



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica

# CARACTERIZAÇÃO DE BATERIA RECARREGÁVEL DE LÍTIO DE VEÍCULOS HÍBRIDOS VISANDO SUA RECICLAGEM

Wesley Monteiro Aranha

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Rio de Janeiro - RJ

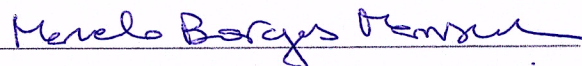
Julho 2018

CARACTERIZAÇÃO DE BATERIA RECARREGÁVEL DE LÍTIO DE  
VEÍCULOS HÍBRIDOS VISANDO SUA RECICLAGEM

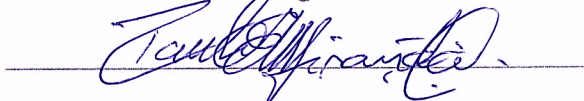
Wesley Monteiro Aranha

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO  
DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
ENGENHEIRO METALÚRGICO.

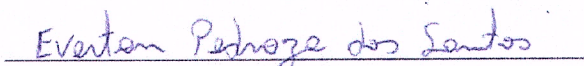
Examinado por:



Prof. Marcelo Borges Mansur, D.Sc.



Prof. Paulo Emilio Valadão de Miranda, D.Sc.



Prof. Everton Pedroza dos Santos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

Julho de 2018

## **DEDICATÓRIA**

À minha família, por sua irrefutável capacidade de acreditar em mim e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação me deram esperança para seguir. Pai, sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinho nessa caminhada. Irmã, por todas as horas divertidas ao seu lado e consertos no meu português. Avós e avô, por todas as conversas incríveis que tivemos. Muito obrigado !

Ao Professor Marcelo Mansur, amigo de caminhada ao longo do curso de Engenharia. Eu posso dizer que a minha formação, inclusive pessoal, não teria sido a mesma sem o senhor.

Aos amigos Georgio Resende e Everton Santos, obrigado por toda ajuda e apoio dado ao meu trabalho, não somente isso, mas também levo comigo todas as experiências de vida que compartilharam.

Aos meus amigos, pelas alegrias e tristezas compartilhadas. Com vocês, as pausas entre um parágrafo e outro de produção, melhora tudo o que tenho produzido na vida.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo tudo valer a pena.

Vencer na vida é transformar sofrimento em aprendizagem e nunca desistir por maiores que sejam as quedas.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda (PEMM/UFRJ) pela disponibilização das baterias alvo de estudo, ao Prof. Ysrael Vera (CTM/CETEM) pelas análises de FRX, TGA e ICP, à Prof<sup>a</sup> Virgínia Ciminelli e Dr<sup>a</sup> Cláudia Caldeira (DEMET/UFMG) pelas análises de EDX, e ao LMCM/PEMM/UFRJ pelas análises de absorção atômica e DRX.

## RESUMO

O objetivo do trabalho foi caracterizar baterias recarregáveis de íons lítio, utilizadas em veículos híbridos, vislumbrando a proposição de alternativas para o reuso dos seus componentes. Duas baterias, cada uma pesando 5,3 kg foram desmanteladas manualmente. A primeira etapa de caracterização consistiu em separar as frações mássicas principais da bateria: 24% de plásticos, 6% de alumínio metálico sob a forma de placas que constituíam o cátodo, 10% de cobre metálico sob a forma de placas que constituíam o ânodo e 43% de pós que recobriam cátodo e ânodo. A diferença em massa (17%) corresponde a perda durante operação de desmantelamento e o eletrólito que não pôde ser recuperado. As frações de plástico, alumínio e cobre representam 40% da massa total da bateria e podem ser reutilizadas diretamente. A segunda etapa de caracterização consistiu na identificação das espécies contidas nos pós do cátodo e do ânodo, que correspondem a 28% e 15% da massa total da bateria, respectivamente. Tal caracterização química foi realizada através de análises semiquantitativas por fluorescência de raios-X, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e espectroscopia de absorção atômica, e análise qualitativa por difração de raios-X. Verificou-se que o pó que reveste o material catódico da bateria consiste predominantemente de uma mistura de fosfato de ferro contendo lítio supostamente dopado com ítrio ( $\text{Li}_x\text{FeYPO}_4$ ) com a seguinte composição (m/m): 30,6% Fe, 14,6% P, 1,7% Li, 1,9% Al, 1,7% Mn, 0,5% F, além de elementos traços. Já o pó que reveste o material anódico é composto essencialmente por carbono (> 90%), contendo 3,4% F, 2,1% Li e outros elementos traços. Uma análise econômica preliminar indica que alumínio, cobre e carbono constituem as frações mais rentáveis na bateria estudada.

**PALAVRAS-CHAVE:** caracterização; bateria recarregável; veículos híbridos; lítio.

## **ABSTRACT**

This work aimed to characterize rechargeable Li-ion battery used in hybrid vehicles in order to propose alternatives to reuse its components. Two batteries (5.3 kg each) were manually dismantled. The first characterization step comprised to segregate the main fractions of the battery: 24% of plastics, 6% of metallic aluminum from the cathode, 10% of metallic copper from the anode, and 43% of powder materials that cover both electrodes. The weight difference (17%) corresponded to losses during dismantling operation and electrolyte that was not recovered. The fractions of plastic, aluminum and copper are 40% of the total battery weight and these fractions can be reused directly. The second characterization step comprised the identification of species in the powder materials (28% from the cathode and 15% from the anode). The following methods were used: X-ray fluorescence, X-ray energy dispersive spectroscopy, atomic absorption and X-ray diffraction. The cathodic powder material consisted mainly of a mixture of iron phosphate containing lithium supposedly doped with yttrium ( $\text{Li}_x\text{FeYPO}_4$ ) containing (w/w): 30.6% Fe, 14.6% P, 1.7% Li, 1.9% Al, 1.7% Mn, 0.5% F, and trace elements. The anodic powder consists basically by carbon (> 90%), containing 3.4% F, 2.1% Li, and other trace elements. A preliminary economic evaluation indicates that aluminum, copper and carbon constitute the most valuable fractions of the studied battery.

**KEYWORDS:** characterization; rechargeable battery; hybrid vehicle; lithium.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1</b> - Consumo mundial de lítio ( <a href="#">Sayona, 2016</a> ) .....  | 12 |
| <b>Figura 2</b> - Demanda de lítio para veículos elétricos (em KT LCE = kiloTesla lithium carbonate equivalent) ( <a href="#">GEA Group, 2017</a> ).....   | 13 |
| <b>Figura 3</b> - Ciclo de funcionamento de uma bateria de íons lítio .....  | 13 |
| <b>Figura 4</b> - Esquema geral para a reciclagem de pilhas e baterias por rota hidrometalúrgica ( <a href="#">Mantuano et al., 2011</a> ) .....   | 18 |
| <b>Figura 5</b> - Bateria de íons lítio (modeloWB-LYP160AHA) usadas no estudo incluindo especificações de tamanho (unidade: mm) .....  | 21 |
| <b>Figura 6</b> - Placas de alumínio e cobre da bateria de íons lítio .....  | 22 |
| <b>Figura 7</b> - Difratoograma DRX dos pós da bateria. (a) Pó catódico, no detalhe DRX das fases $\text{FePO}_4$ e $\text{LiFePO}_4$ ( <a href="#">Jones et al., 2009</a> ); (b) Pó anódico, no detalhe DRX da fase grafite ( <a href="#">Karteri et al., 2014</a> )..... | 28 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1</b> - Principais frações da bateria (em massa e percentual) .....                     | 24 |
| <b>Tabela 2</b> - Caracterização percentual dos pós catódico e anódico por FRX e TGA (% m/m) .... | 25 |
| <b>Tabela 3</b> - Composição elementar percentual em massa dos pós catódico e anódico (% m/m)..   | 27 |
| <b>Tabela 4</b> - Estimativa de valor dos elementos/compostos para uma bateria .....              | 29 |



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia

DRX – Difração de Raios-X

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

FRX – Fluorescência de Raios-X

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis

NiCd – Níquel Cádmio

NiMH – Níquel Metal Hidreto

ONU – Organização das Nações Unidas

PEMM – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PPC – Perda por calcinação

