

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

Obtenção de solução concentrada em lítio e cobalto a partir de baterias de íons de lítio através da combinação de processos hidrometalúrgicos de baixo impacto ambiental

Ana Javorsky da Costa

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2015

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

Obtenção de solução concentrada em lítio e cobalto a partir de baterias de íons de lítio através da combinação de processos hidrometalúrgicos de baixo impacto ambiental

Ana Javorsky da Costa

Engenheira Metalúrgica

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR, 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 de Materiais

Porto Alegre – RS

2015

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 geral, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes - UFRGS

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol - UFSM

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Adriane Lawisch Rodriguez – UNISC

Prof^a. Dr^a. Andrea Pokorny Chiappin – PPGE3M – UFRGS

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit – PPGE3M – UFRGS

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus pais, Juca e Cris, ao meu irmão,
Raul, aos meus avós, e aos meus amigos,
pelo amor e suporte à mim dedicados ao longo
destes anos.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão da bolsa de estudos para a realização da presente pesquisa.

À Prof^a. Dra. Andréa Moura Bernardes, pela orientação e compreensão ao longo dos dois últimos anos.

Ao Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol, pela co-orientação e assistência prestadas nos experimentos conduzidos na UFSM.

À Msc. Mariana Moro Bassaco e à Eng. Camila Ottonelli, pela colaboração na realização das análises de AAS na UFSM.

À estudante de iniciação científica Letícia Capalonga Pittol, pela ajuda na condução dos experimentos e análises.

A equipe do Centro de Ecologia da UFRGS (CENECO), pela eficiência na realização de análises quando solicitadas.

A todos os colegas do LACOR pelo auxílio prestado ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Lítio	5
3.2. Cobalto.....	6
3.3. Sucata eletrônica: um panorama global	7
3.4. A expansão da telefonia móvel e o aumento do descarte.....	9
3.5 Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS).....	12
3.6. Baterias de íons de lítio (BIL): Características e aplicações	14
3.7. Técnicas de reciclagem aplicadas à BIL	15
3.7.1 Processamento mecânico	16
3.7.2. Processos térmicos	17
3.7.3 Processos químico-mecânicos.....	17
3.7.4. Processos hidrometalúrgicos	18
3.7.5. Extração por Solvente	20
3.7.6. Processos eletroquímicos	23
3.7.7. Processo híbridos de reciclagem de BIL	23
3.7.7.1. Processos hidro-pirometalúrgicos	23
3.7.7.2. Associação de desmontagem, lixiviação ácida, precipitação química e extração por solvente.....	24
3.7.7.3. Associação de processamento mecânico, extração de eletrólito, dissolução de eletrodo e redução eletroquímica de cobalto.	25
3.7.8. Reciclagem simultânea de tipos mistos de baterias.....	25
3.7.9. Síntese e renovação do material catódico.....	27
3.7.10. Processos comerciais de reciclagem de BIL.....	28
3.7.11. Reciclagem de BIL no Brasil	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31

4.1. Caracterização das carcaças metálicas por MEV-EDS.....	34
4.2. Processamento mecânico	34
4.3. Caracterização da fração ≤ 1 mm após digestão em água régia	34
4.4. Lixiviação da fração ≤ 1 mm em ácido DL-málico 1,5 M	35
4.5. Separação de metais via extração por solvente.....	36
4.6. Esgotamento do extrato via ácido DL-málico	38
4.7. Métodos Analíticos	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1. Caracterização de carcaças metálicas por MEV-EDS	40
5.2. Caracterização do material e lixiviação com ácido DL-málico 1,5 M... 41	
5.3. Extração por solvente via D2EHPA diluído em querosene	44
5.4. Esgotamento (stripping) da fase orgânica por ácido DL-málico	46
6. CONCLUSÕES	48
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	49
8. REFERÊNCIAS	50

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações atuais do lítio na indústria [18].	5
Figura 2: Produção mundial histórica de cobalto e evolução do preço do metal [22].	6
Figura 3: Representação da estrutura e do funcionamento de uma BIL [38]	14
Figura 4: Representação esquemática do princípio da extração por solvente.	20
Figura 5: Sequência experimental geral do trabalho.	32
Figura 6: Teor de elementos dissolvidos por faixa granulométrica [77].	33
Figura 7: Reator para Digestão com Sistema de Refluxo	35
Figura 8: Aparato utilizado nos experimentos de extração por solvente e esgotamento.	37
Figura 9: Fluxograma dos processos de extração por solvente e esgotamento.	38
Figura 10: Caracterização de carcaças pela quantidade de material ativo na célula. Na imagem: (1) Bateria marca desconhecida (2) Bateria LONTIN (3) Bateria NOKIA.	40
Figura 11: Padrão da difração de raios-x em amostra da fração < 250 µm.	42
Figura 12: Distribuição metálica na fração < 250 µm obtida por FRX.	42
Figura 13: Sequência experimental 1: extração de metais para a fase orgânica em função do pH.	46
Figura 14: Sequência experimental 2: extração de metais para a fase orgânica em função do pH.	46

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Alterações esperadas pela aplicação da PNRS [36].	13
Tabela 2: Composição química característica de uma BIL [41].	16
Tabela 3: Processos de reciclagem aplicados a BIL.....	16
Tabela 4: Quantificação e pesagem da amostra de baterias pré e pós moagem [77].	33
Tabela 5: Distribuição granulométrica do material moído [77].	33
Tabela 6: Valores de pH empregados nos experimentos de extração por solvente	36
Tabela 7: Resultado das análises de MEV-EDS em carcaças metálicas (%).	40
Tabela 8: Comparação entre os valores obtidos na digestão em água régia e na lixiviação em ácido DL-málico 1,5M, sendo 1 mm>F1>500 µm e 500 µm>F2>250 µm.	43
Tabela 9: Eficiência da lixiviação via ácido DL-málico 1,5M em relação ao teor de metais lixiviados com água régia na amostra, sendo 1 mm>F1>500 µm e 500 µm>F2>250 µm.....	43
Tabela 10: Comparação entre as concentrações dos metais no lixivado inicial e o teor remanescente nos refinados após extração por solvente nos valores de pH especificados	44

LISTA DE ABREVIATURAS

A/O	Proporção entre fase aquosa e fase orgânica
AAS	Espectroscopia de absorção atômica
ARF	Taxa Adiantada de Reciclagem (Advanced Recycling Fee)
ATCC	bactéria <i>Acidithiobacillusferrooxidans</i>
BIL	Bateria de ions de lítio
BLMP	Baterias de lítio-metal polímero
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EPA	Environmental Protection Agency
EPS	Deposição eletroforétrica
LME	London Metal Exchange
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PC-88A	2-etilexil hidrogênio fosfonato de 2-etil-hexilo
pH	Potencial hidrogeniônico
PRO	Producers Recycling Organization
REP	Responsabilidade Estendida ao Produtor
REEE	Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos
RIP	Responsabilidade Individual do Produtor
S/L	Proporção entre fase sólida e fase líquida
WEEE	Waste Electric and Electronic Equipment
XRD	Difração de raios-x
XRF	Fluorescência de raios-x

LISTA DE SÍMBOLOS

%E	Porcentagem (ou fator) de extração
$3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Eritrita
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	Ácido DL-málico
Cl_2	Cloro
Co	Cobalto
$\text{Co}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cobalto
Co^{+3}	Íon trivalente de cobalto
Co^{2+}	Íon divalente de cobalto
Co_3S_4	Linaeita
CoCO_3	Carbonato de cobalto
$\text{CoS}_2 \cdot \text{CoAs}_2$	Cobaltita
Cu	Cobre
D	Coefficiente de distribuição do soluto
D2EHPA	Ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico
DA	Coefficiente de distribuição do soluto A
DB	Coefficiente de distribuição do soluto B
e^-	Elétron
Fe^{3+}	Íon trivalente de ferro
g	Gramas
$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Gramas por litros
h	Horas
H_2O	Água
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico

HNO ₃	Ácido Nítrico
KPa	Quilo pascal
Li	Lítio
Li ⁺	Íon de lítio
Li ₂ O	Óxido de lítio
LiCoO ₂	Óxido de lítio-cobalto
LiMnO ₂	Óxido de lítio-manganês
LiNiO ₂	Óxido de níquel-lítio
LiPF ₆	Hexafluorofosfato de lítio
M	Mols por litro (Molar)
min	Minutos
mm	Milímetros
MnCO ₃	Carbonato de manganês
NaCO ₃	Carbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônio
Ni	Níquel
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato de níquel hexahidratado
NO _x	Óxidos de nitrogênio
PVC	Cloreto de Polivinil
SO ₃	Trióxido de enxofre
T	Temperatura
t	Tempo
μm	Mícron

RESUMO

Em uma única bateria de íons de lítio (BIL) encontra-se tipicamente 5-7% em massa de lítio, 5-20% de cobalto, além de uma quantidade considerável de cobre, alumínio e manganês, entre outros metais. Apesar das variações encontradas na composição do material catódico entre baterias de diferentes modelos e marcas, as elevadas concentrações de metais em relação àquelas identificadas em matérias-primas virgens tornam as baterias de íons de lítio (BIL) fontes secundárias cada vez mais importantes de metais de valor. Por esse motivo, o desenvolvimento e otimização de sistemas que visam à recuperação destes componentes têm sido o foco de muitos estudos. A associação de processamento mecânico a técnicas hidrometalúrgicas vem sendo eficientemente utilizada na recuperação de metais de valor presentes em BIL e demais resíduos de origem tecnológica. O presente estudo visa o desenvolvimento de um processo para a separação dos metais encontrados majoritariamente na fração sólida inferior a 1mm obtida após dois passos simples de moagem e peneiramento, especificamente lítio, cobalto, manganês e níquel. A fim de minimizar a produção de efluentes e reduzir o impacto causado pelo uso de reagentes tóxicos, este trabalho foca-se no desenvolvimento de uma rota de reciclagem que seja ecologicamente correta e também eficiente na recuperação de metais. Até o presente momento, as técnicas de reciclagem hidrometalúrgicas aplicadas a esses dispositivos vêm utilizando principalmente ácidos nocivos ao meio ambiente, como o H_2SO_4 , HCl e HNO_3 . A presente investigação visa avaliar o uso do ácido orgânico e biodegradável DL-málico como agente de lixiviação alternativo aos ácidos inorgânicos, associado a uma etapa posterior de extração por solvente empregando ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) diluído em querosene. A extração de metais a partir da fase orgânica utilizando ácido DL-málico também foi estudada. Este procedimento promove a recuperação de metais e a regeneração da fase orgânica para futuras extrações. A combinação de técnicas estudada, visando desempenho ambiental adequado, apresentou resultados promissores na separação de cobalto, lítio e manganês a partir da sucata de BIL. O ácido DL-málico 1,5 M demonstrou elevada eficiência no que diz respeito à lixiviação dos metais de interesse nesse estudo, atingindo 96% para cobalto e 100% para lítio e manganês em relação aos valores obtidos por digestão em água régia. Nos experimentos de extração de solvente, foi possível concentrar lítio e cobalto na fase aquosa enquanto

contaminantes como manganês e ferro foram extraídos para a fase orgânica, especialmente para valores de pH inferior a 3. O processo de esgotamento por ácido DL-málico 1,5 M e 3 M necessita averiguações mais aprofundadas, porém provou-se capaz de recuperar parte do lítio e cobalto que havia sido extraída para o solvente, enquanto ferro e manganês mantiveram-se na fase orgânica, possibilitando a separação de metais e resultando em uma solução aquosa rica em lítio e cobalto e livre de contaminantes.

ABSTRACT

In one single Li-ion battery it is typically found 5-7% lithium, 5-20% cobalt, in addition to considerable amounts of copper, aluminum and manganese, among other metals. These metals hold strategic importance both as commodities and industrial resource for many different applications, including the electronic sector itself, and can be separated by the combination of different techniques of mechanical and hydrometallurgical processes. Despite the variations that can be found in the composition of the cathodic material of batteries from different models and brands, the average grade of metals contained in these devices is much higher than the highest grade minerals and are rich specially in cobalt, lithium and manganese. Therefore, Li-ion batteries (LIB) become increasingly important secondary sources of these metals, and the development and optimization of systems aiming the recovery of these components has been the focus of many studies in the field. Employing environmentally friendly techniques is nowadays essential in every industrial as well as research efforts. Mechanical processes associated with hydrometallurgical systems have been proved an efficient combination in the recovery of valuable metals from LIB and in meeting environmental demands. The present study focused on developing a system to separate individually the metals mostly found in the fraction below 1mm obtained after the two simple mechanical processes steps of milling and sieving, which are lithium, cobalt, manganese and nickel. In order to minimize the generation of effluents and reduce the impact caused by the use of highly toxic reagents, this work focused in developing environmentally adequate techniques which are also efficient in metal recovery. Hydrometallurgical recycling techniques used for such devices generally involve the use of environmentally hazardous acids, such as the H_2SO_4 , HCl and HNO_3 . This study aims to study the use of biodegradable organic acid, DL-malic acid as a leaching agent alternative to the inorganic acids normally used, associated to a following solvent extraction step employing Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) diluted in kerosene. The stripping of metals from the organic phase using different concentrations of DL-malic acid was also studied. This procedure promotes the recovery of metals and regeneration of organic phase for further extractions. This association of techniques for adequate environmental performance and high efficiency has presented promising results in the separation of cobalt, lithium and manganese from waste

lithium-ion batteries. DL -malic acid 1.5 M proved high efficiency leaching the target metals of this study, reaching 96% for cobalt and 100% for manganese and lithium with respect to the results obtained by aqua regia digestion. The solvent extraction experiment allowed the concentration of lithium and cobalt in the aqueous phase, while contaminants such as manganese and iron were extracted into the organic phase, especially at pH values below 3. The stripping stage via DL- malic acid 1.5 M and 3 M demands deeper investigation, but it was proved capable to recover part of lithium and cobalt which had been previously extracted into the solvent, while iron and manganese remained in the organic phase, allowing the separation of metals and resulting in an aqueous solution rich in lithium and cobalt and free from contaminants.

1. INTRODUÇÃO

A crescente expansão e evolução da indústria dos dispositivos portáteis nas últimas décadas fizeram do Brasil o quinto país no mundo em acesso à tecnologia móvel. Dados preliminares da ANATEL revelam que o Brasil encerrou setembro de 2013 atingindo a marca de 268,3 milhões de unidades de telefones celulares no mercado, o que representa um aumento de 25% em apenas três anos [1, 2]. Estudos anteriores indicaram que de 10 a 20% dos telefones celulares no Brasil tornam-se obsoletos em um período de um ano [3]. Baterias de íons de lítio (BIL) há anos tornaram-se a fonte de potência preferida para esses dispositivos. Em média, uma única BIL contém, em massa, 5-7% de lítio, 5-20% de cobalto, além de aproximadamente 13% de cobre e 10% de alumínio, sendo sua vida útil em torno de 18 meses [4].

Independentemente da grande quantidade de equipamentos eletrônicos circulando no país e do conseqüente acúmulo em seu descarte, a reciclagem completa desses materiais, incluindo a recuperação final de materiais, incluindo metais, não é realizada no Brasil, principalmente devido à falta de infraestrutura e *expertise* em tecnologia reversa, ocorrendo normalmente em países como Bélgica, Canadá e Cingapura [5]. A Política Nacional dos Resíduos Sólidos, sancionada em 2010 pelo presidente Luiz Inácio Lula da Silva, estabelece novas diretrizes para a indústria de eletrônicos no Brasil. Algumas dessas diretivas incluem ações de logística reversa que permitem a reutilização da sucata eletrônica no processo produtivo de novos equipamentos eletrônicos. Portanto, à medida que emergem novas legislações a respeito do gerenciamento de sucata eletrônica, um maior desenvolvimento das infraestruturas para tal fim torna-se obrigatório para que sejam atendidas as desafiantes metas impostas por tais políticas ambientais. Além disso, a reciclagem de material eletrônico mostra-se econômica e socialmente atraente, a medida que possui um crescente potencial de gerar um grande número de empregos diretos e indiretos e impulsionar as economias locais [6].

Técnicas diversas de processamento mineral, hidrometalúrgicas, pirometalúrgicas e eletrometalúrgicas vêm sendo pesquisadas visando à segregação e recuperação de metais presentes em BIL. Dentre essas, as técnicas hidrometalúrgicas assumem papel proeminente visto que não geram os gases tóxicos resultantes da pirometalurgia e, após tratamento, seus efluentes líquidos

podem ser reutilizados no processo. Através da hidrometalurgia é possível obter metais de alta pureza, sais e hidróxidos.

A recuperação hidrometalúrgica de metais envolve, geralmente, uma associação de técnicas distintas e processamento mecânico prévio para otimizar o processo. A investigação desses métodos permite o desenvolvimento de processos de reciclagem ambientalmente adequados e também interessantes do ponto de vista econômico [7]. Porém, a maioria dessas abordagens utilizam ácidos inorgânicos tais como H_2SO_4 [8, 9], HCl [10] e HNO_3 [11]. Apesar de eficientes na dissolução de metais, tais ácidos liberam SO_3 , Cl_2 e NO_x durante a lixiviação, e a solução obtida ao final do processo acaba por ser nociva ao meio ambiente.

