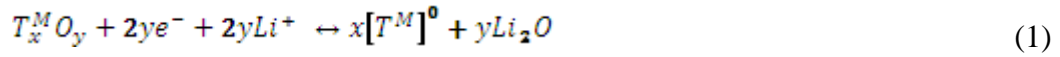
3.2. A revolução da nanotecnologia

A maioria das tentativas para melhorar a concepção das baterias de íon-lítio tem abordado o problema na escala macroscópica, e mais recentemente na escala nanométrica. Os nanomateriais foram introduzidos lentamente no campo de armazenamento de energia, pois o aumento efetivo na área superficial dos eletrodos aumentou o risco de reações secundárias, as quais envolvem a decomposição do eletrólito [25].

No ano de 2000 percebeu-se que essas reações poderiam ser controladas por revestimento dos eletrodos para proteger o eletrólito da oxidação indesejada ou redução pelos materiais de eletrodos. A chegada dos nanomateriais deu às baterias íon-lítio uma nova dimensão de benefícios em termos de capacidade, custo e sustentabilidade de materiais que ainda estão longe de ser totalmente explorados.

O problema da cinética de eletrodos pode ser contornado mudando os nanomateriais, combinando com pó de carbono, onde os grãos são revestidos de uma fina camada de carbono, para trazer a condutividade requerida para os grãos individuais, cujo tamanho pequeno diminui o caminho de difusão para íons e elétrons [25].

Outra vantagem dos nanomateriais é que podem mudar o caminho da reação, proporcionando altas capacidades de recarga, e ainda possibilitar a produção de uma gama de sistema de baterias, gerando uma rota de reação referida à “conversão” a partir de óxidos de metais de transição [26], como apresentado na equação 1.



O produto final consiste em uma distribuição homogênea de nanopartículas de metal incorporado numa matriz de Li_2O (Figura 4). A desvantagem deste mecanismo é a grande diferença entre a tensão de carga e descarga, o que origina uma baixa eficiência.

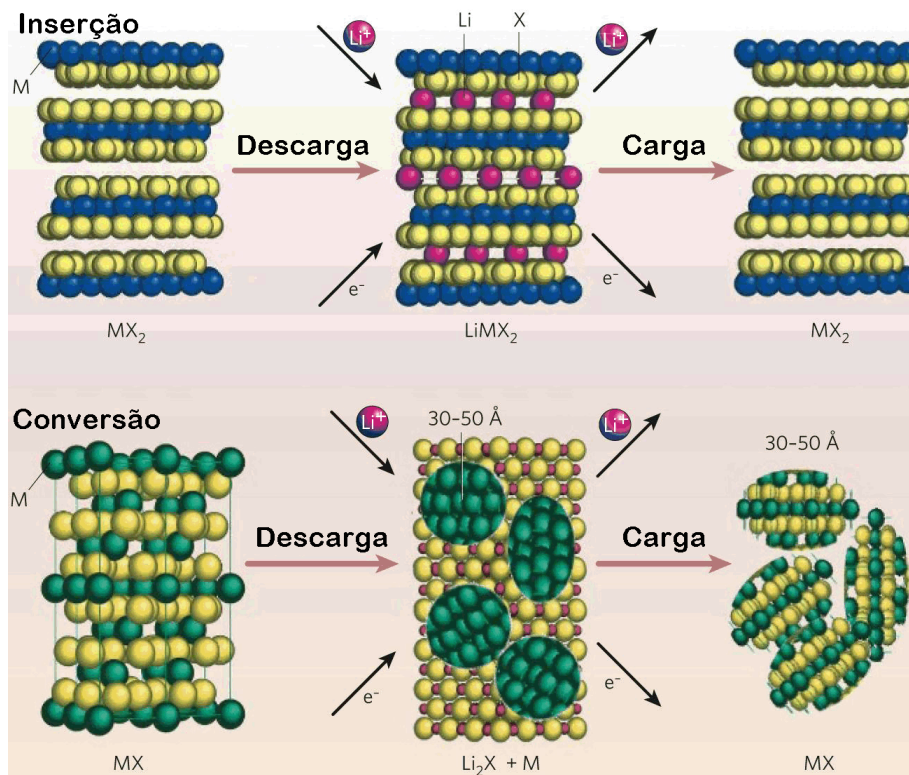


Figura 4. Representação esquemática mostrando os mecanismos de reação que ocorrem durante a descarga de inserção e reações de conversão [24].

3.3. Inspirado pela natureza

Futuramente, se todos os carros forem elétricos e dependerem destes materiais, este serão escasso e poderíamos enfrentar aumento dos preços, como acontece agora com os combustíveis fósseis. Uma opção é utilizar eletrodos feitos a partir de recursos naturais renováveis [27].

Quando os cientistas precisam de novas abordagens, geralmente voltam para a química da natureza, com seus mecanismos de reação praticamente ilimitados.

As reações da bateria podem ter uma equivalência real no mundo dos seres vivos, mas com materiais fabricados a partir de células vivas. Espécies de fosfato são manipuladas para produzir DNA (Ácido desoxirribonucléico, macromolécula que contém informação genética) e ATP (Trifosfato de adenosina, nucleótido essencial na produção de energia celular), de modo que não é tão difícil de prever uma síntese para produzir uma enzima de LiFePO_4 , quando o pH para a precipitação fica perto do valor fisiológico de 7. Pesquisas anteriores demonstraram a síntese de Co_3O_4 hidratado e MnO_2 com a ajuda de um vírus e uma bactéria respectivamente [28].

Talvez as melhores reações de conversão venham de sistemas vivos, como por exemplo, a proteína apoferritina, que encerra um pequeno cristal de óxido de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) podendo crescer ou dissolver de acordo com a necessidade atual do organismo. Há ainda polímeros com propriedades semelhantes às proteínas adsorvidas sobre a superfície de um eletrodo de conversão, controlando o crescimento ou a dissolução do xOy e dos cristais de Li_2O [29].

A viabilidade do uso de moléculas orgânicas de $\text{Li}_x\text{C}_6\text{O}_6$ é que estas podem ser preparadas a partir de açúcares naturais comuns, como é apresentado na Figura 5. Embora complexa e de difícil obtenção de resultados imediatos, a busca de moléculas orgânicas eletroativas sintetizadas a partir de biomassa pode abrir o caminho para as próximas gerações de baterias íon-lítio [30].

Mio-inositol extraído do milho para preparar eletroquimicamente o $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$, e ácido málico a partir de maçãs por policondensação, a fim de obter um poliquinona que é eletroquimicamente semelhante ao lítio [31], são algumas possibilidades para estes novos desenvolvimentos.

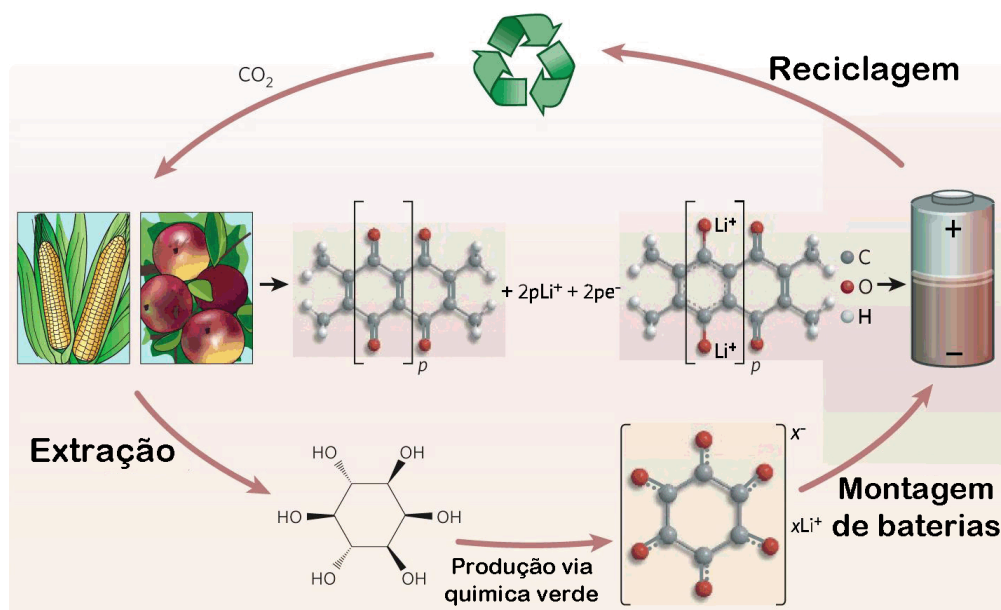


Figura 5. Proposta para baterias a base de materiais orgânicos, feitos a partir de biomassa [24].

3.4. Funcionamento das baterias

3.4.1. Baterias

Uma bateria é uma fonte de energia que converte energia química em energia elétrica [23]. Cada bateria é constituída por um eletrólito e dois eletrodos. O eletrólito é essencialmente um excelente condutor iônico e um excelente isolante elétrico. Os eletrodos são designados de cátodo (eletrodo positivo) e ânodo (eletrodo negativo) e são essencialmente bons condutores elétricos, com capacidade de inserção e extração de íons. A bateria produz corrente elétrica quando um átomo ou molécula se torna iônica por transferência elétrons [32].

O elétron é liberado para um circuito externo através de uma reação de oxidação (ânodo). O íon resultante da reação da oxidação vai fluir pelo eletrólito e uma reação contrária, de redução, irá ocorrer no cátodo. As reações de transferência de elétrons, conhecidas como reação redox, ocorrem entre um conjunto de espécies químicas. No caso da bateria o ânodo cede elétrons para o circuito externo e o cátodo tem a capacidade de recebê-los [33].

A descarga de uma bateria corresponde a fornecer energia a um circuito externo através das reações redox. A reação redox apenas é possível numa bateria quando o cátodo e o ânodo têm potenciais elétricos diferentes [32].

A bateria é recarregável quando o cátodo e o ânodo também têm a capacidade de liberar e receber elétrons respectivamente. A recarga da bateria efetua-se aplicando uma tensão inversa e superior à tensão de funcionamento da bateria, forçando assim os elétrons e os íons a fluírem novamente para o ânodo da bateria. Este processo é chamado de carga de uma bateria [34].

3.4.2. Baterias de Lítio

O lítio é um material muito utilizado em baterias de estado sólido e em solução. As baterias que empregam o lítio, o mais leve dos metais, como ânodo (polo positivo) passaram a ser investigadas com o advento da exploração espacial, no início dos anos 60. Isso ocorreu pela necessidade de se dispor de pequenos sistemas eletroquímicos duráveis, confiáveis e de alta densidade de energia [35]. Assim, para desempenhar o papel de ânodo, passaram a serem estudados materiais contendo substâncias simples e/ou compostas de elementos químicos localizados do lado esquerdo superior da tabela periódica (lítio e sódio). Já os candidatos a cátodo (polo negativo) foram procurados no canto direito superior da tabela (flúor, cloro e oxigênio) [36].

Devido à alta reatividade do lítio metálico com água, essas baterias empregam eletrólitos dissolvidos em solventes não aquosos, em recipientes selados. O sistema Li/MnO₂ é o exemplo mais representativo das baterias primárias (não recarregáveis) de lítio [36]. O termo bateria de lítio refere-se a uma família de compostos químicos, compreendendo muitos tipos de cátodos e eletrólitos. O tipo mais comum de célula de lítio de usada em eletrônica de consumo usa ânodo de lítio metálico e um cátodo de dióxido de manganês, com um sal de lítio inorgânico composto numa mistura de alta permissividade dissolvido em um solvente orgânico de baixa viscosidade como eletrólito [34].

As baterias de lítio são usadas em muitos equipamentos eletrônicos portáteis, e são também largamente usadas em eletrônica industrial e encontram aplicações em aparelhos críticos que exigem de longa vida, tais como marca-passos cardíacos e outros dispositivos médicos implantáveis. Estes dispositivos usam baterias de iodeto de lítio especializadas, projetadas para funcionar 15 anos ou mais.

Pequenas baterias de lítio são muito comuns em dispositivos eletrônicos portáteis, tais como agendas digitais, termômetros, calculadoras, etc., como baterias de emergência em computadores portáteis e equipamentos de comunicação e ainda em controles remotos automotivos. Elas são produzidas em muitos formatos e tamanhos, sendo os mais comuns às baterias em forma de moeda. As baterias de lítio podem suportar com facilidade as altas demandas de corrente de curta duração exigidas em dispositivos tais como câmaras digitais, mantendo uma tensão constante por um período de tempo mais longo que as pilhas alcalinas [35].

3.4.3. Baterias de íon-lítio

As baterias de íon-lítio costumam serem muito mais leves do que outros tipos de baterias recarregáveis do mesmo tamanho. Os eletrodos de uma bateria íon-lítio são feitos de lítio e carbono leve. Além de isso, o lítio também é um elemento altamente reativo, o que significa que é possível armazenar bastante energia em suas ligações atômicas, outorgando uma elevada densidade de energia a estas baterias [57].

A Figura 6 ilustra a descarga de uma bateria recarregável com um cátodo de óxido de lítio cobalto (LiCoO_2) e um ânodo de lítio metálico.

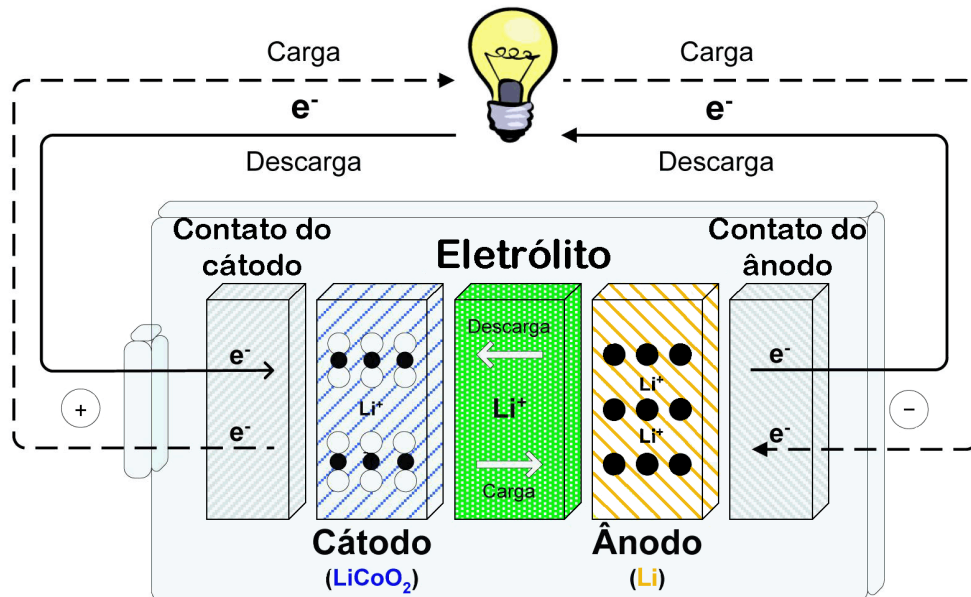


Figura 6. Bateria recarregável de lítio com cátodo de LiCoO_2 , onde os círculos vazios representam átomos de Co e O e os círculos cheios os átomos de lítio [37].

Nas baterias de lítio, a tensão de funcionamento é apenas definida pela composição química do cátodo e ânodo da bateria e a capacidade é definida pelo volume do cátodo e do ânodo da bateria. Maior volume implica em maior quantidade de átomos de lítio, que se traduz numa carga mais elevada. Durante a descarga da bateria, a tensão de funcionamento pode diminuir um pouco devido à resistência interna da bateria [38]. As reações químicas de carga e descarga são representadas na Tabela 2.

Tabela 2. Reações químicas de carga e descarga numa bateria de lítio recarregável.

Bateria de Lítio recarregável	
Carga:	$\text{LiCoO}_2 = 0,5\text{Li} + \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$
Descarga:	$0,5\text{Li} + \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2 = \text{LiCoO}_2$

A separação entre o cátodo e o ânodo da bateria é obtida com o eletrólito, que permite a passagem de íons de lítio, sem deixar passar os átomos de lítio ou os elétrons livres. Os contatos do cátodo e ânodo, por sua vez, apenas permitem a passagem de elétrons e não de íons de lítio. Quando um circuito externo é conectado à bateria, ocorre uma reação de oxidação no ânodo da bateria. Esta reação vai estimular os elétrons, pelo circuito externo, e os íons, pelo eletrólito, a fluírem para o cátodo da bateria. Os íons de lítio movem-se para as lacunas criadas no cátodo durante o processo de carga da bateria. Os elétrons e os íons irão se recombinar novamente no cátodo da bateria [33]. Na bateria de íon-lítio, os materiais normalmente utilizados como cátodo é o grafite e como material catódico ativo LiCoO_2 [39].

A energia de uma bateria é dada pela sua tensão de operação multiplicada pelas cargas fornecidas e é normalmente expressa em Wh. Contrariamente à tensão de funcionamento, a energia de uma bateria depende do seu tamanho, dado que a quantidade de cargas fornecidas é proporcional à massa do cátodo. A potência fornecida por uma bateria é a sua energia por unidade de tempo [40]. A energia e potência por unidade de volume, ou por unidade de massa, são normalmente utilizadas para comparar diferentes tecnologias de baterias [41].

A densidade de energia volumétrica de uma bateria é calculada dividindo a energia fornecida a uma taxa de descarga específica pelo volume total em litros, sendo as unidades Wh/l. A densidade de energia gravimétrica é calculada dividindo a energia

fornecida a uma taxa de descarga específica pela massa total em quilogramas, sendo as unidades Wh/kg [41].

As baterias de íon-lítio, assim denominada, porque usa, em vez de lítio metálico, apenas íons lítio, presentes no eletrólito na forma de sais de lítio dissolvidos em solventes não aquosos. Durante o processo de descarga, os íons lítio migram desde o interior do material que compõe o anodo de grafite até dentro do material do catodo e os elétrons movem-se através do circuito externo, como ilustrado na Figura 7. Portanto, os materiais de eletrodos são formados geralmente por denominados compostos de intercalação, que permitem a entrada e saída de íons lítio. No anodo, o grafite é o material mais comumente usado porque, além de apresentar estrutura lamelar, é capaz de intercalar reversivelmente os íons lítio entre suas camadas de carbono sem alterar significativamente sua estrutura. O cátodo contém, geralmente, um óxido de estrutura lamelar (LiCoO_2 , LiNiO_2 , etc.) ou espinel (LiMnO_2), sendo o óxido de cobalto litiado o material mais frequentemente usado pelos fabricantes de baterias de íons lítio. Dessa forma, durante a descarga da bateria a reação que ocorre no anodo é a oxidação do carbono e a consequente liberação de íons lítio a fim de manter a eletroneutralidade do material [42].

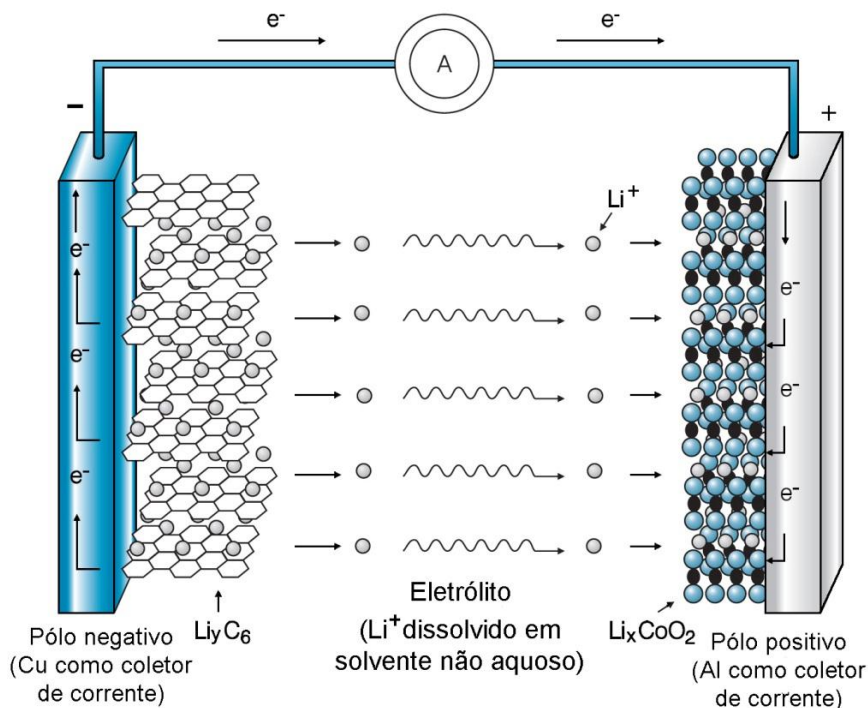


Figura 7. Ilustração esquemática da descarga dos processos eletroquímicos que ocorrem nas baterias de íons lítio [42].

3.4.3.1. Ânodo

O ânodo é a fonte de íons de uma bateria. No ânodo ocorre a reação de oxidação, sendo liberados íons e elétrons para o eletrólito e o circuito externo, respectivamente. Os íons fornecidos pelo ânodo difundem pelo eletrólito.

O ânodo deve ser um metal leve, ou uma liga metálica leve com baixa eletronegatividade (tendência de um átomo em atrair elétrons numa ligação química) e elevada condutividade elétrica.

O lítio é uma excelente escolha como ânodo de uma bateria devido ao seu reduzido peso molecular e baixa eletronegatividade. O lítio metálico, embora seja o material mais comum nos ânodos das baterias de estado sólido, possui a temperatura de fusão de $180,7^{\circ}\text{C}$ e é altamente reativo com o ar. Estas características levam aos problemas de segurança nesse tipo de bateria [43].

Na Tabela 3 são comparados outros possíveis materiais para o ânodo de uma bateria, em relação à capacidade, e são apresentados os principais problemas. Estes materiais para o ânodo foram investigados por Moshtev & Johsom. Estes materiais ainda não conseguem competir com o lítio devido a capacidades reduzidas, alterações nos volumes dos materiais e elevada perda de capacidade após o primeiro ciclo de carga e descarga [44].

Tabela 3. Comparação de alguns dos materiais de ânodo em relação à sua capacidade específica e questões a sua utilização [44].

Ânodo	Capacidade (mA.h.g ⁻¹)	Problema
Li ₂₁ Si ₅	1967	Alteração do volume depois do primeiro ciclo de carga e descarga.
Li ₂₂ Sn ₅	710	Alteração do volume depois do primeiro ciclo de carga e descarga.
LiC ₆	370	Capacidade limitada.
InSb	270	Capacidade limitada.
CaSi ₂	320	Capacidade limitada.
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	168	Capacidade limitada.
SiTON	450	Perda de capacidade depois do primeiro ciclo de carga e descarga.
SnO	1560	Perda de capacidade depois do primeiro ciclo de carga e descarga.

Nas baterias de íon-lítio folhas de cobre são utilizadas como ânodo. A Figura 8 apresenta uma parte do ânodo de uma bateria de íon-lítio de telefone celular da marca Motorola. Observa-se a folha de cobre com parte de sua superfície livre de carbono, mas a grande parte da amostra ainda esta coberta por C (preto) [45].