TGA – Análise termogravimétrica

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| RESUMO.....  | 1  |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....   | 3  |
| LISTA DE TABELAS.....  | 4  |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....   | 5  |
| 1. INTRODUÇÃO.....   | 7  |
| 2. OBJETIVOS .....   | 8  |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA .....   | 9  |
| 3.1. Conceitos básicos sobre baterias .....                                    | 9  |
| 3.2. Baterias de íons lítio .....  | 10 |
| 3.2.1. Histórico .....   | 11 |
| 3.2.2. Consumo.....  | 11 |
| 3.3. Princípio de funcionamento da bateria .....                               | 13 |
| 3.4. Reciclagem de baterias de íons lítio .....                                | 15 |
| 3.4.1. Processamento mecânico.....   | 16 |
| 3.4.2. Processamento hidrometalúrgico.....                                     | 17 |
| 3.4.3. Processamento pirometalúrgico.....                                      | 18 |
| 3.4.4. Regulamentação nacional para pilhas e baterias .....                    | 19 |
| 4. METODOLOGIA.....  | 21 |
| 4.1. Coleta e desmantelamento .....  | 21 |
| 4.2. Caracterização química da bateria.....                                    | 23 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 24 |
| 5.1. Coleta e Desmantelamento .....  | 24 |
| 5.2. Caracterização .....  | 25 |
| 5.3. Análise preliminar de viabilidade econômica .....                         | 29 |
| 5.4. Valor ambiental da reciclagem .....                                       | 30 |
| 5.5. Possíveis aplicações dos materiais gerados na reciclagem da bateria ..... | 30 |
| 5.5.1. Aplicações do alumínio .....  | 30 |
| 5.5.2. Aplicações do cobre.....  | 31 |
| 5.5.3. Aplicações do grafite .....   | 32 |
| 6. CONCLUSÕES .....  | 33 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 35 |

## 1. INTRODUÇÃO

Baterias recarregáveis são dispositivos largamente empregados cuja função é armazenar energia na forma química e posteriormente convertê-la em corrente elétrica para atender as necessidades de um dado equipamento, como computador, celular, automóvel, etc. Dependendo do uso e da capacidade de armazenamento de energia, existem baterias de diferentes tamanhos e composições químicas. Embora recarregáveis, um dia inevitavelmente a bateria se tornará inutilizável, daí é necessário proceder a reciclagem dos seus componentes, face à quantidade de baterias usadas em todo o mundo. Para ter uma ideia desta quantidade, há atualmente mais aparelhos de celular em atividade que a população do planeta, estimada em 7,3 bilhões de habitantes, segundo a ONU. Além disso, o uso de baterias é diversificado e crescente. Por exemplo, a produção mundial de veículos elétricos *plug-in* aumentou mais de 10 vezes entre 2011 e 2015, atingindo cerca de 500 mil unidades, mercado este liderado pela China que planeja um aumento de mais de 1000% nas vendas até 2025 (Alves, 2017).

Desde 2010, um ônibus elétrico híbrido a hidrogênio (H<sub>2</sub>+2) vem sendo desenvolvido no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ com tecnologia integralmente nacional e que possui autonomia de 300 km, com uma carga completa das baterias elétricas (Infojornal, 2012). A bateria em questão é formada por um polo catódico (positivo, composto por LiFeYPO<sub>4</sub> sobre um coletor de corrente de alumínio) e um polo anódico (negativo, composto por carbono sobre um coletor de corrente de cobre). Caso este ônibus seja utilizado para o transporte urbano em larga escala, há a expectativa de geração de quantidade significativa de baterias descarregadas, cuja destinação ambientalmente correta passaria necessariamente pelo reuso e/ou reciclagem dos seus componentes.

Segundo Gaines (2014), além da coleta, a reciclagem de baterias de íons lítio é particularmente complicada em função da variedade de tipos de materiais e composições químicas que constituem cada eletrodo. De fato, os materiais ativos encontram-se sob a forma de pó, os coletores na forma de placas metálicas, o eletrodo é um solvente não aquoso em que lítio é solúvel, além da presença de plásticos de diferentes tipos, papel, etc. Tais componentes podem, ainda, variar com o fabricante,

tipo e modelo de bateria. O tratamento das baterias de lítio do referido ônibus elétrico híbrido a hidrogênio (H<sub>2</sub>+2) minimizaria tais desvantagens, uma vez que as baterias teriam a mesma composição e seriam coletadas de maneira mais simples. Como o estabelecimento de um processo de reciclagem de baterias depende do conhecimento da quantidade dos seus diversos componentes, é preciso separá-los e quantificá-los por tipo para proceder a operação, sendo este o intuito deste trabalho.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo principal do presente trabalho foi realizar a caracterização química dos diversos componentes da bateria recarregável de íon lítio (fabricante Winston Battery, modelo WB-LYP160AHA) usada no protótipo de ônibus elétrico híbrido a hidrogênio (H<sub>2</sub>+2) em desenvolvimento no PEMM/COPPE/UFRJ. E, a partir desta informação, propor alternativas para a recuperação e/ou reutilização dos elementos constituintes principais.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Realizar o desmantelamento manual da bateria;
- Segregar e quantificar as frações principais passíveis de serem recicladas sem a necessidade de tratamento adicional;
- Caracterizar os pós anódico e catódico;
- Identificar destinações e usos potenciais das frações identificadas no estudo; e,
- Realizar uma análise preliminar de viabilidade econômica de reciclagem das baterias de veículos híbridos.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Conceitos básicos sobre baterias

Uma bateria recarregável é um dispositivo que armazena energia elétrica na forma de compostos eletroquimicamente ativos (energia química) e, vice-versa, transforma energia química em elétrica. É, portanto, um dispositivo capaz de armazenar e gerar energia elétrica mediante reações eletroquímicas de oxidação (perda de elétrons) e redução (ganho de elétrons). Nestas reações a transferência dos elétrons ocorre no circuito elétrico externo, o que gera a corrente elétrica. Quando a bateria é utilizada, isto é, na descarga, a energia química armazenada nos eletrodos se transforma direta e espontaneamente em energia elétrica (Bocchi *et al.*, 2000).

Fisicamente a unidade básica de uma bateria é uma célula, também denominada elemento. A associação de dois ou mais elementos, em série ou em paralelo, ou ambos, constitui uma bateria. Cada célula eletroquímica é formada por dois eletrodos (placas positiva e negativa) isolados fisicamente por um material isolante elétrico, porém condutor iônico (separador) e mergulhados ou envolvidos por um eletrólito (meio condutor). O eletrodo positivo (cátodo) é constituído pelo material ativo que possui maior potencial de oxirredução (redox), por outro lado o eletrodo negativo (ânodo) é constituído pelo material ativo com menor potencial redox. O separador geralmente é um filme microporoso de fibra ou polímero, e o eletrólito pode ser líquido, sólido ou gasoso.

Durante o processo de descarga, a energia química armazenada nos eletrodos se transforma diretamente e espontaneamente em energia elétrica por meio das reações de oxidação/redução dos materiais ativos das placas. Enquanto que no processo de carga é necessário fornecer energia elétrica para transformar os materiais gerados na descarga nos produtos eletroquimicamente ativos originais.

O desempenho de uma bateria depende das características de fabricação de seus elementos (Rosolem *et al.*, 2012). Importante comentar que o mundo moderno como conhecemos não existiria se não fossem as baterias e sua única e essencial habilidade de estocar energia elétrica. Sem elas, não poderia haver dispositivos móveis, como telefones, computadores, dispositivos biomédicos ou até mesmo lanternas, cada

aparelho eletrônico no planeta Terra precisaria de uma tomada para funcionar, deixando de serem utensílios versáteis e práticos.

### 3.2. Baterias de íons lítio

O lítio é o metal mais leve de todos (Brasil escola, 2018). As baterias de lítio modernas fornecem energia a dispositivos médicos, bens de consumo e industriais, além de armazenar a energia gerada pelas usinas elétricas. Mas será o uso das baterias de íons lítio na próxima geração de veículos elétricos e híbridos que gerará maior impacto no mercado de lítio global. Não é surpresa que esse metal branco prateado e reativo seja frequentemente chamado de “petróleo branco” (GEA Group, 2017).

As baterias de íons lítio hoje em dia são utilizadas em larga escala em equipamentos eletrônicos e portáteis. Uma das vantagens está na sua densidade de energia, uma vez que o lítio é um elemento altamente reativo, sendo possível armazenar uma grande quantidade de energia em baterias pequenas e leves. Tal característica é menor em outros tipos de baterias como, por exemplo, bateria de níquel metal hidreto (NiMH) ou bateria de níquel-cádmio (NiCd), que necessitariam apresentar tamanho e peso duas ou até mesmo três vezes maiores que as baterias de íons lítio para armazenar uma mesma quantidade de energia. Outra vantagem das baterias de íons lítio é o fato delas não possuírem o efeito memória, conhecido popularmente como o vício da bateria, logo é possível carregar parcialmente a bateria quando se desejar e também não é preciso esperar que ela se descarregue totalmente para então recarregá-la, como acontece noutros tipos de baterias. Devido à esta característica que facilita a vida do usuário, ela não requer tanta atenção quanto ao processo de carga e descarga. Não significa que esses processos devem ser feitos de qualquer maneira, afinal de contas as baterias são os componentes que garantem a portabilidade dos aparelhos eletrônicos. Um dos cuidados que se deve tomar é não deixar que ela se descarregue totalmente pois podem se tornar inutilizáveis. Também são extremamente sensíveis à temperatura, logo quando expostas ao calor podem perder parte de sua capacidade total e se decompõem mais rápido que o normal.