Através da lixiviação do material sólido, uma grande variedade de metais é dissolvida na fase aquosa, de modo que técnicas subsequentes de separação são necessárias para recuperar os metais alvo individualmente. Técnicas de separação empregadas na recuperação de metais provenientes de sucata de baterias incluem precipitação seletiva [12], extração por solvente [2], destilação [13], entre outras.

O presente trabalho investiga o desempenho do ácido orgânico DL-málico, biodegradável e potencialmente menos nocivo que os inorgânicos comumente utilizados, como agente alternativo para a lixiviação de metais presentes em BIL. O ácido DL-málico é um membro da família C4-dicarboxílico, dissolve-se facilmente em água e degrada-se sem dificuldades tanto sob condições aeróbicas quanto anaeróbicas em comparação a HCl , HNO_3 e H_2SO_4 . Ao final do processo, pode também ser reciclado e reutilizado em lixiviações subsequentes. Devido à sua baixa toxicidade, o ácido DL-málico vem sendo amplamente utilizado na indústria alimentícia e na área médica [14].

Em sequência aos experimentos de lixiviação, uma etapa de extração por solvente utilizando ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) em querosene foi empregada em uma solução real obtida pela lixiviação de BIL com ácido DL-málico com o objetivo de investigar o potencial de segregação de metais de valor, como cobalto e lítio, de outros metais presentes na solução, principalmente ferro e manganês.

Processos de extração por solvente vêm sendo amplamente utilizados em pesquisas visando à purificação de lixiviados contendo manganês. D2EHPA é um extrator orgânico relativamente barato e estável de baixa solubilidade em água, sendo o agente extrator mais comumente utilizado para manganês. Bem como no

presente estudo, a remoção de ferro de soluções diversas utilizando D2EHPA foi também previamente investigada, apesar das dificuldades na posterior remoção deste metal da fase orgânica [15].

Estudou-se também a eficiência do ácido DL-málico, em diferentes concentrações, como agente de esgotamento da fase orgânica, a fim de avaliar sua eficiência como alternativa à utilização de HCl, devido à sua menor toxicidade em relação a este e outros ácidos inorgânicos geralmente utilizados para essa finalidade [16].

A literatura mostra o excelente desempenho do ácido em estudo como agente lixiviante de metais estratégicos como lítio e cobalto de BIL [14] e também a eficiência da aplicação de técnicas de extração por solvente na separação de metais em diferentes tipos de baterias [17]. O diferencial do presente trabalho é a tentativa de associar as duas abordagens visando propor uma rota de reciclagem para BIL utilizando agentes menor impacto ambiental, como o ácido biodegradável DL-málico, e solvente D2EHPA, potencialmente reutilizável no início do processo após esgotamento, que leva à sua regeneração.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma rota de reciclagem eficiente e ambientalmente adequada para BIL através da utilização de reagentes de baixa toxicidade e potencialmente reutilizáveis no processo após tratamento. Os objetivos específicos da pesquisa são:

- Caracterizar os materiais utilizados na confecção das carcaças metálicas das baterias, de marcas e modelos variados;
- Caracterizar a fração de interesse, a fim de se identificar inicialmente sua composição;
- Avaliar o desempenho do ácido DL-málico 1,5M como agente lixiviante dos metais presentes em uma fração obtida após moagem e peneiramento, de granulometria igual ou inferior a 1 mm;
- Realizar extração por solvente utilizando como agente de esgotamento (*stripping*) o ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) em uma solução real obtida pela lixiviação de amostra da fração inferior a 1 mm em diferentes faixas de pH e analisar o teor de extração nas diferentes condições estudadas;
- Investigar o desempenho do ácido DL-málico nas concentrações 1,5 M e 3 M como agente de esgotamento da fase orgânica (extrato).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Lítio

O lítio é um metal alcalino de baixa densidade, sendo o mais leve dos metais em condições padrão e possuindo alto potencial eletroquímico e excelente condutividade térmica. Os usos do lítio são muitos e variados, sendo um metal amplamente utilizado pelas indústrias de vidro/cerâmica, lubrificantes, farmacêutica e, principalmente, pela indústria de BIL [18]. Os variados usos atuais do lítio estão detalhados na Figura 1.

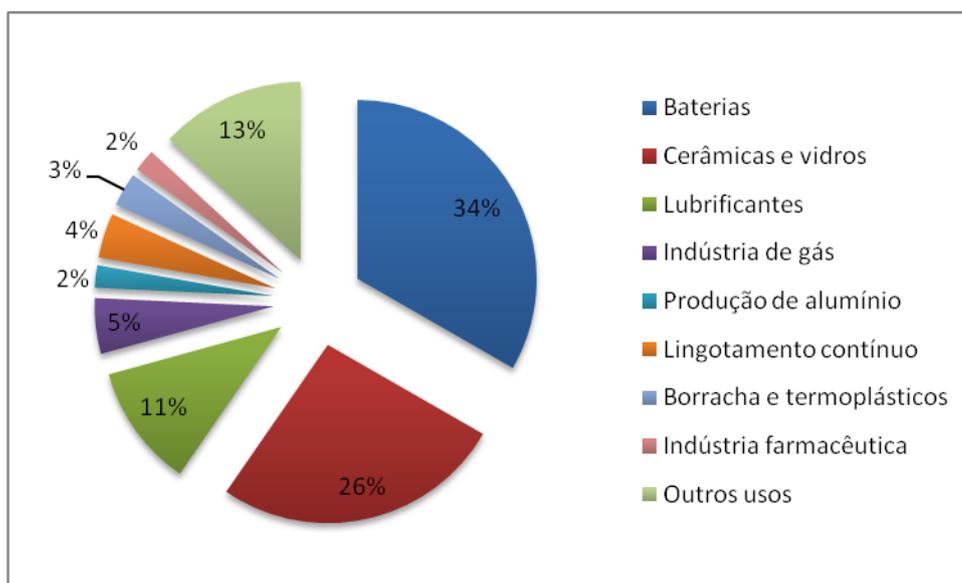


Figura 1: Aplicações atuais do lítio na indústria [18].

Apesar de existir um número considerável de depósitos minerais de lítio e depósitos salinos desse metal, poucos deles possuem verdadeiro valor comercial e potencial de exploração. Muitos são de pequena dimensão; outros possuem concentrações muito baixas, enquanto alguns estão localizados em áreas remotas. Condições como essas elevam o custo de obtenção de lítio e/ou seus produtos, tornando-os mais caros de recuperar e processar. Existem em torno de 145 minerais diferentes contendo lítio como elemento majoritário, e apenas 25% contém mais de 2% de Li_2O . Além disso, é muito difícil lixiviar o lítio da estrutura de certas rochas e minerais, então muito pouco se dissolve a não ser com o uso de temperaturas elevadas [19].

O consumo mundial de compostos de lítio vem aumentando muito nos últimos anos devido à maior demanda por BIL, fonte de potência utilizada

atualmente em equipamentos portáteis como telefones celulares, computadores, câmeras fotográficas, etc. Devido ao crescente consumo e cada vez mais rápida evolução nas tecnologias destes equipamentos, estima-se que a demanda por lítio irá praticamente dobrar até o final dessa década [20].

3.2. Cobalto

O cobalto é encontrado na natureza na forma de minérios e minerais, tais como a cobaltita ($\text{CoS}_2 \cdot \text{CoAs}_2$), linneita (Co_3S_4) e eritrita ($3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Na sua forma metálica, possui aparência branco-acinzentada e propriedades magnéticas semelhantes às do níquel e do ferro. Seus estados de oxidação mais comuns são Co^{2+} e Co^{3+} , porém, na grande maioria dos compostos de cobalto este encontra-se na valência Co^{2+} . O cobalto é um metal relativamente raro, ocorrendo na crosta terrestre entre 0,001-0,002% [21].

No final dos anos 1990, a demanda por cobalto cresceu rapidamente no mundo devido ao uso elevado na indústria aeroespacial e em baterias. Cobalto vem sendo utilizado há séculos na produção de pigmentos, mais foi apenas nos séculos 19 e 20 que o metal passou a ser utilizado em diferentes ligas e como catalisador em processos químicos industriais. Os resultados, especialmente desde a metade do século 20, têm rapidamente aumentado as taxas de uso [22]. A produção global histórica de minérios e seus preços nominais e reais são mostrados na Figura 2.

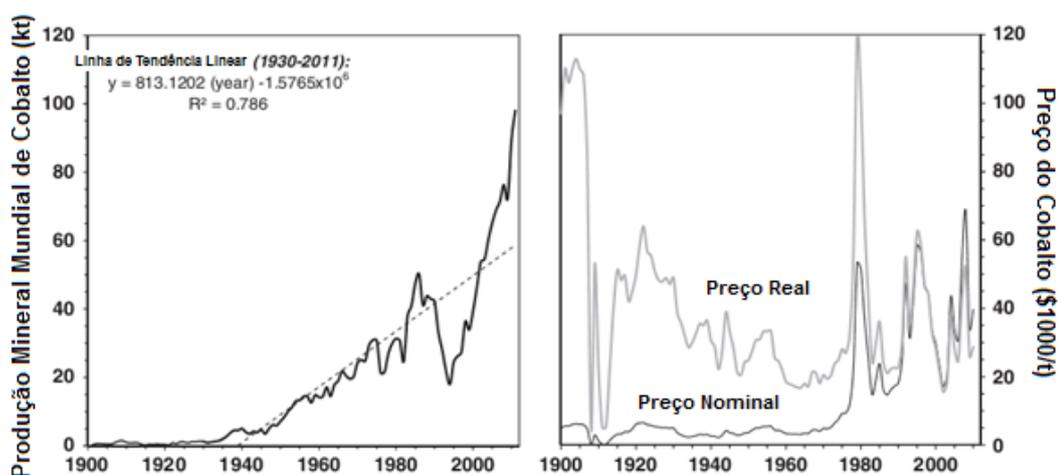


Figura 2: Produção mundial histórica de cobalto e evolução do preço do metal [22].

Os usos contemporâneos do cobalto são diversos. Determinou-se que em 2005 cerca que 22% da produção de Co seria usada na fabricação de superligas, a

maioria em turbinas de gás e motores a jato, 22% utilizados em baterias, 11% em catalisadores, 11% em metais duros (matrizes, metais para ferramentas de corte, peças de mineração), 27% em adesivos de pneus, pigmentos, outras ligas, além de outras utilidades de menor escala. Em geral, a maioria do cobalto ocorre junto a minérios de cobre e níquel. O cobalto é quase sempre um produto secundário da produção de Ni e Cu, e é raramente o metal de interesse econômico primário para um projeto de mineração. Apesar de historicamente os campos de mineração ricos em cobalto terem sido importantes, tais sítios são relativamente raros e geralmente menores em escala se comparados com projetos de Ni – Cu [22].

Cerca de dois terços do consumo mundial de cobalto ocorre em apenas três países: China, Japão e Estados Unidos. Esses países, porém, não são as maiores fontes primárias de Co. O Japão não possui fontes primárias de cobalto, e aquelas da China e dos EUA são pequenas em relação a muitos outros países. Restrições de oferta de minérios, portanto, poderiam ser uma preocupação para países produtores, especialmente devido ao elevado uso de cobalto em baterias [22].

3.3. Sucata eletrônica: um panorama global

Aproximadamente 20-50 milhões de toneladas de sucata de equipamentos eletrônicos são geradas anualmente no mundo, e estima-se que essa quantidade esteja aumentando de 3-5% ao ano. Deste total, apenas em torno de 10% serão reciclados em plantas projetadas especificamente para tais fins, nas quais a exposição a substâncias nocivas é reduzida tanto do ponto de vista técnico quanto da saúde do trabalhador [23]. Segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU), o Brasil é o país emergente que mais produz lixo eletrônico por habitante, sendo gerados anualmente cerca de 95 mil toneladas [24].

A reciclagem de sucata eletrônica pode contribuir para a redução da emissão de gases de efeito estufa, o que é um benefício para todos (i.e, um bem não excludente de forma que todos consomem a mesma quantidade). De fato, reciclar esses metais resulta em uma menor emissão de carbono que produzi-los de matéria-prima virgem. Por exemplo, reciclar 1 kg de alumínio evita a geração de 2kg de CO₂, 11g de SO₂ e 1,3kg de resíduo de bauxita [25].

Apesar destes benefícios, apenas uma pequena fração da sucata eletrônica produzida é, de fato, reciclada. No caso da União Européia, onde as taxas de reciclagem são relativamente altas, variando de 30% a 55% dependendo do país [26], uma boa parte do material eletrônico coletado para a reciclagem é exportada ilegalmente para países em desenvolvimento [27]. Muitas razões explicam essa situação [28]:

- leis referentes à sucata eletrônica não são impostas ou são inadequadas;
- incentivos insuficientes
- programas de reciclagem inadequados
- consumidores não suficientemente conscientes acerca dos riscos ligados ao descarte inapropriado de lixo eletrônico ou desinformados sobre onde dispô-los de maneira segura.

Logo, conhecer o comportamento do consumidor torna-se importante, visto que permite aperfeiçoar as formas de coleta de sucata eletrônica [29].

Na Europa e na América do Norte, a reciclagem é geralmente realizada de maneira formal, isto é, em plantas projetadas para esse fim específico, na qual a ventilação é adequada bem como a proteção dos trabalhadores [30]. Já na África, Ásia e América do Sul, é comum a prática de reciclagem informal ou de fundo de quintal, envolvendo técnicas de corte, imersão em ácidos, fusão e queima a céu aberto, normalmente conduzidas sem proteção alguma aos trabalhadores [31].

De acordo com a diretiva WEEE (Waste Electric and Electronic Equipment) estabelecida em Janeiro de 2003 na Europa, os estados membros devem estimular o *design* e a produção de equipamentos eletrônicos que levem em consideração a sua futura desmontagem, recuperação, reuso e reciclagem. Na Suíça, primeiro país do mundo a estabelecer um sistema formal e abrangente de gerenciamento de material eletrônico, os consumidores finais pagam uma taxa adiantada de reciclagem (ARF), que é equivalente a diferença entre o custo total do sistema e o valor total recuperado a partir da sucata eletrônica [5]. No Japão, para computadores vendidos a partir de 2003, o consumidor também passou a pagar ARF. Essa prática garante o financiamento necessário para o funcionamento do

sistema. Além disso, previne a disposição ilegal de lixo eletrônico, já que os consumidores se sentem mais dispostos a pagar a ARF do que pela disposição final do produto usado [27].

Na Índia, geralmente os catadores de sucata pagam os consumidores pelos seus celulares antigos, que possuem demanda pelo sistema de reciclagem. Esse caso mostra que, dependendo do mercado, muitos dispositivos antigos ainda podem ter valor, tornando a adoção de taxas de coleta ou transporte desnecessárias. Porém a taxa de reciclagem continua sendo necessária a fim de garantir a utilização de procedimentos seguros de reciclagem para proteger o meio ambiente e a saúde dos trabalhadores envolvidos nesse processo [32].

O conceito de responsabilidade estendida do produtor (REP) propõe que os produtores do setor se façam responsáveis coletivamente pelos impactos ambientais de seus produtos ao longo de toda sua vida útil: produção, uso e disposição final. Um programa adequado de REP, associado a medidas de RIP (Responsabilidade Individual do Produtor, na qual o mesmo responsabiliza-se apenas pelos seus produtos) contribuiria notavelmente à redução do impacto socioambiental dos resíduos perigosos derivados dos resíduos eletroeletrônicos, e também a uma melhora na qualidade da reutilização e da reciclagem a nível local [33]. Na Coreia do Sul, a lei que estabelece a REP foi promulgada em 2003 e tem mostrado bons resultados. No começo do ano, as partes envolvidas pagam uma taxa de reciclagem para o governo, que é parcialmente restituída no final do mesmo ano de acordo com o número de eletrônicos que foram reciclados ao longo do período. Esse sistema é inovador, pois estimula os produtores a melhorarem os seus sistemas de reciclagem continuamente a fim de serem redimidos de parte da taxa que foi paga [32]. No ano de 2003, quando o sistema foi implementado, 70% da sucata eletrônica foi recolhida por produtores, sendo 69% dessa reciclada, 12% reutilizada e os remanescentes 19%, incinerados ou dispostos em aterros no mesmo país [34].

3.4. A expansão da telefonia móvel e o aumento do descarte

A revolução tecnológica está modificando a maneira como as pessoas se comunicam e transformando o dia a dia. O telefone celular é um bom exemplo disso. As tecnologias móveis tem se tornado mais sofisticadas e, graças aos

grandes avanços nos serviços de internet sem fio, estes agora exercem papel importante em muitos aspectos da vida cotidiana. Como consequência, um grande número de empresas está investindo substancialmente neste mercado. As constantes atualizações nas tecnologias de internet sem fio por acesso móvel acabam por induzir os usuários a substituir os seus dispositivos. Muitas empresas inovam rapidamente em produtos de sucessivas gerações para substituir os existentes a fim de lucrar com essa tendência dos consumidores em se atualizarem tecnologicamente. Entretanto, considerando o comportamento do consumidor quanto à substituição ou atualização, os comerciantes devem reconsiderar o tamanho da demanda [35].