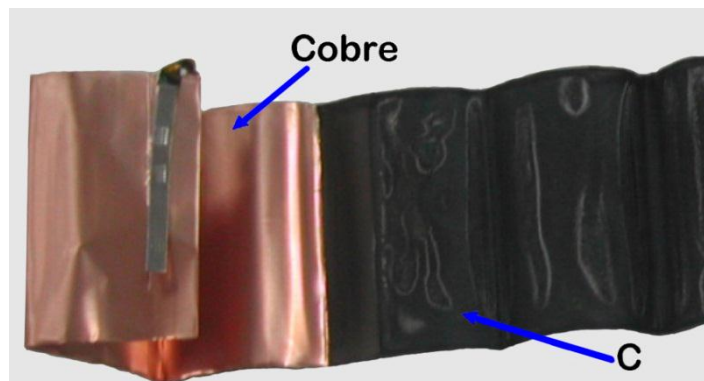


Figura 8. Ânodo exaurido das baterias de íon-lítio de telefone celular (Motorola).

3.4.3.2. Cátodo

No cátodo de uma bateria de lítio é onde ocorre a reação de redução, por transferência de elétrons. Durante a descarga de uma bateria, elétrons e íons são transferidos do ânodo para o cátodo. Para possibilitar uma transferência rápida e eficaz, o cátodo deve ter elevada condutividade elétrica e elevada difusividade e capacidade de inserção de íons. Quanto maior a tensão em aberto do cátodo em relação a uma referência, maior será a tensão de funcionamento da bateria [46].

O material catódico mais comum nas baterias de íon-lítio é o LiCoO_2 [47, 48, 49], que é obtido pela reação entre o carbonato de lítio e o óxido de cobalto em altas temperaturas. Deve-se ter cuidado especial na síntese com a finalidade de alcançar uma boa cristalinidade e tamanho de partículas adequado [50]. A Figura 9 representa um cátodo exaurido das baterias de íon-lítio da marca Motorola que utilizam LiCoO_2 como material ativo. Os óxidos de cobalto apresentam-se de cor preta e a folha de alumínio de cor branca.

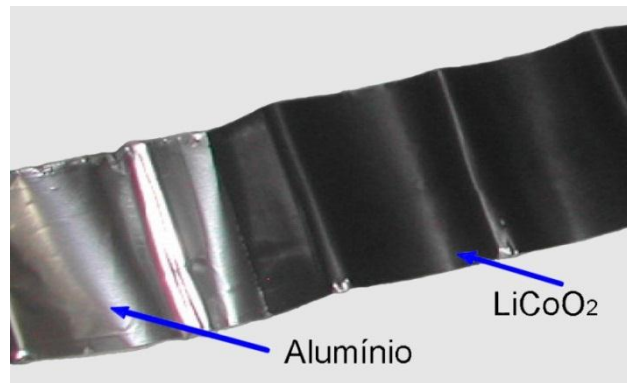


Figura 9. Cátodo exaurido das baterias de íon-lítio de telefone celular (Motorola).

Na Tabela 4 comparam-se alguns dos compostos do cátodo com respeito a sua energia teórica específica e seu OCP (Potencial de circuito aberto) em relação ao lítio.

Tabela 4. Comparação de alguns dos compostos presentes nos cátodos [51].

Material (Cátodo)	Densidade de energia gravimétrica teórica (W.h.kg^{-1})	OCP em relação ao lítio metálico (V)
TiS_2	473	2,1 – 2,5
V_2O_5	442	3,0 – 3,7
LiCoO_2	500	3,6 – 4,7
LiMn_2O_4	462	3,0 – 4,5

Na tabela 4 acima se observa que o LiCoO_2 é o material que apresenta melhores características, em densidade de energia gravimétrica e no nível de tensão, sendo o composto mais utilizado nas baterias de íon-lítio. O LiMn_2O_4 apresenta também elevada energia gravimétrica e nível de tensão, enquanto o TiS_2 e o V_2O_5 apresentam-se com características bastantes inferiores aos outros [51].

3.4.3.3. Eletrólito

O eletrólito de uma bateria é essencialmente uma passagem para os íons e uma barreira para os elétrons, ou átomos sem carga. Algumas características fundamentais num excelente eletrólito são: sua elevada condutividade iônica, sua elevada resistividade elétrica, seu excelente contato com os eletrodos e sua excelente estabilidade química em contato com os eletrodos [52].

Existem atualmente quatro tipos de eletrólitos disponíveis para a aplicação em baterias de íon-lítio: eletrólitos cerâmicos, poliméricos, líquidos e aqueles em forma de géis [53]. Os eletrólitos cerâmicos consistem em um material inorgânico sólido que

deve ser bom condutor iônico; já os eletrólitos em forma de géis e os poliméricos têm aplicações na fabricação de baterias lítio-polímero; os eletrólitos poliméricos são formados por sais de lítio dissolvidos em um polímero de alto peso molecular sem a presença de solventes; os eletrólitos de gel, por sua vez, contêm uma quantidade de solvente que é absorvida pelo polímero [53].

Nas baterias convencionais, o eletrólito é normalmente um líquido ou uma solução alcalina. Este tipo de eletrólito, embora apresente elevada condutividade iônica, elevada resistividade elétrica e um excelente contato com o cátodo, acaba necessitando de um encapsulamento hermético e pesado, que diminui a densidade de energia e aumenta o tamanho da bateria [54].

Os eletrólitos mais utilizados são compostos por sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos com alguns aditivos para melhorar sua estabilidade e aumentar a segurança, que são absorvidos pelo separador (membrana polimérica). A vantagem desse tipo de eletrólito é sua elevada condutividade iônica.

Entre os solventes encontram-se os carbonatos orgânicos (alquilas), éteres, ésteres e alguns solventes inorgânicos. Os ésteres e alguns solventes inorgânicos apresentam dificuldades para a formação da interface sólido-eletrólito, os éteres apresentam baixo potencial de oxidação que afeta o desempenho das baterias. As alquilas são altamente condutoras de íons e extremamente reativas em baixos potenciais, o que a princípio as torna instáveis. Logo, essa instabilidade é controlada pela formação da interface sólido-eletrólito [55].

A Tabela 5 mostra algumas características dos solventes que influem diretamente no desempenho das baterias. O etileno carbonato (EC) e o propileno carbonato (PC) apresentam grande condutividade iônica e boa estabilidade térmica. O EC, a temperatura ambiente, encontra-se em estado sólido e têm o ponto de congelamento em 39 °C, motivo pelo qual sua condutividade e eficiência reduzem com a diminuição da temperatura. Isso explica seu mau desempenho em temperaturas muito baixas. O PC é o caso inverso em função do ponto de congelamento ser de -48 °C, o que possibilita sua utilização a temperaturas mais baixas [56].

Tabela 5. Propriedades físicas dos carbonatos orgânicos presentes nos eletrólitos das baterias íon-lítio [57].

Solvente	PM (g/mol)	PF (°C)	PE(°C)	Constante dielétrica(ϵ)	Viscosidade (cP)	Ponto de fulgor (°C)
EC	88,1	39	248	89,6	1,86	150
PC	102,1	-48	242	64,4	2,50	135
DMC	90,1	4	90	3,12	0,59	18
EMC	104,1	-55	109	2,90	0,65	21,7
DEC	118,1	-43	126	2,82	0,75	25

Onde:PM: Peso Molecular, PF: Ponto de fusão, PE: Ponto de ebulição.

DMC: Dimetil Carbonato, EMC: Etil Metil Carbonato, DEC: Dietil Carbonato.

O EMC e o PC apresentam boa estabilidade térmica, o EMC apresenta a maior compatibilidade térmica com o EC em comparação aos outros carbonatos orgânicos e a mistura de ambos favorece a formação de um eletrólito com alta condutividade iônica em temperaturas mais baixas. O EMC, DEC e DMC, apresentam baixa viscosidade e são facilmente absorvidos pelo separador, aumentando a condutividade iônica dos eletrólitos [58].

3.4.3.4. Separador

O separador das baterias de íon-lítio é uma fita com 3 a 8 μm de espessura constituída de polietileno/polipropileno ou simplesmente polietileno; estes materiais possuem as vantagens de apresentarem microporosidades uniformemente distribuídas ao longo de sua superfície, baixo custo e boa disponibilidade e a presença de microporos permite a difusão dos íons Li^+ de um eletrodo para o outro [59]. A Figura 10 apresenta o separador exaurido das baterias de íon-lítio de telefone celular da marca Motorola.

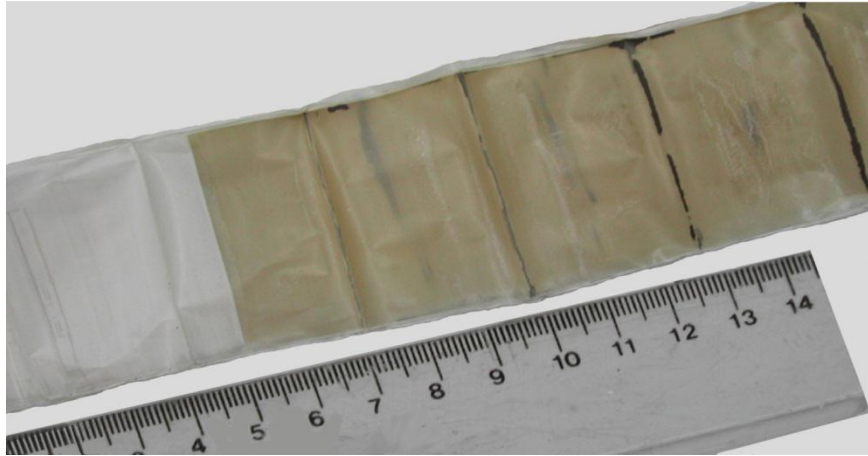


Figura 10. Separador exaurido das baterias de íon-lítio de telefone de celular (Motorola).

3.5. Técnicas de reciclagem de baterias

Existem basicamente três métodos para a reciclagem das baterias e sucatas metálicas: separação dos diversos componentes através de processamento mecânico, rota pirometalúrgica e hidrometalúrgica como mostrado na Figura 11[60].

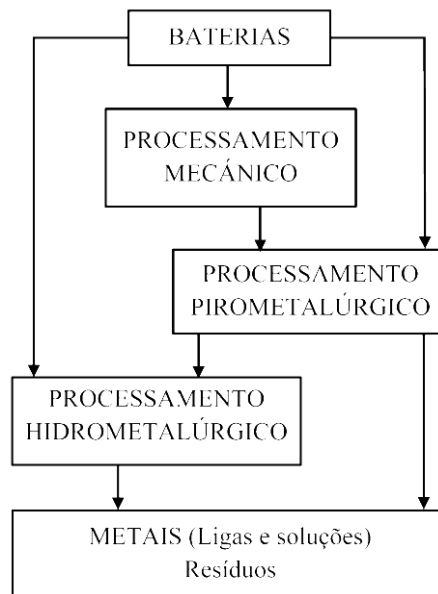


Figura 11. Processo de reciclagem de baterias [60].

O processamento mecânico de baterias e sucatas normalmente está associado a diferentes processos aplicados nas operações de processamento mineral. Estes separam os materiais de acordo com diferentes propriedades como densidade, condutividade, comportamento magnético, etc [61]. Estes processos normalmente são aplicados como

um pré-tratamento para a concentração de fração metálica que será enviada a um processo de reciclagem hidrometalúrgico ou pirometalúrgico [62, 63].

Os processos pirometalúrgicos normalmente estão associados à produção de aço, ligas ferro-manganês, e outras ligas metálicas. Os processos pirometalúrgicos operados a altas temperaturas normalmente estão associados com emissões atmosféricas, em função de gerarem compostos organoclorados, cloretos e mercúrio durante o processo [60, 64].

Os processos hidrometalúrgicos estão associados à lixiviação em meio ácido ou alcalino para dissolver a fração metálica, e a processos de concentração e purificação para recuperar as soluções que podem ser usadas na indústria química. Eles são associados à geração de efluentes que necessita de um tratamento eficiente [60,65]. No presente trabalho se enfatiza o processamento mecânico para a obtenção de um concentrado de cobalto e cobre.

3.5.1. Processamento Mecânico

O processamento mecânico envolve essencialmente operações unitárias de cominuição visando à separação física ou concentração de materiais a partir de baterias esgotadas de íon-lítio. Este processamento envolve principalmente etapas como desmantelamento, classificação granulométrica, separação em meios densos, flotação, moagem, separação gravimétrica, separação magnética e separação hidrostática [60].

3.5.1.1. Desmantelamento

O processo de desmantelamento consiste na separação manual do cátodo, ânodo, separador polimérico, carcaça e parte metálica de uma bateria de íon-lítio esgotada, a fim de aperfeiçoar as etapas subsequentes do tratamento [60].

3.5.1.2. Cominuição

A cominuição é um processo de redução de tamanho de uma partícula, pela ação de uma força de impacto que fragmenta o material, e pode ser feita por meio de moinho de martelos, facas, bolas, barras ou autógenos. Os mecanismos que esses processos utilizam são: impacto, pressão, abrasão, corte ou uma mistura de dois ou mais mecanismos [66].

Os moinhos mais utilizados no processamento de resíduos sólidos são os verticais e horizontais. Nos moinhos verticais, o resíduo entra pelo topo e é quebrado ao passar pelos martelos ou facas em movimento, esvaziando os espaços entre as paredes do equipamento e os martelos ou facas. O controle do tamanho da partícula é ajustado pela distância entre os martelos ou facas e as paredes. Nos moinhos horizontais os martelos oscilam acima de uma grade que pode ser mudada dependendo do tamanho do produto requerido [67].

Para a redução de tamanho (cominuição) de produtos eletrônicos geralmente são utilizados os seguintes equipamentos:

- Moinho de martelos: A redução é obtida por martelos que giram sobre um eixo, o material é destruído pelo impacto dos martelos e pela colisão com as paredes do moinho.
- Moinho de facas: A redução é obtida pelo corte do material utilizando facas montadas em dois eixos girando em direções opostas, freqüentemente há uma grade no fundo. Os moinhos de facas são recomendáveis para fazer a redução de materiais que têm certa elasticidade [68].

3.5.2. Classificação granulométrica

Denomina-se classificação granulométrica a classificação e medição que se faz aos grãos de um material. O método para a determinação granulométrica mais simples é fazer as partículas passarem por uma série de peneiras com diferentes diâmetros montadas em forma de coluna; na parte superior encontra-se a peneira de maior diâmetro. Após agregar o material à coluna de peneiras o conjunto é submetido a vibrações e movimentos rotatórios intensos num aparelho especial. Pesquisas realizadas na indústria mineira reportam um intervalo de tamanhos de partículas apropriados, como se observa na Figura 12, para cada tipo de processo de separação [69].

Classificação do tamanho da partícula de alimentação	10 mm	1.0 mm 18 mesh 1000 µm	0.1 mm 140 mesh 100 µm	0.075 mm 200 mesh 75 µm	0.045 mm 325 mesh 45 µm	0.001 mm 1 µm
JIGS	▾					
Espiral		▾				
Mesa com agitação		▾				
Separador multi-gravidade			▾			
Separador por densidade		▾				
Hidrociclones			▾			

Figura 12. Influência do tamanho de partícula de alimentação na seleção do método de separação gravimétrica [70].

3.5.3. Separação gravimétrica

Os métodos de concentração gravimétrica separam materiais de diferentes densidades relativas a partir da movimentação que sofrem pela aplicação da força da gravidade e a força aplicada por um fluido.

Esse método é um dos processos de separação mais econômicos que existe justamente por ser muito utilizado. Além disso, é muito eficiente para partículas de um determinado intervalo de granulometria (dependendo da diferença relativa de densidades e do processo de concentração gravimétrica utilizada).

Em geral, os métodos de separação por gravidade classificam-se em duas categorias principais [71]:

- Concentração em meios densos.
- Concentração em correntes.

3.5.3.1. Concentração em meios densos

A concentração em meio densos consiste em separar sólidos em função de suas densidades utilizando como meio um fluido de densidade intermediária, onde o sólido de densidade mais baixa flutua e o sólido com a densidade maior vai para o fundo. O líquido ideal para utilizar como meio denso é aquele que tem as seguintes características:

- ✓ Baixo custo no local de uso.
- ✓ Fácil mistura com água.

- ✓ Estável fisicamente, não se decompondo ou degradando durante o processo.
- ✓ Facilmente recuperável para ser reutilizado.
- ✓ Quimicamente inerte para não reagir com outros materiais.
- ✓ Facilmente removível dos produtos de separação.
- ✓ Ter baixa viscosidade e densidade requerida para separar os materiais.

Dois são os tipos de meios mais utilizados comercialmente: líquidos orgânicos e sólidos em suspensão.

- Líquidos orgânicos:

Tem baixa viscosidade, são estáveis, não se misturam com água, mas têm aplicação industrial limitada devido ao fato de se decomporem quimicamente. São tóxicos, corrosivos e têm custo elevado. Os líquidos mais utilizados são: Iodeto de metileno ($D=3,32 \text{ g/cm}^3$), tetrabromoetano ($D=2,96 \text{ g/cm}^3$), bromofórmio ($D=2,89 \text{ g/cm}^3$), pentacloroetano ($D=1,67 \text{ g/cm}^3$), tetracloreto de carbono ($D=1,50 \text{ g/cm}^3$).

- Sólidos em suspensão:

Este tipo de líquido é o mais utilizado na indústria. É um líquido onde os sólidos insolúveis se dispersam mantendo suas características de fluidez. As principais variáveis que se consideram na seleção de um sólido para as suspensões são as seguintes:

- ✓ Elevada dureza.
- ✓ Peso específico elevado.
- ✓ Estável quimicamente e resistente à corrosão.
- ✓ Sedimentação lenta e viscosidade adequada.
- ✓ Distribuição granulométrica, tamanho e forma das partículas.

Os materiais mais utilizados nas suspensões são: argilas, quartzo, magnetita, galena, ferro-silício moído e atomizado. O ferro-silício é o material mais utilizado, pois atinge uma densidade de $d=3,5 \text{ g/cm}^3$. Os materiais em suspensão, devido a seu elevado custo de preparação, devem ser recuperados para serem reutilizados [71].

Vantagens:

- ✓ Possibilidade de fazer separações precisas a uma determinada densidade relativa.
- ✓ Possibilidade de manter uma densidade de separação que se pode controlar num intervalo de variação de $\pm 0,005$ unidades de densidade relativa.

- ✓ Possibilidade de utilizar um amplo intervalo de tamanhos (tratamentos de carvões).
- ✓ Possibilidade de mudar a densidade relativa de separação para conseguir as separações desejadas.
- ✓ Possibilidade de controlar as flutuações na alimentação, tanto em quantidade e qualidade.

Desvantagens:

- ✓ Custo elevado por requerer aparelhos auxiliares para recolher e reciclar o meio denso.
- ✓ Custo elevado devido às operações dos aparelhos para reciclar o meio denso e as perdas dos mesmos.
- ✓ Elevado custo de manutenção se o meio utilizado é abrasivo.
- ✓ Potenciais problemas de estragar o sistema se o meio denso sedimentar em bombas, recipientes e tubulação.

3.5.3.2. Separação em correntes

Neste método a densidade do meio é inferior às densidades das espécies que se deseja separar. Existem diferentes tipos de separação em correntes: Correntes verticais, correntes longitudinais, correntes oscilatórias e correntes centrífugas. No processo com correntes verticais estas são geradas pelo movimento das pulsações de água, um exemplo clássico deste tipo é o equipamento Jigue (equipamento de pré-concentração ou concentração gravimétrica).

- Concentrador Jigue

Esta técnica é empregada, satisfatoriamente, para separar materiais adequadamente liberados que têm tamanhos relativamente grossos (3-10 mm). Na Figura 13 se apresenta um esquema do equipamento Jigue.

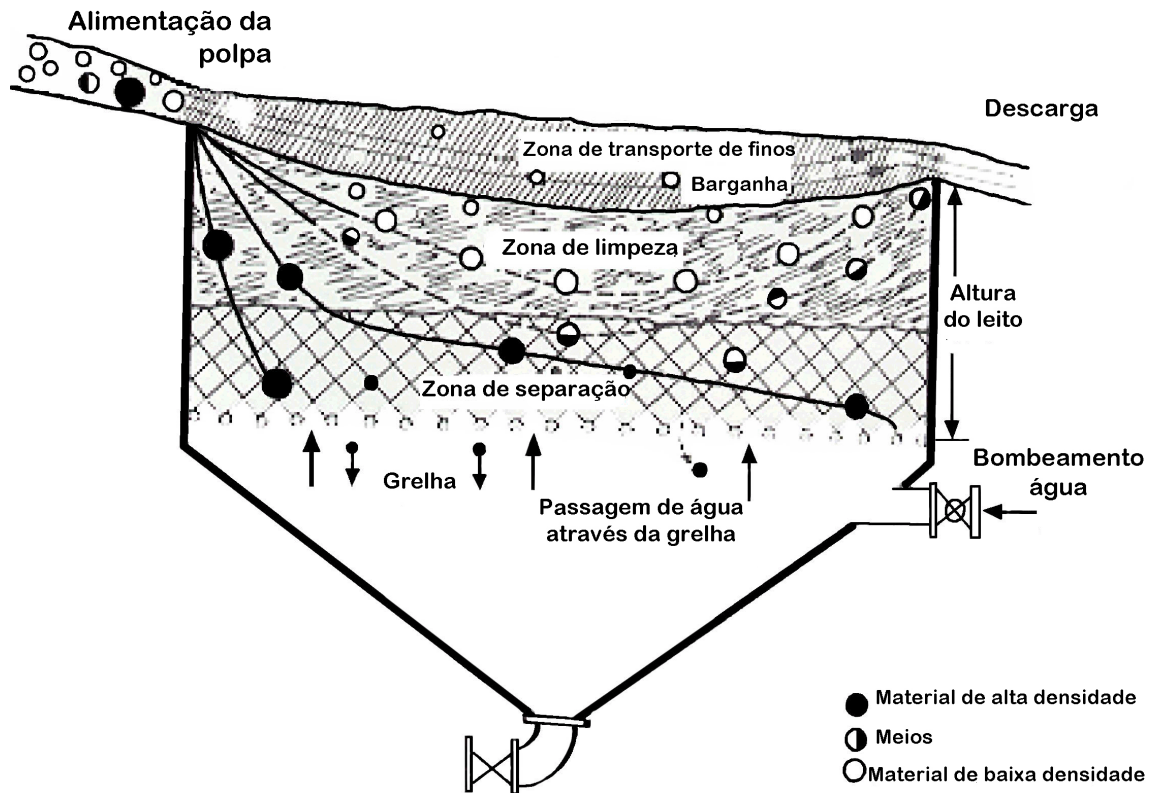


Figura 13. Zonas ao interior de um Jigue (equipamento de pré-concentração ou concentração gravimétrica) [70].