### 3.2.1. Histórico

A história das baterias de íons lítio começa com o físico-químico americano Gilbert Newton Lewis fazendo as primeiras pesquisas com baterias de lítio metálico em 1912. Porém só a partir de 1970 as primeiras baterias primárias (não recarregáveis) utilizando lítio como ânodo começaram a ser comercializadas.

A primeira bateria recarregável de lítio foi desenvolvida em 1980, empregando o ânodo de lítio metálico. No entanto, quando o lítio é utilizado como ânodo na forma metálica em uma bateria recarregável, existe um problema relacionado com a segurança devido à alta reatividade do lítio metálico, originado de reações violentas que pode ocasionar explosões e chamas. Uma alternativa a este problema é a utilização de lítio na forma iônica, através do emprego de ânodo à base de grafite, e compostos de lítio com características de inserção de íons lítio como cátodo.

Na década de 1980, o químico americano John B. Goodenough liderou uma equipe de pesquisa da Sony para produzir uma versão mais estável da bateria de lítio recarregável. Foi somente em 1991 que a Sony comercializou a primeira bateria de íons lítio, baseada no ânodo de grafite (C) e cátodo de óxido cobalto de lítio ( $\text{LiCoO}_2$ ).

Desde então, devido às características atraentes da bateria de íons lítio como acumulador de energia para aplicações que demandam alta densidade de energia e potência, aliado à necessidade do mercado por equipamentos portáteis (telefones celulares, computadores, etc.), bem como o crescente interesse na viabilização do veículo elétrico, este tipo de tecnologia de armazenamento de energia tem sido exaustivamente estudada e desenvolvida em diversos países, através de consórcios mundiais entre empresas, universidades e centros de pesquisas.

### 3.2.2. Consumo

Nas duas últimas décadas o consumo de lítio cresceu intensamente. Atualmente o mercado de baterias de íons de lítio não é o maior consumidor de lítio, mas futuramente passará a ser. Na Figura 1 é apresentado o consumo mundial de lítio em 2016, destacando-se diferentes mercados como o das graxas, plásticos, vidros, entre outros, sendo as baterias o segundo maior consumo.

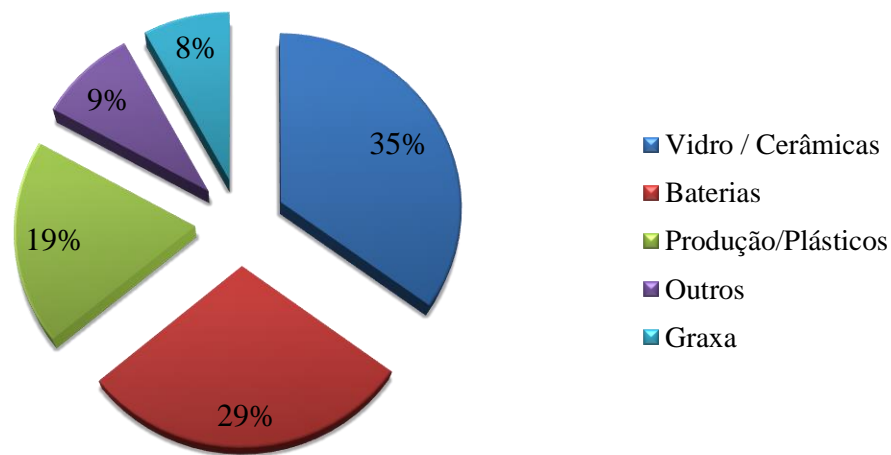


Figura 2 - Consumo mundial de lítio (Sayona, 2016).

Um importante fato é com relação ao mercado crescente de baterias para veículos elétricos e híbridos. Veículos movidos por bateria elétrica estão se tornando cada vez mais atraentes para o transporte em geral, pois estão sendo desenvolvidas tecnologias aprimoradas para baterias de íons de lítio com a finalidade de oferecer maior potência e densidade energética, aumentando a aceleração e permitindo deslocamentos entre maiores distâncias. Este fato deve acarretar futuramente em aumento na produção de baterias de íons de lítio (Figura 2). De fato, "Os analistas indicam que o mercado global de baterias de íons lítio deve crescer de US\$ 29,68 bilhões em 2015 para US\$ 77,42 bilhões em 2024. Um relatório sugere que em 2040 os veículos elétricos representarão 35% de todas as vendas de carros novos. A Tesla, uma fabricante de veículos elétricos dos EUA, afirma que deve fabricar 500.000 carros elétricos anualmente nos próximos anos. A empresa está construindo uma fábrica imensa em Nevada, dedicada à fabricação de todas as baterias de íons lítio necessárias para energizar os veículos" (GEA Group, 2017).



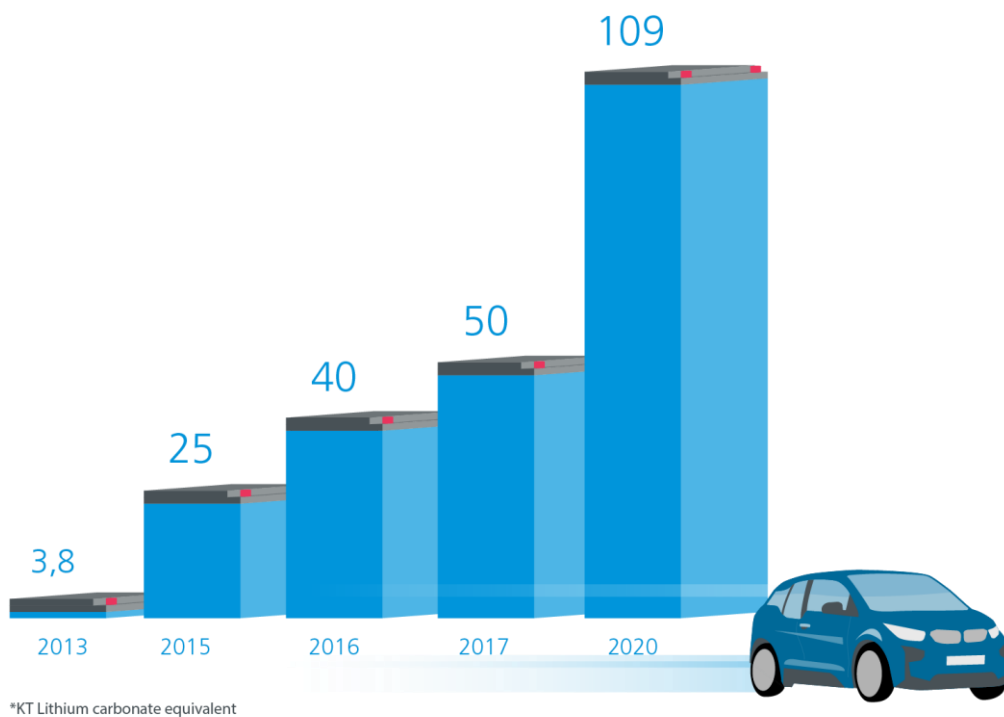
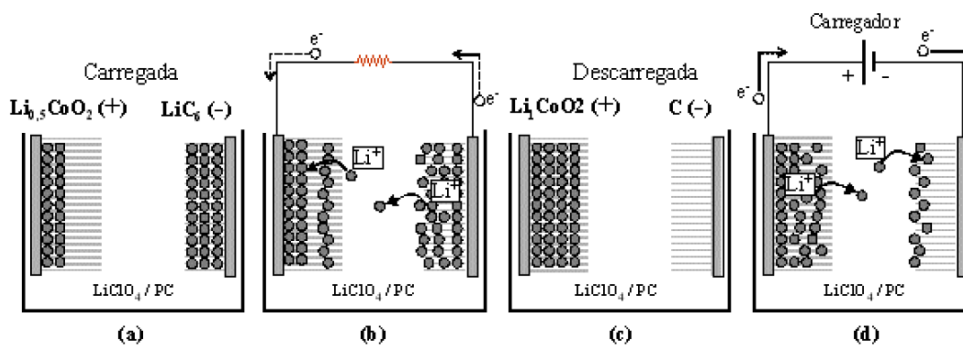


Figura 2 - Demanda de lítio para veículos elétricos (em KT LCE = kiloTesla lithium carbonate equivalent) (GEA Group, 2017).

### 3.3. Princípio de funcionamento da bateria

O funcionamento de baterias de íons lítio baseia-se no fenômeno de intercalação iônica. Neste caso, quando ocorre a intercalação de um íon  $\text{Li}^+$  em um eletrodo, obrigatoriamente, para manter a neutralidade do sistema, um elétron sofre intercalação, gerando corrente elétrica. Um esquema do processo eletroquímico que ocorre durante as operações reversíveis de carregamento e descarregamento nas baterias de íons lítio é mostrado na Figura 3.