O objetivo primordial do gerenciamento dos resíduos provenientes desse tipo de indústria consiste em evitar que este acabe junto ao fluxo de resíduos de origem doméstica. Existem duas razões para se gerenciar esses materiais separadamente do resíduo doméstico:

- Possuem componentes tóxicos que podem ser liberados dos aterros para o solo e a água, contaminando o meio ambiente.
- Programas de reciclagem e reutilização podem afastar esses resíduos do meio ambiente e ao mesmo tempo recuperar os materiais de alto valor. Resíduos eletrônicos consistem em uma rica fonte de metais que deve ser recuperada. Apesar da quantidade de metal contida em um único telefone celular ser pequena, bilhões desses dispositivos estão em uso ao redor do mundo, representando uma grande quantidade e variedade de metais [32].

A geração de sucata eletrônica está crescendo rapidamente no mundo como resultado da rápida substituição tecnológica. Já existe um mercado de reciclagem e reutilização de telefones celulares usados bem estabelecido na América Latina, principalmente devido aos elevados impostos na região. No Brasil, o gerenciamento de resíduos de telefones celulares se torna mais importante porque a maioria das cidades não possui soluções seguras de disposição para resíduos domésticos – poucas cidades possuem aterros construídos de forma ambientalmente segura. Nos EUA, de acordo com dados da EPA de 2009, apesar de existirem diversas opções de reciclagem, apenas 10% dos telefones celulares são coletados e reprocessados anualmente baseados em sistemas voluntários de reciclagem. Como resultado, 90%

desses dispositivos são guardados ou vão parar em aterros, aonde eles podem vir a liberar seus componentes tóxicos no meio ambiente. Na Califórnia, aonde o sistema de reciclagem de eletrônicos é obrigatória, a taxa de reciclagem de telefones celulares é de cerca de 25%, indicando o quanto a obrigatoriedade deve englobar projetos de reciclagem, principalmente em seus estágios iniciais. Essencialmente, os programas de reciclagem de telefones celulares nos EUA aceitam dispositivos de todos os modelos e acessórios periféricos, cobrindo despesas com o correio, ou até mesmo encorajando a devolução de telefones usados nas lojas nas quais os mesmos foram adquiridos. Porém, iniciativas desta natureza só podem funcionar plenamente em redes de parceria bem estabelecidas de coleta desses dispositivos [32].

Apesar das experiências positivas no que diz respeito à reciclagem de telefones celulares nos EUA, há um claro impacto da ausência de educação ambiental da população e de problemas práticos sobre o desempenho desses programas. Muitos programas trazem de fato uma solução ambiental à sociedade, enquanto outras possuem impacto apenas a nível de marketing. Além disso, os fabricantes de telefones celulares deveriam apoiar a reciclagem muito mais do que apoiam agora, principalmente nos países em desenvolvimento, e os provedores e revendedores deveriam utilizar mais incentivos financeiros para motivar a participação do consumidor, tal como crédito em serviço *wireless* e descontos na compra de novos produtos. Os programas nos EUA deveriam melhor monitorar e registrar seus resultados de modo a permitir melhor planejamento e definição de metas crescentes de reciclagem.

No Brasil, as opções de reciclagem ainda são muito poucas. Um sistema baseado em políticas de reutilização e reciclagem com um depósito/reembolso/taxa adiantada de reciclagem (DRARF) teria possibilidade de sucesso, visto que esse é um mecanismo do conceito EPR que vem obtendo resultados consistentes ao redor do mundo. A característica reembolsável da taxa é essencial como ferramenta motivacional. Além disso, a existência de uma organização que regulamente e fiscalize as responsabilidades do produtor, atuando como uma terceira parte, pode ser uma boa solução para a falta de regulamentação eficiente sobre a PNRS e o lixo eletrônico no país. Como nos EUA, a educação ambiental e esforços promocionais devem ser planejados a fim de suportar esse propósito permitindo aos brasileiros

fazerem doações através de uma rede de coleta baseada em parcerias de entidades sem fins lucrativos. Porém, estudos adicionais devem focar em como atrair o interesse de fabricantes e investidores brasileiros, e no valor ideal da taxa de reciclagem paga pelo consumidor [32].

3.5 Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS)

Promulgada em 2010, a PNRS reúne o conjunto de princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações adotadas pelo Governo Federal visando o gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos, compartilhado entre todas as partes relacionadas ao ciclo de vida de um determinado produto, incluindo fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes. A principal inovação introduzida pela PNRS diz respeito à obrigatoriedade do estabelecimento de sistemas de logística reversa, a partir da qual todas as partes envolvidas com um produto deverão contribuir para o encaminhamento do mesmo para de volta ao setor empresarial, para reciclagem e reaproveitamento no ciclo produtivo, ou para destinação adequada. A aplicação da logística reversa prevista na PNRS estende-se a:

- agrotóxicos, seus resíduos e embalagens, assim como outros produtos cuja embalagem, após o uso, constitua um resíduo perigoso;
- pilhas e baterias;
- pneus;
- óleos lubrificantes;
- lâmpadas fluorescentes, de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista; e
- produtos eletroeletrônicos e seus componentes.

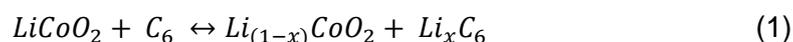
A Tabela 1 mostra as principais alterações de abordagem e comprometimento esperadas pela aplicação da PNRS nas esferas pública, privada e civil [36].

Tabela 1: Alterações esperadas pela aplicação da PNRS [36].

	Antes	Depois
Poder Público	<ul style="list-style-type: none"> » Falta de prioridade para o lixo urbano » Existência de lixões na maioria dos municípios » Resíduo orgânico sem aproveitamento » Coleta seletiva cara e ineficiente 	<ul style="list-style-type: none"> » Municípios farão plano de metas sobre resíduos com participação dos catadores » Os lixões precisam ser erradicados em 4 anos » Prefeituras passam a fazer a compostagem » É obrigatório controlar custos e medir a qualidade do serviço
Catadores	<ul style="list-style-type: none"> » Exploração por atravessadores e riscos à saúde » Informalidade » Problemas de qualidade e quantidade dos materiais » Falta de qualificação e visão de mercado 	<ul style="list-style-type: none"> » Catadores reduzem riscos à saúde e aumentam renda em cooperativas » Cooperativas são contratadas pelos municípios para coleta e reciclagem » Aumenta a quantidade e melhora a qualidade da matéria prima reciclada » Trabalhadores são treinados e capacitados para ampliar produção
Iniciativa Privada	<ul style="list-style-type: none"> » Inexistência de lei nacional para orientar os investimentos das empresas » Falta de incentivos financeiros » Baixo retorno de produtos eletroeletrônicos pós-consumo » Desperdício econômico sem a reciclagem 	<ul style="list-style-type: none"> » Marco legal estimulará ações empresariais » Novos instrumentos financeiros impulsionarão a reciclagem » Mais produtos retornarão à indústria após o uso pelo consumidor » Reciclagem avançará e gerará mais negócios com impacto na geração de renda
Consumidores	<ul style="list-style-type: none"> » Não separação do lixo reciclável nas residências » Falta de informação » Falhas no atendimento da coleta municipal » Pouca reivindicação junto às autoridades 	<ul style="list-style-type: none"> » Consumidor fará separação mais criteriosa nas residências » Campanhas educativas mobilizarão moradores » Coleta seletiva aprimorada para recolher mais resíduos » Cidadão exercerá seus direitos junto aos governantes

3.6. Baterias de íons de lítio (BIL): Características e aplicações

Baterias de íons de lítio (BIL) foram primeiramente introduzidas no mercado consumidor pela empresa Sony no ano de 1990, e, desde então, vêm ganhando destaque em diversas aplicações devido às suas características como elevada densidade energética, baixa taxa de auto-descarga e longo ciclo de vida [37]. O eletrólito utilizado nas BIL consiste em um sal inorgânico de lítio dissolvido em solventes orgânicos, embutido em um separador polimérico. Óxido de lítio cobalto, LiCoO_2 , de estrutura lamelar, é o material mais comumente utilizado como material catódico, assim como LiMnO_2 e LiNiO_2 , que vêm sendo também utilizados como material de eficiência proporcional e mais baixo custo [7]. Grafite é empregado como material anódico, formando o composto LiC_x ($0 < x < 6$) durante o processo de carregamento da bateria. Os coletores de corrente comumente utilizados como substrato do cátodo e do ânodo consistem em folhas de alumínio e de cobre, respectivamente. Os processos de carregamento e descarregamento de BIL, considerando que exclusivamente LiCoO_2 é empregado como material catódico, estão representados na equação abaixo,



na qual a reação direta corresponde ao processo de carregamento da bateria, enquanto a reação inversa representa a reação que ocorre durante a utilização/descarregamento da mesma [37]. A estrutura e o funcionamento geral de uma BIL estão representados esquematicamente na Figura 3.

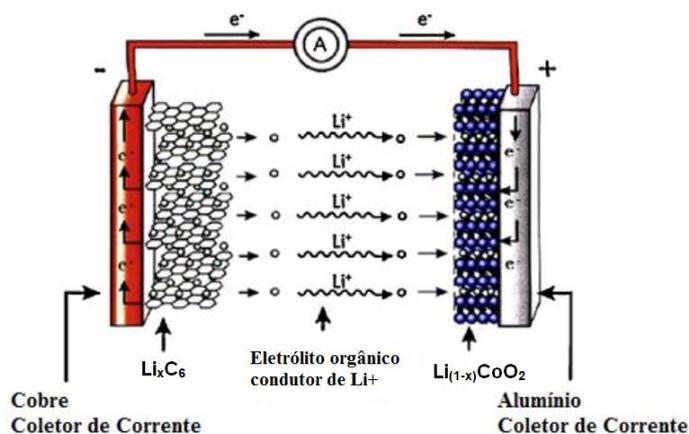
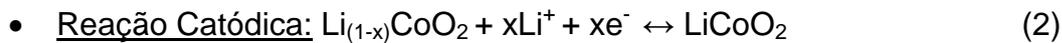


Figura 3: Representação da estrutura e do funcionamento de uma BIL [38]

Individualmente, as reações químicas que ocorrem em cada um dos dois eletrodos podem ser expressas, de forma simplificada, pelas seguintes equações:



A demanda crescente por esta classe de baterias gera impactos no meio ambiente e na economia. Portanto, a reciclagem destes dispositivos é altamente benéfica e necessária. De acordo com dados recentes da London Metal Exchange (LME), o valor comercial do cobalto atingiu \$ 31,20/kg em Fevereiro de 2014.

Além da utilização já consolidada de BIL como fonte de potência de eletrônicos portáteis (e.g. telefones celulares, laptops, câmeras fotográficas, etc.), mais recentemente as mesmas vem sendo também utilizadas em veículos elétricos, gradualmente substituindo as baterias NiMH [38]. De acordo com um estudo realizado pela Roland Berger Strategy Consultants, estima-se que o mercado global de BIL para fins automotivos atinja, no mínimo, 9 bilhões de dólares em 2015 [39].

3.7. Técnicas de reciclagem aplicadas à BIL

A reciclagem de BIL descartadas vem assumindo uma importância crescente, visto que em sua composição encontram-se metais de grande interesse econômico e industrial. Dewulf et al. [40] utilizou um método denominado “Exergy” a fim de quantificar a economia de recursos minerais caso o material ativo dos cátodos das BIL fossem provenientes exclusivamente de baterias recicladas, comparando dois cenários:

- LiMeO_2 (Me: Co, Ni, Mn) manufaturado utilizando cobalto e níquel oriundos de recursos naturais primários (matéria-prima virgem);
- Cobalto e níquel reciclados e reutilizados na manufatura do material catódico.

Em ambos os cenários, o manganês foi extraído da mina Moanda, em Gabon, tratado pirometalurgicamente, e convertido em óxido de manganês através da sua fusão.

Com base nos resultados, se apenas cobalto e níquel reciclados fossem empregados na fabricação do material ativo catódico das BIL, a economia de recursos naturais atingiria 51,3%, 45,3% em combustíveis fósseis e 57,2% na demanda por energia nuclear.

Os principais metais encontrados em sucata de BIL são cobalto, níquel, lítio, cobre, alumínio, manganês e ferro/aço, como pode ser visto na Tabela 2. A recuperação de cobalto e lítio é um dos principais objetivos da reciclagem deste tipo de bateria. Geralmente, os metais são recuperados na sua forma metálica, enquanto o lítio é obtido como carbonato.

Tabela 2: Composição química característica de uma BIL [41].

Componente	% peso
LiCoO ₂	27,5
Aço/Níquel	24,5
Cu/Al	14,5
Carbono	16
Eletrólito	3,5
Polímero	14

A Tabela 3 apresenta os principais processos de reciclagem sendo aplicados na reciclagem de BIL.

Tabela 3: Processos de reciclagem aplicados a BIL

Processos físicos	Processos químicos
Processamento mecânico Moagem Peneiramento Separação gravimétrica Separação magnética Separação eletrostática	Processos Hidrometalúrgicos Lixiviação Biolixiviação Extração por solvente Precipitação Separação eletroquímica Ressíntese de eletrodo
Processos térmicos Pirometalurgia	

3.7.1 Processamento mecânico

Processos de separação mecânica são geralmente aplicados como pré-tratamento a posteriores processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos de reciclagem. No caso da reciclagem de BIL, a principal finalidade do pré-tratamento mecânico é separar a carcaça externa do material contido no interior da bateria, promovendo, dessa forma, a concentração da fração metálica de interesse. A desmontagem da carcaça externa através de processos de trituração/moagem,

seguido de separação granulométrica por peneiramento, permite a separação da carcaça de aço/alumínio/plástico e facilita o acesso ao material de valor ou tóxico contido dentro das baterias esgotadas. Este passo também reduz o volume da sucata, permite a separação de componentes e concentração de metais de valor, o que promove a otimização dos processos subsequentes de reciclagem, como, por exemplo, a eficiência na lixiviação e recuperação dos metais alvo.

3.7.2. Processos térmicos

Processos térmicos são geralmente associados com a produção de aço e outras ligas metálicas. Castillo et al [44] relatou que o resíduo sólido proveniente da etapa de lixiviação ácida de BIL gastas por HNO_3 diluído, consistindo de hidróxidos de ferro, cobalto e níquel, além de alguns traços de $\text{Mn}(\text{OH})_3$, foram introduzidos em um forno mufla a 500°C durante 2h, a fim de se eliminar o carbono e demais compostos orgânicos presentes. A liga pode, então, ser diretamente submetida a operações de beneficiamento metalúrgico.

Calcinção redutora é geralmente um método eficiente e seguro para a reciclagem de BIL, pois permite a recuperação do cobalto, enquanto a escória rica em lítio pode ser usada na indústria de cimento e concreto. Porém, tal prática é acompanhada da geração de gases tóxicos tais como o HF [45,46].

3.7.3 Processos químico-mecânicos

Um processo químico-mecânico consiste em uma técnica de moagem que promove o desordenamento da estrutura de LiCoO_2 , permitindo que substâncias úteis, tais como Co e Li, sejam facilmente extraídas por lixiviação ácida, à temperatura ambiente, de sucatas de BIL [47,48]. Saeki et al. [45] desenvolveu um processo efetivo para a recuperação de cobalto e lítio proveniente desse material utilizando método químico-mecânico. O processo consiste na co-trituração de LiCoO_2 junto à resina de cloreto de polivinil (PVC) de granulometria de $133\ \mu\text{m}$ em um moinho de bolas planetário a fim de formar cloretos de cobalto e lítio, e, posteriormente, lixiviação em água do produto moído, extraindo então cobalto e lítio. Em 30 minutos de moagem, as recuperações de cobalto e lítio atingiram 90% e 100%, respectivamente.

3.7.4. Processos hidrometalúrgicos

Processos hidrometalúrgicos exigem a dissolução de metais e a separação seletiva dos mesmos a partir do lixiviado. A fração sólida de interesse é lixiviada por uma solução ácida a fim de transferir os metais alvo da mesma para a fase aquosa. A lixiviação é usualmente conduzida através de ácidos inorgânicos, tais como H_2SO_4 , HCl e HNO_3 como agentes lixiviantes.

No método de reciclagem desenvolvido por Kawakami *et al.* em 1994 para baterias contendo lítio metálico, as baterias esgotadas são cortadas por jato d'água em um recipiente vedado e preenchido com gás inerte (argônio). O hidróxido de lítio é, então, separado da solução por precipitação, filtração, e, posteriormente, submetido à secagem [7].

Zhang *et al* [49] estudou a lixiviação de LiCoO_2 pelo uso de H_2SO_4 , NH_4OH e HCl como agentes lixiviantes. A eficiência de lixiviação de cobalto apresentou-se superior através do uso de ácido clorídrico e aumenta com a elevação da temperatura. Nesta rota hidrometalúrgica para recuperar cobalto e lítio de BIL esgotadas, as baterias foram manualmente cortadas e os materiais anódicos separados. Detalhadamente, o processo consiste das seguintes etapas:

- Lixiviação do material de interesse;
- Separação do cobalto do lítio por extração por solvente;
- Precipitação de lítio como carbonato.