Na operação uma mistura de partículas de materiais é mantida acima de uma grelha (screen) em forma de camada (bed) com uma altura de leito equivalente a várias vezes o tamanho das partículas maiores e é submetido a um fluxo cíclico de elevação e queda (pulsação) mediante um fluído que têm como objetivo que as partículas mais densas se coloquem no fundo da camada do material e as partículas menos densas sejam recolhidos pela parte superior de cada camada [70].

Vantagens

- Não precisa de líquidos densos ou suspensões aquosas de sólidos.
- Podem-se tratar partículas grandes (+200 mm para o caso do carvão).
- Capacidade variável.

Desvantagens

- Apresenta problemas se existem materiais com densidades próximas

- Não é recomendável utilizar em materiais de diferentes classificações de tamanhos.
- Dificuldade para fazer separações de densidade relativa baixa.

A Figura 14 mostra o processo de separação no concentrador Jigue onde o material é classificado baseado em seu peso específico e tamanho de partícula, utilizando a água como fluido em contra-corrente.

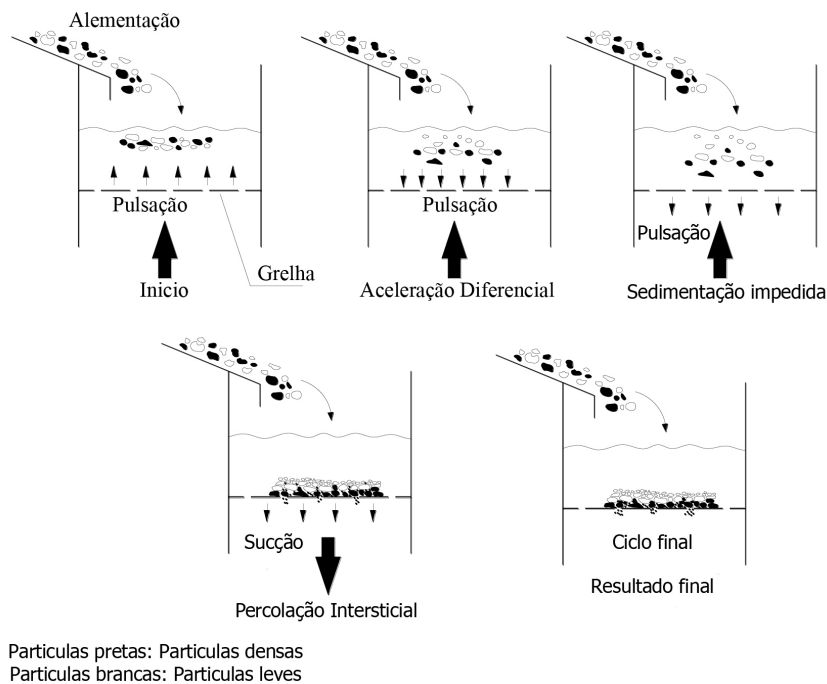


Figura 14. Formação da estratificação das partículas em um ciclo de Jigue [70].

- Concentração por mesa Wilfley

As mesas concentradoras usadas atualmente são baseadas na configuração desenvolvida por Arthur Wilfley no ano de 1895. Elas consistem de uma superfície plana com forma retangular. Esta superfície é coberta parcialmente por retentores (riffles), e oscila com um movimento diferencial na direção desses e podem ter inclinações reguláveis que variam de 0 até 6° em relação à horizontal na direção transversal aos retentores, com uma pequena elevação no sentido oposto ao mecanismo que gera oscilações. A Figura 15 apresenta um desenho da mesa Wilfley. A água de lavagem é distribuída ao longo de toda a mesa, na extremidade junto à alimentação,

formando uma película que escoo perpendicularmente aos retentores, na direção transversal do deque.

O material a ser concentrado é alimentado em uma extremidade por meio de uma caixa de distribuição, e se espalha ao longo da mesa como resultado da agitação produzida pelas oscilações e pelo escoamento da água de lavagem. As oscilações são aplicadas de forma assimétrica, de modo a permitir o transporte diferencial das partículas no deque [72].

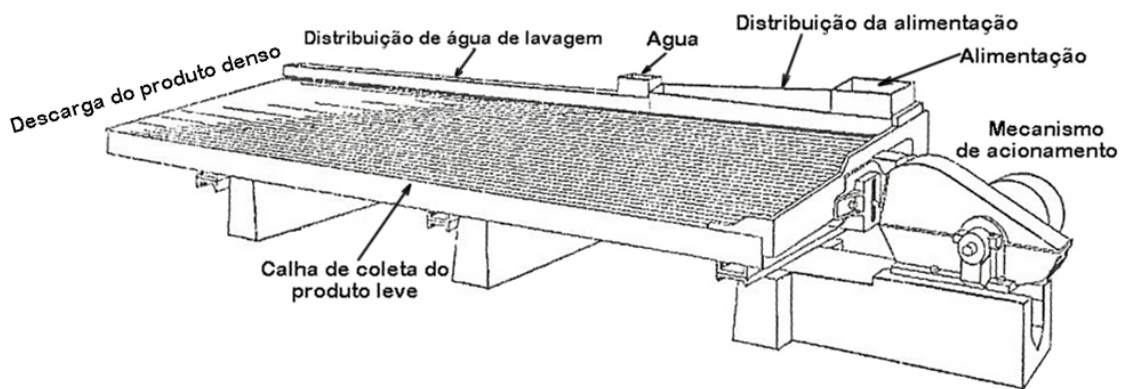


Figura 15. Mesa concentradora Wilfley [72].

- Concentração por mesa Mozley

O separador Mozley consiste de um deque de separação, plano ou em forma de V (ambos sem riffles), levemente inclinado em relação à horizontal, o qual é submetido a um cisalhamento orbital. O deque plano é usado para separações de partículas finas, no intervalo de 10 a 100 μm , enquanto separações envolvendo partículas intermediárias e grossas (100 μm até 2 mm) usam um deque em forma de V, com um ângulo interno de 165° [72].

A mobilidade das partículas é garantida pelo cisalhamento produzido pelo movimento harmônico simples de oscilação na direção transversal do deque, gerado por meios mecânicos. Na separação de partículas de tamanhos intermediários e grosso, na qual o deque em forma de V é utilizado, são ainda aplicados golpes na direção longitudinal. Estes golpes, produzidos por dois amortecedores, são aplicados a uma barra de aço fixa, duas vezes a cada ciclo de oscilação. Os amortecedores são puxados para longe da barra por meio de um excêntrico e um sistema de polias e retornam até a

barra pela ação de uma mola. O movimento oscilatório promove a mobilidade das partículas, fazendo-as se mover na direção do centro do deque, formando uma banda estreita [72].

3.5.3.3. Separação magnética

O processo de separação magnética se baseia nas diferenças de propriedades magnéticas dos materiais, que respondem de forma diferente a serem expostos a campo magnético [70]. Os materiais podem ser classificados em cinco grupos segundo sua resposta frente a um campo magnético: diamagnético, paramagnético, antiferromagnético, ferrimagnético e ferromagnético. Os dois primeiros grupos não apresentam interações magnéticas coletivas e não são magneticamente ordenados, os três grupos restantes apresentam uma ordem magnética de longo alcance abaixo de uma determinada temperatura chamada temperatura de Curie [73].

Os separadores magnéticos que foram desenvolvidos são de imã permanente e eletroímã. Normalmente, são constituídos de um alimentador que leva o material até uma esteira; esta, por sua vez, circunda a superfície de um cilindro de material ferromagnético, gerador do campo magnético. Dessa forma, os materiais ferromagnéticos e paramagnéticos ficam na superfície da esteira. A velocidade da esteira determina qual componente será separado no processo: velocidades maiores retêm apenas os materiais mais fortemente magnéticos, enquanto que velocidades menores possibilitam também a retenção do material paramagnético [74].

3.6. Processos de reciclagem de baterias íon-lítio

Apesar de estas baterias serem recarregáveis, elas possuem uma vida útil finita e, ao seu término, são descartadas. A preocupação com o meio ambiente induz o estudo de reciclagem destas baterias.

Sucatas metálicas podem ser submetidas a diferentes processos de reciclagem, incluindo as duas classes básicas de processos de reciclagem: processos físicos e processos químicos. O fluxograma apresentado na Figura 16 é adotado principalmente em processos de reciclagem hidrometalúrgicos de baterias esgotadas de íon-lítio.

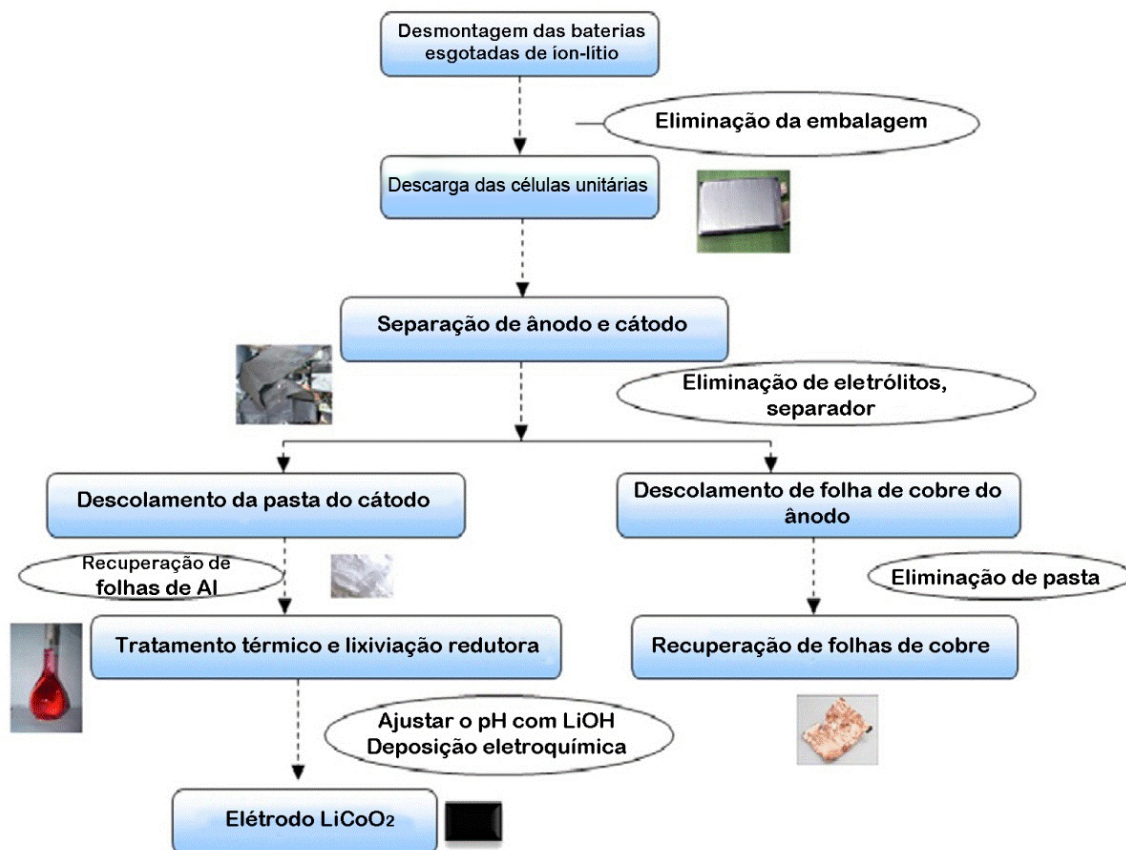


Figura 16. Diagrama de fluxo do processo de reciclagem hidrometalúrgico de baterias esgotadas de íon-lítio [75].

Primeiramente, as baterias devem experimentar alguns tipos de processos físicos, como pré-tratamentos, como por exemplo, trituração, peneiração e separação de materiais, a fim de separar os materiais do cátodo de outros materiais. Segundamente, os materiais separados do cátodo são utilizados para recuperar cobalto e outros metais por meio de uma série de processos químicos [75].

3.6.1. Processos Físicos

Entre os processos físicos para reciclagem de baterias esgotadas de íon-lítio, destacam-se as técnicas de separação mecânica, as quais pretendem separar materiais de acordo com as diferentes propriedades, como densidade, condutividade, comportamento magnético, etc. Os processos térmicos são normalmente associados com a produção de aço inoxidável, ligas de ferro manganês ou outras ligas metálicas. O processo mecânico-químico utiliza a moagem que faz com que a estrutura do cristal LiCoO_2 , da bateria esgotada de íon-lítio, seja misturada no sistema, permitindo a extração de substâncias

úteis como o Co e Li, por lixiviação ácida a temperatura ambiente. No processo de dissolução é utilizado reagente orgânico especial para dissolver substâncias adesivas como fluoreto de polivinilideno (PVDF), que adere ao cátodo e ânodo, e por tanto este processo pode fazer com que o LiCoO_2 se separe de seu substrato de apoio mais facilmente, melhorando a eficiência da recuperação [76, 77].

3.6.1.1. Processos de Separação Mecânica

Os processos de separação mecânica são normalmente aplicados como um pré-tratamento para fracionar as carcaças e invólucros exteriores para concentrar a fração metálica, que logo será conduzida a um processo de reciclagem hidrometalúrgico ou pirometalúrgico [78]. Shin et al. [79] apresentam um processo para a recuperação de metais de baterias esgotadas em escala industrial, que incluem a separação mecânica de partículas de óxido de lítio e cobalto e um procedimento hidrometalúrgico para recuperar lítio e cobalto.

O processo envolve uma série de operações, como moagem, peneiramento, separação magnética, moagem fina, classificação e lixiviação. A moagem fina é realizada para a remoção completa das folhas de alumínio das partículas de óxidos de cobalto e lítio. Etapas de peneiramento e separação magnética foram realizadas para separar alumínio, eletrodos de cobre, invólucros de aço e plásticos.

[79]. O diagrama do procedimento experimental esta apresentada na Figura 17.

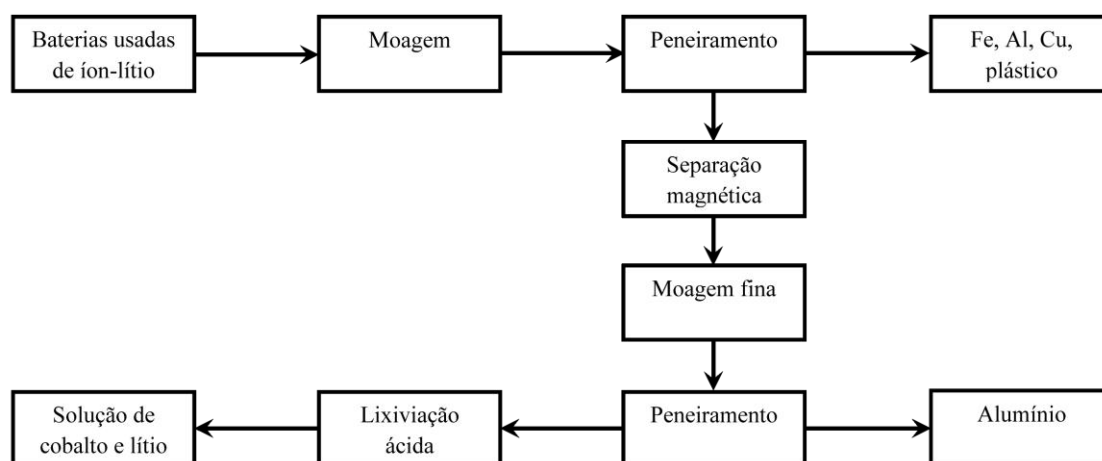


Figura 17. Diagrama do fluxo do processo de recuperação de metais [79].

A razão pela qual a separação mecânica é realizada antes do processo de lixiviação é melhorar a eficiência de recuperação dos metais, eliminando a necessidade de um processo de purificação após a lixiviação. Além disso, o carbono não se dissolve em solução ácida, e em vez disso ele flutua na solução, a partir de filtração é separado da mistura não dissolvida. O eletrólito hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) decompõe-se em fluoreto de lítio e pentafluoreto de fósforo no processo de trituração, e o lítio se dissolve na solução de ácido durante a lixiviação [79].

Os processos de separação mecânica têm a desvantagem de não separar completamente todos os tipos de componentes das baterias esgotadas de íon-lítio. As mesmas são compostas de vários metais, substâncias orgânicas, substâncias inorgânicas, que penetram um no outro, e tem componentes que são difíceis de separar por processos de separação mecânica [79].

3.6.1.2. Processo Mecânico - Químico

Saeki et al. [80] desenvolveram um processo eficaz para a recuperar cobalto e lítio a partir de baterias esgotadas de íon-lítio, utilizando um método mecânico-químico.

O processo consiste em co-moagem do LiCoO_2 com cloreto de polivinila (PVC) em um moinho de bolas para formar cloretos de lítio e cloretos de cobalto, e depois lixiviar com água o produto triturado, a fim de extrair cobalto e lítio. Na fase de moagem mecânico-químico (MC) a reação ocorre entre o LiCoO_2 e PVC, formando cloretos que são solúveis em água. Portanto a fase de moagem é importante para melhorar o rendimento. O PVC desempenha um papel importante como fonte de cloreto no processo mecânico-químico, a moagem facilita a reação e melhora a extração do cobalto e lítio. Após 30 minutos de moagem as recuperações de cobalto e lítio atingem acima de 90%. Deste modo, cerca de 90% de cloro na amostra acaba sendo transformado em cloretos inorgânicos pelo tempo. O fundamento deste processo é a base para a reciclagem de materiais úteis a partir de resíduos de pilhas e PVC [80, 81].

Contestabile et al. [82] apresentaram um diagrama em escala de laboratório, que está apresentado na Figura 18, para a reciclagem de baterias esgotadas de íon-lítio, sem

a separação do cátodo e ânodo. As baterias quebradas foram tratadas com N-Metilpirrolidona (NMP) a 100 °C durante 1 hora, e o LiCoO_2 foi eficazmente separado do seu substrato de suporte e recuperado. Também é possível a recuperação de cobre e alumínio, na sua forma metálica. Este processo é conveniente devido ao fato da recuperação de LiCoO_2 ser influenciada pelo agente adesivo utilizado e do método de laminagem de eletrodos. O processo consiste em separar o LiCoO_2 do seu substrato de suporte, simplificando o processo de separação de cobalto e alumínio. A desvantagem é que o solvente para a dissolução de fluoreto de polivinilideno (PVDF), N-metilpirrolidona (NMP) é de alto custo, não sendo adequado para ser utilizada em escala industrial [82].

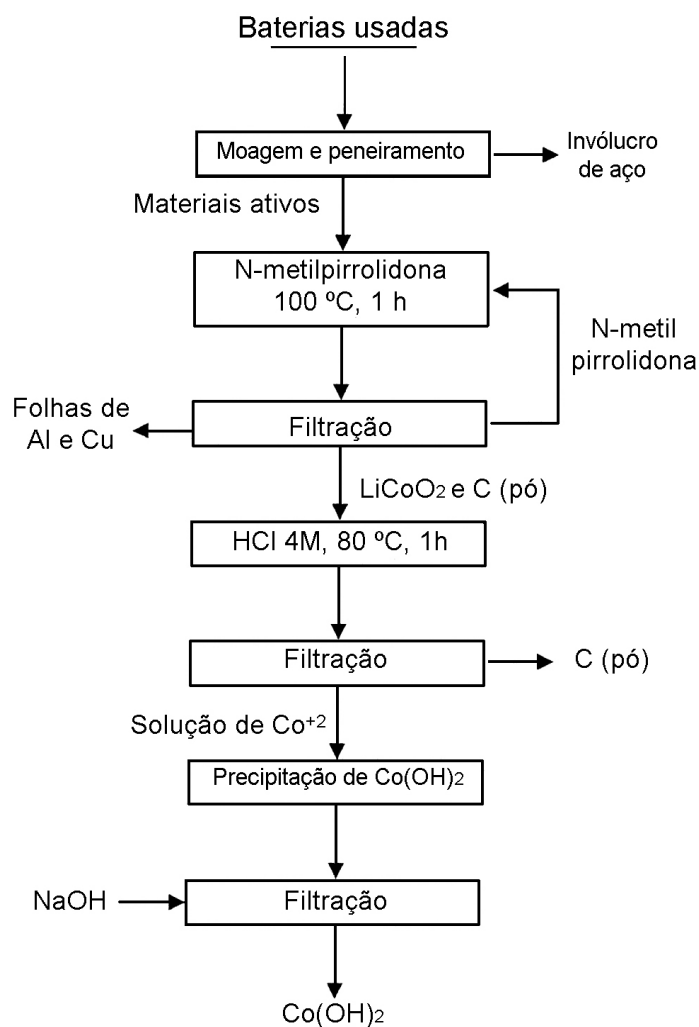


Figura 18. Diagrama de fluxo do processo de reciclagem de baterias esgotadas de íon-lítio [82].

3.6.2. Processos químicos

Os processos químicos são ligados às etapas de lixiviação em meios ácidos ou alcalinos para dissolver a fração metálica seguido de processos de purificação para recuperar os metais. A reciclagem através de processos químicos consiste basicamente na lixiviação ácida ou lixiviação básica, precipitação química, extração, filtração ou outros processos. A função do ácido ou base na lixiviação da sucata é dissolver os metais em solução. Uma vez em solução, os metais podem ser recuperados por precipitação química, através de alteração do pH da solução, pela adição de um agente de reação, ou por eletrólise. A solução também pode ser separada por meio de extração com solvente usando um solvente orgânico, que se liga ao íon metálico, que por sua vez separa o metal da solução. O metal separado por extração com solvente pode então ser recuperado por eletrólise ou por precipitação química [83, 84].

Esforços têm sido realizados a fim de se obter métodos mais econômicos e eficazes de reciclagem. Lee e Rhee [85] realizaram a recuperação por processo hidrometalúrgico de baterias íon-lítio obtendo pó cristalino de LiCoO_2 de alta pureza, um dos componentes das baterias. O pó obtido permitiu, ao ser usado em uma bateria, uma capacidade de carga-descarga de, aproximadamente, 90% comparada à promovida com pó virgem, utilizado na indústria de baterias. Após 30 ciclos as capacidades de carga e descarga reduziram-se em aproximadamente 10% comparado à capacidade inicial.

Companhias como a Toxco e Sony/Sumitomo desenvolveram processos para a reciclagem das baterias íon-lítio. O processo Toxco (patente de 1999) cujo diagrama é apresentado na Figura 19, utiliza um pré-tratamento das baterias com nitrogênio líquido, seguido de trituração e tratamento em solução alcalina. A massa produzida é então tratada para obtenção de sais de lítio [86].