Esquema de uma bateria de íon-lítio. (a) bateria carregada, (b) bateria descarregando, (c) bateria descarregada e (d) bateria carregando.

Figura 3 - Ciclo de funcionamento de uma bateria de íons lítio.

Neste tipo de bateria o íon lítio não sofre o processo de oxidação/redução, ele somente é inserido e removido das estruturas dos materiais que revestem os eletrodos (intercalação). Já a oxidação e a redução ocorrem nesses mesmos materiais que revestem os eletrodos positivos e negativos como: grafite, cobalto, manganês, ferro-fosfato, etc., dependendo do tipo de bateria de íons lítio.

Para que a intercalação do lítio ocorra eficientemente entre os pólos anódico e catódico, passando pelo eletrólito é necessário que os materiais que formam os pólos possuam estruturas cristalinas abertas, onde existam espaços vazios, de modo que os íons possam ser inseridos ou removidos. Estas estruturas podem ser do tipo laminares, ou em camadas, como o grafite e o  $\text{LiCoO}_2$  (cobalto de lítio), ou com canais estruturados (tipo espinel ou olivina), tais como no óxido de manganês ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – espinel) e ferro-fosfato de lítio ( $\text{LiFePO}_4$  – olivina). Estas estruturas permitem que os íons de lítio se movam de um eletrodo para o outro. Assim, o ânodo (eletrodo negativo, ou placa negativa) é constituído inicialmente pelo grafite e o cátodo (eletrodo positivo, ou placa positiva) pelo óxido metálico de lítio.

Durante o processo de carga da bateria, os íons lítio ( $\text{Li}^+$ ) são removidos do eletrodo positivo, que se oxida e cede um elétron. Os íons lítio e os elétrons são transportados até o eletrodo negativo, sendo que os íons se movem através do eletrólito e os elétrons pelo circuito elétrico externo (fonte/carregador). Quando os elétrons chegam ao eletrodo negativo, é produzida simultaneamente a inserção dos íons lítio na estrutura do material anódico e a redução do estado de oxidação deste material, formando a fase litiada (por exemplo, carbeto de lítio). Ao final da etapa de carga é formada a fase litiada no ânodo e a fase deslitiada no cátodo.

Durante a descarga, quando a bateria gera energia, esta reação ocorre em sentido inverso, regenerando os materiais utilizados inicialmente. Neste tipo de bateria os íons de lítio são apenas transferidos entre os eletrodos, por este motivo estes acumuladores são denominados de baterias de íons lítio ou “rocking-chair” (tradução literal - “cadeira de balanço”).

O material mais utilizado no eletrodo negativo é o grafite, sendo o eletrodo positivo composto por materiais a base de óxidos metálicos de lítio, tais como  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  e  $\text{LiFePO}_4$ . O eletrólito normalmente é um sal de lítio ( $\text{LiPF}_6$ ) diluído em solventes orgânicos (etileno-carbonato, dimetil-carbonato, dietil-carbonato e etil-acetato), que é embebido num separador (material isolante elétrico polimérico, que

possui porosidade suficiente para o transporte dos íons lítio e inerte perante o eletrólito e materiais dos eletrodos).

### 3.4. Reciclagem de baterias de íons lítio

O processamento de baterias usadas existe, pelo menos, desde o início do século XX. No início a reciclagem era feita visando apenas a recuperação dos materiais presentes nas baterias, com a possibilidade das indústrias produtoras reutilizarem esses materiais na produção de novas baterias e, assim, terem uma estabilidade nos custos das matérias-primas. Atualmente, a principal razão para a reciclagem é a proteção do meio ambiente, sendo um modo de reduzir os custos, necessariamente, com os resíduos dos materiais descartados. Com as pressões políticas e as novas legislações ambientais que regulamentam a destinação de baterias usadas em diversos países, muitos agentes são pressionados a darem um correto destino a esse resíduo e, para isso, existem processos físicos e químicos capazes de contornarem esse problema.

Para a reciclagem de baterias comumente são usados três processamentos (Bernardes *et al.*, 2003).

O primeiro é o processamento mecânico em que os diferentes componentes dessas baterias são separados com relação a suas propriedades físicas, tais como, tamanho de partícula, densidade, condutividade, comportamento magnético, etc. É normalmente utilizado como pré-tratamento das baterias para facilitar sua reciclagem, concentrando a fração metálica e eliminando a necessidade de processos de purificação do material lixiviado.

O segundo é o processamento hidrometalúrgico que consiste na dissolução dos metais em meios ácidos ou alcalinos, seguido de concentração e recuperação seletiva dos mesmos. Apesar de sua versatilidade, seletividade de separação e baixo gasto energético, tal processo resulta na geração de efluentes que necessitam de tratamento.

O terceiro é o processamento pirometalúrgico que se baseia no uso de altas temperaturas, elevado gasto energético e grande geração de emissões gasosas. Esse método é muito utilizado na recuperação de metais como mercúrio, zinco e cádmio.

### 3.4.1. Processamento mecânico

O processamento mecânico consiste na redução e homogeneização do tamanho de partículas e na separação de fases de um componente ou na separação de diferentes componentes de acordo com suas propriedades físicas (Costa, 2010). Dentre as principais técnicas utilizadas destacam-se a cominuição e a separação magnética. Porém, outras técnicas muito utilizadas no tratamento de sucata eletrônica incluem a separação eletrostática, separação granulométrica e separação gravimétrica.

Uma primeira etapa em um processo de reciclagem é normalmente a cominuição ou moagem, sendo usado tanto para a redução do tamanho da amostra, quanto para alcançar a uniformidade no tamanho de grão do material moído.

Após a cominuição, a separação magnética é uma das operações mais utilizadas, caso haja a presença de materiais afetados, de diferentes formas, por campos magnéticos. O comportamento magnético de cada material depende de fatores como o arranjo de seus átomos, estrutura eletrônica, elementos formadores e suas respectivas concentrações. Dependendo das variações desses fatores, o material pode ser classificado como ferromagnético, paramagnético e diamagnético.

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

### 3.4.2. Processamento hidrometalúrgico

Os processos hidrometalúrgicos se destacam, principalmente, pelo baixo custo de implantação e versatilidade operacional. Podem apresentar baixos custos de capital e operacional, caso utilizem solventes comuns e baratos para a lixiviação dos metais. Outra vantagem é que esses solventes podem ser tratados e reutilizados, tornando o processo econômico. Entretanto, como desvantagem, tem-se a geração de efluentes que requerem tratamento.

Tal processo é largamente empregado na extração de metais a partir de seus minérios. Após beneficiamento mineral, a primeira etapa do processamento hidrometalúrgico é normalmente a lixiviação que, em condições naturais, pode ser lenta e a concentração dos metais lixiviados baixa. Porém, a taxa de lixiviação pode ser aumentada pela variação dos fatores que influenciam no processo, como pH da solução, temperatura, pressão e tempo de exposição do lixiviante com o mineral. Quanto mais ácidos ou básicos forem os agentes lixiviantes, assim como quanto maior a temperatura e pressão do sistema, maior será a taxa de lixiviação dos metais. Além disso, quanto maior o tempo de contato entre a solução lixivante e o mineral, maior será, também, a quantidade de metais dissolvidos.

Como a lixiviação não é um processo essencialmente seletivo, seguem-se etapas de purificação e concentração, cuja variedade de métodos a ser empregada é extensa. Como exemplo, pode-se empregar a extração por solventes, em que a solução aquosa é colocada em contato com um solvente orgânico essencialmente imiscível a fim de promover a transferência seletiva de um ou mais metais para o solvente orgânico. Também são usadas técnicas de redução catódica (cementação) e de variação de pH (precipitação), em que adicionados ácidos ou bases na solução lixiviada, promovendo a precipitação dos metais na forma de óxidos, sais e hidróxidos. Por fim, ao se obter uma solução purificada os metais podem ser recuperados por técnicas eletroquímicas. Um esquema de rota hidrometalúrgica aplicada ao tratamento de pilhas e baterias de celular é mostrado na Figura 4.