Neste processo, o material foi lixiviado via ácido clorídrico à 80°C , e o cobalto extraído da solução por solvente PC-88A em querosene. O refinado (solução aquosa final) é concentrado por evaporação, e posteriormente carbonato de lítio é precipitado pela adição de uma solução saturada de carbonato de sódio (NaCO_3). Em condições ótimas, é possível lixiviar acima de 99% do cobalto e do lítio presentes [49].

Mantuano *et al* e Lee e Rhee [4,11] estudaram a lixiviação de LiCoO_2 pelo uso de H_2SO_4 e HNO_3 em substituição ao HCl , com adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente redutor. Os experimentos conduzidos por Lee e Rhee indicaram que no processo de lixiviação redutora com adição de peróxido de

hidrogênio como agente redutor, a eficiência de lixiviação aumentou em 45% para cobalto e em 10% para o lítio, em relação à lixiviação realizada apenas em ácido nítrico. De acordo com os resultados obtidos, uma condição efetiva para a lixiviação seria HNO_3 1M, razão S/L= 10 – 20g/L, na temperatura de 75°C e adição de 1,7% vol. de H_2O_2 .

Em 2006, Ra e Han utilizou a tecnologia Etoile-Rebatt para recuperar e renovar LiCoO_2 de sucatas de BIL. O processo inclui a dissolução do material do eletrodo e uma corrente elétrica é utilizada para precipitar e dissolver LiCoO_2 em um eletrodo de platina em um único passo. Enquanto a fase LiCoO_2 renovada é simplesmente obtida a partir de BIL esgotadas por um método de reciclagem econômico, esta se apresenta promissora em termos de atividade eletroquímica e performance da bateria [50].

Mishra et al [51] utilizou em 2008, um método biohidrometalúrgico para reciclar BIL esgotadas. Uma cultura de bactérias *Acidithiobacillus Ferrooxidans* foi utilizada para lixiviar os resíduos finos provenientes do cátodo na presença de enxofre e ferro no estado ferroso. A bactéria ATCC metaboliza o enxofre e produz ácido sulfúrico, que por sua vez dissolve o cobalto e o lítio presentes no cátodo das BIL. Os resultados da pesquisa indicaram que é possível dissolver metais de material catódico gasto de BIL pelo uso de bactérias acidófilas, visto que as mesmas produzem ácido sulfúrico que lixívia, indiretamente os metais presentes. O mapeamento EDXA demonstrou que a taxa de dissolução do lítio é mais baixa que a do cobalto.

Com o objetivo de recuperar o eletrólito de BIL, Schmidt et al. [52] desenvolveu em 2003 um processo para reciclar o material do eletrodo a fim de reutilizá-lo na manufatura de novas baterias. Após a remoção da carcaça metálica, o material do eletrodo foi moído em acetato de etila seco (água < 50 ppm) e mantido por pelo menos 5h a fim de se extrair o eletrólito e deixar o material mais macio. Então, as baterias esgotadas foram posteriormente moídas para separar os eletrodos positivos e negativos do eletrólito remanescente. O eletrodo negativo foi mantido em acetato de etila, seco por 8h, aonde o eletrólito (sal de lítio e seus solventes), assim como o material ligante, foram extraídos por solvente de acetato de etila. Finalmente, o material negativo do eletrodo foi secado, pulverizado, e submetido a tratamento a alta temperatura.

3.7.5. Extração por Solvente

O termo extração por solvente refere-se à distribuição de um soluto entre dois líquidos imiscíveis entre si e em contato um com o outro, i.e., a distribuição de um soluto entre duas fases diferentes. A dinâmica e a extensão da distribuição de diferentes solutos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, vêm sendo estudadas para aplicações de cunho científico e industriais no que diz respeito a separação de solutos e misturas. O princípio da extração por solvente está ilustrado na Figura 4 e utiliza um funil separador contendo duas camadas de líquidos, um sendo normalmente água (AQ) e o outro geralmente um solvente orgânico (ORG). Na Figura 4, o solvente orgânico é mais leve (i.e., menor densidade) que a água, mas a situação oposta também é possível. O soluto, inicialmente dissolvido em apenas um dos líquidos, por fim distribui-se entre as duas fases.

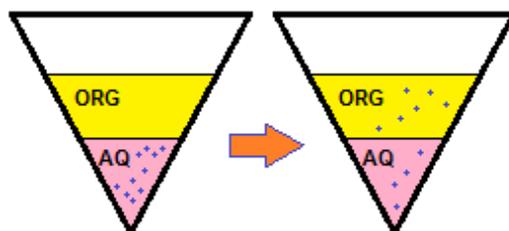


Figura 4: Representação esquemática do princípio da extração por solvente.

Quando essa distribuição atinge um equilíbrio, o soluto possui concentração $[M]_{aq}$ na fase aquosa, e $[M]_{org}$ na camada orgânica. O *coeficiente de distribuição* do soluto é expresso como:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (4)$$

Independente se a fase orgânica é a mais leve ou a mais pesada, se um segundo soluto estivesse presente, os coeficientes de distribuição para os vários solutos seriam calculados individualmente. Caso apresentem valores diferentes, podem ser separados um do outro por extração por solvente, aplicando-se apenas um ou múltiplos estágios.

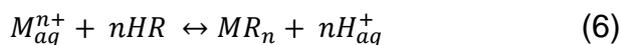
Para fins práticos, como em aplicações industriais, é usualmente mais popular a expressão *porcentagem (ou fator) de extração*, %E, dado por:

$$\%E = \frac{100D}{(1+D)} \quad (5)$$

no qual D é o coeficiente de distribuição. Para $D=1$, o solvente encontra-se uniformemente distribuído entre as duas fases. Um requisito para que a extração por solvente seja eficiente é que uma fração razoável do componente desejado seja extraída em uma única operação (ou estágio). Extração por solvente é utilizada em muitas indústrias químicas para produzir compostos químicos puros, que vão desde as farmacêuticas e biomédicas a orgânicos pesados e metais, em química analítica e em tratamento ambiental de resíduos. O uso de extração por solvente é importante na físico-química, química orgânica e inorgânica, e engenharia química, tanto a nível teórico quanto prático.

Solutos possuem solubilidades diferentes em líquidos diferentes devido a variações nas forças de interação entre as moléculas do soluto com aquelas do solvente. Logo, em um sistema com dois solventes imiscíveis ou parcialmente miscíveis, solutos diferentes distribuem-se de maneira não homogênea entre as duas fases, sendo essa, como descrito anteriormente, a base para a técnica de extração por solvente [53].

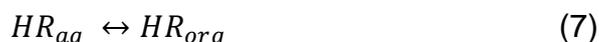
A extração por solvente pode ser utilizada para a extração seletiva de impurezas metálicas ou metais de valor de um fluxo de processos para uma fase orgânica. A fase orgânica carregada é geralmente esgotada com uma solução ácida (aquosa) para reextrair o metal. A extração por solvente é um processo em equilíbrio,



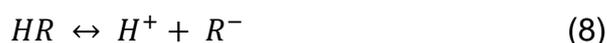
no qual HR é o extratante orgânico, MR_n é a espécie metal-orgânica extraída, H^+ é o próton liberado pelo extratante orgânico em troca da espécie metálica catiônica M^{n+} . A distribuição de íons metálicos entre as fases orgânica e aquosa depende de um grande número de variáveis tais como composição da solução, pH de equilíbrio/extração, concentração e tipo de extratante, razão do volume de solução aquosa e orgânica e as vezes o tipo de diluente utilizado para diluir o extratante [54].

A influência do pH da solução no coeficiente de distribuição de D foi verificado experimentalmente por Kolthoff e Sandell [55]. O agente complexante

empregado no processo de extração por solvente (HR) distribui-se entre a fase orgânica e a fase aquosa:



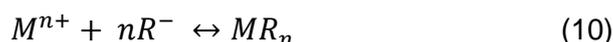
Na fase aquosa, o mesmo irá dissociar-se:



Logo, a constante de equilíbrio para a fase aquosa pode ser definida pela equação:

$$k_{aq} = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} \quad (9)$$

O ânion R^- , por sua vez, reage com o íon metálico M^{n+} , formando um complexo passível de extração, de acordo com a seguinte reação:



Logo, a constante de equilíbrio final é:

$$k_f = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}][R^-]^n} \quad (11)$$

O complexo metálico distribui-se entre as duas fases:



Então:

$$k_{Dx} = \frac{[MR_n]_{org}}{[MR_n]_{aq}} \quad (13)$$

Assumindo MR_n e M^{n+} como sendo as únicas espécies portadoras de metais, na fase orgânica e na fase aquosa, respectivamente, o coeficiente de distribuição D pode ser avaliado pela equação:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \frac{[MR_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} = \frac{k_f k_{aq}^n k_{Dx} [HR]_{org}^n}{k_{DR}^n [H^+]_{aq}^n} \quad (14)$$

Verifica-se, então, que a extração de um determinado metal por um solvente orgânico depende da concentração de reagente (R) na fase orgânica e da

concentração de hidrogênio (pH) da fase aquosa. A extração por solventes tem sido aplicada em processos híbridos de reciclagem de BIL, que estão descritos no capítulo 3.7.7.

3.7.6. Processos eletroquímicos

Através do processo de eletrólise é possível obter compostos de cobalto de alta pureza a partir de BIL. Na pesquisa de Myoung et al. [56], íons cobalto, extraídos de resíduo de LiCoO_2 por uma solução lixiviante de ácido nítrico (HNO_3), são potenciostaticamente transformados em hidróxido de cobalto em um eletrodo de titânio, e óxido de cobalto é então obtido por um procedimento de desidratação. Sob condições adequadas de pH, hidróxido de cobalto é depositado no substrato de cobalto. Através de tratamento térmico, o hidróxido de cobalto é transformado em óxido de cobalto.

No processo de recuperação de cobalto de BIL por lixiviação em ácido sulfúrico e eletroobtenção, à temperatura de 70°C e $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mol.L}^{-1}$, quase 100% do cobalto presente no material encontra-se dissolvido após 1h de operação. O cátodo de cobalto, então, é produzido via eletroobtenção. A recuperação geral de cobalto ao final do processo é de cerca de 93%. Esse processo mostrou-se factível para aplicação em escala industrial [7].

Lupi e Pasquali [57] desenvolveram um método hidrometalúrgico para reciclar BIL e BLMP de materiais catódicos compostos de óxidos de lítio/cobalto/níquel, na qual níquel é recuperado por eletroobtenção.

3.7.7. Processo híbridos de reciclagem de BIL

3.7.7.1. Processos hidro-pirometalúrgicos

Granata et al [2] desenvolveu um processo hidro-pirometalúrgico para reciclar BIL no qual primeiramente as baterias são moídas e peneiradas à 1 mm. A fração mais grosseira foi termicamente tratada a 300°C e então submetida a uma separação por correntes parasitas (*Eddycurrent*) a fim de se separar metais ferrosos, não ferrosos, e não metais. A fração fina, de granulometria inferior a 1 mm, foi lixiviada por uma mistura de ácido sulfúrico com ácido clorídrico. O ferro e o alumínio foram removidos por precipitação, enquanto cobalto e níquel foram separados via extração por solvente por Cyanex 272.

O processo hidro-pirometalúrgico Cirimat inclui a digestão dos materiais do eletrodo com ácidos nítrico e sulfúrico à alta temperatura seguida de precipitação seletiva de hidróxidos metálicos de lítio e manganês. O material sólido remanescente é então incinerado em um forno mufla a 500°C para a remoção do carbono e matéria orgânica, tendo como produto uma liga metálica N-metil-2-pirrolidona (NMP) aquecido à 100°C foi utilizado durante 1h para dissolver o adesivo que une os materiais anódico e catódico aos coletores de corrente de Al e Cu [44].

Em 2001, Contestabile et al [42] desenvolveu um processo hidro-pirometalúrgico em escala laboratorial para a reciclagem de BIL sem a necessidade de separação prévia de cátodo e ânodo. O material proveniente dos eletrodos foi separado através de trituração e moagem. Posteriormente, as partículas finas foram lixiviadas com HCl a partir da qual cobalto foi precipitado e recuperado na forma de Co(OH)_2 através da adição de solução NaOH 4 M. A precipitação de hidróxido de cobalto começa em pH 6 e é assumida como completa quando em pH 8. Co(OH)_2 precipitado pode ser facilmente separado da solução por filtração, para ser, então, reciclado. Esse processo é de operação simples e resulta em elevada recuperação metálica a partir de BIL quando comparado, por exemplo, a operações de extração por solvente.

3.7.7.2. Associação de desmontagem, lixiviação ácida, precipitação química e extração por solvente

Dorella e Mansur [58] investigou uma rota hidrometalúrgica consistindo nas seguintes etapas subseqüentes:

- desmontagem manual para separar a sucata de ferro e plástico dos materiais catódicos contendo cobalto e outros metais;
- separação manual de ânodo e cátodo;
- lixiviação ácida com H_2SO_4 e H_2O_2 , para transferir os metais do resíduo sólido para a solução aquosa;
- precipitação química de alumínio pela adição de NH_4OH , escolhido como agente de precipitação a fim de evitar a adição de demais metais ao sistema;
- extração líquido-líquido utilizando Cyanex 272 [ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico] como agente extratante, visando separar cobalto de lítio, resultando

em uma solução concentrada em metais suficientemente adequada para operação de eletrodeposição;

Os resultados mostraram que cerca de 55% do alumínio, 80% de cobalto e 95% de lítio foram lixiviados do material catódico em H_2SO_4 e H_2O_2 . Na etapa de precipitação, o alumínio foi parcialmente separado do cobalto e do lítio em pH 5. Após a filtração, a solução aquosa foi submetida à purificação através de extração por solvente com Cyanex 272, atingindo separação de cobalto da ordem de 85%.

3.7.7.3. Associação de processamento mecânico, extração de eletrólito, dissolução de eletrodo e redução eletroquímica de cobalto.

Lain [59] desenvolveu um processo visando a recuperação de todos os componentes presentes nas BIL à temperatura ambiente, com o objetivo de se obter a maior rentabilidade possível no processo. A técnica consiste em cinco etapas principais:

- O eletrólito líquido da bateria encontra-se disperso nos poros do eletrodo e do separador, sendo extraído através do contato com um solvente adequado por algumas horas;
- Após a separação do material sólido residual, o solvente pode ser recuperado por evaporação à pressão reduzida, deixando o eletrólito puro;
- Os demais componentes da célula são imersos em solvente, sendo este agitado e aquecido até aproximadamente $50^{\circ}C$;
- O ligante se dissolve, separando as partículas do eletrodo do cobre, alumínio, aço e plástico residual;
- As partículas provenientes do eletrodo são filtradas da solução contendo o ligante, que é então concentrada para a recuperação do solvente para reutilização.

A redução eletroquímica foi escolhida para recuperar os metais presentes, evitando assim a adição de outros produtos químicos ao sistema. Como eletrólito, é utilizado hidróxido de lítio aquoso, e grafite foi adotado como o coletor de corrente.

3.7.8. Reciclagem simultânea de tipos mistos de baterias

Devido ao comportamento dos consumidores finais, as variações de composição entre diferentes fabricantes, e à economia e eficiência de processos

automáticos de classificação aplicados a um fluxo real de resíduos de baterias, é inevitável que tipos diferentes de baterias e acumuladores encontrem-se misturados junto a um montante de sucata dessa classe de material.

Em 2012, Granata et al. desenvolveu também um processo hidropirometalúrgico aplicável a um montante real de sucata de baterias constituído de 20% BIL, 40% NiMH e 40% baterias de lítio primárias. As baterias esgotadas foram primeiramente desativadas e, então, moídas e peneiradas à 1 mm. A fração fina, de granulometria inferior a 1 mm, foi lixiviada por uma mistura de HCl e HNO₃. Níquel, cobalto e alumínio foram separados através de extração por solvente [60].

Extratantes tais como ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA), ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272), trioctilamina (TOA) ou 2-etil-fosfônico éster mono-2-etilhexil (PC-88A) são geralmente utilizados como extratantes para separar metais em processos hidrometalúrgicos. Técnicas de extração por solvente vêm sendo empregadas com sucesso na recuperação de metais de sucatas contendo diferentes tipos de baterias. Nan et al. [61] desenvolveram um processo para reciclar simultaneamente BIL e baterias NiMH. Primeiramente, cada um dos tipos de bateria foi desmontado separadamente, removendo a carcaça metálica e o eletrólito. Uma mistura das frações finas proveniente de NiMH e BIL foi lixiviada por H₂SO₄ e H₂O₂. Posteriormente, os elementos terras raras foram precipitados e separados da solução. O extratante Acorga M5640 foi utilizado para extrair cobre da solução filtrada, enquanto cobalto e níquel foram extraídos por Cyanex 272 em diferentes pH. Cerca de 98% do cobre e 97% do cobalto foram recuperados, e o material do eletrodo positivo LiCoO₂, sintetizado através dos compostos de cobalto e lítio recuperados, apresentou boa performance eletroquímica. A nível industrial, o processo desenvolvido, envolvendo purificação e separação de metais via extração por solvente com Cyanex 272, mostrou-se tecnicamente viável para a separação de metais constituintes de baterias NiCd, NiMH e BIL provenientes de aparelhos de telefones celulares descartados.