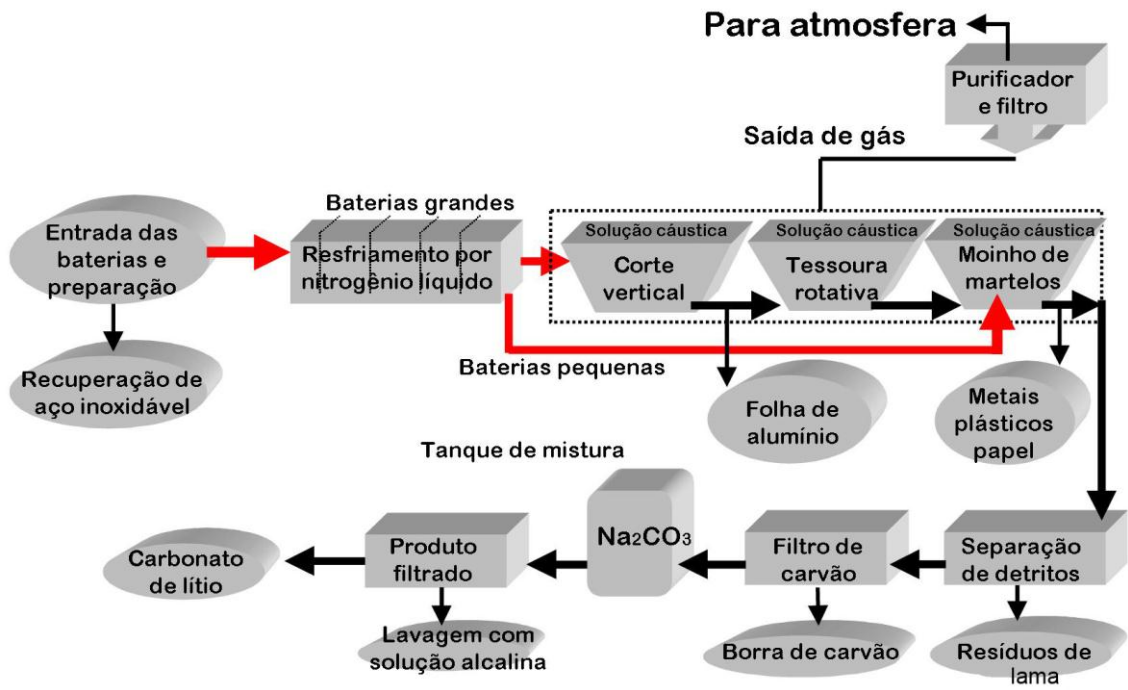


Figura 19. Processo de reciclagem TOXCO [86].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O total de amostras utilizadas na realização deste trabalho foi de 520 baterias esgotadas de íon-lítio. As amostras foram divididas em três grupos denominadas teste-1, teste-2 e teste-3, para melhor compreensão. Neste trabalho avaliou-se 2 tipos de parâmetros: O tipo de baterias e a influência do tempo de alimentação na moagem (fluxo de alimentação).

Em todos os testes as análises constituíram-se principalmente na análise química quantitativa, porque o objetivo da presente dissertação é obter um método de processamento para recuperar um concentrado de cobalto e um subproduto de cobre das baterias esgotadas de íon-lítio; posteriormente este concentrado será lixiviado e eletrodepositado obtendo-se cobalto e cobre metálico que pode ser reutilizado nos processos de fabricação.

Teste-1

A Figura 20 apresenta o fluxograma do teste-1. Na etapa-I₍₁₎ as baterias foram trituradas no moinho de martelos e em seguida o material moído foi classificado manualmente, selecionando-se as baterias que não foram moídas de forma eficiente, que vão à etapa-I₍₂₎, e retornam ao moinho de martelos. A etapa-I₍₃₎ consiste em um peneiramento a úmido (peneira de 1 mm), com o objetivo de separar o material fino do material grosso. O peneiramento a úmido é um processo que permite separar materiais mediante uma peneira, utilizando a água. A peneira com o material é mergulhada em um recipiente de 20L com água e através da realização de movimentos circulares há a separação entre passantes e não passantes na peneira de 1 mm.

Na etapa-I₍₄₎ o material produto do peneiramento >1 mm foi classificado em três materiais [M1 <1-2>] mm, [M1<2-10>] mm e [M1>10] mm. Posteriormente, foi feita uma análise química quantitativa a fim de verificar os teores dos elementos. A etapa-I₍₅₎ consiste na obtenção de um material fino ([M1<1] mm). Nesta etapa separou-se o carbono do composto de cobalto por meio gravimétrico utilizando-se a mesa Mozley, gerando dois produtos: leves (> C) e pesados (< C).

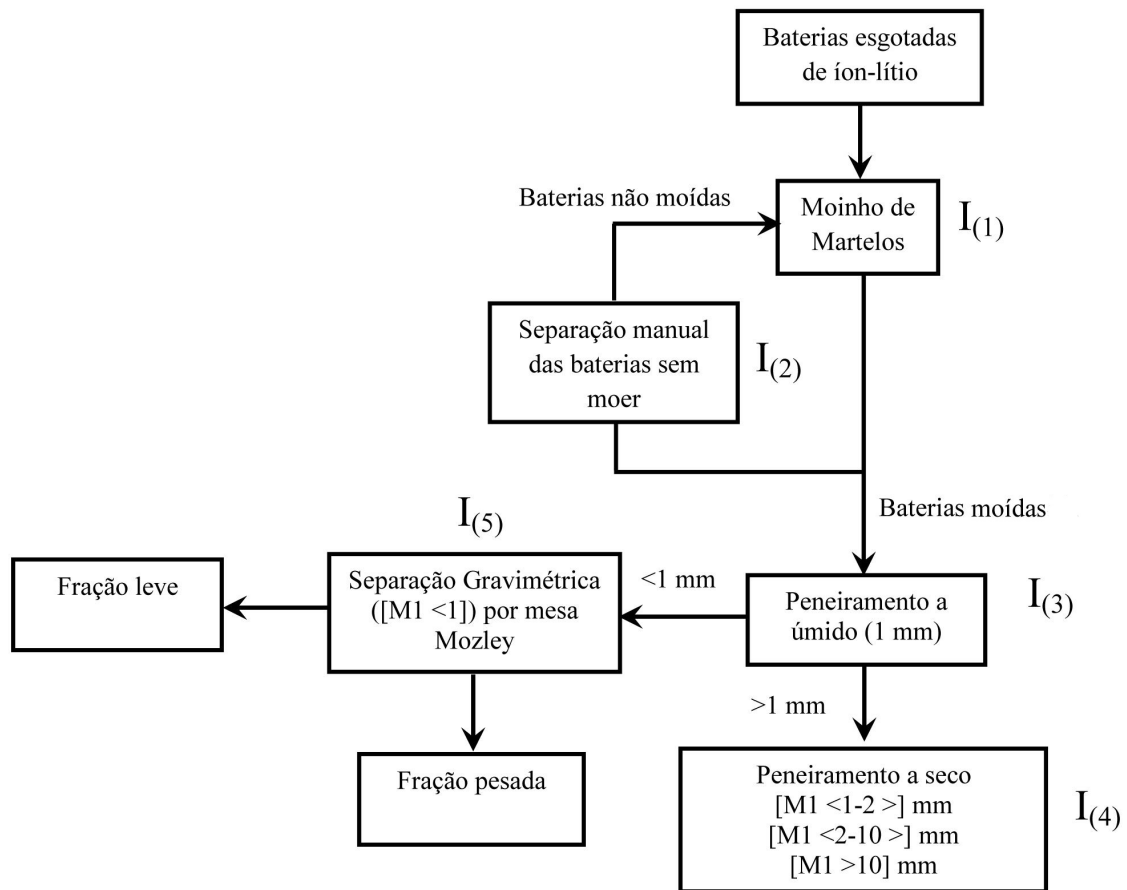


Figura 20. Fluxograma do teste-1.

Teste-2

Na etapa-II₍₁₎, as baterias foram moídas em um moinho de martelos sendo modificado o fluxo de alimentação na moagem, em comparação ao teste-1. Na etapa-II₍₂₎ separaram-se manualmente as baterias que não foram moídas e estas retornaram ao moinho de martelos. Na etapa-II₍₃₎, fez-se o peneiramento a úmido e análise química quantitativa dos materiais resultante sendo a fração [M2<1] mm o concentrado de cobalto. Na etapa-II₍₄₎ o material (>1 mm) foi classificado por peneiramento em três produtos, [M2 <1-2>] mm, [M2 <2-10>] mm e [M2>10] mm e foram feitas análises químicas quantitativas para poder analisar os teores dos elementos. Na Figura 21 apresenta-se um esquema do teste-2.

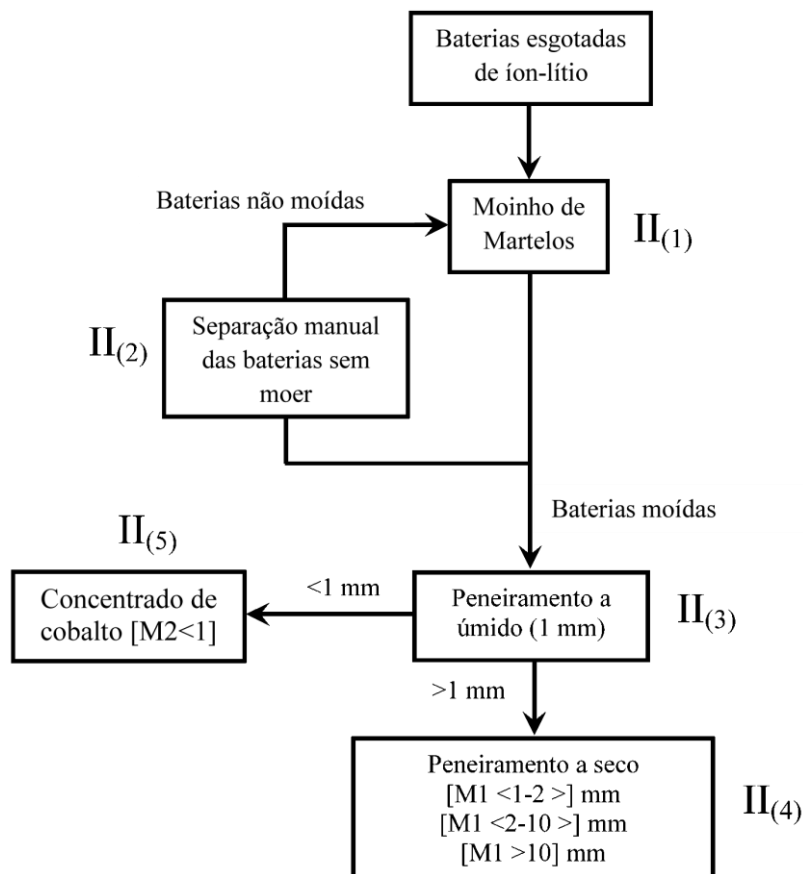


Figura 21. Fluxograma do teste-2.

Teste-3

A Figura 22 apresenta um fluxograma do teste-3. Na etapa-III₍₁₎, as baterias foram moídas em um moinho de martelos. Na etapa-III₍₂₎ o material passante é classificado manualmente selecionando as baterias que não foram moídas, retornando ao moinho de martelos. A etapa-III₍₃₎, consiste em um peneiramento a seco, feito de forma manual em uma peneira de 2 mm de abertura. O objetivo desta classificação é separar o material com granulometria menor de 2 mm e evitar serem re-moídos gerando mais produtos metálicos que venham à contaminar o concentrado, na etapa III₍₄₎ foi realizada a moagem do material grosso do peneiramento a seco em um moinho de facas, o material mais fino desta etapa do peneiramento a seco vai à seguinte que é a etapa III₍₅₎, que é um peneiramento (1 mm) a úmido também feito manualmente, gerando também dois produtos os finos e os grossos, sendo que o material fino [M3<1] mm é o

concentrado de cobalto ($III_{(7)}$) e o material grosso $M3 > 1$ mm, vai para um peneiramento a seco realizado em um jogo de peneiras da marca Bertel, obtendo-se três tipos materiais $[M3 < 1-2 >]$ mm, $[M3 < 2-10 >]$ mm e $[M3 > 10]$ mm ($III_{(6)}$). Em seguida analisou-se quantitativamente os 4 tipos de materiais obtidos.

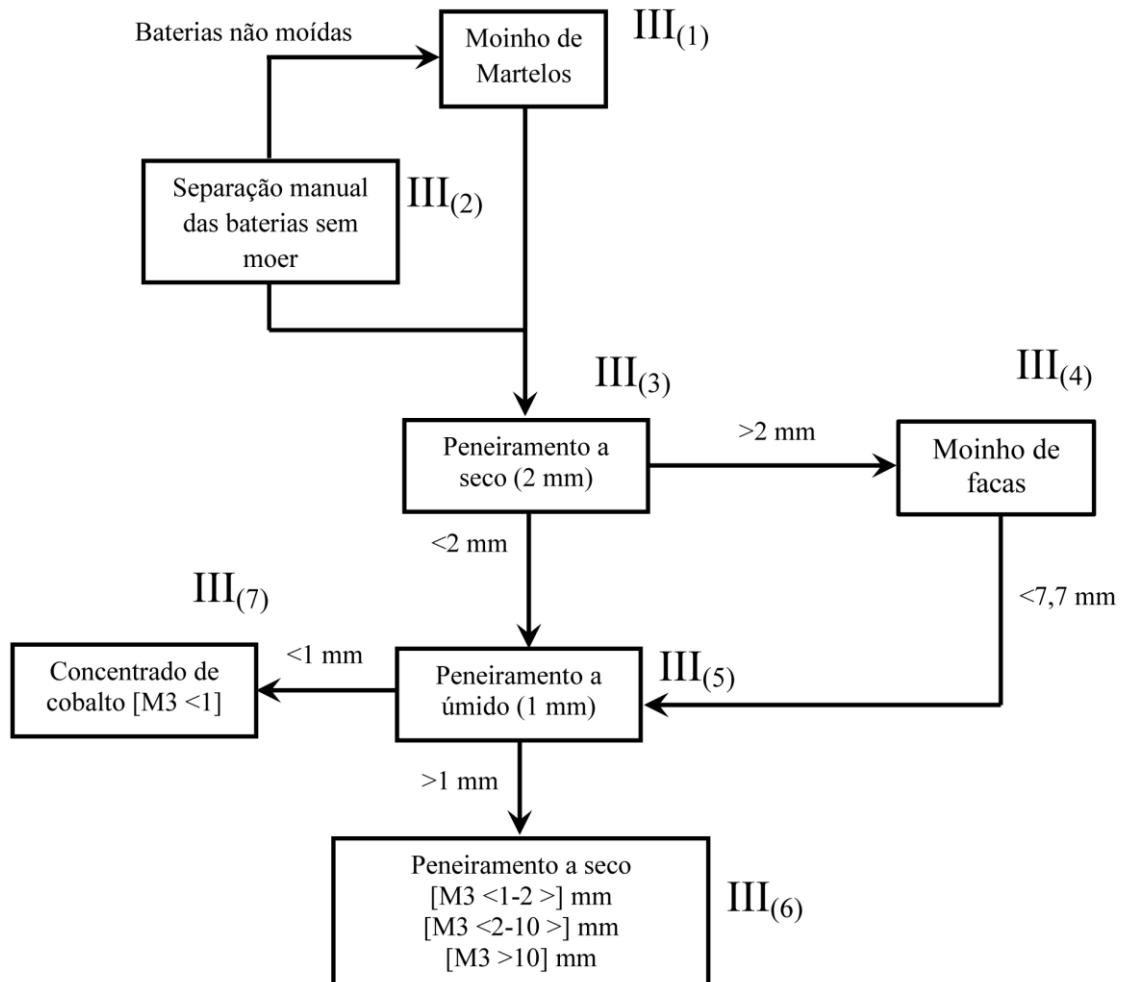


Figura 22. Fluxograma do teste-3.

4.1. Materiais utilizados

As baterias esgotadas de íon-lítio, para a realização de presente trabalho foram gentilmente doadas pelos laboratórios LAPEC e LACOR (UFRGS).

No Teste-1 utilizou-se 185 unidades da marca MOTOROLA de diferentes modelos, no Teste-2, foram utilizadas 155 unidades da marca NOKIA de diferentes modelos e no Teste-3 foram utilizadas 180 unidades de 5 marcas diferentes com a

seguinte proporção (80 unidades da MOTOROLA de diferentes modelos, 50 unidades da NOKIA de diferentes modelos, 20 unidades da SIEMENS de diferentes modelos, 15 unidades da SAMSUNG de diferentes modelos, 15 Unidades da LG de diferentes modelos).

4.1.1. Soluções

Na realização do presente trabalho foram utilizadas diferentes soluções químicas, com o objetivo de dissolver as amostras, para fazer a análise química quantitativa, nas diversas etapas dos três testes.

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4): Pureza 95-98% – Marca Fmaia
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2): Pureza – Marca Fmaia
- Solução: $5 \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \text{H}_2\text{O}_2$

4.1.2. Equipamentos

- Moinho de martelos: Marca Tigre, modelo 4AR, pertencente ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da UFRGS.
- Moinho de facas: Marca RONE, modelo SRB 2305, pertencente ao LACOR da UFRGS.
- Peneiras: Marca Bertel, pertence ao LACOR da UFRGS.
- Espectrofotômetro de chama: Marca Digimed, Modelo DM-61, pertencente ao LACOR da UFRGS.
- Aquecedor: Marca Fissatom, Modelo 752A, pertences Laboratório de Pesquisas de Corrosão (LAPEC) da UFRGS.
- Balança analítica: Marca Shimadzu, modelo AY 220, pertencentes ao LAPEC da UFRGS.
- Mesa Mozley: Da empresa Richard Mozley Limited, Serial: 173, pertencente ao Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS.
- Estufa: Marca De Leo, pertencente ao LAPROM da UFRGS.
- Espectrômetro de absorção atômica: Marca VARIAN, Modelo AA240FS, pertencente ao Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAMET) da UFRGS.

4.2. Métodos

4.2.1. Moagem das baterias em moinho de martelos

Nos três grupos de teste-1, teste-2 e teste-3 foram realizados a moagem das baterias esgotadas de íon-lítio em um moinho de martelos. No teste-1 e no teste-2 o tempo de moagem é considerado apenas na moagem com o moinho de martelos, mas no teste-3 o tempo total de moagem é composto pelo tempo de moagem com moinho de martelo mais o tempo de moagem com o moinho de facas.

Para facilitar o estudo não é considerado o tempo de moagem da carga circulante, ou seja, do material que não foi moído na primeira vez no moinho de martelos e é selecionado manualmente para ser remoído novamente no moinho de martelos.

4.2.2. Classificação do material antes de serem remoídos

Nos três testes, foi realizada uma classificação manual das baterias que não foram moídas totalmente com o moinho de martelos. Isso ocorre porque as baterias não foram tratadas com nitrogênio líquido o que tornaria as peças mais quebradiças, facilitando o processo de moagem. As baterias que não foram moídas voltaram ao moinho de martelos para serem reduzidas completamente de tamanho.

4.2.3. Peneiramento a seco (2 mm)

Esta técnica de peneiramento a seco foi aplicada apenas ao teste-3, onde o material moído e as baterias remoídas com o moinho de martelos foram classificados a seco em uma peneira de 2 mm de abertura. O objetivo desse peneiramento é separar o material com granulometria maior para ser moídos num moinho de facas, para não gerar mais material fino para os seguintes processos.

4.2.4. Moagem no moinho de facas

Utilizou-se este processo para o teste-3 para realizar uma moagem do material M3>2 mm, obtido no peneiramento a seco. O material moído nesta etapa vai para um peneiramento a úmido.

4.2.5. Peneiramento a úmido

O peneiramento (1 mm) à úmido do material foi realizado tanto para o teste-1 (Figura 20) quanto para o teste-2 (Figura 21). Após a separação manual das baterias não moídas, escolheu-se este método porque ele apresentou uma eficiência maior em comparação ao peneiramento a seco.

No teste-3, esta etapa foi realizada com o material misturado, produto da moagem com moinho de facas e o material < 2 mm classificado no peneiramento a seco (Figura 22).

4.2.6. Peneiramento a seco em diversas peneiras

O material com granulometria >1 mm foi classificado mediante peneiramento em três tamanhos (<1-2> mm; <2-10> mm e >10 mm) para realizar um estudo mais aprofundado da distribuição de cobalto nesses tamanhos. Para isso foi realizada uma análise química quantitativa. O jogo de peneiras onde foi realizada a classificação é da marca Bertel, pertencente ao LACOR. Esta etapa foi realizada em três peneiras (1, 2 e 10 mm), durante 30 minutos em um jogo de peneiras.

4.2.7. Separação gravimétrica do concentrado de cobalto (teste-1) mediante a mesa Mozley.

Obteve-se 680,2 g de material com granulometria <1 mm no teste-1 e este foi processado numa mesa Mozley (Serial Nº 173) como pode ser visto na Figura 23, visando separar os materiais em leves (maior presença de carbono) e materiais pesados (maior presença de cobalto). Este processo foi realizado no Laboratório de Processamento de Minerais (LAPROM) da UFRGS.

No processo de separação gravimétrica (mesa Mozley) o material resultante do peneiramento a úmido e com granulometria < 1 mm foi adicionado em 5 partes, sendo que em cada parte obteve-se uma massa de 136 g e o tempo de operação foi de 15 minutos. Este processo gerou dois produtos, o primeiro produto obtido foi um material leve (M1<1(L)) e uma massa de 192,0 g e o segundo produto foi o material pesado (M1<1(P)) com a massa de 421,5 g.

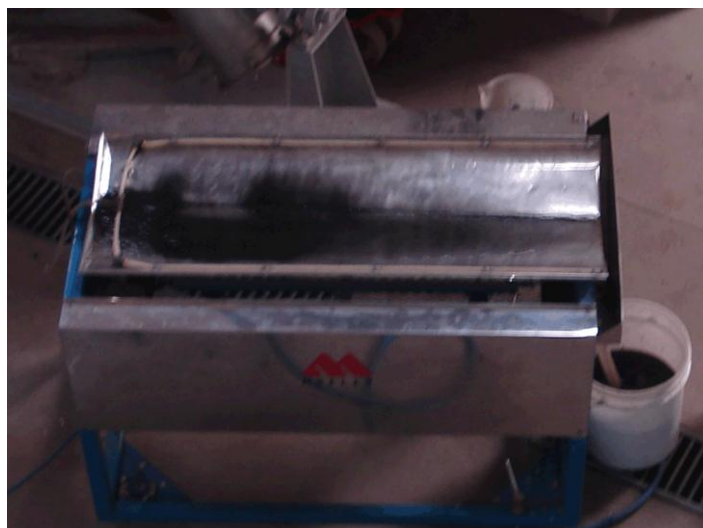


Figura 23. Mesa Mozley para a separação de frações (< 1 mm) leves e pesadas.

4.3. Análise química quantitativa

Nesta etapa foi realizada a análise química quantitativa nos três testes (teste-1, teste-2, teste-3), para avaliar a distribuição principalmente dos elementos de cobalto e cobre; além disso, analisaram-se outros elementos (Mn, Fe e Al) nas diferentes granulometrias obtidas. Para as análises químicas foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica da marca VARIAN, modelo AA240 FS (pertencente ao LEAMET).