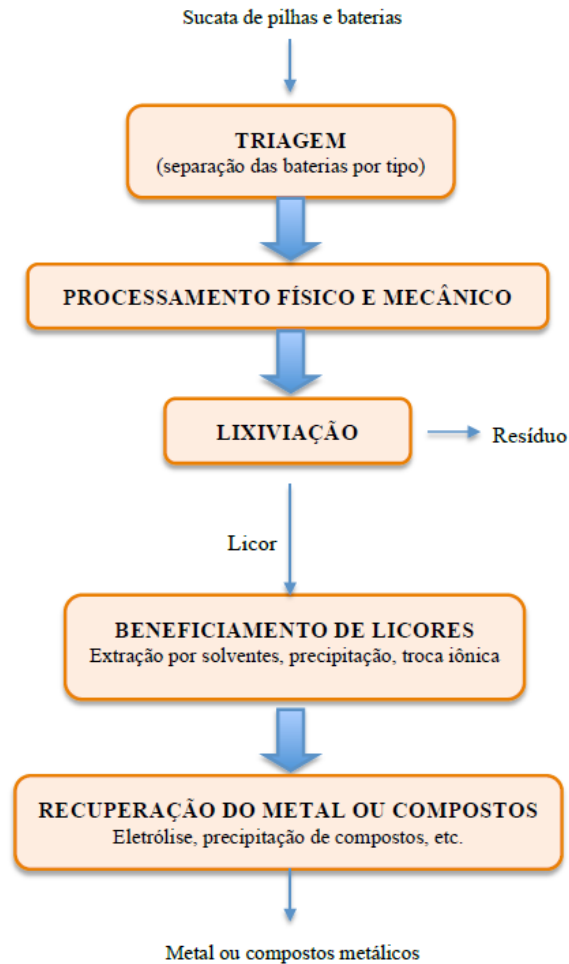


Figura 4- Esquema geral para a reciclagem de pilhas e baterias por rota hidrometalúrgica (Mantuano *et al.*, 2011)

### 3.4.3. Processamento pirometalúrgico

Os processos pirometalúrgicos são bastante usados no beneficiamento de mistura de metais ou ligas metálicas. Usualmente envolvem elevado gasto energético, pois operam em fornos de alta temperatura onde ocorre a queima do material orgânico e a volatilização de materiais voláteis, o que gera grande emissão de gases. Sendo assim, é preciso que se tenha no processo um sistema de lavagem e tratamento desses gases, na maioria tóxicos, para que eles não sejam liberados na atmosfera.

Outro problema apresentado pelos processos pirometalúrgicos é a dificuldade em separar e/ou recuperar metais. Isso porque as técnicas pirometalúrgicas consistem, principalmente, na redução dos óxidos metálicos em fornos a temperaturas próximas a 1500°C. Dessa forma, ao fornecer calor a uma amostra heterogênea contendo diversos óxidos metálicos, apenas o óxido cujo metal é o mais nobre sofrerá a redução e normalmente será recuperado. Os demais não serão reduzidos e farão parte da escória.

Com isso, o processo torna-se ineficiente quando utilizado isoladamente, caso se deseje a recuperação de vários metais do processo (Machado, 2002).

#### 3.4.4. Regulamentação nacional para pilhas e baterias

No Brasil, a regulamentação nacional para pilhas e baterias teve início com a criação da primeira lei dedicada ao uso consciente de pilhas e baterias no Brasil, a Resolução CONAMA nº 257, de 22/07/1999, que determinou a exigência de reciclagem, reutilização, tratamento ou disposição final adequada de pilhas e baterias contendo chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos (Art. 2º). Essa mesma lei responsabilizou fabricantes e importadores de tratar e/ou armazenar corretamente as pilhas e baterias que retornem, através dos usuários, para os estabelecimentos comerciais. Outra obrigatoriedade imposta por esta Resolução foi a redução gradativa, entre 01/01/2000 a 01/01/2001, dos limites de cádmio, mercúrio, chumbo na composição de pilhas e baterias.

Com o passar do tempo e ao longo de um período de questionamento, a Resolução CONAMA nº 257 foi substituída pela Resolução CONAMA nº 401, atualmente em uso no Brasil. Uma das alterações que compõem essa nova Resolução é a obrigatoriedade de uma maior diminuição nos teores de mercúrio, chumbo e cádmio nas pilhas e baterias portáteis, entre outras pilhas e baterias, além dos critérios e padrões para a gestão ambientalmente adequada. Além da redução nos componentes químicos, tal Resolução conferiu uma maior responsabilidade aos fabricantes e importadores de pilhas e baterias, obrigando-os a gerenciar todo o ciclo de seus produtos e não apenas até a chegada aos consumidores. Segundo o seu artigo 3º, cabe aos fabricantes e importadores:

- (i) estarem inscritos no Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras ou Utilizadoras dos Recursos Ambientais do IBAMA;
- (ii) apresentarem anualmente laudo físico-químico de composição das pilhas e baterias ao IBAMA;
- (iii) apresentarem, ao órgão ambiental estadual no prazo de até 12 meses, plano de gerenciamento de pilhas e baterias usadas.

A resolução determina também que os estabelecimentos que comercializam pilhas e baterias e a rede de assistência técnica autorizada, devem obrigatoriamente (Art. 19) em um período de até 24 meses, estabelecer pontos de recolhimento adequados para

receberem esses dispositivos dos usuários; e após recolhimento, os mesmos devem enviar esse material aos fabricantes ou importadores, que são responsáveis pela correta destinação desse material (Art. 6º).

A norma ainda estabelece que nos materiais publicitários e nas embalagens de pilhas e/ou baterias fabricadas no Brasil ou importadas, deve apresentar, visível e em língua portuguesa, a simbologia indicativa da destinação adequada, as advertências sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente, além da necessidade de, após seu uso, serem encaminhadas aos revendedores ou à rede de assistência técnica autorizada. Ainda, os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes de pilhas e baterias, ou de produtos que as contenham para seu funcionamento, serão incentivados, em parceria com o poder público e a sociedade civil, a promover campanhas de educação ambiental, além da distribuição de informações sobre a responsabilidade pós-consumo e por incentivos à participação do consumidor neste processo.



## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Coleta e desmantelamento

Duas baterias que já tinham perdido a sua função (fabricante Winston Battery, modelo WB-LYP160AHA), pesando aproximadamente 5,3 kg cada, foram desmanteladas manualmente. Inicialmente a bateria foi colocada dentro de um recipiente de isopor e então imersa em nitrogênio líquido em volume suficiente para cobrir toda a bateria, conforme procedimento apresentado por [Dorella e Mansur \(2007\)](#). A utilização do nitrogênio líquido visou a fragilização da carcaça plástica protetiva, para facilitar a quebra da mesma, além de questões de segurança com relação ao respingo de líquidos e eventual oxidação instantânea de componentes internos, podendo ocasionar uma explosão ao ser aberta. Após aproximadamente 20 minutos, a bateria foi retirada do recipiente e a carcaça plástica protetiva rompida utilizando-se uma marreta, de modo a permitir o acesso aos componentes internos da bateria. As especificações de tamanho da bateria utilizada no presente trabalho são mostradas na Figura 5.

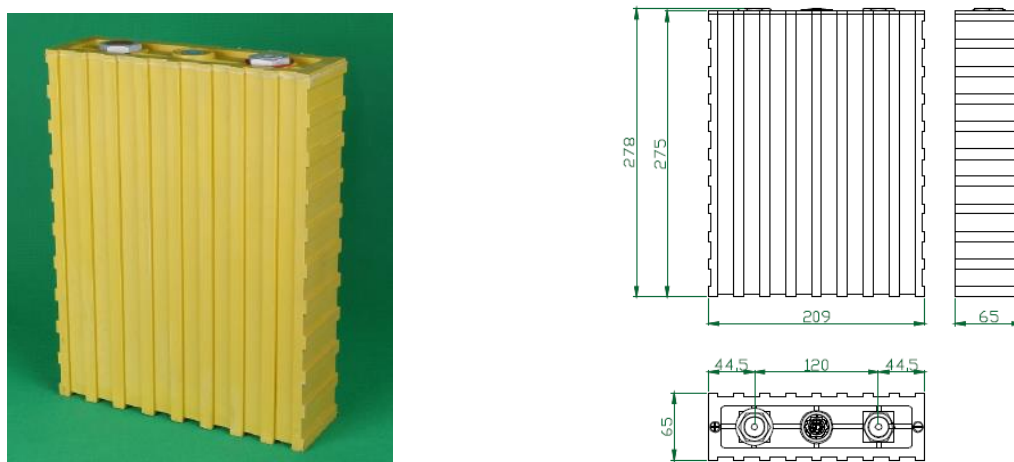


Figura 5 - Bateria de íons lítio (modelo WB-LYP160AHA) usadas no estudo incluindo especificações de tamanho (unidade: mm).

A carcaça plástica externa foi totalmente separada e pesada. A parte interna da bateria foi manuseada numa capela, em razão do forte odor de seus componentes que se encontravam embebidos pelo eletrólito líquido, constituído por uma mistura de

solventes orgânicos apróticos (não aquosos). Segundo o fabricante da bateria (<http://www.everspring.net/IM.pdf>), o eletrólito consiste de uma solução de hexafluorofosfato de lítio ( $\text{LiPF}_6$ ) misturada nos solventes orgânicos etileno-carbonato, dimetil-carbonato, dietil-carbonato e etil-acetato. As placas de alumínio e cobre (placas catódicas e anódicas, respectivamente) encontravam-se dispostas intercaladas e envolvidas por um grande invólucro plástico. As placas foram separadas por tipo e pesadas, assim como o plástico interno.