Cardarelli e Dube patentaram em 2007 uma técnica inovadora para reciclar baterias Li-polímero (BLMP). Primeiramente, as BLMP foram desmanteladas, e então resfriadas à -180°C para desativação. As baterias resfriadas foram, então, cominuídas em ambiente inerte de argônio líquido à 1 mm. O lodo resultante foi

incinerado à 700°C e 1000 KPa durante 8h, e o argônio recuperado por evaporação. A sucata remanescente, assim como a poeira purificada resultante do processo de incineração, foram dissolvidas em ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 80°C. O vanádio presente foi levado à oxidação e separado da solução original como óxido de vanádio hidratado através do ajuste de pH e precipitação seguida de filtração. Após a remoção do alumínio por precipitação, eliminação dos metais pesados por deposição eletroforética (EPS) e concentração da solução por evaporação, a solução final é obtida com sulfato de lítio purificado [62].

3.7.9. Síntese e renovação do material catódico

A síntese/renovação do material catódico pode, efetivamente, produzir materiais reciclados de boa qualidade, tais como LiCoO₂, LiCo(1-x)Ni_xO₂, LiMn₂O₄, que, por sua vez, podem ser reencaminhados para os fabricantes e diretamente utilizados na produção de novas baterias.

Contestabile et al. [42] desenvolveu um processo em escala laboratorial, na qual o hidróxido de cobalto reciclado foi utilizado na síntese de óxido de lítio-cobalto para ser testado como cátodo de BIL. Os resultados demonstraram as capacidades operacionais do eletrodo promissoras, que pôde ser submetido à vários ciclos de operação com boa retenção de seu rendimento.

Kim et al [43] concluiu, a partir de seus estudos, que o material catódico LiCoO₂ pode ser separado e simultaneamente renovado a partir de eletrodos esgotados contendo LiCoO₂, do carbono condutor de elétrons, do material ligante, do alumínio coletor de corrente e do separador em um único estágio. A fase LiCoO₂ renovada mostrou propriedades promissoras para utilização como material catódico de novas BIL.

Lundblad e Bergman [63] investigaram a síntese de LiCoO₂ através da calcinação de um precursor constituído de uma mistura de Li₂CO₃ e Co₃O₄. Foram avaliados os parâmetros influentes no resultado da mesma, i.e. a proporção inicial Li/Co, atmosfera de calcinação, temperatura, meio de lixiviação (H₂O ou ácido acético), proporção final de Li/Co, granulometria inicial das partículas e condutividade.

Suresh et al. [64] estudou a síntese de LiCoO₂ pelo aquecimento de uma solução mista de Co(NO₃)₂, Li₂CO₃ junto a di-formilhidrazina à 350°C, seguido de

uma etapa de recozimento a 850°C por 6h visando a obtenção um composto de estrutura cristalina ordenada.

Gummow e Thackeray [65] averiguaram a preparação de material catódico $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ para BILs promovendo a reação entre Li_2CO_3 , CoCO_3 e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em ar a 400°C por 2 – 5 dias.

Hu et. al [66] investigou a síntese do espinélio LiMn_2O_4 pelo aquecimento de uma mistura de Li_2CO_3 e MnCO_3 .

3.7.10. Processos comerciais de reciclagem de BIL

Do ponto de vista industrial, pode-se dizer que a reciclagem mundial de BIL encontra-se ainda em fase inicial, apesar de sua crescente relevância econômica e ambiental. Abaixo estão listados alguns dos principais processos comerciais vigentes para reciclagem de BIL.

- UMICORE, S.A.(Bélgica) – Fusão direta (forno de cuba) seguido de hidrometalurgia. Processo aplicável também para baterias NiMH. A escória proveniente da fusão das BIL é totalmente inerte e não apresenta periculosidade, podendo ser utilizada como material de construção [67].
- RETRIEV (Estados Unidos) – Desmontagem manual das baterias seguido de processamento mecânico à baixa temperatura e posterior recuperação hidrometalúrgica dos metais de valor [68].
- ACCUREC (Alemanha) – Pré-tratamento mecânico seguido de pirometalurgia. Pirólise à vácuo. Separação prévia de componentes de valor seguida da recuperação de Li_2O concentrado, além de Co, Ni e Mn obtidos na forma de ligas metálicas [69].
- RECUPYL (Estados Unidos) – Classificação manual das baterias. Após triagem, BIL são submetidas a processamento mecânico, e a fração fina contendo Co e Li purificada por hidrometalurgia, a partir da qual são obtidos sais de Li e Co [70].
- ROCKWOOD LITHIUM (Alemanha) – Através de tratamento hidrometalúrgico, são obtidos hidróxido de lítio de alta pureza e outros

sais metálicos que podem ser diretamente aplicados na produção de novas baterias. Como preparação prévia a essa etapa, as células são desmontadas manualmente e passam por processamento mecânico seguido de processos físicos de separação. O material catódico é então submetido a hidrometalurgia. O processo pode ser aplicado a diferentes tipos de baterias contendo lítio [71].

Apesar da implantação de alguns processos comerciais de reciclagem de baterias, ainda é necessário desenvolver um sistema de coleta eficiente para BIL descartadas ao redor do mundo e de reciclagem das mesmas. Processos de reciclagem destas baterias ainda são estudados, mesmo nos países que já possuem algum processo em escala comercial, como é o caso da Alemanha [72]. Com relação à preservação do meio ambiente, a recuperação dos componentes principais das baterias ou de recursos de valor, bem como o suprimento de matérias prima virgens, tornam-se cada vez mais urgentes, tanto para o contexto atual, quanto para, principalmente, as gerações futuras [58,61,73]. Na realidade, para a própria indústria de baterias é interessante a recuperação dos materiais constituintes das mesmas para que sejam utilizados na fabricação de novas células. Segurança no tratamento mecânico e minimização da produção de resíduos perigosos são considerados fatores importantes para a recuperação bem sucedida de cobalto e lítio presentes em BIL esgotadas.

3.7.11. Reciclagem de BIL no Brasil

O processo completo de reciclagem de sucatas de origem tecnológica, bem como BIL esgotadas incluindo a recuperação de lítio, não ocorre no Brasil. Por muito tempo não houve no país uma legislação unificada a nível nacional a respeito da coleta, tratamento e disposição desses materiais. Devido a esse vazio regulatório, iniciativas espontâneas envolvendo REEE foram surgindo no país ao longo dos últimos anos. Existem empresas especializadas no recolhimento de equipamentos e materiais eletrônicos diversos que, posteriormente, encaminham cada tipo de material (i.e, baterias/pilhas/celulares/computadores/LCD/CRT/eletrodomésticos, etc.) para a indústria adequada a realizar a sua reciclagem no exterior. Empresas como a Motorola, HP, LG, Nokia, Sony, Oi, Vivo, Claro, etc., oferecem programas de logística reversa e coleta de telefones celulares e acessórios, baterias, e demais produtos por elas produzidos e/ou comercializados. Tais iniciativas e parcerias, bem

como feiras de coleta de material são fundamentais à medida que possibilitam o retorno de um maior volume de material à indústria, aumentando a viabilidade econômica dos processos de reciclagem desses materiais em escala industrial. A empresa Suzaquim é única no país licenciada para reciclar pilhas e baterias, produzindo sais e óxidos metálicos [74]. Porém, a recuperação de lítio não ocorre neste processo.

Em 2006, o Banco Real (hoje incorporado ao Banco Santander) criou o programa “Papa-Pilhas”, disponibilizando pontos de coleta para pilhas e baterias esgotadas em suas agências e prédios administrativos. O programa foi descontinuado após a aprovação da PNRS em 2010, tendo em vista que a responsabilidade sobre estes resíduos foi amplificada a todas as empresas, setores e indivíduos envolvidos na geração dos mesmos. Foi criado, então, em Novembro de 2010, o “Programa Abinee Recebe Pilhas”, uma iniciativa conjunta de fabricantes e importadores de pilhas e baterias portáteis, responsabilizando-se pelo pós-consumo de pilhas comuns de zinco-manganês, pilhas alcalinas, pilhas recarregáveis e baterias portáteis. Assim como era realizado durante o programa Papa-pilhas, todo o material recolhido é enviado para a empresa Suzaquim, aonde é realizada a sua reciclagem [75,76].

Uma das consequências habituais do aumento do consumo é uma ampliação equivalente no volume de resíduos sólidos gerado, como vem sendo o caso do Brasil.. Sem um sistema estruturado que dê conta de toda essa demanda, grande parte do material acaba no mercado informal. Nesse sistema, volumes de REEE são processados sem o devido treinamento nem equipamentos de segurança. Frequentemente lançam resíduos inservíveis junto ao lixo comum, ou o incineram sem nenhum controle de emissões [36].

É responsabilidade da população buscar dispor as BIL e demais materiais eletrônicos nos postos de coleta disponibilizados localmente pelo poder público ou iniciativa privada, informar-se a respeito de feiras de coleta e programas de logística reversa oferecidas pelos produtores e/ou comerciantes do dispositivo, além de poder contatar uma empresa especializada no recolhimento de material eletroeletrônico.

Considerando-se a implementação de programas de logística reversa em locais de venda de aparelhos celulares, existe uma pré-organização da coleta de BIL no Brasil. Assim, o desenvolvimento de técnicas de reciclagem nacionais de BIL permitirá uma recuperação local dos metais presentes.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Uma mistura de 108 BIL de marcas e modelos aleatórios foi utilizada nesse estudo. O lote foi composto por baterias gastas coletadas de lojas assistência técnica locais e pontos de coleta de equipamentos eletrônicos. O material foi caracterizado por análise química após digestão em água régia (HNO_3 : HCl =1:3). Paralelamente, as carcaças metálicas de seis baterias de marcas e modelos diferentes foram caracterizadas via MEV-EDS. Nos experimentos de lixiviação, foram empregados ácido DL-málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Todos os reagentes utilizados são de qualidade analítica. Na etapa de extração por solvente, o extratante ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA, pureza $\geq 97\%$) da Sigma-Aldrich, Co., assim como o diluente querosene, foram utilizados na forma comercial. A sequência experimental do trabalho é mostrada no fluxograma da Figura 5.

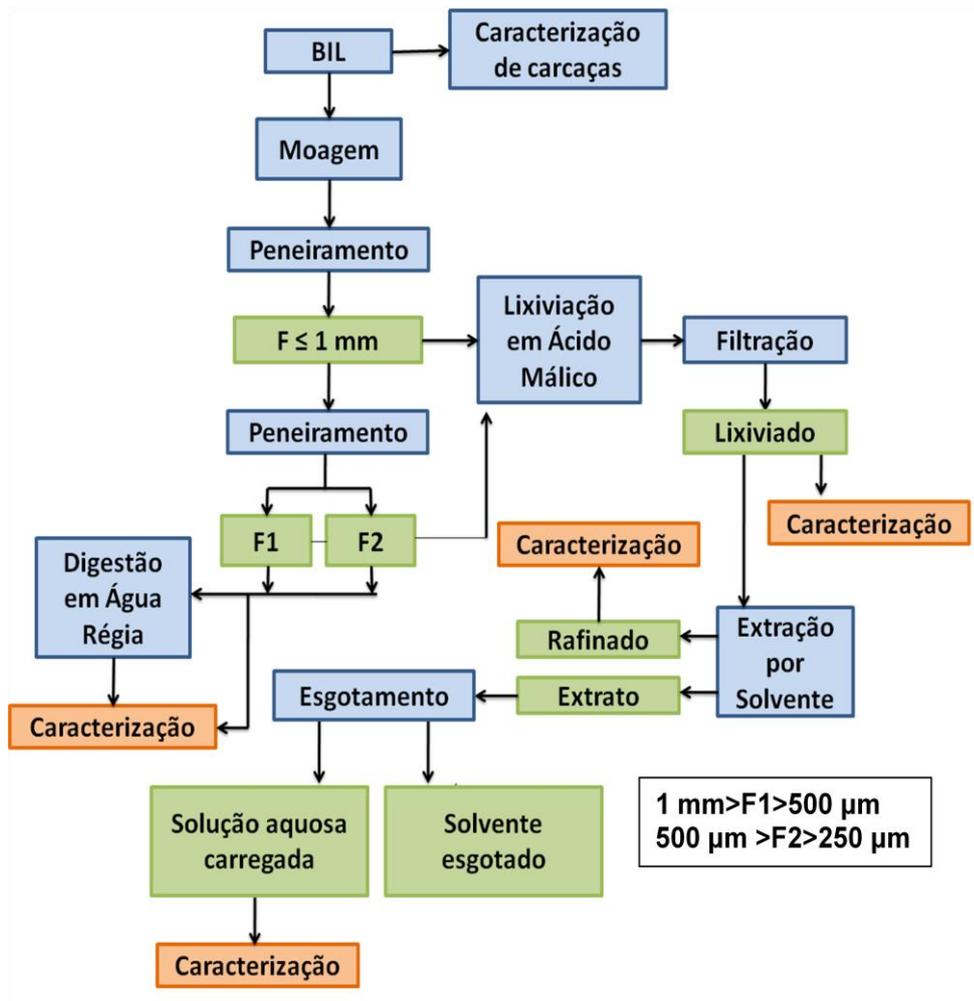


Figura 5: Sequência experimental geral do trabalho.

De acordo com pesquisas anteriores [77,78], constatou-se que a maior concentração de óxidos de lítio cobalto encontra-se presente na fração de granulometria inferior a 1 mm. As Tabelas 3 e 4 e a Figura 6 apresentam os resultados obtidos em um estudo conduzido em um lote de 185 baterias da marca Motorola. Após processo de moagem em moinho de facas, a amostra foi classificada em quatro faixas granulométricas, como especificado na Tabela 3. A concentração de metais em cada uma das frações foi determinada por análise química via AAS, a partir da qual identificou-se que 80% da fração inferior a 1 mm consiste em cobalto. Com base nesses resultados, a fração foi alvo do presente estudo a fim de obter-se uma solução concentrada em lítio e cobalto [77].

Tabela 4: Quantificação e pesagem da amostra de baterias pré e pós moagem [77].

Nº de Baterias	185
Peso Inicial (Pré Moagem)	2720 g
Tempo de Moagem	14'30"
Peso Final (Pós Moagem)	2682,3 g
Perda de Material	1,38%

Tabela 5: Distribuição granulométrica do material moído [77].

Quantidade de Amostra		Faixa Granulométrica M
Peso (g)	(%)	
680,2 g	25%	M1 < 1 mm
124,1 g	4,6%	1mm < M2 < 2 mm
425,2 g	15,6%	2 mm < M3 < 10 mm
1183 g	43,5%	M4 > 10 mm

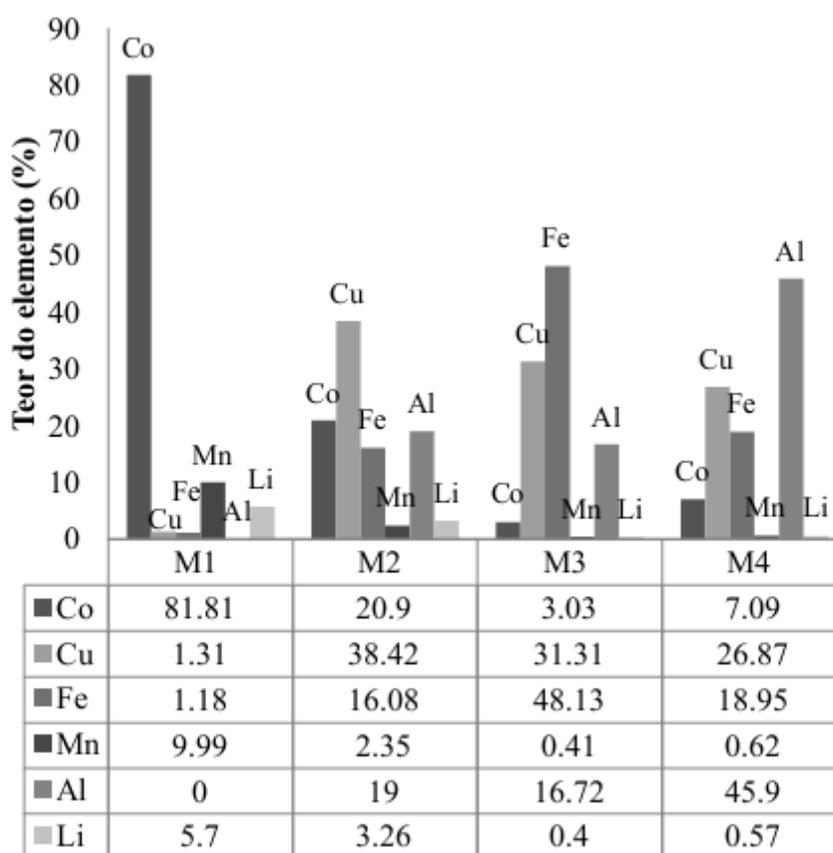


Figura 6: Teor de elementos dissolvidos por faixa granulométrica [77].