Teste-1

Neste primeiro teste-1, tentou-se separar o carbono presente na fração fina do peneiramento utilizando a mesa Mozley e melhorar o conteúdo de cobalto no concentrado. Pesquisas feitas anteriormente [57] demonstraram que o carbono interfere na separação magnética.

As massas das amostras utilizadas na análise química quantitativa foram obtidas pelo método de quarteamento da massa total nas peneiras (Tabela 6)

Tabela 6. Peso das amostras no teste-1, para análise química quantitativa.

	AQQTeste1(1)		AQQTeste1(2)		AQQTeste1(3)	
Material	M<1(L)	M<1(P)	M1<1-2>	M1<2-10>	M1>10	
Massa (g)	6,55	5,53	0,95	3,21	4,05	

A Figura 24 mostra os pontos do processo no teste-1 onde foi realizada a análise química quantitativa.

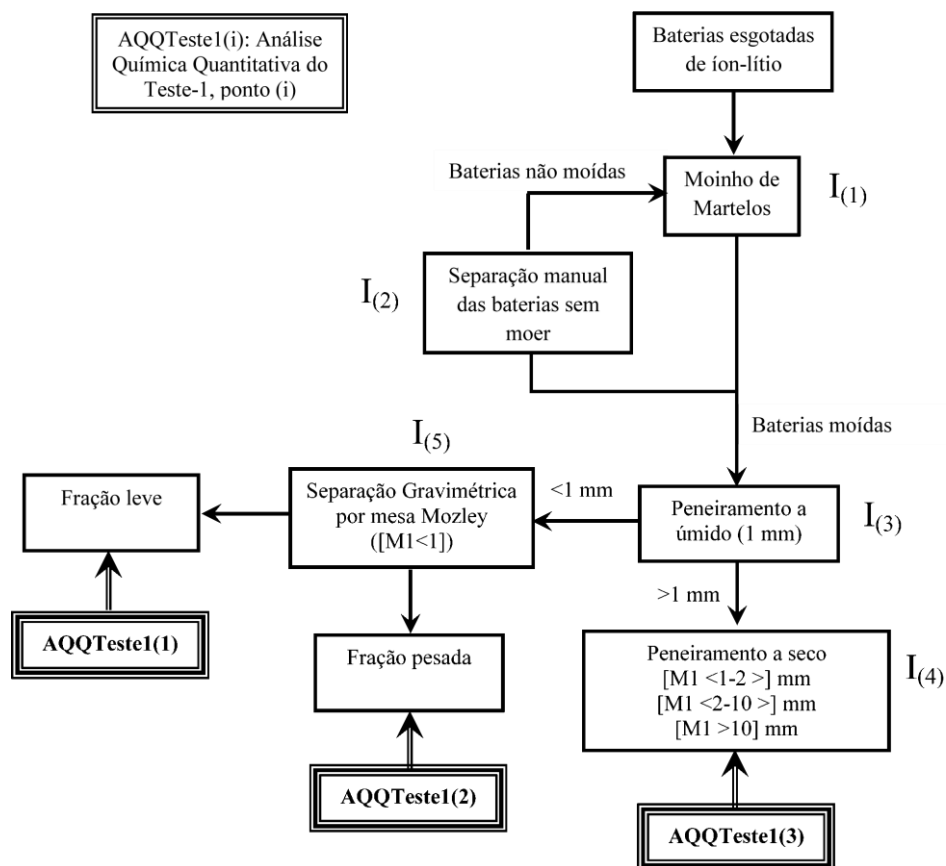


Figura 24. Pontos onde foram feitas as análises químicas quantitativas do teste-1.

A ideia principal para fazer a separação gravimétrica mediante a mesa Mozley, do material < 1 mm é aproveitar a diferença de densidade entre o LiCoO_2 e carbono, em princípio o carbono por ter o valor de densidade menor deveria ser arrastado pela corrente de água que utiliza a mesa, deixando no fundo principalmente o material com maior quantidade de cobalto. Assim, se poderia obter um material com menos carbono e maior quantidade de cobalto, aquele material subsequentemente se poderia fazer a separação magnética, aproveitando que o LiCoO_2 têm a propriedade de ser um material levemente magnético.

Teste-2.

A obtenção das amostras neste teste foi feita seguindo o mesmo procedimento do teste anterior. A Tabela 7 está apresentada as massas obtidas por quarteamento.

Tabela 7. Massa das amostras no teste-2, para análise química quantitativa.

	AQQTeste2(1)		AQQTeste2(2)	
Material	M2<1	M2<1-2>	M2<2-10>	M2>10
Massa (g)	5,72	1,38	2,43	4,00

A Figura 25 mostra os pontos do processo onde foi realizada a análise química quantitativa do teste-2. Para este teste, as amostras são o concentrado de cobalto que foi o produto inicial do peneiramento a úmido <1 mm e o material >1 mm peneirado a seco e distribuído em três frações de tamanhos (M2<1-2> mm, M2<2-10> mm, M2>10 mm).

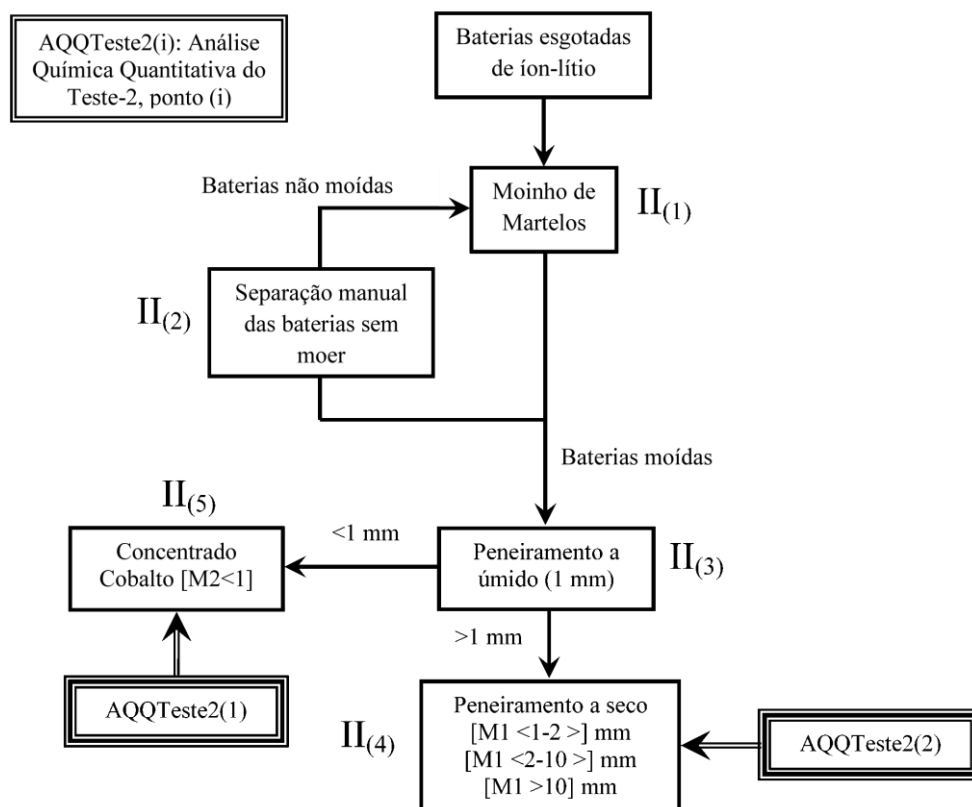


Figura 25. Pontos onde foram feitas as análises químicas quantitativas do teste-2.

Teste-3

As massas das amostras utilizadas na análise química quantitativa foram obtidas pelo método de quarteamento da massa total nas peneiras (Tabela 8). A análise química

quantitativa no teste-3 foi realizada em duas partes, na primeira a amostra utilizada é o produto do peneiramento a úmido ($M3 < 1$ mm). Na segunda utilizou-se a amostra classificada em várias peneiras ($M3 < 1-2 >$ mm, $M3 < 2-1 >$ mm, $M3 > 10$ mm).

Tabela 8. Massa das amostras no teste-3, para análise química quantitativa.

	AQQTeste3(1)		AQQTeste3(2)	
Material	$M3 < 1$	$M3 < 1-2 >$	$M3 < 2-10 >$	$M3 > 10$
Massa (g)	4,36	1,62	1,59	4,94

A Figura 26 mostra os pontos do processo onde foi realizada a análise química quantitativa do teste-3.

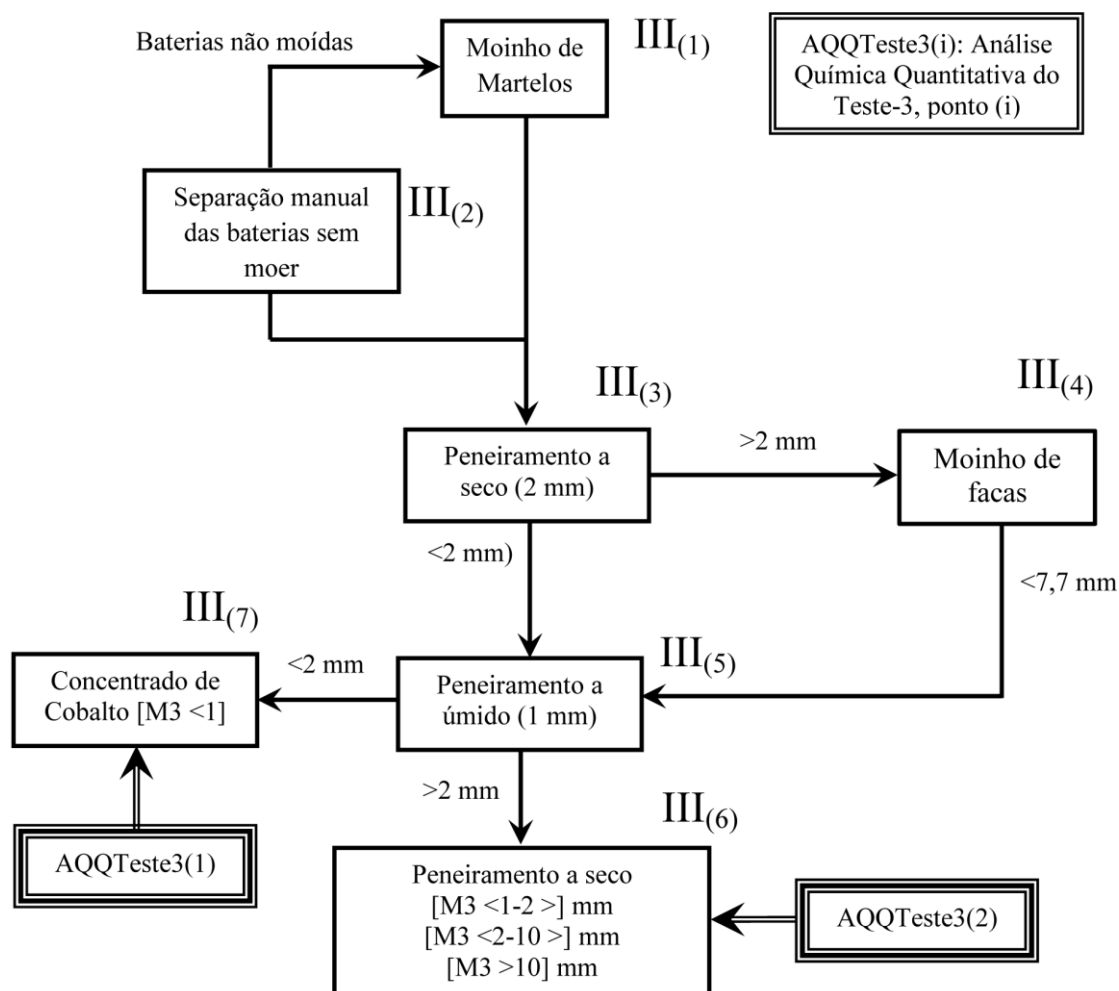


Figura 26. Pontos onde foi realizada a análise química quantitativa do teste-3.

Neste caso o material de alimentação para o processo de peneiramento a úmido veio de duas fontes, o primeiro é o material passante do peneiramento a seco realizado

em forma manual em uma peneira de 2 mm de abertura e o segundo é o material >2 mm que foi moído em um moinho de facas por 41,2 minutos.

As amostras dos testes foram dissolvidas na Solução: 5H₂SO₄:1H₂O₂ [83, 87] com diferentes volumes e completadas com água em um becker até obter 1000 ml de solução, em seguida é aquecida a uma temperatura de 80 °C por 40 minutos até obter uma lixiviação total dos elementos metálicos. Posteriormente, 1 ml da solução lixiviada foi dissolvida em 100 ml de água (1/100) a fim de atingir um intervalo de concentração que permita sua leitura no equipamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A classificação da marca de baterias com diferentes modelos, quantidade total de baterias por teste, massa total e do tempo de moagem no moinho de martelos das baterias esgotadas de íon-lítio estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Classificação e características das baterias nos três testes.

Teste	Marca da Bateria	Nº de baterias	Massa total (g)	Massa unitaria medio (g)	Tempo alimentação (minutos)	Fluxo (g/min)
Teste-1	Motorola	185	2720,3	14,7	14,5	187,6
Teste-2	Nokia	155	2370,1	15,3	9,9	239,4
Teste-3	Motorola (80), Nokia (50), Siemens (20), Samsung (15), LG (15)	180	3331,4	18,5	13,8	241,4

Durante o processo de moagem no moinho de martelos houve certa quantidade de baterias que não foram moídas, gerando uma carga circulante para completar a moagem. As quantidades e massa das baterias apresentam-se na Tabela 10.

Tabela 10. Carga circulante na moagem com o moinho de martelos.

Teste	Massa inicial (g)	Baterias não moídas	Massa (g)	Carga circulante (%)
Teste-1	2720,3	36	431,5	15,8
Teste-2	2370,1	20	254,7	10,7
Teste-3	3331,4	10	152,1	4,6

A carga circulante que aparece no processo de moagem dos diferentes testes no moinho de martelos pode ser devido à falta de um pré-tratamento [74]; esse processo pode ser feito de forma manual em um projeto de uma planta piloto. No processo industrial deve-se fazer um pré-tratamento a fim de evitar o contato das pessoas com o material ocasionando problemas à saúde [88]

As massas do peneiramento dos três testes apresentam-se na Tabela 11, e estão classificados pelos quatro tamanhos analisados.

Tabela 11. Massas das diversas peneiras dos três testes.

	< 1 mm	<1-2> mm	<2-10> mm	> 10 mm
Massa [Teste-1] (g)	680,2	124,1	425,2	1183,0
Massa [Teste-2] (g)	732,8	84,1	357,5	678,8
Massa [Teste-3] (g)	1539,8	383,4	788,1	70,1

Na Figura 27 observa-se que a distribuição granulométrica dos testes mudou com o tempo de moagem. No teste-1 utilizou-se um menor tempo de moagem de 14,5 minutos e um fluxo de alimentação de 187,6 g/min, sendo realizada a moagem apenas com o moinho de martelos e gerando um material fino <1 mm (28,2 %) e um material grosso >10 mm (49,0 %). Para um tempo de moagem maior de 9,9 minutos e um fluxo de alimentação de 239,4 g/min utilizado no teste-2 observou-se que as quantidades de material <1 mm (39,5 %) e >10 mm (36,6 %), estiveram próximas. Se o tempo de moagem aumenta, como no caso do teste-3 até 55 minutos, sendo que a moagem com o moinho de martelos utilizou 13,8 minutos e a moagem com o moinho de facas 41,2 minutos, aumentam as quantidades de material fino <1 mm (55,4 %) e o material grosso (>10 mm) fica em uma quantidade mínima (2,5 %).

Essa análise granulométrica é de interesse devido ao cobalto (LiCoO_2) encontrar-se principalmente no material com granulometria fina (<1 mm) e o cobre encontrar-se nos materiais de granulometria mais grossa (>10 mm).

Tomou-se como referência a peneira de 1 mm de abertura, pois não encontrou-se bibliografia nesse tema para o processamento de baterias íon-lítio baseando-se somente nas experiências do processamento de minérios polimetálicos [70]. A distribuição dos pesos nos diferentes tamanhos está de acordo com o esperado, já que o maior tempo de moagem é esperado por uma maior quantidade de finos, mas, o inconveniente é que outros materiais (Cu, Fe, Al) também estariam em maior quantidade na parte fina, porém têm que se avaliar o tempo ótimo para gerar a maior quantidade de finos com cobalto e menor presença de outros elementos metálicos.

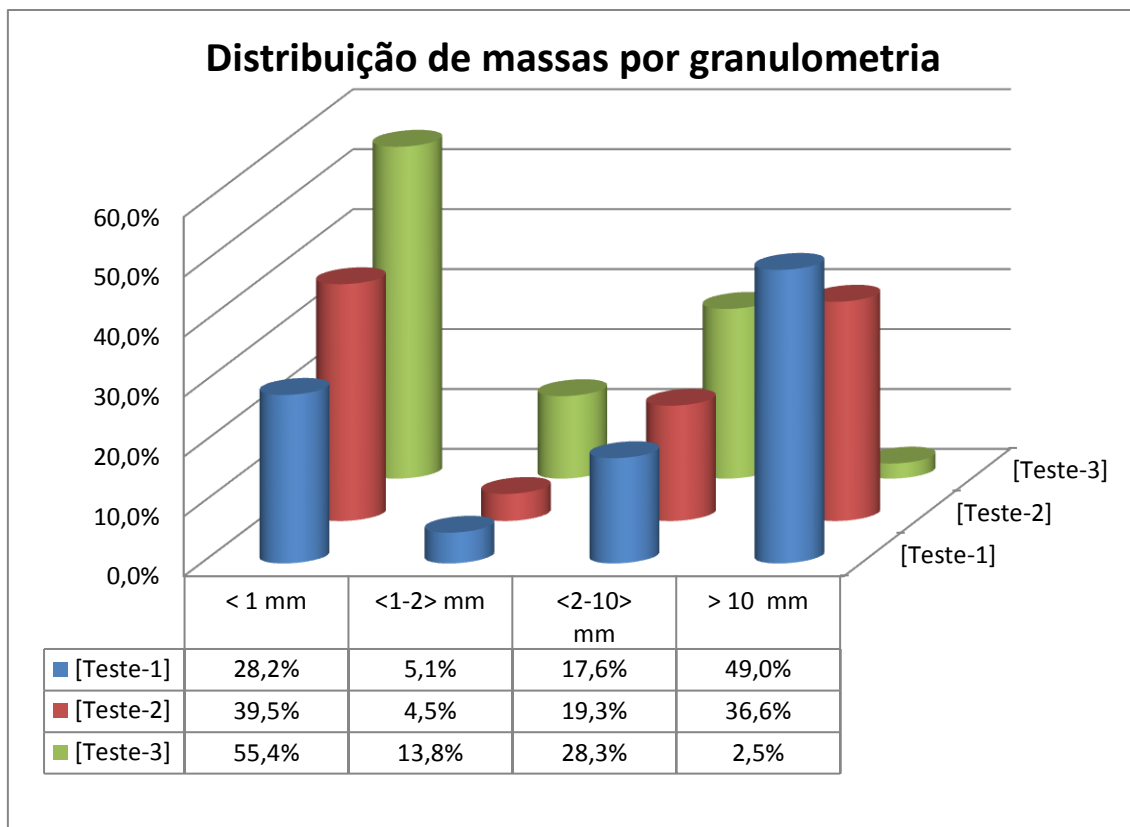


Figura 27. Distribuição de massas por granulometria dos três testes.

Para analisar a influência do tempo de moagem foi realizada uma análise química quantitativa, que se apresentam nas seguintes tabelas, Tabela 12, Tabela 16 e Tabela, sendo que os elementos analisados foram cobalto, cobre, ferro, manganês e alumínio. Os teores apresentados estão em ppm (partes por milhão). As análises foram realizadas no LEAMET.

5.1. Discussão do teste-1

A Tabela 12 apresenta o resultado das análises químicas quantitativas de amostras obtidas em diferentes pontos do processo, sendo esperado foi o material $M<1$ mm seja o concentrado de cobalto; esse material foi separado gravimetricamente gerando $M<1(L)$ com menor quantidade de cobalto e maior quantidade de carbono, $M<1(P)$ com maior quantidade de cobalto e possivelmente com menor quantidade de carbono. Neste teste apenas foi utilizado baterias esgotadas de íon-lítio da marca Motorola.

Tabela 12. Análise química quantitativa (ppm) do teste-1.

Material	AQQTeste1(1)	AQQTeste1(2)	AQQTeste1(3)		
	M<1(L)	M<1(P)	M1<1-2>	M1<2-10>	M1>10
Co	24,4	27,4	1,93	0,76	1,24
Cu	1,89	3,12	3,54	7,84	4,69
Fe	3,29	4,14	1,48	12,06	3,31
Mn	1,77	2,55	0,22	0,10	0,11
Al	1,52	2,54	1,75	4,19	8,01

Para visualizar melhor os resultados obtidos no LEAMET apresentados na tabela 12, calculou-se o conteúdo metálico das amostras se apresenta na Tabela 13, esses cálculos foram realizados seguindo a equação 2.

$$\text{Conteúdo Metálico} = \frac{(\text{Teor})_{ppm} * (\text{Vol.Solução1}) * (\text{Vol.Solução2})}{1'000,000} \quad (2)$$

Vol. Dissolução1 = 1000 ml (volume inicial onde a amostra foi dissolvida).

Vol. Dissolução2 = 100 ml (volume para diminuir o teor do conteúdo metálico).

Tabela 13. Conteúdo metálico na análise química quantitativa das amostras no teste-1.

Material	AQQTeste1(1)	AQQTeste1(2)	AQQTeste1(3)		
	M<1(L)	M<1(P)	M1<1-2>	M1<2-10>	M1>10
Massa Tot. (g)	6,55	5,53	0,95	3,21	4,05
Massa [Co] (g)	2,440	2,740	0,193	0,076	0,124
Massa [Cu] (g)	0,189	0,312	0,354	0,784	0,469
Massa [Fe] (g)	0,329	0,414	0,148	1,206	0,331
Massa [Mn] (g)	0,177	0,255	0,022	0,010	0,011
Massa [Al] (g)	0,152	0,254	0,175	0,419	0,801

Para calcular o conteúdo metálico nas diferentes peneiras juntou-se M<1(L) e M<1(P), gerando M1<1 mm, pois não se obteve bons resultados na separação gravimétrica, já que o teor de cobalto nas duas amostras foi próximo. Utilizou-se as fórmulas da equação 2 e a equação 3 no cálculo do conteúdo metálico nas peneiras.