Em seguida, procedeu-se a remoção dos materiais ativos que revestiam as placas catódica e anódica. Como ambos os materiais se encontravam na forma de um pó aderido às placas mediante um solvente, procedeu-se a imersão das placas em recipientes distintos contendo água por até 1 dia para que ocorresse o desprendimento dos materiais ativos, sob auxílio manual. As placas de alumínio e cobre, quando limpas, foram pesadas. Os pós dos materiais ativos foram secos separadamente em estufa (48 h), homogeneizados e pesados. Amostras dos pós e das soluções aquosas obtidas foram analisadas para a determinação da composição metálica na caracterização química. Na Figura 6 são mostradas as placas metálicas que compõem o circuito da bateria, alumínio e cobre, respectivamente.



Figura 6 - Placas de alumínio (esquerda) e cobre (direita) da bateria de íons lítio.

Toda a operação foi conduzida utilizando-se equipamentos de proteção individual (máscara, óculos e luvas) adequados para a proteção do operador.

## 4.2. Caracterização química da bateria

Após o desmantelamento das baterias, os pós que revestem as placas de alumínio (cátodo) e cobre (ânodo), e toda a solução aquosa utilizada para auxiliar na remoção dos pós, foram caracterizados com o auxílio de diferentes técnicas analíticas. A caracterização química dos pós dos materiais ativos catódico e anódico, bem como as respectivas soluções aquosas obtidas, foi realizada em etapas.

Inicialmente diferentes amostras dos pós foram analisadas por fluorescência de raios-X (Panalytical, modelo AXIOS) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (Shimadzu, modelo EDX-7000) para identificação das espécies presentes, difração de raios-X (Shimadzu, XRD-6000) para identificação das fases predominantes, seguida de análise por espectroscopia de absorção atômica (Shimadzu, modelo AA6800) para quantificação das espécies identificadas, após solubilização das amostras em água régia. Amostras dos pós também foram submetidas a análises termogravimétrica (Leco, modelo TGA-701) para determinação da perda por calcinação (PPC, primeira rampa de aquecimento 10°C/min de 25-107°C e segunda rampa 40°C/min de 107-1000°C).

Já as soluções aquosas foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (Shimadzu, modelo EDX-7000) para identificação das espécies presentes, seguida de análise por espectroscopia de absorção atômica (Shimadzu, modelo AA6800) e espectrometria de emissão ótica com plasma (ICP, Horiba Jobim Yvon, modelo Ultima 2) para quantificação das espécies identificadas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Coleta e Desmantelamento

Na Tabela 1 encontram-se reunidas as frações principais da bateria estudada (valor médio  $\pm$  desvio padrão). Uma vez desmantelada e separada em frações, observou-se que aproximadamente 40% da bateria pode ser encaminhada diretamente para reciclagem sem a necessidade de tratamento adicional, apenas lavagem para remoção do eletrólito líquido e remoção dos pós eventualmente aderidos às placas. Tais frações correspondem a 24% de plásticos, subdividida em duas classes, plástico duro da carcaça e plástico flexível do invólucro das placas, mais 16% de placas metálicas de alumínio e cobre puros isentas de pó. O material ativo sob a forma de pó removido das placas representa a principal fração a ser recuperada em uma rota de tratamento, constituindo 43% em peso da bateria. Foi realizada a segregação dos pós, pois possuem composição química distinta. A diferença em peso da bateria original subtraída das frações de plástico, placas e pós corresponde a 17%. Como nesta fração estão incluídos itens como parafusos, conexões e arruelas (2-3%), tem-se, portanto, que aproximadamente 14-15% refere-se ao eletrólito líquido no qual os componentes internos da bateria encontram-se inseridos, que não foi recuperado neste estudo, mais eventuais perdas inerentes à operação de desmantelamento.

Tabela 5 - Principais frações da bateria (em massa e percentual)

| Frações principais |                        | Em massa (g)  | Em porcentagem mássica (%) |
|--------------------|------------------------|---------------|----------------------------|
| Plásticos          | duro (carcaça)         | 955 $\pm$ 1   | 18                         |
|                    | flexível (invólucro)   | 327 $\pm$ 6   | 6                          |
| Placas             | catódica (Al)          | 336 $\pm$ 6   | 6                          |
|                    | anódica (Cu)           | 516 $\pm$ 4   | 10                         |
| Pós                | catódico (placa de Al) | 1493 $\pm$ 56 | 28                         |
|                    | anódico (placa de Cu)  | 808 $\pm$ 98  | 15                         |
| Diferença          |                        | 892 $\pm$ 134 | 17                         |
| TOTAL              |                        | 5327 $\pm$ 14 | 100                        |

## 5.2. Caracterização

O resultado semiquantitativo das análises de fluorescência de raios-X (FRX, expresso em percentual, calculado como óxidos e normalizados em 100%) e termogravimétricas (TGA), para as amostras dos pós catódico e anódico é apresentado na Tabela 2.

Tabela 6 - Caracterização percentual dos pós catódico e anódico por FRX e TGA (% m/m)

| Pós      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | F    | CuO   | PPC  |
|----------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|------|-------|------|
| Catódico | 3,8                            | 0,14             | 34,7                          | 0,12  | 0,17             | 2,3   | 45,4                           | 0,54 | < 0,1 | 12,5 |
| Anódico  | 0,13                           | 0,41             | 1,5                           | < 0,1 | < 0,1            | < 0,1 | < 0,1                          | 3,9  | 0,38  | 93,3 |

Legenda: PPC-perda por calcinação

### Pó Catódico

Com relação ao pó catódico, tem-se que este é constituído predominantemente por fosfato de ferro, o que concorda com as informações do fabricante. Também foram identificadas outras espécies minoritárias como alumínio, pois o pó catódico encontrava-se aderido a uma placa de alumínio, seguida de manganês (impureza provavelmente associada ao fosfato de ferro usado pelo fabricante e/ou óxido de estrutura lamelar Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> atuando conjuntamente com o fosfato de ferro como intercalador de íons lítio) e flúor proveniente do eletrólito. Ainda, foram identificados traços de titânio, silício e cálcio. Não foi identificada a presença de ítrio, indicando que o teor desta espécie, se presente, encontra-se abaixo do limite de detecção do equipamento.

### Pó Anódico

Com relação ao pó anódico, tem-se, com base no resultado de PPC, que é provavelmente constituído predominantemente por carbono amorfo (queima a partir de 300°C) e grafite (queima a partir de 700-800°C, produzindo CO e CO<sub>2</sub>), o que concorda também com a especificação do fabricante, sendo confirmado pela análise DRX (Figura 6). A presença de espécies minoritárias foi identificada e deve ter ocorrido por

contaminação com flúor proveniente do eletrólito, fosfato do pó catódico e do eletrólito, silício e cobre devido aderência à placa de cobre, além de elementos traços.

Os resultados mostrados na Tabela 2 foram confirmados pela análise semiquantitativa realizada por EDX utilizando-se amostras distintas às analisadas por FRX. Houve discrepância apenas nos elementos minoritários e/ou traços, logo tais elementos não devem ser homogêneos na amostra como um todo. De fato, no pó catódico foi identificada predominância elementar de ferro e fósforo, com presença minoritária de manganês e cálcio, enquanto no pó anódico não foi encontrada a presença majoritária de nenhuma espécie identificável pelo método, apenas presença minoritária de fósforo e cobre. Há também a presença de flúor advindo do eletrólito.

## **Lítio**

Como não foi identificado lítio nos pós catódico e anódico, amostras dos pós e das soluções aquosas geradas na etapa de desmantelamento da bateria foram analisadas por absorção atômica, incluindo análises de ferro e manganês para fins comparativos. Na fase aquosa usada para lavar as placas catódicas (6 L), encontrou-se menos que 0,03 g/L de lítio, 0,45 g/L de ferro e 0,1 g/L de manganês, o que representa uma perda máxima por solubilização de apenas 0,18 g de lítio, 2,7 g de ferro e 0,6 g de manganês. Esta fase aquosa também foi analisada por ICP a fim de determinar ítrio, porém sem sucesso, o que indica que ítrio, se presente, não se solubilizou na fase aquosa. Já na fase aquosa usada para lavar as placas anódicas (3 L), encontrou-se 7,2 g/L de lítio, 0,02 g/L de ferro e 0,002 g/L de manganês. Houve, portanto, perda máxima de 21,6 g de lítio e perdas inexpressivas de ferro e manganês.

Após combinar os resultados das várias análises realizadas, incluindo os teores de lítio nos pós obtidos por absorção atômica após abertura em água régia, obteve-se a composição percentual final mostrada na Tabela 3 para os pós catódico e anódico.