4.1. Caracterização das carcaças metálicas por MEV-EDS

Foram selecionadas seis carcaças de baterias de diferentes marcas e/ou modelos seguindo os critérios de custo final ao consumidor, marca, informações técnicas sobre o produto descritas no rótulo (presença, ausência, ou qualidade do detalhamento das mesmas), resistência ao corte ao serem abertas manualmente. Com o auxílio de uma serra automática da marca SKILL-TEC, modelo CSK-80, foram cortadas amostras de 1cm² de área de cada uma das carcaças para análise em MEV-EDS. As análises foram realizadas no LAMEF/UFRGS. As carcaças foram consideradas como de maior ou menor qualidade de acordo com a composição do material utilizado e a quantidade de material ativo no interior da bateria.

4.2. Processamento mecânico

A moagem do lote contendo 108 baterias, totalizando uma massa de aproximadamente 2 kg, foi realizada em um moinho de facas da marca Retsch, modelo SM2000, acoplado a peneira com abertura de 2 mm, localizado no LACOR/UFRGS. Após a moagem, que promove uma prévia separação física dos materiais, o material moído foi separado granulometricamente utilizando um conjunto de peneiras da marca Bertel, a fim de separar a fração de granulometria inferior a 1 mm para posterior caracterização através da solubilização em água régia, bem como para a realização da extração por solvente após lixiviação em ácido DL-málico, como descrito a seguir. O material de granulometria superior a 1 mm, como pode ser observado na Figura 6, é constituído majoritariamente de ferro, alumínio e cobre [77,78,79,80], e não foi, portanto, investigado neste estudo.

Após separação por peneiramento da fração com granulometria inferior a 1mm, esta fração passou novamente por uma separação granulométrica e 2 frações (1mm>F1>500µm e 500µm>F2>250µm) foram obtidas. Amostras representativas de ambas as frações foram obtidas por quarteamento para os ensaios de digestão e caracterização subsequentes.

4.3. Caracterização da fração ≤ 1 mm após digestão em água régia

Amostras de 5 g das frações F1 e F2 obtidas após peneiramento foram dissolvidas em água régia a 100°C por 2h (S/L = 10 g.L⁻¹) a fim de se determinar o teor total de metais presentes em cada uma das frações e analisar a distribuição

metálica entre essas duas faixas específicas de granulometria. Devido à sua característica altamente oxidante, a água régia tem sido utilizada para digestão de amostras de BIL visando análise química [15,37,77,81]. Os resultados da caracterização por água régia, assumidos como as concentrações totais de metais nas frações estudadas, foram posteriormente comparados àqueles obtidos pela lixiviação de amostras do mesmo material utilizando ácido DL-málico 1,5 M, visando estimar a eficiência deste agente biodegradável na dissolução dos metais alvo presentes nas faixas granulométricas investigadas.

Todos os experimentos de lixiviação foram realizados em um sistema com refluxo e sob agitação magnética, como apresentado na Figura 7.



Figura 7: Reator para Digestão com Sistema de Refluxo

4.4. Lixiviação da fração ≤ 1 mm em ácido DL-málico 1,5 M

Os ensaios de lixiviação das frações de granulometria igual ou inferior a 1 mm (F1, F2 e ≤ 1 mm) foram realizados com uma solução de ácido DL-málico 1,5 M

com adição de H_2O_2 2%_{vol.}, a uma temperatura de 90°C por 1h ($\text{S/L} = 20 \text{ g.L}^{-1}$), utilizando amostras de 5 g para as frações F1 e F2 e 20 g para a fração abrangendo a faixa granulométrica inferior a 1 mm. Estas mesmas condições foram utilizadas por Li et al. [14], que afirmam que a maior parte do conteúdo de lítio e cobalto é dissolvida nessas condições.

4.5. Separação de metais via extração por solvente

Em sequência à lixiviação do material em ácido DL-málico 1,5 M, foi realizada extração por solvente com 35% vol. D2EHPA diluído em querosene visando à separação dos metais presentes na fase aquosa (lixiviado). O lixiviado empregado consiste em uma solução real obtida pela lixiviação de uma porção de 20 g da fração $\leq 1 \text{ mm}$ em DL-málico, também nos parâmetros $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 1\text{h}$ e $\text{S/L} = 20 \text{ g.L}^{-1}$. Após a filtração, o lixiviado foi deixado esfriar até atingir a temperatura ambiente.

Cada um dos experimentos de extração por solvente empreendidos neste estudo foi conduzido como descrito na sequência. Com a intenção de compreender a influência do pH na eficiência da extração, os testes foram realizados nas faixas de pH descritas na Tabela 5, na qual os valores referentes ao Teste 1 para ambas as sequências experimentais correspondem aos pHs iniciais de cada amostra. NaOH 1 M, 3 M e 10 M foram alternadamente adicionadas gota a gota à mistura a fim de se elevar os valores de pH, bem como ácido DL-málico 1,5 M a fim de reduzir o valor dos mesmos aos patamares desejados.

Tabela 6: Valores de pH empregados nos experimentos de extração por solvente

Sequência Experimental 1	Teste 1 pH = 2.5	Teste 2 pH = 3	Teste 3 pH = 3.65	Teste 4 pH = 4.5	Teste 5 pH = 5.5
Sequência Experimental 2	Teste 1 pH = 2.15	Teste 2 pH = 3.11	Teste 3 pH = 4.24	Teste 4 pH = 5.36	Teste 5 pH = 6.88

Alíquotas iguais de 100 mL da fase orgânica e da fase aquosa, na proporção $\text{A/O} = 1$, foram acrescentadas juntas a um balão de fundo redondo e três aberturas, acoplado a um agitador mecânico. A configuração do sistema desenvolvido é apresentada na Figura 8.



Figura 8: Aparato utilizado nos experimentos de extração por solvente e esgotamento.

. Após o ajuste do pH, o sistema foi vigorosamente agitado à temperatura ambiente por 10 min. Posteriormente, a mistura foi deixada repousar em um funil separador até que as duas fases estivessem completamente separadas. A fase orgânica carregada (o extrato) foi reservada para os experimentos subsequentes, e uma amostra da fase aquosa (o refinado) foi submetida a análise de espectrometria de absorção atômica para se determinar o conteúdo remanescente de metais na solução e, desta forma, estimar o quanto foi extraído de cada metal nas diferentes faixas de pH. A sequência experimental desta etapa do trabalho está representada na Figura 9.

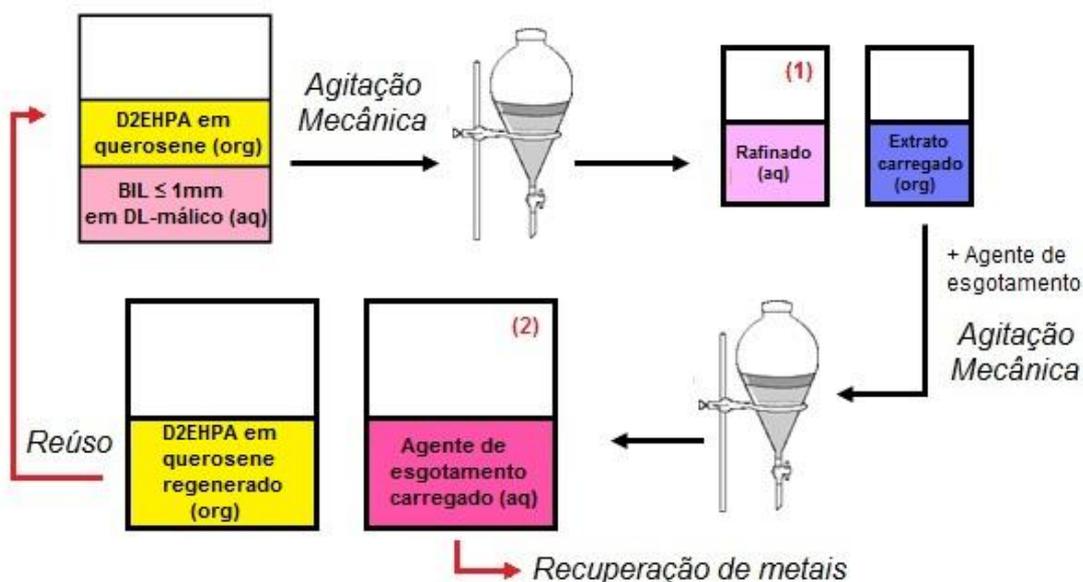


Figura 9: Fluxograma dos processos de extração por solvente e esgotamento.

Foram realizadas duas sequências experimentais para o estudo do processo de extração por solvente envolvendo D2EHPA e ácido DL-málico 1,5 M, a fim de investigar o desempenho do sistema em diferentes condições de pH e concentrações iniciais de metais da solução. Para cada uma delas, foi preparada uma solução inicial diferente a partir da lixiviação de amostras do material sólido, proveniente da moagem de BIL e de granulometria resultante inferior a 1 mm, na proporção de 20 g.L^{-1} , em ácido DL-málico 1,5 M, seguido de filtragem. Em cada uma das sequências experimentais, o lixiviado resultante (chamado de solução inicial) foi submetido a testes de extração por solvente à diferentes valores de pH, no total de 5 testes em cada sequência experimental. Posteriormente, os refinados resultantes de cada teste foram submetidos à análise química para se estimar o teor de metais remanescente e, pela diferença em relação às concentrações iniciais dos mesmos na solução inicial, estimar o teor extraído pelo solvente. A fase orgânica (extrato) carregada em metais foi, em seguida, submetido a esgotamento, como apresentado no fluxograma da Figura 9 e melhor detalhado no capítulo 4.6.

4.6. Esgotamento do extrato via ácido DL-málico

Com o objetivo de extrair os metais alvo e regenerar a fase orgânica, o esgotamento do extrato foi realizado via ácido DL-málico nas concentrações 1,5 M e 3 M. Após agitação mecânica vigorosa a temperatura ambiente por 10 min, o teor de metais extraído de volta para a fase aquosa foi analisado.

4.7. Métodos Analíticos

Todos os lixiviados utilizados nesse estudo e os refinados resultantes dos procedimentos de extração por solvente e esgotamento foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). O material sólido de granulometria < 250 µm, foi caracterizado via difração de raios-x (DRX) e fluorescência de raios-x (FRX), a fim de se investigar a proporção metálica e a presença de contaminantes, como ferro e níquel, nesta fração, visto que esta granulometria encontra-se dentro da faixa adequada para a realização destas análises. Não havendo disponibilidade do equipamento de moagem para redução da granulometria das demais frações, limitou-se a análise das demais frações a AAS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização de carcaças metálicas por MEV-EDS

A Figura 10 mostra a foto de três baterias de marcas e/ou modelos diferentes abertos manualmente e selecionados para análise de carcaça de acordo com os critérios descritos no item 4.1. A bateria 1 apresenta completa ausência de informações técnicas especificadas no rótulo; a bateria 2 é de origem chinesa e possui valor de mercado mais baixo em relação às suas concorrentes de marcas mais conhecidas; a bateria 3 é da marca NOKIA, reconhecidamente de maior custo final ao consumidor e maior autonomia em comparação à marcas mais econômicas. As baterias tiveram suas carcaças metálicas selecionadas para análise de MEV-EDS, e os resultados são apresentados na Tabela 6.

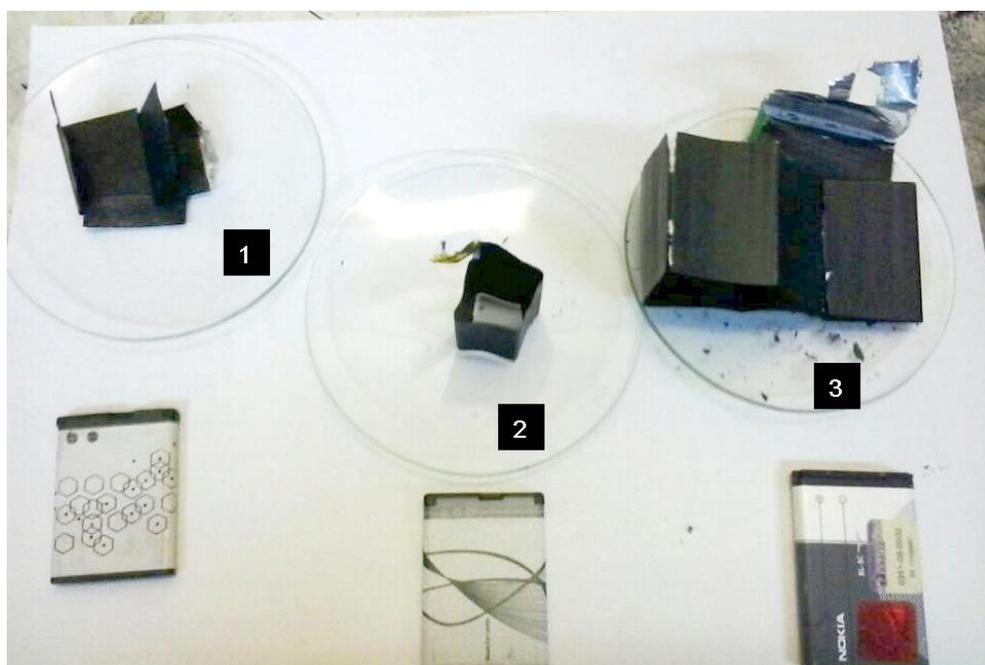


Figura 10: Caracterização de carcaças pela quantidade de material ativo na célula. Na imagem: (1) Bateria marca desconhecida (2) Bateria LONTIN (3) Bateria NOKIA.

Tabela 7: Resultado das análises de MEV-EDS em carcaças metálicas (%).

Bateria	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	C	Al	Cu	P	N	Mo	Mg
5BL-T	0,57	14,75	7,91	66,52	1,68	-	-	-	-	-	-	-
LONTIN	0,35	14,48	8,43	71,78	1,25	1,93	0,28	1,51	-	-	-	-
Desconhecida	0,52	14,79	8,07	72,23	1,19	2,78	-	-	0,42	-	-	-
LG	1,81	-	0,84	-	-	9,42	73,78	-	0,74	3,09	1,07	-
NOKIA BL-4C	0,56	13,42	8,58	71,76	0,92	4,36	0,39	-	-	-	-	-
NOKIA BL-5C	1,52	-	-	-	-	13,21	70,90	-	-	-	-	0,94

Podemos observar, a partir dos resultados da Tabela 6, que as baterias que apresentaram maior resistência ao corte manual são constituídas, majoritariamente, de Fe, além de elevados teores de Cr e Ni, tratando-se, portanto, de diferentes ligas de aços inoxidáveis. As quantidades elevadas de carbono foram atribuídas ao material anódico remanescente sobre a carcaça durante a análise. Apesar de consistirem de materiais seguros para o armazenamento de materiais ativos de baterias, as ligas de aços inoxidáveis consomem grande quantidade de energia para a sua abertura e moagem. Além disso, são também mais pesadas, o que não acompanha o desenvolvimento da tecnologia móvel, que busca constantemente tornar seus produtos mais leves. De modo geral, aquelas que apresentaram carcaça metálica de aço possuíam menor quantidade de material ativo, menor detalhamento de informações técnicas por parte do produtor e vice-versa. Tais materiais são preferencialmente utilizados em baterias consideradas de menor qualidade, de acordo com os critérios citados no item 4.1. As baterias analisadas da marca NOKIA são de dois modelos subsequentes, o que possibilita avaliar a tendência da utilização do alumínio como material de carcaça para baterias. A bateria de modelo mais antigo NOKIA BL- 4C tem carcaça constituída de aço, enquanto o modelo posterior, NOKIA BL-5C, possui carcaça de alumínio. Em posse dessa informação, pode-se prever que a composição da sucata proveniente de baterias tende a apresentar uma maior quantidade de alumínio com o passar do tempo, o que tornará seu processo de reciclagem mais interessante e simples ao longo do tempo, visto que o alumínio é um material de mais fácil reciclagem, visto que possui menor temperatura de fusão, maior pureza e maior valor econômico em relação aos aços.

5.2. Caracterização do material e lixiviação com ácido DL-málico 1,5 M

Na Figura 11 e na Figura 12, respectivamente, são apresentados os resultados da DRX e da FRX realizadas na fração inferior a 250 μm . A determinação de elementos leves por FRX tais como o lítio, é reconhecidamente difícil e imprecisa. Tais limitações são atribuídas à baixa emissão de fluorescência deste metal e à seus longos comprimentos de onda. Não obstante, os resultados confirmam o elevado conteúdo de cobalto nesta fração e também a presença de ferro, níquel, cobre e manganês, mesmo que em quantidades reduzidas, o que torna evidente a necessidade de um processo posterior para separar tais contaminantes da solução contendo cobalto e lítio.