Material M1<1 (AQQTeste1(1) e AQQTeste1(2)):

$$\text{Conteúdo Metálico} = \frac{\text{Massa}[Me]<1(L)+\text{Massa}[Me]<1(P)}{\text{Massa Tot.}} * \text{Massa Total} \quad (3)$$

Material M1>1 (AQQTeste1(3)):

$$\text{Conteúdo Metálico}[Me] = \frac{\text{Massa}[Me]}{\text{Massa Tot.}} * \text{Massa Total} \quad (4)$$

Os resultados dos cálculos dos conteúdos metálicos obtidos nas diferentes peneiras estão ilustrados na Tabela 14.

Tabela 14. Conteúdo metálico nas peneiras do teste-1.

Material	M1<1	M1<1-2>	M1<2-10>	M1>10
Massa Total (g)	680,2	124,1	425,2	1183,0
Massa [Co] (g)	291,7	25,2	10,1	362,2
Massa [Cu] (g)	28,2	46,2	103,8	419,4
Massa [Fe] (g)	41,8	19,3	159,7	342,8
Massa [Mn] (g)	24,3	0,3	1,3	9,3
Massa [Al] (g)	8,6	22,9	55,5	18,4

As maiores recuperações de cobalto acontecem nos materiais M1<1 (42,3%) pela liberação de partículas de LiCoO₂ das folhas de alumínio, Na fração M1>10 (52,6%) o LiCoO₂ fica preso às folhas de alumínio que não são trituradas durante a moagem com o moinho de martelos e ficam na peneira >10 mm . A maior recuperação de cobre (70,2%) acontece principalmente a um tamanho maior (M1>10) devido a que as folhas de cobre não são trituradas durante a moagem e a outra recuperação de menor porcentagem se dá no material M1<2-10> (17,4%).

A diferença entre as massas de Massa Total(g) - \sum (Massa [Co]+ Massa [Cu]+ Massa [Fe]+ Massa [Mn]+ Massa [Al]), é composta de material plástico, grafite e substâncias poliméricas.

Para poder quantificar as quantidades dos elementos metálicos no total das baterias, estas foram moídas e logo analisadas nas diferentes peneiras, a soma de todas essas massas vem a ser o total da amostra.

Na Tabela 15 e Figura 28 apresentam-se as recuperações de cobalto e cobre, para um tempo de moagem de 14,5 minutos.

Tabela 15. Recuperação (%) de cobalto e cobre nas diversas peneiras

Recuperação	M1<1 mm	M1<1-2> mm	M1<2-10> mm	M1>10 mm
Cobalto	42,30%	3,70%	1,50%	52,60%
Cobre	4,70%	7,70%	17,40%	70,20%

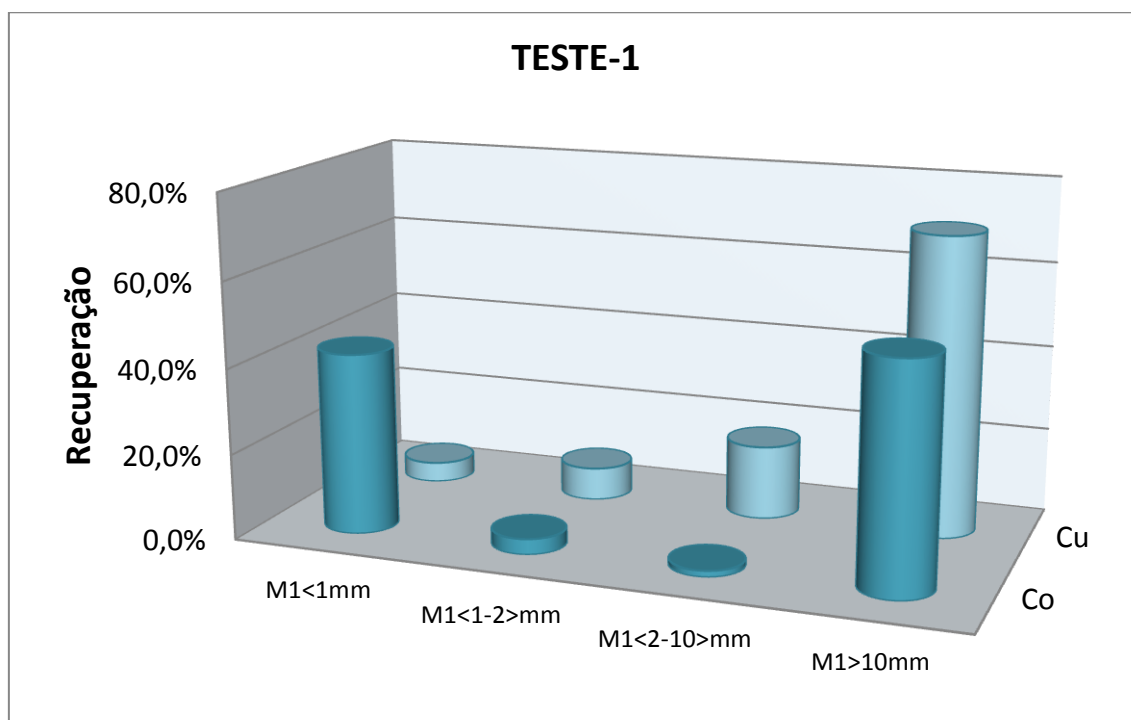


Figura 28. Distribuição da recuperação de cobalto e cobre para um fluxo de alimentação de 187,6 g/min.

Devido o material M1<1 mm ser composto principalmente de cobalto, realizou-se uma análise química quantitativa da amostra lixiviada, analisando-se os elementos (Co, Cu, Fe, Mn e Al). Tomaram-se os dados da Tabela 14 e os cálculos foram realizados seguindo a seguinte fórmula da equação 5. Os resultados estão apresentados na Tabela 15 e o gráfico dos resultados obtidos na Figura 29.

$$\% [Me] = \frac{Massa [Me]_i}{\sum_{i=1}^5 Massa [Me]_i} \quad (5)$$

Tabela 15. Distribuição dos elementos metálicos dissolvidos da amostra M1<1 mm.

	Co	Cu	Fe	Mn	Al
Massa (g)	291,7	28,2	41,8	24,3	8,6
Porcentagem (%)	73,9%	7,1%	10,6%	6,2%	2,2%

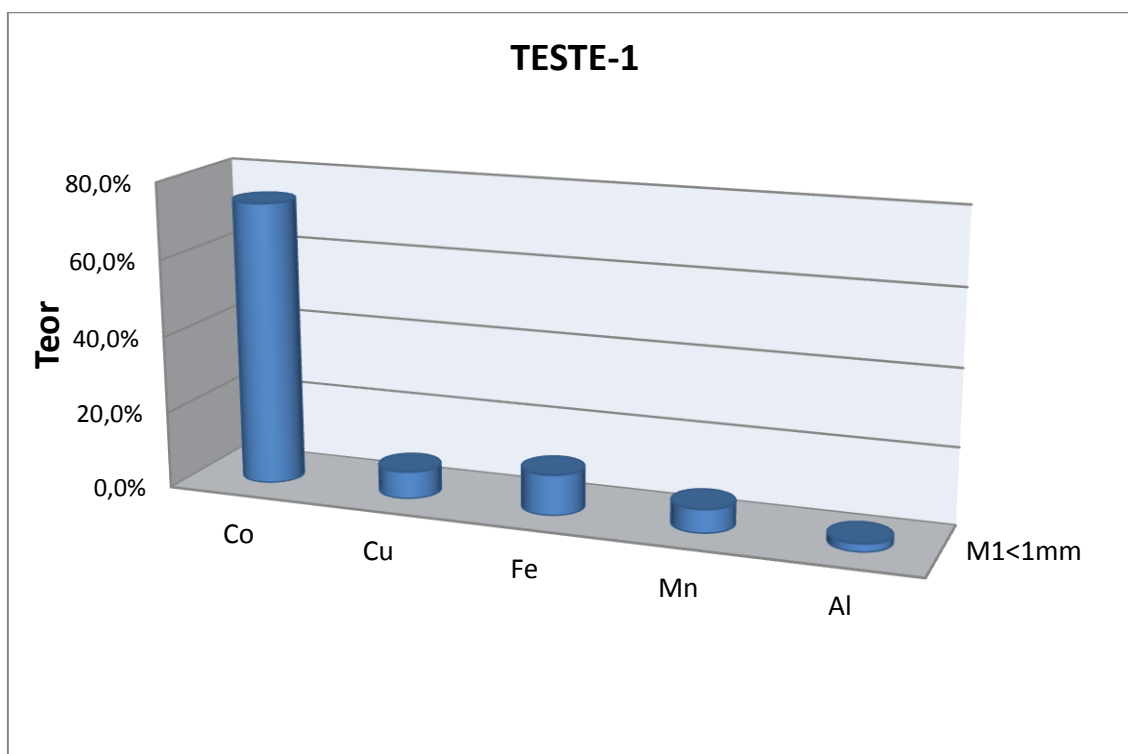


Figura 29. Distribuição percentual dos elementos metálicos lixiviados M1<1 mm.

Na figura acima, observou-se que o componente principal do material lixiviado M1<1 mm foi o cobalto (73,9%) e a presença dos outros elementos metálicos perto ou inferiores a 10%. Não foi analisado o caso de M1>10 mm, devido ao teor de cobre ser elevado, mesmo tendo um conteúdo alto de cobalto. Neste teste o tempo de alimentação ao moinho de martelo foi maior, porém o fluxo de material alimentado foi menor (187,6 g/min).

Na Figura 30 estão apresentadas as perdas em porcentagem nas diversas etapas do teste-1. Observou-se que a maior perda acontece na moagem com o moinho de martelos, atingindo 5,1 %, e a menor perda acontece no processo de separação gravimétrica na mesa mozley (2,5 %). Por ser o universo da amostra pequeno (2720,3

g), qualquer perda mínima significa uma elevada porcentagem de material que deixa de estar presente no processo.

As perdas na moagem com o moinho de martelos estão associadas à geração de partículas finas que ficam dispersas no ar; este problema pode ser controlado mediante a pulverização com água. No peneiramento a úmido as perdas foram calculadas em 3,1 %. Com a separação gravimétrica pela mesa mozley, as perdas estão associadas à presença de partículas ultrafinas na água durante o processo de tratamento mecânico e as perdas no peneiramento a seco são devido ao material ultrafino em forma de pó que sai do jogo de peneiras (3,0 %). A perda total de material no teste-1 atinge 13,7 % do material inicial.

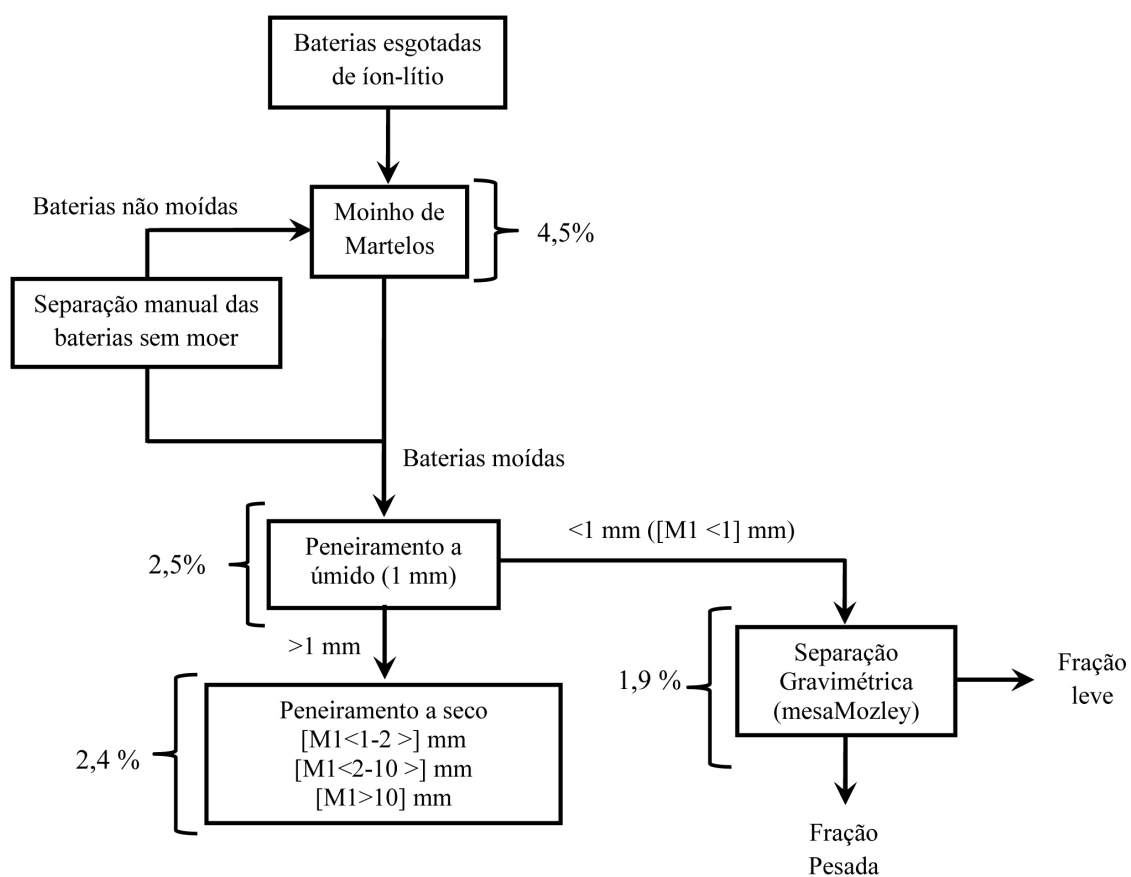


Figura 30. Perdas de material nos diferentes processos no teste-1.

5.2. Discussões do teste-2

A Tabela 16 apresenta os resultados das análises químicas quantitativas do teste-2. Neste caso, o material $M2 < 1 \text{ mm}$ é o concentrado de cobalto e contém a maior

concentração de cobalto. As baterias esgotadas de íon-lítio utilizadas neste teste-2 foram da marca Nokia.

A análise química quantitativa foi realizada seguindo o mesmo roteiro que o Teste-1, a diferença foi que as amostras foram tomadas em apenas dois pontos (AQQTeste2(1) e AQQTeste2(2)). O primeiro ponto foi o material M2<1 mm, mas o segundo ponto foi composto de três amostras (M2<1-2>, M2<2-10> e M2>10).

Tabela 16. Análise química quantitativa (ppm) do teste-2.

Material	AQQTeste2(1)		AQQTeste2(2)	
	M2<1	M2<1-2>	M2<2-10>	M2>10
Co	28,70	5,20	1,12	1,55
Cu	0,46	8,67	4,80	5,12
Fe	0,42	6,27	1,49	2,15
Mn	3,51	0,66	0,16	0,28
Al	0,10	4,01	2,88	11,13

Para visualizar melhor os resultados foi calculado o conteúdo metálico nas amostras do teste-2 mediante a equação 3. Estes resultados se apresentam na Tabela 17.

Tabela 17. Conteúdo metálico na análise química quantitativa das amostras no teste-2.

Material	AQQTeste2(1)		AQQTeste2(2)	
	M2<1	M2<1-2>	M2<2-10>	M2>10
Massa Tot. (g)	5,72	1,38	2,43	4,00
Massa [Co] (g)	2,870	0,520	0,112	0,155
Massa [Cu] (g)	0,046	0,867	0,480	0,512
Massa [Fe] (g)	0,042	0,627	0,149	0,215
Massa [Mn] (g)	0,351	0,066	0,016	0,028
Massa [Al] (g)	0,010	0,401	0,288	1,113

Na Tabela 18 apresentou-se o conteúdo metálico do material lixiviado nas diversas peneiras do teste-2, os cálculos foram realizados utilizando a fórmula da equação 4. Observa-se que a maior quantidade de cobalto metálico encontra-se no material M2<1 mm e que a quantidade de material se divide principalmente em duas partes (M2<1 mm e M2>10 mm) e em menor proporção no material M2<2-10> mm.

Tabela 18. Conteúdo metálico nas peneiras do teste-2.

Material	M2<1	M2<1-2>	M2<2-10>	M2>10
Massa Total (g)	732,8	84,1	357,5	678,8
Massa [Co] (g)	367,68	31,69	16,48	26,30
Massa [Cu] (g)	5,89	52,84	70,62	86,89
Massa [Fe] (g)	5,38	38,21	21,92	36,49
Massa [Mn] (g)	44,97	4,02	2,35	4,75
Massa [Al] (g)	1,28	24,44	42,37	188,88

Na Tabela 19 e Figura 31 está ilustrada a recuperação de cobre e cobalto obtidos por lixiviação nas diversas peneiras.

Tabela 19. Recuperação (%) de cobalto e cobre nas diversas peneiras

Recuperação	M1<1 mm	M1<1-2> mm	M1<2-10> mm	M1>10 mm
Cobalto	83,20%	7,20%	3,70%	5,90%
Cobre	2,70%	24,40%	32,70%	40,20%

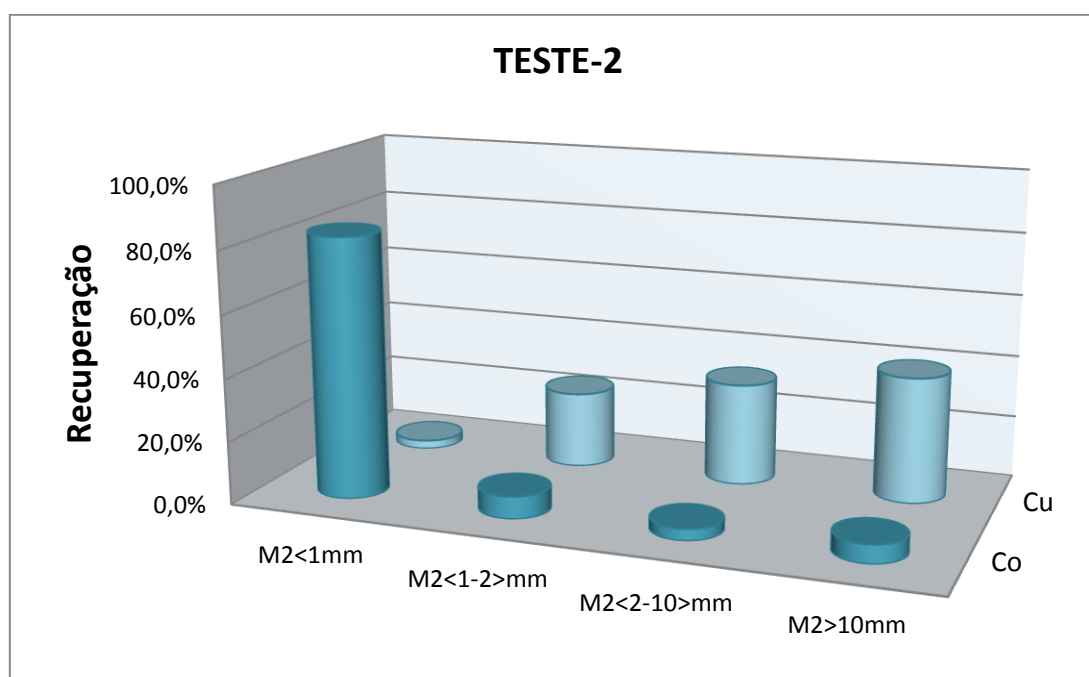


Figura 31. Distribuição da recuperação de cobalto e cobre para um fluxo de alimentação de 239,4 g/min.

No material M2< 1 mm, a recuperação de cobalto atinge até 83,2% e nas demais peneiras as recuperações é baixa. O material M2<1-2> mm possui a segunda

recuperação de relativa importância (7,2%) seguida pelo material M2<2-10> mm com 5,9% e finalmente o material M2>10 mm com 3,7%.

Observou-se que se recupera maior quantidade de cobalto no material mais fino (M2<1 mm), e no material com maior granulometria a presença de cobalto é menor. O tempo de alimentação no moinho de martelos foi de 9,9 minutos, utilizou-se um fluxo de alimentação de 239,4 g/min. E em comparação ao teste-1 obteve-se um melhor resultado na recuperação de cobalto no material fino, atingindo-se uma recuperação de 83,2 %. A presença de cobalto foi mínima nas outras granulometrias.

Contudo, analisou-se que a recuperação de cobre segue o caminho oposto do cobalto. Esta aumenta à medida que aumenta o tamanho do material lixiviado. Para o material M2<1 mm a recuperação de cobre é mínima (2,7%); para um material mais grosso (M2<1-2> mm) a recuperação aumenta atingindo até 24,4% e para o material M2<2-10> mm a recuperação é 32,7% sendo que a máxima recuperação se obtém com um tamanho maior de material lixiviado (M2>10 mm). Para calcular a distribuição dos elementos metálicos lixiviados (Co, Cu, Fe, Mn e Al) na amostra M2<1 mm se utilizou a equação 5. Esses resultados apresentam-se na Tabela 20.

Tabela 20. Distribuição dos elementos metálicos dissolvidos da amostra M2<1 mm.

	Co	Cu	Fe	Mn	Al
Massa (g)	367,68	5,89	5,38	44,97	1,28
Porcentagem	86,5 %	1,4 %	1,3 %	10,6 %	0,3 %

Na Figura 32 observou-se que o maior teor do material M2<1 mm foi de cobalto com 86,5%, contendo uma mínima quantidade de cobre (1,4%), Ferro (1,3%), Al (0,3%), mas o manganês aparece em uma quantidade considerável (10,6%).

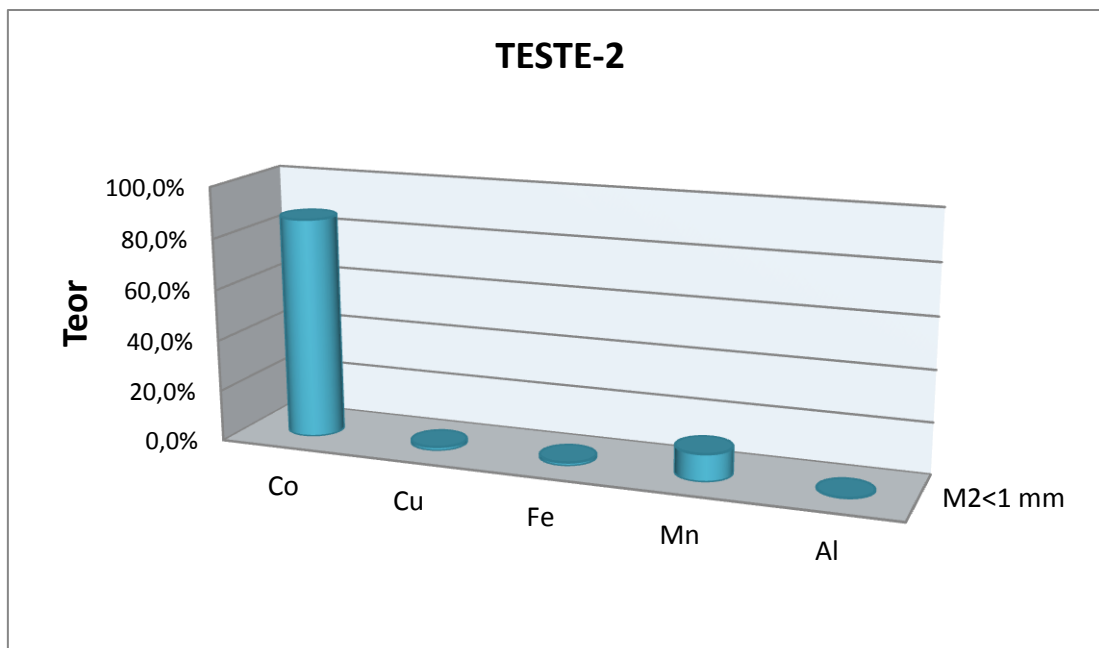


Figura 32. Distribuição percentual dos elementos metálicos lixiviados M2<1 mm.