Tabela 7 - Composição elementar percentual em massa dos pós catódico e anódico (% m/m).

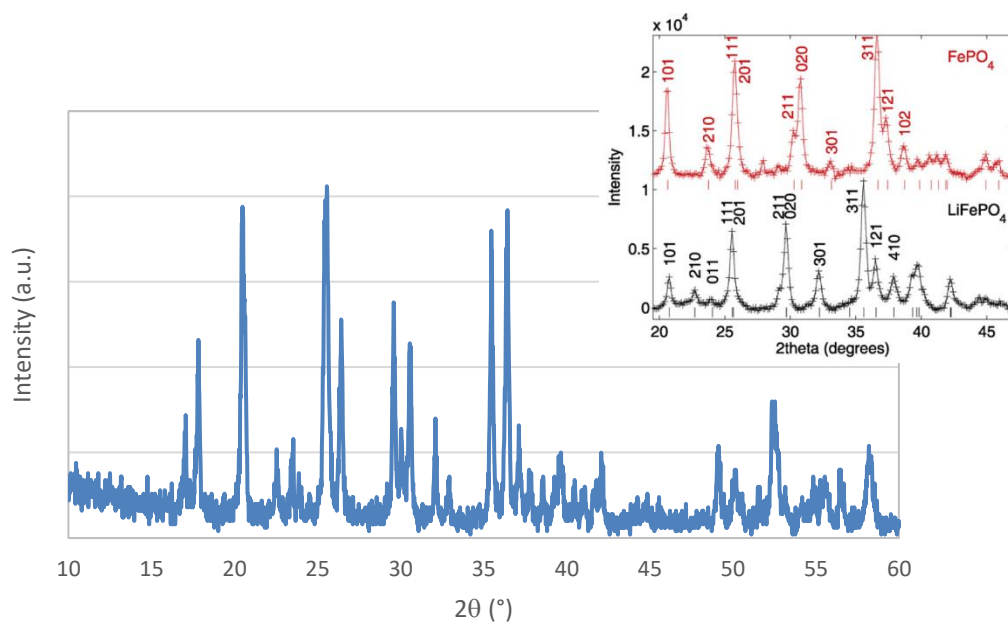
| Pós             | Al  | Si  | P    | Ca    | Ti    | Mn    | Fe    | F   | Cu    | Li  | Diferença |
|-----------------|-----|-----|------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-----|-----------|
| <b>Catódico</b> | 1,9 | 0,1 | 14,6 | 0,1   | 0,1   | 1,7   | 30,6  | 0,5 | < 0,1 | 1,7 | 48,6      |
| <b>Anódico</b>  | 0,1 | 0,2 | 0,6  | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 3,4 | 0,3   | 2,7 | 92,5      |

A proporção percentual em massa Fe/P mostrada na Tabela 3 no pó catódico é  $30,6/14,6 = 2,1$ , enquanto a razão dos pesos atômicos destas espécies é  $55,8/31,0 = 1,8$ , logo há evidência de que ferro e fósforo existam em proporção molar 1:1, portanto na forma de fosfato de ferro. Como ocorre intercalação de lítio durante o carregamento e/ou descarregamento da bateria, a fase  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  também deve existir em proporções variadas de lítio a depender do carregamento da bateria.

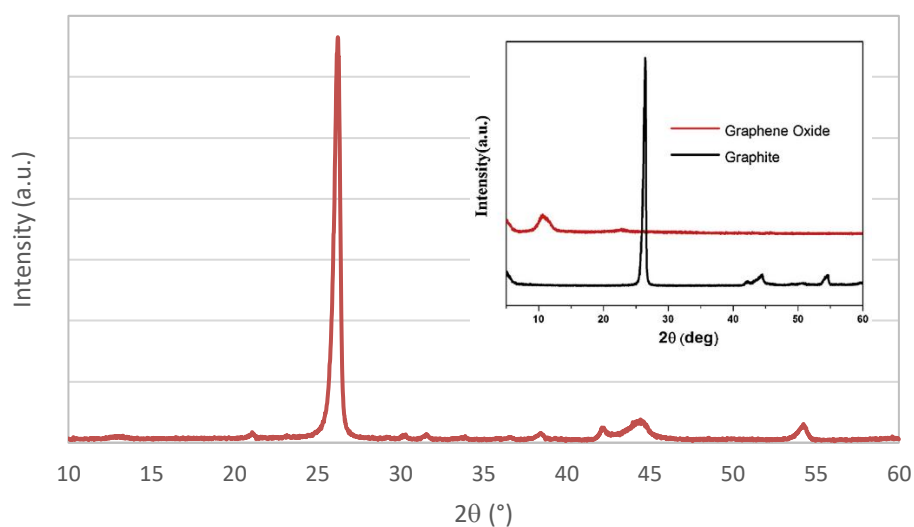
A presença de alumínio, cobre, fósforo e flúor nos pós pode ter ocorrido devido à contaminação pelo material das placas e do eletrólito. Exceto manganês que deve ocorrer no material ativo catódico como impureza e/ou óxido de estrutura lamelar  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  atuando conjuntamente com o fosfato de ferro como intercalador de íons lítio na placa catódica, a presença das demais espécies (Si, Ca, Ti) é minoritária.

### Fases $\text{FePO}_4$ e $\text{LiFePO}_4$

A presença de  $\text{FePO}_4$  e  $\text{LiFePO}_4$  é confirmada comparando-se os resultados das análises de DRX dos pós anódico e catódico com os dados da literatura (Jones *et al.*, 2009; Karteri *et al.*, 2014), apresentado na Figura 7.



(a)



(b)

Figura 7 - Difratoograma DRX dos pó da bateria. (a) Pó catódico, no detalhe DRX das fases  $\text{FePO}_4$  e  $\text{LiFePO}_4$  (Jones *et al.*, 2009); (b) Pó anódico, no detalhe DRX da fase grafite (Karteri *et al.*, 2014).

E, ainda segundo o fabricante, o material ativo da bateria em estudo encontra-se dopado com ítrio, o que resultaria na fase  $\text{Li}_x\text{FeYPO}_4$  no pó catódico. Segundo Tian *et al.* (2008), a dopagem de ítrio ao material catódico aumenta a eficiência da bateria pois facilita a intercalação/desintercalação do lítio durante as operações de carregamento e/ou descarregamento da bateria. A presença de ítrio no material analisado no presente estudo, porém, não foi encontrada.

Portanto, com relação ao pó catódico, sua composição é predominantemente ferro, fósforo e lítio, podendo conter flúor proveniente do eletrólito, manganês como impureza



ou metal intercalador e alumínio proveniente da placa catódica. Já com relação ao pó anódico, sua composição é predominantemente carbono e lítio, podendo estar contaminado com flúor e fósforo provenientes do eletrodo, cobre proveniente da placa anódica e ainda elementos do pó catódico, como fósforo (e também ferro) durante desmantelamento.

### 5.3. Análise preliminar de viabilidade econômica

Uma primeira análise é separar a bateria em duas partes: (1) placas catódicas e anódica, e (2) pós catódicos e anódicos. A reciclagem das placas após limpeza (336 g de alumínio e 516 g de cobre metálicos) é de fácil comercialização. No entanto, os pós (43% em peso da bateria) necessitam de um processo de reciclagem mais elaborado em função de contaminação. Com base na caracterização realizada, o pó catódico contém essencialmente FePO<sub>4</sub> e lítio, mais impurezas, enquanto que o pó anódico contém essencialmente carbono e lítio, também impuro. O valor destes elementos/componentes encontra-se disponível nos sites London Metal Exchange ([www.lme.com](http://www.lme.com)), Metalary ([www.metalary.com](http://www.metalary.com)), Index Mundi ([www.indexmundi.com](http://www.indexmundi.com)), Global Sources ([www.globalsources.com](http://www.globalsources.com)), entre outros, logo é possível estimar o valor aproximado dos produtos comercializáveis a partir da reciclagem de 1 (uma) bateria, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 8 - Estimativa de valor dos elementos/compostos para uma bateria.

| Elementos/Compostos    | Al      | FePO <sub>4</sub> | Cu      | Li       | C (grafite) |
|------------------------|---------|-------------------|---------|----------|-------------|
| Peso (g)               | 364,4   | 800,0             | 518,5   | 47,4     | 1473,0      |
| Preço (US\$/tonelada)* | 2068,00 | 86,00             | 6922,50 | 16500,00 | 2500,00     |
| Valor (US\$/bateria)   | 0,75    | 0,07              | 3,59    | 0,78     | 3,68        |
| Valor percentual (%)   | 8,5     | 0,8               | 40,4    | 8,8      | 41,5        |

\* cotação março/2018

Após os cálculos necessários, foi estimado o valor de aproximadamente **US\$ 8,90** com a reciclagem dos elementos/componentes principais de uma bateria. É importante ressaltar que esse valor não levou em conta o material plástico contido da bateria, além das perdas com material e eletrólito, logo esse valor pode aumentar tanto com a venda ou reaproveitamento do material plástico e até mesmo com o aumento da eficiência do

processo de reciclagem. Importante comentar também que estes valores são comerciais, logo é preciso purificar os produtos obtidos.