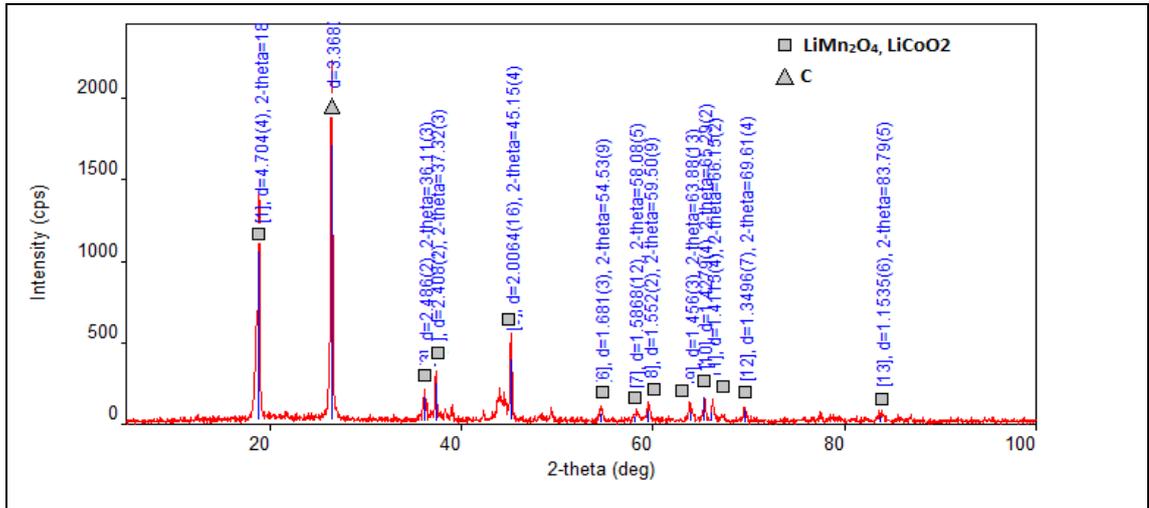


Figura 11: Padrão da difração de raios-x em amostra da fração < 250 μm .

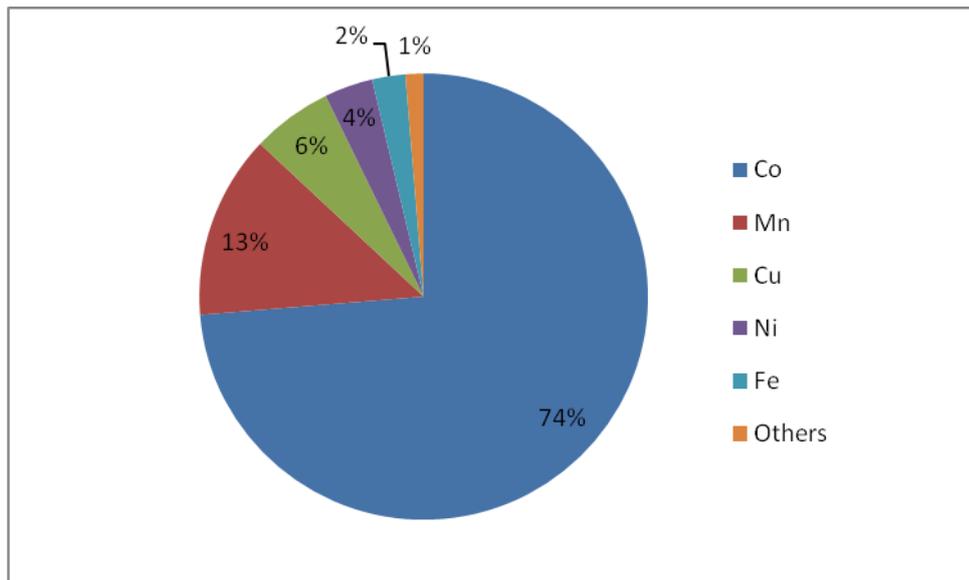


Figura 12: Distribuição metálica na fração < 250 μm obtida por FRX.

Os resultados da caracterização após digestão em água régia e após lixiviação via ácido DL-málico 1,5 M podem ser analisados de modo comparativo na Tabela 7, sendo $1\text{ mm} > F1 > 500\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m} > F2 > 250\mu\text{m}$. Nas condições definidas, o ácido em estudo demonstrou eficiência semelhante a da água régia na dissolução de metais específicos presentes nas frações examinadas, especialmente lítio, cobalto e manganês nas granulometrias mais finas.

Tabela 8: Comparação entre os valores obtidos na digestão em água régia e na lixiviação em ácido DL-málico 1,5M, sendo 1 mm>F1>500 µm e 500 µm>F2>250 µm.

Água régia (HNO ₃ :HCl=1:3)			Ácido DL-málico	
(%)*	F1	F2	F1	F2
Co	10,28	15,08	9,9	12,3
Li	1,8	2,55	1,68	2,65
Mn	9,19	15,88	8,07	16,6
Ni	0,84	1,21	0,4	0,8
Cu	10,53	3,66	0,33	2,88

*Em relação a massa inicial = 5g

A Tabela 8 apresenta a eficiência da lixiviação do ácido DL-málico 1,5 M em relação aos valores obtidos pela digestão em água régia, assumidos como 100% de extração, de frações de mesma granulometria. O grande contraste observável na eficiência de lixiviação do cobre entre as frações F1 e F2 pode ser atribuído à diferença de granulometria, visto que o cobre encontra-se majoritariamente presente nas frações de maior tamanho de grão. Para a fração F2, os dois lixiviantes apresentaram resultado semelhante na lixiviação do cobre devido à maior área superficial do metal presente na amostra [73]. Logo, essa seletividade pode ser também explorada fim de se lixiviar metais de valor em detrimento dos contaminantes.

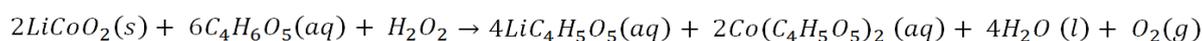
Tabela 9: Eficiência da lixiviação via ácido DL-málico 1,5M em relação ao teor de metais lixiviados com água régia na amostra, sendo 1 mm>F1>500 µm e 500 µm>F2>250 µm.

Eficiência de Lixiviação - Ácido DL-málico 1,5M		
(%)*	F1	F2
Co	96	81
Li	93	100
Mn	87	100
Ni	47	66
Cu	3	79

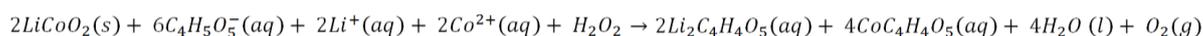
*Em relação aos resultados de caracterização com água régia

De acordo com Li et al. [14], a reação de lixiviação de LiCoO₂ em solução de ácido málico na presença de H₂O₂ apresenta-se da seguinte forma:

(7)



(8)



Pelas equações (7) e (8), pode-se prever que o Co^{3+} presente nos reagentes é reduzido, apresentando-se como Co^{2+} no lixiviado final, o que, posteriormente, possibilita a migração do íon para a fase orgânica na operação de extração por solvente.

5.3. Extração por solvente via D2EHPA diluído em querosene

A Tabela 9 mostra a concentração, remanescente no refinado, dos metais mais relevantes após cada um dos testes de extração por solvente nos diferentes valores de pH estudados em comparação às concentrações originais encontradas nas soluções iniciais (lixiviados) utilizadas em cada uma das sequências experimentais. Cobre não foi analisado nesta etapa pelo fato de, havendo a necessidade de selecionar os metais mais relevantes em função do grande número de amostras, custos e disponibilidade de equipamento, não ser o metal alvo deste estudo.

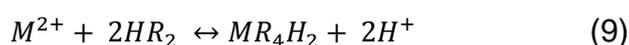
Tabela 10: Comparação entre as concentrações dos metais no lixiviado inicial e o teor remanescente nos refinados após extração por solvente nos valores de pH especificados

Sequência Experimental 1						
[mg/L]	Solução Inicial 1	Teste 1 pH=2,5	Teste 2 pH=3	Teste 3 pH=3,65	Teste 4 pH=4,5	Teste 5 pH=5,5
Co	1612	1105	730	454	485	780
Li	200	241	196	122	97	101
Mn	633	19	4	1	5	59
Fe	67	20	N/D	N/D	37	20
Ni	43	42	36	24	39	31
Sequência Experimental 2						
[mg/L]	Solução Inicial 2	Teste 1 pH=2,15	Teste 2 pH=3,11	Teste 3 pH=4,24	Teste 4 pH=5,36	Teste 5 pH = 6,88
Co	3280	3235	2820	2120	2570	2080
Li	498	470	408	246	251	220
Mn	943	65	17	18	92	190
Fe	69	2	2	1	15	43
Ni	168	131	148	112	126	107

Os valores elevados de concentrações de metais na solução inicial 2 em relação à solução inicial 1 ocorrem devido a maior quantidade de material moído

utilizado inicialmente na produção do lixiviado. As extensões de extração de cada metal nas condições definidas para ambas sequências experimentais estão ilustradas na Figura 13 e Figura 14. As discrepâncias entre os resultados obtidos nos dois ciclos foram atribuídos a diferença de entre as concentrações iniciais de metais em cada uma das frações e pequenas variações nas condições experimentais, como temperatura ambiente e tempo total de contato entre as duas fases. No Teste 1 – Sequência experimental 1, a diferença entre a concentração de lítio nas soluções iniciais e finais foi conferida à calibração do equipamento de análise AAS. De qualquer forma, as mesmas tendências podem ser observadas: nas duas séries de experimentos, os teores de cobalto e lítio extraídos para a fase orgânica foram baixos em comparação às quantidades de manganês e ferro extraídas, particularmente para as faixas de pH abaixo de 3. A extração de lítio da fase aquosa aumenta proporcionalmente à elevação do pH. Os íons de manganês apresentaram excelente solubilidade na fase orgânica para a maioria das condições de pH examinadas, diminuindo progressivamente com o incremento do pH. A extração de níquel do lixiviado não foi expressiva em nenhuma das faixas de pH estudadas.

A reação de extração de metais divalentes (M^{2+}), tais como Co^{2+} e Mn^{2+} , por D2EHPA, pode ser representada pela seguinte equação geral:



na qual HR representa D2EHPA na fase orgânica e MR_4H_2 o complexo metal-solvente na fase orgânica. De acordo com Zhang e Cheng [82], a extração de metais ocorre na seguinte ordem:



Logo, D2EHPA pode ser empregado com sucesso na separação seletiva do manganês de uma solução de BIL lixiviadas contendo cobalto e níquel, em valores reduzidos de pH.

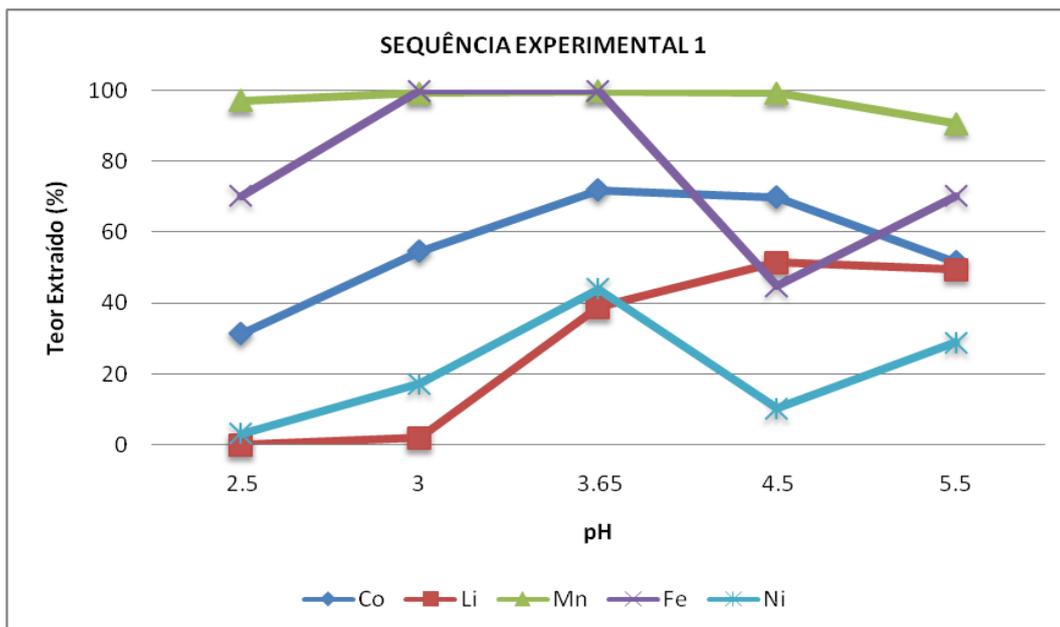


Figura 13: Sequência experimental 1: extração de metais para a fase orgânica em função do pH.

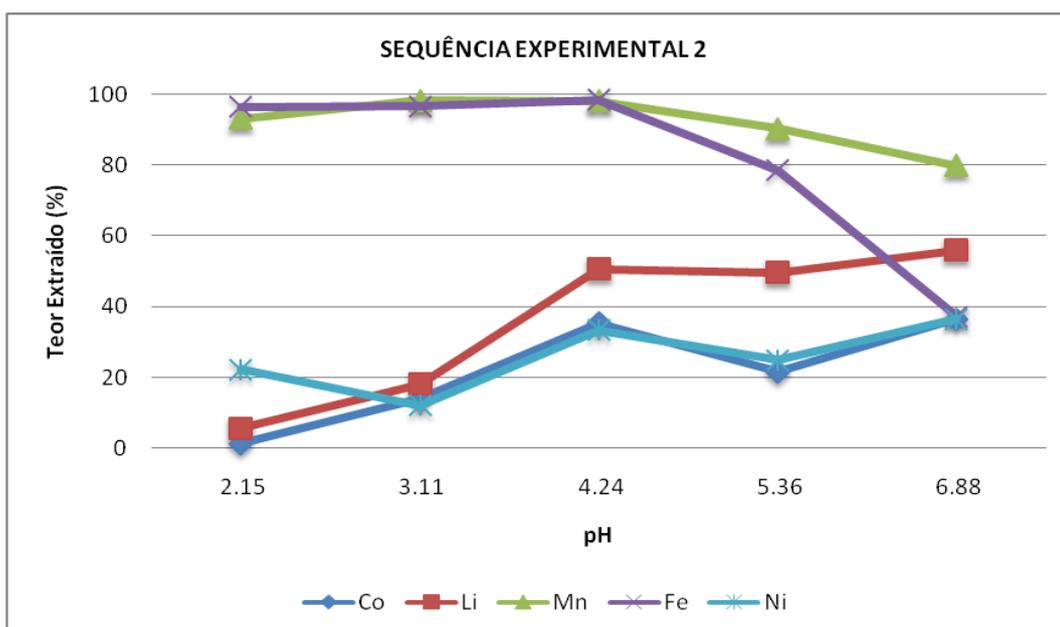


Figura 14: Sequência experimental 2: extração de metais para a fase orgânica em função do pH.

5.4. Esgotamento (stripping) da fase orgânica por ácido DL-málico

A Tabela 9 apresenta os resultados do experimento de esgotamento da fase orgânica por ácido DL-málico nas concentrações 1,5 M e 3 M, utilizado como alternativa de menor toxicidade às soluções concentradas de ácidos inorgânicos fortes comumente utilizadas, como o HCl. A concentração 1,5 M foi testada a fim de se avaliar a eficiência do esgotamento por diferença de concentração de metais nas

fases orgânica (carregada) e aquosa (livre de metais). O esgotamento foi realizado sobre a mistura das duas fases orgânicas obtidas nos Testes 3 das duas sequências experimentais, visto que, em ambos os casos, foram extraídas as maiores quantidade de lítio e cobalto, e menos ferro, em relação aos demais experimentos.

Tabela 9: Resultados do esgotamento (stripping) da fase orgânica por ácido DL-málico 1,5 M e 3 M.

[DL-malic acid]	1.5M	3M
Metal	Extraction (%)	
Co	37.74	28.00
Li	64.65	51.10
Mn	1.51	5.39
Fe	ND	ND
Ni	8.75	ND

A partir dos resultados de pesquisas anteriores sabe-se que uma das principais desvantagens de se utilizar D2EHPA como extratante de ferro está relacionada ao processo posterior de esgotamento, visto que, a fim de se extrair de volta esse metal da fase orgânica para a fase aquosa final, é necessária a utilização de solução ácidas fortes, além da taxa de extração ser consideravelmente baixa. Apesar dos íons Fe^{3+} serem facilmente extraídos por D2EHPA, a elevada solubilidade desse metal no solvente em questão torna difícil sua extração para a solução aquosa final [83]. Também pela elevada solubilidade do manganês na fase orgânica, o mesmo permaneceu majoritariamente no extrato. Tais propriedades resultaram na separação do ferro e do manganês dos demais metais alvo deste trabalho, apesar de danificar o solvente. A extração de cobalto e lítio ocorreu, porém não em grande quantidade, o que pode ser utilizado com o objetivo de manter estes metais na fase aquosa final, resultando em uma solução concentrada em cobalto e lítio. Investigações posteriores são necessárias a fim de otimizar o processo.

6. CONCLUSÕES

A análise das carcaças de diferentes marcas e modelos levou a algumas conclusões a respeito dos materiais utilizados. Foi possível observar que há uma maior tendência para a utilização de alumínio para essa finalidade, especialmente ao se compararem modelos subsequentes da marca NOKIA. As baterias mais econômicas apresentam normalmente carcaça de aço, o que dificulta tanto os processos de abertura manual quanto a moagem, demandando mais energia para a reciclagem. As marcas mais conceituadas tendem a utilizar principalmente alumínio como material de carcaça, o que torna a reciclagem completa do dispositivo ainda mais importante do ponto de vista econômico e ambiental.