Neste teste-2, observou-se que foi obtida uma melhor recuperação de cobalto que no teste anterior (teste-1) e o teor de cobalto após a lixiviação do material atinge 86,5 % dos elementos metálicos dissolvidos.

A Figura 33 apresenta as perdas de material no teste-2. Observou-se que as maiores perdas acontecem durante o processo de moagem com o moinho de martelos (12,5 %). Isto pode estar associado à trituração mais violenta em comparação ao teste-1. O material perdido é principalmente pó que fica disperso no ar, mas esse problema pode ser controlado mediante a pulverização com água, colocando um borrifador. As perdas no peneiramento a úmido estão associadas ao material ultrafino que fica na água do processo. O material total perdido no teste-2 atinge a 21,7 %. Esta perda é significativa, levando em conta que o total de amostra inicial era considerado pequeno (2370,1 g).

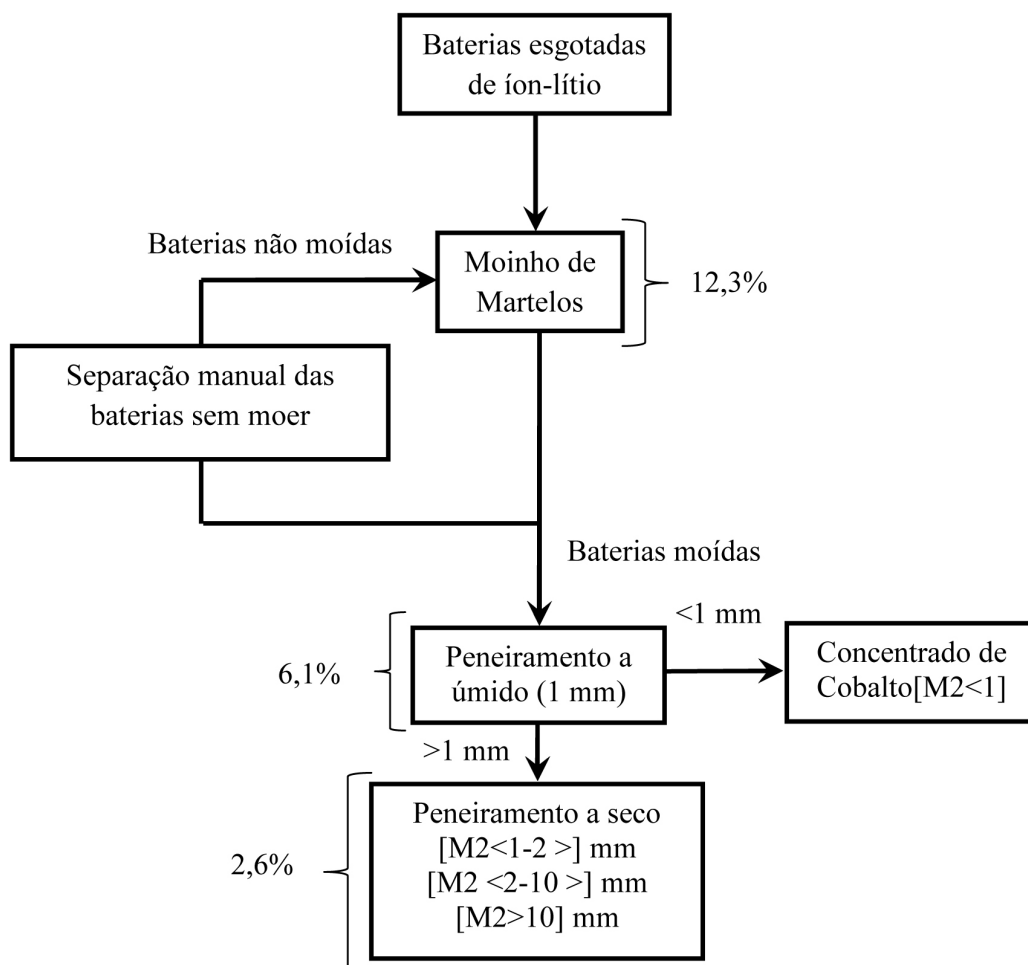


Figura 33. Perdas de material nos diferentes processos no teste-2.

5.3. Discussão do teste-3

A Tabela 21 apresenta os resultados das análises químicas quantitativas do teste-3, sendo o material M3<1 mm, o concentrado de cobalto devido ao fato dele apresentar maior quantidade de cobalto. A análise química quantitativa foi realizada seguindo o mesmo roteiro que o teste-1.

Tabela 21. Análise química quantitativa (ppm) do teste-3.

Material	AQQTeste3(1)		AQQTeste3(2)	
	M3<1	M3<1-2>	M3<2-10>	M3>10
Co	6,90	1,09	0,59	0,66
Cu	0,35	4,51	2,71	0,49
Fe	0,26	0,19	1,21	11,60
Mn	1,20	0,11	0,07	0,31
Al	0,08	1,89	1,78	2,68

Para visualizar melhor os resultados do laboratório, foi calculado o conteúdo metálico nas diferentes amostras mediante a equação 3. Estes resultados esta apresentada na Tabela 22.

Tabela 22. Conteúdo metálico na análise química quantitativa do teste-3.

Material	AQQTeste3(1)		AQQTeste3(2)	
	M3<1	M3<1-2>	M3<2-10>	M3>10
Massa Tot. (g)	4,36	1,62	1,59	4,94
Massa [Co] (g)	0,690	0,109	0,059	0,066
Massa [Cu] (g)	0,035	0,451	0,271	0,049
Massa [Fe] (g)	0,026	0,019	0,121	1,160
Massa [Mn] (g)	0,120	0,011	0,007	0,031
Massa [Al] (g)	0,008	0,189	0,178	0,268

O conteúdo metálico lixiviado nas diversas peneiras está apresentado na Tabela 23. Os cálculos foram realizados utilizando-se a equação 3. Observou-se que a maior quantidade de cobalto encontra-se no material M3<1 mm. Isto era esperado em função do fluxo de alimentação no moinho de martelo (241,4 g/min) ser o mais semelhante possível ao do teste-2.

Tabela 23. Conteúdo metálico nas peneiras teste-3.

Material	M3<1	M3<1-2>	M3<2-10>	M3>10
Massa Total (g)	1539,8	383,4	788,1	70,1
Massa [Co] (g)	243,68	25,80	29,24	0,94
Massa [Cu] (g)	12,36	106,74	134,32	0,70
Massa [Fe] (g)	9,18	4,50	59,97	16,46
Massa [Mn] (g)	42,38	2,60	3,47	0,44
Massa [Al] (g)	2,83	44,73	88,23	3,80

Na Figura 34 e Tabela 23 apresentam-se os resultados das recuperações do teste-3 nas diferentes peneiras. Observou-se que a maior quantidade de cobalto (81,3 %) encontra-se no material M3<1 mm, sendo esse o concentrado de cobalto. No material M3<1-2> mm e M3<2-10> mm a recuperação de cobalto é menor não atingindo a 10,0%. Já no material M3>10 mm a recuperação de cobalto é insignificante.

Tabela 23. Recuperação (%) de cobalto e cobre nas diversas peneiras

Recuperação	M1<1 mm	M1<1-2> mm	M1<2-10> mm	M1>10 mm
Cobalto	81,30%	8,60%	9,80%	0,30%
Cobre	4,90%	42,00%	52,90%	0,30%

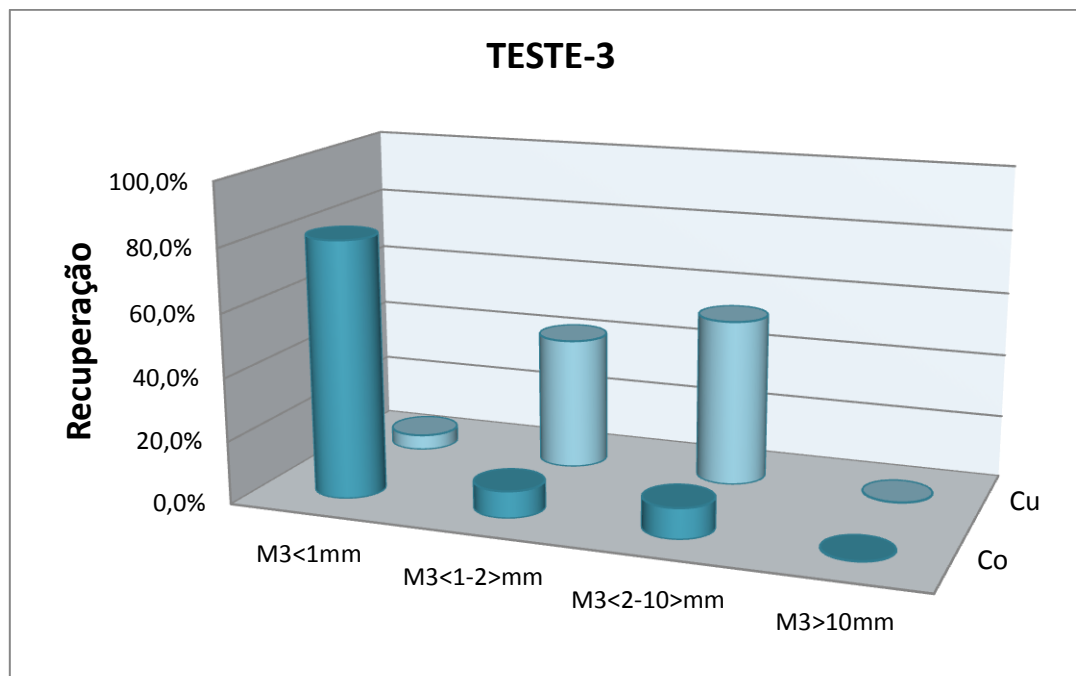


Figura 34. Distribuição da recuperação de cobalto e cobre para um fluxo de alimentação de 241,4 g/min.

De forma paralela o conteúdo de cobre nos teste-3 está distribuído principalmente nos materiais M3<1-2> mm (42,0 %) e M3<2-10> mm (52,9%). No material M3>10 mm a presença de cobre é insignificante. A granulometria destes materiais com granulometria >1 mm é favorável para a concentração gravimétrica do cobre utilizando a mesa wilfley.

A Tabela 24 apresenta os cálculos obtidos da distribuição dos elementos metálicos dissolvidos no teste-3, no material M3<1 mm.

Tabela 24. Distribuição dos elementos metálicos dissolvidos da amostra M3<1 mm.

	Co	Cu	Fe	Mn	Al
Massa (g)	243,68	12,36	9,18	42,38	2,83
Porcentagem	78,5 %	4,0 %	3,0 %	13,7 %	0,9 %

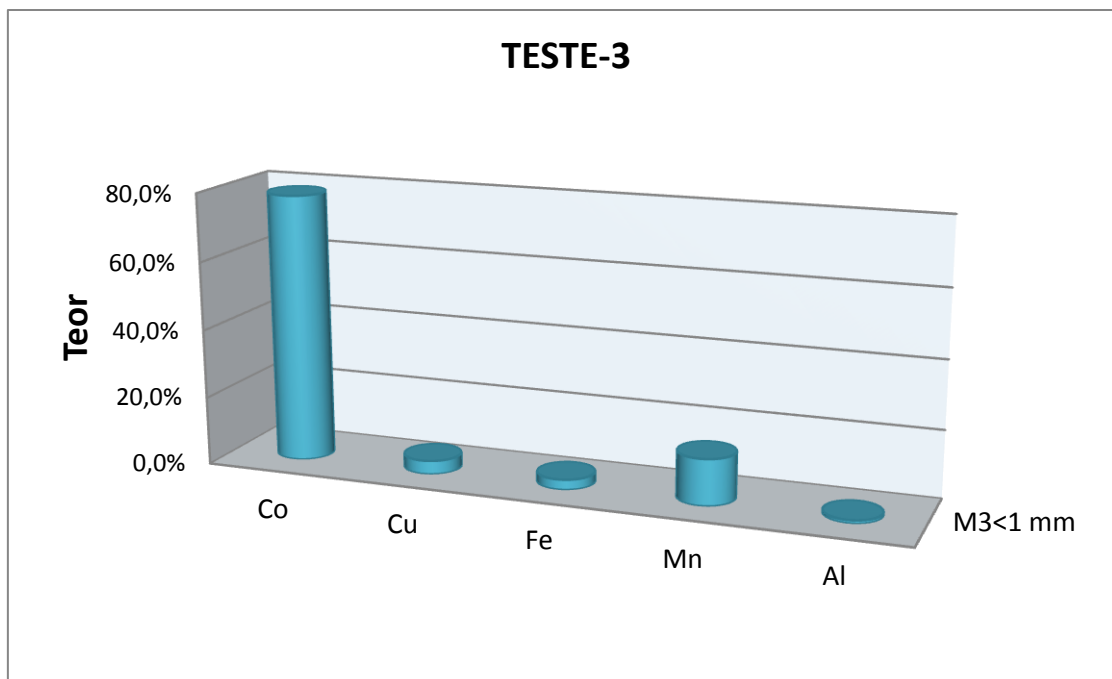


Figura 35. Distribuição percentual dos elementos metálicos lixiviados M3<1 mm.

Conforme aos resultados obtidos nos três testes realizados se pode observar que o fluxo de alimentação interfere diretamente na recuperação de cobalto em materiais finos. Isto favorece enormemente o processo de beneficiamento de cobalto, devido ao fato dos custos do processo ser mínimos e não necessitar de mão-de-obra qualificada.

Analisando-se os resultados da Figura 35 observou-se que o teor de cobalto levando em conta os elementos metálicos dissolvidos, é elevado, atingindo o valor de 78,5 %, mas neste caso a presença de manganês atinge o valor de 13,7 % e cobre 4,0 %. Observou-se que os outros elementos metálicos lixiviados no material M3<1 mm eram pequenos, Fe (3 %) e Al (0,9%). Analisando-se os resultados obtidos, observou-se que o fato de que a amostra para o teste-3 foi moída em um moinho de facas por um tempo de 41,2 minutos, aumentou a presença de outros elementos no concentrado de cobalto.

As perdas de material no teste-3 nos diferentes processos estão apresentadas na Figura 36. Observou-se que as perdas atingiram 28,1 % do total da amostra de 3331,4 g. As perdas foram maiores por conter mais etapas no processo, sendo que as etapas que ocasionaram as maiores perdas foram a moagem no moinho de martelos (6,3 %), peneiramento a seco (7,0 %) e peneiramento a úmido (7,8 %).

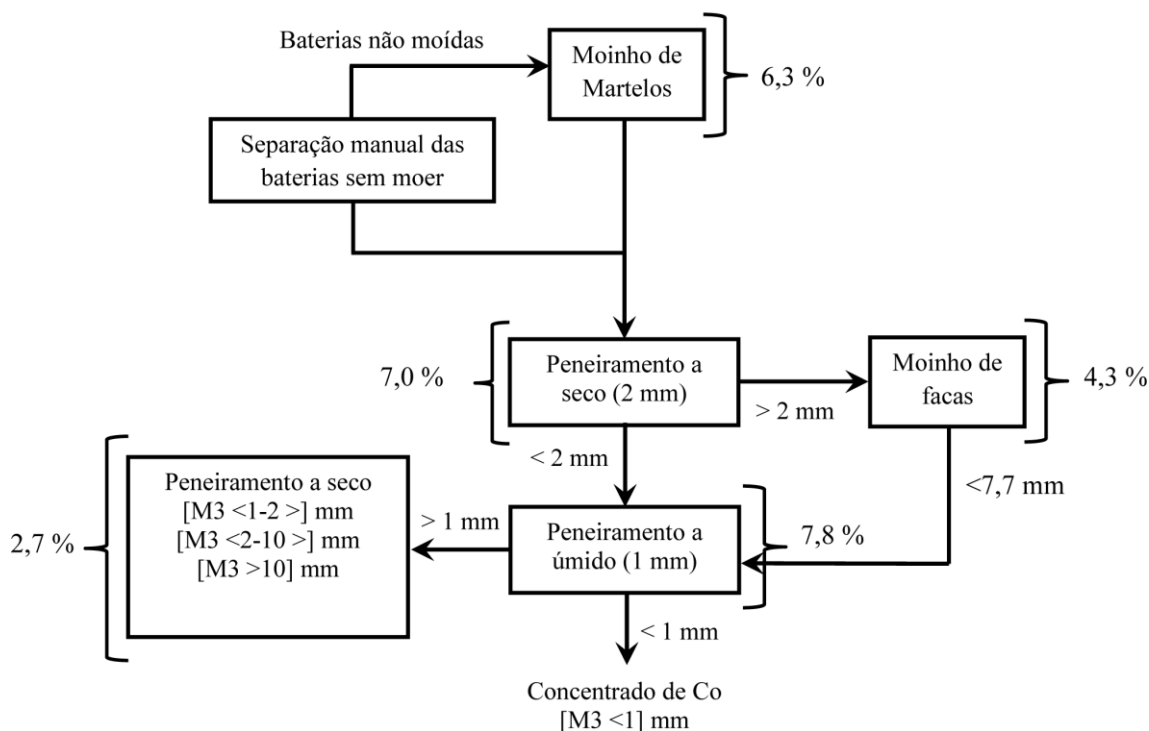


Figura 36. Perdas de material nos diferentes processos no teste-3.

Dos resultados obtidos, observou-se que as diferentes marcas e modelos das baterias não influem nos resultados de recuperação e teor de cobalto nos diferentes testes realizados.

A variável que define a recuperação e conteúdo metálico de cobalto dos materiais lixiviados dos diferentes testes realizados foi o fluxo de alimentação das baterias esgotadas ao moinho de martelos, sendo que a maiores fluxos de alimentação (máximo) obtiveram-se os melhores resultados.

No caso do Teste-3, onde foi realizada uma moagem adicional com um moinho de facas para reduzir a granulometria final do produto, pelos resultados obtidos, percebe-se que a moagem adicional aumenta a presença de outros elementos metálicos como Cu, Al, Fe, no concentrado de composto de cobalto.

Na Figura 37 observam-se graficamente as recuperações obtidas nos diferentes testes realizados. A figura 38 apresenta os conteúdos dos elementos metálicos dissolvidos na lixiviação dos materiais com granulometria <1 mm, dos testes realizados.

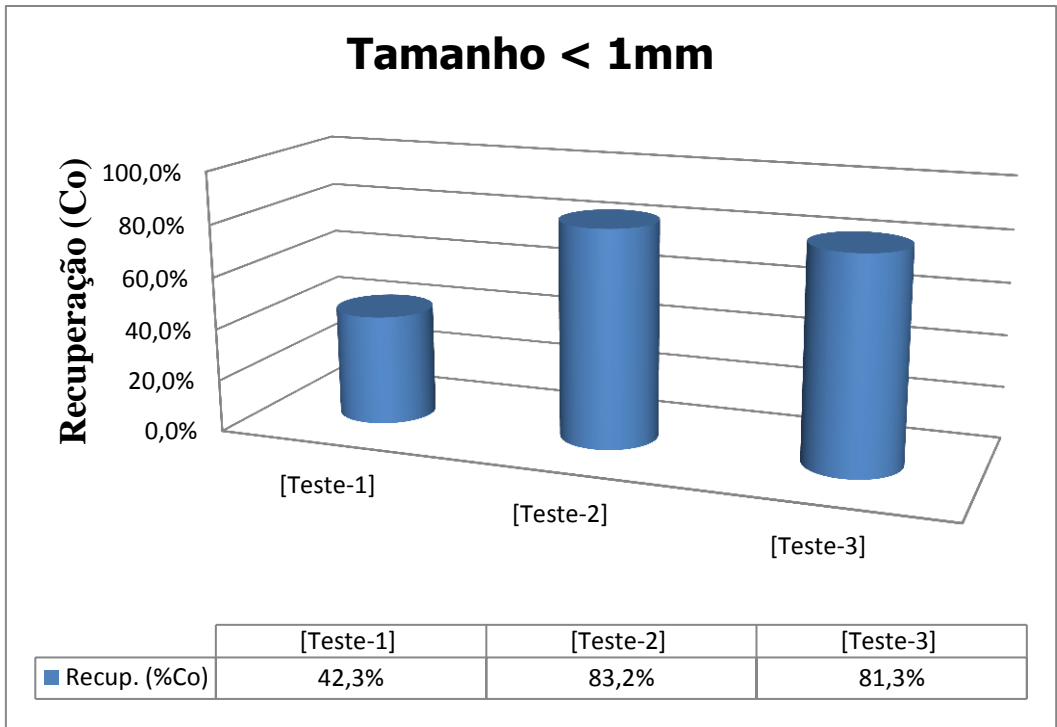


Figura 37. Recuperações de cobalto dos diferentes testes realizadas teste-1 (187,6 g/min), teste-2 (239,4 g/min) e teste-3 (241,4 g/min)

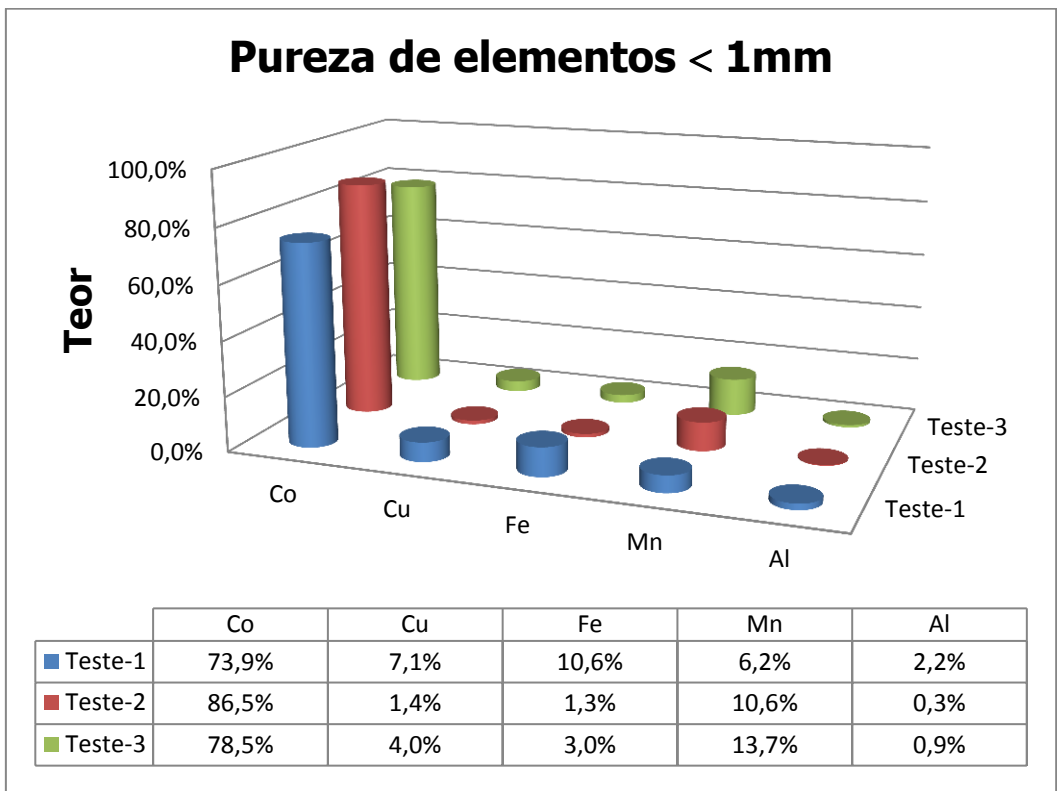


Figura 38. Teor dos elementos metálicos dos diferentes testes para uma granulometria <1 mm.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho oferece uma rota alternativa para recuperar elementos metálicos de valor econômico principalmente cobalto e cobre, apresentando como principal virtude o baixo custo de processamento para a obtenção de um concentrado de compostos de cobalto.