Comparando os resultados da lixiviação da fração pós-moagem de granulometria inferior a 1 mm obtidos por lixiviação em água régia com os teores atingidos via ácido DL-málico 1,5 M, conclui-se que este ácido orgânico é um agente alternativo altamente eficiente na lixiviação de metais específicos presentes em BIL, como o cobalto, o lítio e o manganês. O processo de extração por solvente com D2EHPA em querosene, aplicado a soluções reais obtidas pela lixiviação da fração pós-moagem inferior a 1 mm de BIL em ácido DL-málico 1,5 M, foi provado exequível e promissor na extração seletiva de manganês e ferro do lixiviado original nas faixas de pH inferiores à 3, deixando a maioria do cobalto e do lítio na fase aquosa, facilitando a recuperação posterior desses metais alvo e eliminando a maior parte dos contaminantes da solução.

O esgotamento de cobalto e lítio da fase orgânica via ácido DL-málico nas concentrações 1,5 M e 3 M foi demonstrada viável, enquanto os íons de ferro e manganês, devido à suas elevadas solubilidades no solvente utilizado, permanecem no extrato. Investigações mais aprofundadas são necessárias a fim de aprimorar o esgotamento de cobalto e lítio da fase orgânica para a solução aquosa final, mas os resultados alcançados demonstram a viabilidade técnica dessa operação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Estudos sobre a influência de parâmetros como temperatura, pH final da solução e tempo de contato sobre o desempenho do processo de extração por solvente;
- Otimização do desempenho do ácido DL-málico como agente de esgotamento do solvente D2EHPA;
- Estudo comparativo do esgotamento da solução orgânica por solução concentrada de HCl e por ácido DL-málico;
- Reprodução da presente pesquisa em um sistema que permita maior controle, fácil alcance e otimização de parâmetros;
- Averiguação e melhoria das possibilidades técnicas e logísticas de estabelecer-se um processo de reciclagem de BIL e outras classes de material eletrônico no país.

8. REFERÊNCIAS

- [1] ANATEL, “Indicadores 2013.” [Online]. Available: <http://www.anatel.gov.br/Portal/exibirPortalInternet.do>. [Accessed: 20-Jan-2015].
- [2] G. Granata, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Trabucco, and L. Toro, “Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations,” *Journal of Power Sources*, vol. 206, pp. 393–401, May 2012.
- [3] Alberto Mawakdiye, “Meio Ambiente - Poluição Eletrônica,” *Revista da Indústria*, vol. 129, no. 7, pp. 50–53, Jul-2007.
- [4] D. P. Mantuano, G. Dorella, R. C. A. Elias, and 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, no. 2, pp. 1510–1518, Sep. 2006.
- [5] C. R. de Oliveira, A. M. Bernardes, and A. E. Gerbase, “Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation,” *Waste Management*, vol. 32, no. 8, pp. 1592–1610, Aug. 2012.
- [6] MMA - Ministério do Meio Ambiente, “PNRS - Política Nacional dos Resíduos Sólidos,” 20-Jan-2015. [Online]. Available: <http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>.
- [7] 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, no. 2, pp. 512–527, Mar. 2008.
- [8] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, and M. Montereali, “Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals,” *Waste Management*, vol. 25, no. 2, pp. 221–226, Jan. 2005.
- [9] B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G.-H. Lee, and J.-S. Sohn, “Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 536–544, May 2007.
- [10] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, and K. Inoue, “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries,” *Hydrometallurgy*, vol. 50, pp. 61–75, Jul. 1998.
- [11] C. K. Lee and K.-I. Rhee, “Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes,” *Hydrometallurgy*, vol. 68, no. 1, pp. 5–10, 2003.
- [12] V. Innocenzi and F. Veglio, “Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction,” *Hydrometallurgy*, vol. 129–130, pp. 50–58, Nov. 2012.
- [13] D. C. R. Espinosa and J. A. S. Tenório, “Fundamental aspects of recycling of nickel–cadmium batteries through vacuum distillation,” *Journal of Power Sources*, vol. 135, no. 1–2, pp. 320–326, Sep. 2004.
- [14] L. Li, J. Ge, R. Chen, F. Wu, S. Chen, and X. Zhang, “Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries,” *Waste Management*, vol. 30, no. 12, pp. 2615–2621, Dec. 2010.
- [15] B. Ghafarizadeh and F. Rashchi, “Separation of manganese and iron from reductive leaching liquor of electric arc furnace dust of ferromanganese production units by solvent extraction,” *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, vol. 45, no. 2, pp. 97–107, Dec. 2011.
- [16] E. Alberts and C. Dorfling, “Stripping conditions to prevent the accumulation of rare earth elements and iron on the organic phase in the solvent extraction circuit at Skorpion Zinc,” *Minerals Engineering*, vol. 40, pp. 48–55, 2013.
- [17] K. Provazi, B. A. Campos, D. C. R. Espinosa, and J. A. S. Tenório, “Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques,” *Waste Management*, vol. 31, no. 1, pp. 59–64, Jan. 2011.
- [18] USGS, “LITHIUM USGS.” U.S. Geological Survey, Jan-2013.
- [19] D. E. Garrett, *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*. 2004.

- [20] Lithium Investing News, "Lithium Prices," *Lithium Investing News*, 29-Jul-2010. .
- [21] A. N. L. Alves and H. V. Della Rosa, "Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos," *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 39, no. 2, pp. 129–139, 2003.
- [22] G. M. Mudd, Z. Weng, S. M. Jowitt, I. D. Turnbull, and T. E. Graedel, "Quantifying the recoverable resources of by-product metals: The case of cobalt," *Ore Geology Reviews*, vol. 55, pp. 87–98, Nov. 2013.
- [23] A. Julander, L. Lundgren, L. Skare, M. Grandér, B. Palm, M. Vahter, and C. Lidén, "Formal recycling of e-waste leads to increased exposure to toxic metals: An occupational exposure study from Sweden," *Environment International*, vol. 73, pp. 243–251, Dec. 2014.
- [24] SEPRORJ, "E-lixo no Brasil," TI Rio+ 20, 2012.
- [25] UNEP, "United Nations Environmental Program (UNEP). Recycling – From E-waste to Resources." UNEP, 2009.
- [26] European Commission, "Recycling rate of e-waste," *Eurostat*, 24-Oct-2014. .
- [27] S. B. Wath, A. N. Vaidya, P. S. Dutt, and T. Chakrabarti, "A roadmap for development of sustainable E-waste management system in India," *Science of The Total Environment*, vol. 409, no. 1, pp. 19–32, Dec. 2010.
- [28] e-Stewards, "Who Gets Stepped On?," *e-Stewards*, 2014. .
- [29] J.-D. M. Saphores, O. A. Ogunseitan, and A. A. Shapiro, "Willingness to engage in a pro-environmental behavior: An analysis of e-waste recycling based on a national survey of U.S. households," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 60, pp. 49–63, Mar. 2012.
- [30] T. Fujimori, H. Takigami, T. Agusa, A. Eguchi, K. Bekki, A. Yoshida, A. Terazono, and F. C. Ballesteros, "Impact of metals in surface matrices from formal and informal electronic-waste recycling around Metro Manila, the Philippines, and intra-Asian comparison," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 221–222, pp. 139–146, Jun. 2012.
- [31] S. Sthiannopkao and M. H. Wong, "Handling e-waste in developed and developing countries: Initiatives, practices, and consequences," *Science of The Total Environment*, vol. 463–464, pp. 1147–1153, Oct. 2013.
- [32] G. T. R. Silveira and S.-Y. Chang, "Cell phone recycling experiences in the United States and potential recycling options in Brazil," *Waste Management*, vol. 30, no. 11, pp. 2278–2291, Nov. 2010.
- [33] RETS, "O potencial do descarte," *RETS - Revista do Terceiro Setor*, 09-Apr-2009. .
- [34] R. Kahhat, J. Kim, M. Xu, B. Allenby, E. Williams, and P. Zhang, "Exploring e-waste management systems in the United States," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 52, no. 7, pp. 955–964, May 2008.
- [35] F.-M. Tseng and H.-Y. Chiang, "Exploring consumers to buy innovative products: Mobile phone upgrading intention," *The Journal of High Technology Management Research*, vol. 24, no. 2, pp. 77–87, 2013.
- [36] ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, "Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos - Análise de Viabilidade Técnica e Econômica," Nov. 2012.
- [37] E. M. S. Barbieri, E. P. C. Lima, M. F. F. Lelis, and M. B. J. G. Freitas, "Recycling of cobalt from spent Li-ion batteries as β -Co(OH)₂ and the application of Co₃O₄ as a pseudocapacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 270, pp. 158–165, Feb. 2014.
- [38] X. Wang, G. Gaustad, C. W. Babbitt, and K. Richa, "Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 83, pp. 53–62, Feb. 2014.
- [39] Roland Berger Strategy Consultants, "Global Automotive Li-Ion Battery Market Study," 20-Mar-2012. [Online]. Available: http://www.rolandberger.us/news/2012-03-20-global_LiB_study_update.html. [Accessed: 21-Jan-2015].
- [40] J. Dewulf, G. Van der Vorst, K. Denturck, H. Van Langenhove, W. Ghyoot, J. Tytgat, and K. Vandeputte, "Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, no. 4, pp. 229–234, Feb. 2010.

- [41] C. K. Lee and K.-I. Rhee, "Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 109, no. 1, pp. 17–21, 2002.
- [42] M. Contestabile, S. Panero, and B. Scrosati, "A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process," *Journal of Power Sources*, vol. 92, no. 1, pp. 65–69, 2001.
- [43] D.-S. Kim, J.-S. Sohn, C.-K. Lee, J.-H. Lee, K.-S. Han, and Y.-I. Lee, "Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 132, no. 1–2, pp. 145–149, May 2004.
- [44] S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, and J. Portal, "Advances in the recovering of spent lithium battery compounds," *Journal of Power Sources*, vol. 112, no. 1, pp. 247–254, 2002.
- [45] 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 of Mineral Processing*, vol. 74, pp. S373–S378, Dec. 2004.
- [46] S. Ziemann, M. Weil, and L. Schebek, "Tracing the fate of lithium—The development of a material flow model," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 63, pp. 26–34, Jun. 2012.
- [47] Q. Zhang and F. Saito, "Non-thermal process for extracting rare earths from bastnaesite by means of mechanochemical treatment," *Hydrometallurgy*, vol. 47, no. 2, pp. 231–241, 1998.
- [48] Y. Tanaka, Q. Zhang, and F. Saito, "Synthesis of spinel Li₄Mn₅O₁₂ with an aid of mechanochemical treatment," *Powder Technology*, vol. 132, no. 1, pp. 74–80, May 2003.
- [49] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. M. Suzuki, and K. Inoue, "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 47, no. 2, pp. 259–271, 1998.
- [50] D. Ra and K.-S. Han, "Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology," *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 1, pp. 284–288, Dec. 2006.
- [51] D. Mishra, D. J. Kim, D. E. Ralph, J. G. Ahn, and Y. H. Rhee, "Bioleaching of spent hydro-processing catalyst using acidophilic bacteria and its kinetics aspect," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, no. 3, pp. 1082–1091, Apr. 2008.
- [52] M. Schmidt, R. P. Hemmer, M. Wohlfahrt-Mehrens, G. Arnold, and C. Vogler, *Process for recycling negative-electrode materials from spent lithium batteries*. Google Patents, 2003.
- [53] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, and G. R. Choppin, *Solvent extraction principles and practice*, 2nd edition. New York: M. Dekker, 2004.
- [54] G. Owusu, "Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant," *Hydrometallurgy*, pp. 205–215, Jul. 1998.
- [55] S.M. Khopkar, *Basic Concepts of Analytical Chemistry*, 2nd ed. New Age International Publishers, 1998.
- [56] J. Myounga, Y. Jung, J. Lee, and Y. Tak, "Cobalt oxide preparation from waste LiCoO₂ by electrochemical-hydrothermal method," *Journal of Power Sources*, vol. 112, pp. 639–642, Aug. 2002.
- [57] C. Lupi and M. Pasquali, "Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries," *Minerals Engineering*, vol. 16, no. 6, pp. 537–542, Jun. 2003.
- [58] G. Dorella and M. B. Mansur, "A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues," *Journal of Power Sources*, vol. 170, no. 1, pp. 210–215, Jun. 2007.
- [59] M. J. Lain, "Recycling of lithium ion cells and batteries," *Journal of power sources*, vol. 97, pp. 736–738, 2001.
- [60] G. Granata, F. Pagnanelli, E. Moscardini, Z. Takacova, T. Havlik, and L. Toro, "Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations," *Journal of Power Sources*, vol. 212, pp. 205–211, Aug. 2012.
- [61] J. Nan, D. Han, M. Yang, M. Cui, and X. Hou, "Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 84, no. 1–2, pp. 75–80, Oct. 2006.
- [62] F. Cardarelli and J. Dube, *Method for recycling spent lithium metal polymer rechargeable batteries and related materials*. Google Patents, 2007.

- [63] A. Lundblad and B. Bergman, "Synthesis of LiCoO₂ starting from carbonate precursors I. The reaction mechanisms."
- [64] P. Suresh, S. Rodrigues, A. K. Shukla, S. A. Shivashankar, and N. Munichandraiah, "Synthesis of LiCo_{1-x}Ni_xO₂ from a low temperature solution combustion route and characterization," *Journal of Power Sources*, vol. 112, pp. 665–670, Aug. 2002.
- [65] R. J. Gummow and M. M. Thackeray, "Lithium-cobalt-nickel-oxide cathode materials prepared at 400°C for rechargeable lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 53–56, pp. 681–687, 1992.
- [66] X. H. Hu, X. P. Ai, H. X. Yang, and S. X. Li, "A study of LiMn₂O₄ synthesized from Li₂CO₃ and MnCO₃," *Journal of Power Sources*, vol. 74, pp. 240–243, Jan. 1998.
- [67] UMICORE, "Battery Recycling," 2015. [Online]. Available: <http://www.batteryrecycling.umicore.com/UBR/process/>. [Accessed: 30-Jan-2015].
- [68] Retriev Technologies, "Lithium Ion," 2015. [Online]. Available: <http://www.retrievtech.com/recycling/lithium-ion>. [Accessed: 30-Mar-2015].
- [69] ACCUREC, "ACCUREC - Recycling GmbH," 2010. [Online]. Available: <http://www.accurec.de/treatment-and-recycling/technologies/li-batteries>. [Accessed: 30-Mar-2015].
- [70] RECUPYL, "RECUPYL Process." [Online]. Available: <http://www.recupyl.com/157-process.html>. [Accessed: 31-Mar-2015].
- [71] Rockwood Lithium, "Recycling of Lithium," 2015. [Online]. Available: <http://www.rockwoodlithium.com/resources-recycling/lithium-recycling/>. [Accessed: 30-Mar-2015].
- [72] H. Wang and B. Friedrich, "Development of a Highly Efficient Hydrometallurgical Recycling Process for Automotive Li-Ion Batteries," *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 1, no. 2, pp. 168–178, Jun. 2015.
- [73] S. M. Shin, N. H. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, and Y. H. Kim, "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes," *Hydrometallurgy*, vol. 79, no. 3–4, pp. 172–181, Oct. 2005.
- [74] Suzaquim, "Processo Produtivo e Gestão Ambiental." [Online]. Available: <http://suzaquim.com.br/Processo.htm>. [Accessed: 24-Jan-2015].
- [75] Banco Santander, "Papa-Pilhas," 2014. [Online]. Available: <http://sustentabilidade.santander.com.br/pt/Praticas-de-Gestao/Paginas/Papa-Pilhas.aspx>. [Accessed: 27-Jan-2015].
- [76] GM&CLOG - Logística e Transporte, "Programa Abinee Recebe Pilhas," 2015. [Online]. Available: <http://www.gmcons.com.br/gmclg/admin/VisualizarPostosMapaCliente.aspx>. [Accessed: 27-Jan-2015].
- [77] Ana Javorsky da Costa, "Obtenção de um concentrado de cobre a partir da reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico," UFRGS, 2012.
- [78] Ana Javorsky da Costa, José Fidel Matos, Andréa Moura Bernardes, and Iduvirges Lourdes Müller, "Beneficiation of cobalt, copper and aluminum from wasted lithium-ion batteries by mechanical processing," *International Journal of Mineral Processing*, 2015.
- [79] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, and M. Rutz, "Development of a recycling process for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 207, pp. 173–182, Jun. 2012.
- [80] J. Nan, D. Han, and X. Zuo, "Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction," *Journal of Power Sources*, vol. 152, pp. 278–284, Dec. 2005.
- [81] M. Joulié, R. Laucournet, and E. Billy, "Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 247, pp. 551–555, Feb. 2014.
- [82] W. Zhang and C. Y. Cheng, "Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution," *Hydrometallurgy*, vol. 89, no. 3–4, pp. 160–177, Dec. 2007.
- [83] M. R. C. Ismael and J. M. R. Carvalho, "Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy," *Minerals Engineering*, vol. 16, no. 1, pp. 31–39, 2003.