A maior taxa de alimentação influi diretamente na maior recuperação de cobalto no material fino <1 mm.

A melhor recuperação de cobalto obteve-se nos materiais com granulometria <1 mm para um tempo menor de alimentação.

A porcentagem de cobalto na lixiviação das amostras dos diferentes testes é superior quando o tempo de alimentação no moinho é menor (teste-2, 86,5% e teste-3, 78,5%).

O maior tempo de moagem utilizando o moinho de facas aumenta a presença de outros elementos metálicos no concentrado de cobalto, pelo fato de gerar mais materiais finos (teste-3).

O processo de moagem das baterias produz produtos de menor granulometria onde a presença de cobalto é maior e produtos de maior tamanho onde a presença de cobalto é mínima com elevado conteúdo de cobre metálico.

As perdas de material são devidas principalmente à geração de partículas ultrafinas que se perdem no processo de moagem, nos processos de peneiramento a seco e a úmido.

O processo de concentração gravimétrica utilizando a mesa mozley não é eficiente na separação de carbono do concentrado de cobalto.

Quanto maior a quantidade de material alimentado ao moinho em um menor tempo, maior é a liberação de composto de cobalto.

Independentemente das condições, todos os processos testados produziram um concentrado de composto de cobalto.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Avaliar o tamanho de mesh ótimo para realizar o peneiramento a úmido para a obtenção das maiores recuperações de cobalto com uma menor quantidade de outros elementos metálicos.
- Estudar os elementos tóxicos presentes na água utilizada no processo de beneficiamento.
- Realizar um estudo econômico dos custos do processo visando implementar uma planta piloto de recuperação de cobalto.
- Estudar a recuperação do "bulk" de cobre e alumínio utilizando processos de concentração gravimétrica.
- Estudar a separação de cobre e alumínio do "bulk" utilizando métodos de concentração gravimétrica que implique em menor custo.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] A. GARRITZ, J.A. CHAMIZO. *Química*. Ed. Wesley Longman, Naucalpan de Juárez, México, p. 16-21, 1998.
- [2] R. H. PETRUCCI, W. S. HARWOOD, F. G. HERRING. *Química General*. Octava edición, Ed. Pearson Educación S.A, p. 4-5, Madrid, España, 2003.
- [3] G. PISTOIA. *Batteries for Portable Device*. Ed. Elsevier, p. 55, San Diego, CA, USA, 2005.
- [4] I. R. HILL, E. E. ANDRUKAITINS. *Lithium-ion polymer cells for military applications*, Journal of Power Sources, vol. 129, p. 20-28, 2004.
- [5] M. S. WHITTINGHAM. *Lithium batteries and cathode materials*. Chemical Reviews, vol. 104 (10), p. 4271-4302, 2004.
- [6] G.G. AMATUCCI, J. M. TARASCON e L. C. KLEIN. *CoO₂, the end member of the Li_xCoO₂ solid solution*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 143, p. 1114-1123, 1996.
- [7] G. R. DARLIN and K. E. STROM. *Lithium Batteries: Research, Technology and Applications*, Nova Science Publishers, NY, USA, p. 31-32, 2010.
- [8] D. E. GARRETT. *Handbook of lithium and natural calcium chloride*, p. 26-28, Ed. Elsevier, 2004.
- [9] C. GROSJEAN, P. H. MIRANDA, M. PERRIN, P. POGGI. *Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.16, p. 1735-1744, 2012.
- [10] MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, resolução N° 401, 04 de novembro de 2008, disponível na internet: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589> acessado em 03 de junho de 2012.

-
- [11] R. GONZALES LUQUE. *Química general para las ciencias ambientales*. Editora Universitat de València, p. 260-261, Valencia, España, 2011.
- [12] C.A. VINCENT, B. SCROSATI. *Modern Batteries, An introduction to electrochemical power sources*. Second edition, cap.3, Burlington, MA, USA, 2003.
- [13] R. M. DELL and D.A.J. RAND. *Understanding Batteries*. p. 1, The Royal Society of Chemical, Cambridge, UK, 2001.
- [14] D. W. BALL. *Fisicoquímica*. Ed. International Thomson, p. 215, DF, Mexico, 2005.
- [15] M. BERGER. *Nano-Society, Pushing the Boundaries of Technology*. The Royal Society Chemistry, p. 228, Cambridge, UK, 2009.
- [16] M. S. PARK, *Performance evaluation of printed LiCoO₂ cathodes with PVDF-HFP gel electrolyte for lithium ion microbatteries*. vol. 53, p. 5523-5527, *Electrochimica Acta*, 2008.
- [17] D. S. GINLEY and D. CAHEN. *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*, p. 609, Cambridge University Press, NY, USA, 2012.
- [18] R. M. DELL and D.A.J. RAND. *Clean Energy*, p. 253-254, The Royal Society of Chemical, Cambridge, UK, 2004.
- [19] M. YOSHIO, R. J. BRODD and A. KOZA. *Lithium-Ion Batteries*. Ed. Springer, p. 1-8, NY, USA, 2009.
- [20] K. MURATA, S. IZUCHI, Y. YOSHIHISA. *An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries*. *Electrochimica Acta*, vol. 45, p. 1501-1508, 2000.
- [21] <http://www.cymbet.com/pdfs/AN-1041.pdf> acessado em 11-08-2012.
- [22] H. CHEN, M. ARMAND, G. DEMAILLY, F. DOLHEM, P. POIZOT, J. M. TARASCON. *From biomass to a renewable Li_xC₆O₆ organic electrode for sustainable Li-ion batteries*. The electrochemical Society, vol. 1, p. 348-355, 2008.

[23] P. W. ATKINS and L.L. JONES, *Chemical Principles The Quest For Insight, Third edition*. Ed. Freeman, p. 448, NY, USA, 2005.

[24] M. ARMAND and J. M. TARASCON, *Building better batteries*. Letters to Nature, vol. 451, p. 7, 2008.

[25] K. T. LEE and J. CHO, *Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries*. Nano Today, vol. 6, p. 28-41, 2011.

[26] H. KARAMI, F. TAALA. *Synthesis, characterization and application of $\text{Li}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles as cathode of lithium-ion rechargeable batteries*. Journal of Power Sources, vol. 196, p. 6400-6411, 2011.

[27] S. J. G. GONDELACH and A. P. C. FAAIJ. *Performance of batteries for electric vehicles on short and longer term*. Journal of Power Sources, vol. 212, p. 111-129, 2012.

[28] T. S. KABRE. *CO_3O_4 Thin films: Sol-gel Synthesis, Electrocatalytic Properties & Photoelectrochemistry*. Dissertação de mestrado, Ohio State University, Columbus, Ohio, USA, 2011.

[29] N. VAL, J. P. DECLERCQ, C. K. LIM and R. R. CRICHTON. *Structural analysis of haemin demetallation by L-chain apoferritins*. Journal of Inorganic Biochemistry, vol. 112, p. 77-84, 2012.

[30] N. KOPEC, A. YAMADA, G. KOBAYASHI, S. NISHIMURA, R. KANNO, A. MAUGER, F. GENDRON, C. M. JULIEN. *Structural and magnetic properties of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ electrode materials for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 189, p. 1154-1163, 2009.

[31] H. CHEN, M. ARMAND, G. DEMAILLY, F. DOLHEM, P. POIZOT and J. M. TARASCON. *From biomass to a renewable LiXC_6O_6 organic electrode for sustainable Li-Ion batteries*. Vol. 1, issue 4, p. 348-355, 2008.

[32] T. MINAMI, M. TATSUMISAGO, M. WAKIHARA, C. IWAKURA, S. KOHJIYA, I. TANAKA. *Solid State Ionics for Batteries*. Editorial Springer, cap.1, Tokyo, Japan, 2005.

[33] K. XU. *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chemical Reviews. vol. 104, p. 4303-4417, 2004.

[34] K. M. ABRAHAM. *Directions in secondary lithium battery research and development*. Electrochimica Acta, vol. 38, N° 9, p. 1233-1248, 1993.

[35] C. A. C SEQUEIRA and A. HOOPER. *Solid State Batteries*, N° 101, p. 27-77, Nato ASI Series: Applied Sciences, Netherlands, 1985.

[36] J. F. PAULINO, N. G. BUSNARDO E J. C. AFONSO. *Processamento de pilhas Li/MnO₂ usadas*. Química Nova, vol. 30, p. 718-722, 2007.

[37] K. E. AIFANTIS, S. A. HACKNEY and R. V. KUMAR. *High Energy Density Lithium Batteries*. Ed. Wiley-VCH, p. 81-93, Alemanha, 2010.

[38] A. VÄYRYNEN, J. SALMINEN. *Lithium ion battery production*. The Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 46, p. 80-85, 2012.

[39] G. A. NAZRI and G. PISTOIA. *LITHIUM BATTERIES Science and Technology*. Ed. Springer, Cap. 4, NY, USA, 2009.

[40] A. H KEIHNE. *Battery Technology Handbook*. Second edition. Ed. Expert Verlag, Cap. 1, NY, USA, 2003.

[41] A. PATIL, V. PATIL, D. W. SHIN, J. W. CHOI, D. S. PAIK and S. J. YOON. *Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries*. Materials Research Bulletin, vol. 43, p. 1913-1942, 2008.

[42] N. BOCCHI, L. C. FERRACIN, S. R. BIAGGIO. *Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental*. Química nova na escola. N° 11, 2000.

-
- [43] A. F. RAKOTONDRAINIBE, A. J. APPLEBY and F. E. LITTLE. *Comparative Study of Anode Materials for Lithium-Ion Cells*, *Electrochemical Society Proceeding*. vol. 98 (16), p. 1-10, NY, USA, 1999.
- [44] R. MOSHTEV, B. JOHNSON. *State of the art commercial Li-ion batteries*. *Journal of power sources*.vol. 91, p. 86-91, 2000.
- [45] H. SUN, X. HE, J. REN, J. LI, C. JIANG, C. WAN. *Hard carbon/lithium composite anode materials for Li-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 4312-4316, 2007.
- [46] M. ZACKRISSON, L. AVELLAN, J. ORLENIUS. *Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles - Critical issues*. *Journal of cleaner production*.vol. 18, p. 1519-1529, 2010.
- [47] D. AURBACH, M. D. LEVI, E. LEVI, B. MARKOVSKY, K. GOMLSKI, R. OESTEN, U. HEIDER and L. HEIDER. *On the Electrochemical Behavior of Lithium Insertion Electrodes*. vol 98 (16), p. 173-188, NY, USA, 1999.
- [48] H. VARELA, F. HUGUENIN, M. MALTA, R. M. TORRESI. *Materiais para cátodo de baterias secundarias de lítio*. *Química Nova*. vol. 25 (2), p.287-299, 2002.
- [49] M. NOEL, V. SURYANARAYANAN. *Role of carbon host lattices in Li ion intercalation/de-intercalation processes*. *Journal of power sources*. vol. 111, p. 193-209, 2002.
- [50] C. H. DOH, B. S. JIN, J. H. LIM, S. MOON. *Electrochemical characteristics of lithium transition-metal oxides as an anode material in a lithium secondary battery*. *Journal of chemical engineering*. vol. 19 (5), p. 749-755, 2002.
- [51] N. ARIEL. *Integrated thin film batteries on silicon*. Tese de doutorado, MIT, cap. 2, MA, USA, 2005.

-
- [52] T. ERIKSSON. *LiMn₂O₄ as a Li-Ion Battery Cathode- From Bulk to Electrolyte Interface*. Tese de doutorado em química inorgânica, Uppsala University, Swedish, 2001.
- [53] D. LINDEN, T. B. REDDY. *Handbook of Batteries*. Ed. McGraw-Hill Handbooks, capítulos 34-35, 2008.
- [54] P. B. BALBUENA and Y. WANG. *Lithium-Ion Batteries, Solid-Electrolyte Interphase*. Ed. Imperial College Press. p. 140-154, London, UK, 2004.
- [55] W. A. VAN SHALKWIJK, B. SCROSATI. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic Publisher, USA, p. 1-79; 135-251, 2002.
- [56] A. ANDERSSON. *Surface phenomena in Li-Ion batteries*. Dissertation from the faculty of Science and Technology, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala.P. 1-13; 22-38, 2001.
- [57] R. CALÇADA COSTA, *Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [58] S. S. ZHANG, T. R. JOW, K. AMINE, G. L. HENRIKSEN. *LiPF₆ – EC – EM C – Electrolyte for Li-Ion Batteries*. Journal of Power Sources, vol. 107 (1), p. 18-23, 2002.
- [59] D. W. IHM, J. G. NOH and J. Y. KIM. *Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery*. Journal of Power Sources. vol. 109, p.388-393, 2002.
- [60] D. A. BERTUOL. *Recuperação de Níquel, Cobalto e Terras Raras de Baterias Níquel Metal Hidreto–NiMH*, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [61] J. H. SWISHER. *Materials processing*. Ed. Southern Illinois University at Carbondale, p. 29-34, Indiana, USA, 2005.

[62] A. M. BERNARDES, J. A. S. TENORIO, D. C. R. ESPINOSA. *Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation*. Journal of power sources, vol. 124, p. 586-589, 2003.

[63] C. C. B. M. SOUZA, D. C. OLIVEIRA, J. A. S. TENORIO. *Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching*. Journal of power sources, vol. 103, p. 120-1326, 2001.

[64] A. VASSART. *A chemical recycling scheme for used primary batteries*. In: Rewas 99. Global symposium on recycling waste treatment and clean technology, vol. II, p. 1139-1146, TMS. 1999.

[65] P. ZHANG, T. YOKOYAMA, O. ITABASHI, T. M. SUZUKI, K. INOUE. *Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries*. Hidrometallurgy, vol. 47, p. 259-271, 1998.

[66] E. B. SCHULZ. *Introducción a la Metalurgia*. Universidad de Santiago de Chile, p. 128-139, Santiago, Chile, 2003.

[67] B. A. WILLS and T. J. NAIPER-MUNN. *Minerals Processing Technology*. Seventh edition, Ed. Elsevier, p.108-110, Oxford, UK, 2006.

[68] A. RON and K. PENEV. *Disassembly and recycling of electronic consumer products: an overview*. Technovation. vol. 15. N° 6, p. 363-374, 1995.

[69] B. A. WILLS. *Tecnología de Procesamiento de Minerales*. Ed. Limusa S.A., México, p. 568, 1987.

[70] O. PAVES, *Apuntes de Concentración de Minerales II*, Universidad de Atacama, Chile.

<http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/Pavez/APUNTES%20%20DE%20CONCENTRACI%C3%83%E2%80%9CN%20DE%20MINERALES%20II.pdf>acessado

14/08/2012.

[71] M. C. FUERSTENAU and K. N. HAN. *Principles of Minerals Processing*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. Chapter 6, Littleton, Colorado, USA, 2003.

[72] C. H. SAMPAIO, L. M. M. TAVARES. *Beneficiamento Gravimétrico: Uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade*. Ed. Porto Alegre: Editora UFRGS, vol. 1, p. 414-446, 2005.

[73] W. D. CALLISTER. *Materials Science and Engineering and Introduction*, 7th Edition, Danvers, MA, USA, p 766-767, 2007.

[74] C. K. LEE and K. I. RHEE. *Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 109, p. 17-21, 2002.

[75] L. Li, R. CHEN, F. SUN, F. WU, J. LIU. *Preparation of LiCoO₂ films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process*. Hydrometallurgy. vol. 108, p. 220-228, 2011.

[76] J. XU, H. R. THOMAS, R. W FRANCIS, K. R. LUM, J. WANG and B. LIANG. *A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries*. Journal of Power Sources. vol. 177, p.512–527, 2008.

[77] M. CONTESTABILE, S. PANERO and B. SCROSATI. *A laboratory-Scale Lithium-ion battery recycling process*. Journal Power Sources. vol. 92, p. 65-69, 2000.

[78] C. O. VADENBO. *Prospective Environmental Assessment of Lithium Recovery in Battery Recycling*. Master Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETHZ), Germany, 2009. <http://www.uns.ethz.ch/pub/publications/pdf/1717.pdf> acessado 20-08-2012.

[79] S. M. SHIN, N. H. KIM, J. S. SOHN, D. H. YANG and Y. H. KIM. *Development of a metal recovery process from film Li-ion battery wastes*. Hydrometallurgy. vol. 79, p. 172-181, 2005.

[80] S. SAEKI, J. LEE, Q. ZHANG and F. SAITO. *Co-grinding LiCoO₂ with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product*. International Journal Mineral Processing. vol. 74, p. 373-378, 2004.

[81] Q. ZHANG, J. LU, F. SAITO, C. NAGATA and Y. ITO. *Room temperature acid extraction of Co from LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O₂ by a mechanochemical treatment*. Advanced Powder Technology. vol. 11, p. 353-359, 2000.

[82] M. CONTESTABILE, S. PANERO, B. SCROSATI. *A laboratory-scale lithium battery recycling process*. Journal of Power Sources. vol. 83, p. 75-78, 1999.

[83] D. P. MANTUANO, G. DORELLA, R. C. A. ELIAS, M. B. MANSUR. *Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272*. Journal of Power Sources. vol. 159, p. 1510-1518, 2006.

[84] S. CASTILLO, F. ANSART, C. LABERTY-ROBERT, J. PORTAL. *Advances in the recovering of spent lithium battery compounds*. Journal of Power Sources. vol. 112, p. 247-254, 2002.

[85] C. K. LEE, K. I. RHEE. *Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources. vol. 109, p. 17-21, 2002.

[86] L. GAINES and R. CUENCA. *Costs of Lithium-Ion Batteries for Vehicles*. United States Department of Energy. Argonne, Illinois, USA, 2000. www.transportation.anl.gov/pdfs/TA/149.pdf acessado 16/08/2012.

[87] R. C. WANG, Y. C. LIN, S. H. WU. *A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries*. Hydrometallurgy. Vol. 99, pp. 194-201, 2009.

[88] J. NAN, D. HAN, X. ZOU. *Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction*. Journal of Power Sources. vol. 152, p. 278-284, 2005.

9. TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos completos publicados em periódicos

1. S. R. KUNST, J. F. MATOS, M. A. KORB, C F. MALFATTI. *Obtención y Caracterización de Revestimientos Protectores a Base de Silanos para la Protección de Aceros Galvanizados*. **Información Tecnológica**, Vol. 22(5), 67-76 (2011).
2. S. R. KUNST, J. F. MATOS, E. A. LEAL DA SILVA, C. F. MALFATTI. *Tratamiento Superficial de Acero Galvanizado con Películas Híbridas formadas por 3-trimetoxisililpropil metacrilato (TMSPMA) y Tetraetoxisilano (TEOS)*. **Información Tecnológica**. Vol. 23(1), 89-98 (2012).
3. J. F. MATOS, F. P. MOTTA, E. S. RIEDER, C. F. MALFATTI. *Caracterización de Revestimientos de Niobio formados por Aspersión Térmica a Plasma sobre Acero API 5L X65*. **Información Tecnológica**. Vol. 23(4), 97-104 (2012).
4. J. MATOS, F. MOTTA, L. ANTONINI, E. SCHNEIDER, R. SCHROEDER, C. MALFATTI. *Desgaste por abrasión del acero API 5L X65 revestido con niobio por aspersión térmica a plasma y con inconel 625 por soldadura*. **Dyna**, año 79, Edición. 175, pp. 97-103, 2012.
5. S. KUNST, E. LEAL DA SILVA, L. ANTONINI, J. MATOS, C. OLIVEIRA, C. MALFATTI. *Galvanized steel pre-treated with hybrid film cured by uv: influence of photoinitiator concentration on the corrosion resistance*. **J. Chil. Chem. Soc.**, 57, N° 4, pp. 1464-1468, 2012.
6. J. MATOS, M. REIS, E. PELIZZARI, T. CLARKE, I MULLER. *Evaluación micromagnética del nivel de tensiones en alambres de tracción de risers flexibles*. **Dyna**, año 80, Edición 177, pp. 108-114, 2013.
7. S. KUNST, J. MATOS, L. ANTONINI, G. LUDWIG, L. FUHR, C. MALFATTI. *Acero galvanizado pre-tratado con películas híbridas obtenido por recubrimiento por inmersión: influencia de la velocidad de retirada del substrato del sol*. **Avances en Ciencia e Ingeniería**. vol. 4(1), pp. 97-107, 2013.
8. L. M. ANTONINI, J. F. MATOS, S. R. KUNST, L. T. FUHR, C. T. OLIVEIRA, C. F. MALFATTI. *Estudo do efeito da densidade de corrente no processo de*

obtenção de superfícies nanoestruturadas de titânio. LatinAm. Metal. Mat. vol. 34, N° 1, pp. 92-100, 2013.

9. P. SCHEFFEL, L. FUHR, J. MATOS, S. KUNT, G. LUDWIG, C. MALFATTI, C. OLIVEIRA. *Anodización de aceros inoxidables como tratamiento superficial para la obtención de estructuras porosas. LatinAm. Metal. Mat.* (Aceito 2014).

Trabalhos completos publicados em anais de evento

1. KUNST, S. R.; LUDWIG, G. A.; SANTANA, J. A.; SARMENTO, V. H. V.; MATOS, J.; OLIVEIRA, C. T.; MULLER, I. L.; MALFATTI, C. F. *Resistência à corrosão de filmes híbridos aplicados sobre folhas de flandres: solução precursora acidificada com ácido clorídrico. CBECIMAT - Joinville – SC, 2012.*