Vale considerar ainda o ganho individual de cada produto. O ganho estimado apenas com cobre e carbono representa quase 82% do valor total da bateria, logo o ânodo constitui o item de maior valor agregado na bateria do presente estudo. O alumínio e o lítio representam aproximadamente 17% do valor, mas é importante ressaltar que o alumínio é de fácil obtenção, enquanto que o lítio se encontra disseminado sendo, pois, mais difícil e, portanto, mais oneroso de ser recuperado apesar de possuir o maior valor agregado dos itens considerados. Por fim, o  $\text{FePO}_4$  é muito barato e representa menos de 1% do valor da bateria, logo sua reciclagem não deve resultar em ganho considerável.

Portanto, além dos plásticos, os elementos Al, Cu e C constituem os principais produtos passíveis de recuperação econômica na bateria estudada. Possíveis aplicações para estas frações são apresentadas no item seguinte.

## 5.4. Valor ambiental da reciclagem

No Brasil, as pilhas e baterias têm recebido especial atenção nos últimos anos dados os impactos que acarretam ao meio ambiente e à saúde humana (Brenniman, 1994; Fishbein, 1998; McMichael & Henderson, 1998). Em sua composição, elas armazenam elementos tóxicos, chamados metais pesados, que podem ser enviados, quando descartados de forma inadequada, para o solo, como também à água, à atmosfera e conseqüentemente, aos usuários desses meios. Logo, pesquisas que tenham como objetivo encontrar destinações corretas, após a vida útil, para as baterias, são, não somente de importância econômica, mas também ambiental.

## 5.5. Possíveis aplicações dos materiais gerados na reciclagem da bateria

### 5.5.1. Aplicações do alumínio

O conjunto de propriedades físico-químicas que o alumínio apresenta permite que este metal seja utilizado em vários tipos de produtos. A seguir, alguns possíveis

produtos feitos a partir do alumínio, separados pela propriedade do metal da qual o produto necessita ([Wordpress, 2008](#)).

- **Leveza:** importante propriedade para a indústria de transportes, pois representa menor consumo de combustível e maior durabilidade;
- **Condutibilidade elétrica e térmica:** dissipadores de calor utilizados nos mais diversos tipos de indústrias, em especial a indústria eletroeletrônica, são os principais produtos manufaturados devido à essa propriedade;
- **Impermeabilidade e opacidade:** combinação perfeita para a confecção de embalagens de alimentos e medicamentos, uma vez que não permite a passagem de umidade, oxigênio e luz;
- **Alta relação resistência/peso:** outra propriedade importante para a indústria de transportes e automotiva;
- **Durabilidade:** resistência a agentes externos, intempéries, raios ultravioleta, abrasão e riscos são propriedades que tornam o alumínio um grande aliado na construção civil, por exemplo;
- **Moldabilidade e soldabilidade:** essa propriedade gera a possibilidade da construção dos mais variados tipos de peças, apresentando diferentes formatos;
- **Resistência à corrosão:** propriedade que facilita a conservação e preservação de produtos e obras, qualidades altamente desejáveis nas indústrias alimentícias e construção civil.
- **Resistência e dureza:** apresenta resistência à tração de 90 MPa, tal comportamento mecânico é muito útil no projeto de meios de transporte de grande escala (aviões, trens, etc.)

### 5.5.2. Aplicações do cobre

O cobre é um material que se destaca pela resistência e versatilidade. A seguir, se encontram as principais aplicações deste metal ([Dubronze, 2018](#)):

- **Tubulações:** os tubos de cobre são muito resistentes para condução térmica e elétrica, sendo amplamente utilizados na construção civil e em aparelhos

compressores, ar-condicionado, sistemas de refrigeração, instalações de gás e conexões elétricas.

- **Tubos de cobre sem costura:** tubos feitos para descarga de água, tanques, interligações de água em alta temperatura, sistemas de proteção contra incêndio, equipamentos hidráulicos, entre outros.
- **Coletor de energia solar:** os coletores de energia solar possuem superfície de cobre e tubulação térmica de cobre. O cobre escurecido é responsável pela maior captação de energia solar através de lâminas que absorvem o calor.
- **Indústria automobilística:** a indústria automobilística é uma das maiores consumidoras de cobre do mundo. Nela é comum encontrar cobre em componentes do motor, fios para condução elétrica, nos radiadores, nos sistemas de freio e também nos conjuntos de conectores. Calcula-se que apenas um veículo tenha mais de 1 km de fios de cobre.
- **Indústria náutica:** o cobre é amplamente utilizado em ligas usadas nos cascos de barcos e navios, hélices e outros equipamentos que precisam resistir à corrosão provocada pela água do mar.

### 5.5.3. Aplicações do grafite

O grafite é a forma mais pura do carbono, sendo considerado o melhor condutor térmico e elétrico entre os não metais. É um mineral macio, flexível, altamente refratário e quimicamente inerte. Essas propriedades combinadas fazem com que o grafite seja amplamente utilizado em diversas aplicações industriais. Abaixo se encontra as aplicações do grafite em diferentes áreas ([Nacional de grafite, 2018](#)):

- **Energia portátil:** baterias alcalinas, baterias de íon de lítio, pilha à combustível, baterias de zinco carbono.
- **Peças e componentes:** escovas de carbono, pastilhas e lonas de freio, metalurgia do pó, foils, grafite flexível, lápis, metais sinterizados.
- **Metalurgia:** aditivos de carbono, carburantes para ferro nodulares, carburantes para ferro cinzentos, aditivos de carbono para aços especiais.

- **Refratários:** monolíticos, magnésia de carbono, alumina carbono, cadinhos, peças de sistemas de lingotamento contínuo.
- **Lubrificantes:** forjarias, conformação de metal a quente, pós para lubrificantes.
- **Polímeros:** plásticos, retardantes de chamas, PTFE, borrachas.
- **Agricultura:** lubrificantes de sementes e fertilizantes.

## 6. CONCLUSÕES

A caracterização da bateria recarregável de íons lítio usada em protótipo de ônibus híbrido em desenvolvimento no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ foi realizada neste trabalho visando futuras ações de reciclagem, tendo-se concluído que:

- As seguintes frações principais da bateria podem ser encaminhadas diretamente para reciclagem: plásticos (24%), alumínio metálico nas placas (6%) e cobre metálico nas placas (10%).
- O material ativo sob a forma de pó revestindo o cátodo, correspondente a 28% do peso total da bateria. Entretanto, este material requer tratamento adicional. Sua composição principal consiste num fosfato misto de ferro contendo lítio e supostamente dopado com ítrio, na forma  $\text{Li}_x\text{FeYPO}_4$ , contaminado principalmente por alumínio, manganês e flúor.
- O material ativo sob a forma de pó revestindo o ânodo, correspondente a 15% do peso total da bateria, também requer tratamento. Sua composição principal é grafite/carbono e lítio, contaminado principalmente por flúor e potássio.
- O eletrólito não foi recuperado no estudo e, juntamente com as perdas da operação, corresponderam a 17% do peso total da bateria.
- Dentre as frações com maior ganho econômico destaca-se o cobre e carbono, cujo valor individual representa em torno de 40% do valor das frações recuperáveis. O alumínio representa aproximadamente 9% do valor e, por ser de fácil obtenção, também constitui uma fração passível de reciclagem. O lítio, apesar do elevado valor agregado, existe em baixa quantidade, por isso é preciso um estudo mais aprofundado para determinar sua viabilidade econômica, mas um importante fator é a grande quantidade de baterias que, possivelmente, serão

tratadas, alavancando a quantidade total de lítio. A fração de plásticos não foi considerada no estudo; seu incremento de valor deve impactar positivamente na rentabilidade de reciclagem da bateria.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, JED, 2017. **A produção de carros elétricos dispara e a China assume a liderança.** Ecodebate. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2016/09/16/producao-de-carros-eletricos-dispara-e-a-china-assume-a-lideranca-artigo-de-jose-eustaquio-diniz-alves/>.
- Bernardes, A. M., Tenório, J. A. S., Espinosa, D. C., **Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the brazilian situation.** Journal of Power Sources, v. 124, p. 586-592, 2003.
- Bocchi, N, Ferracin, LC, Biaggio, SR, 2000. **Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental.** Química Nova na Escola, 11. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>.
- Brasil Escola, acesso em 07 de junho de 2018. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/litio.htm>.
- Brenniman, Gary R. et al. Automotive and household batteries. Disponível em: Handbook of Solid Waste Management. McGraw-Hill, 1994. p. 9.149-162.
- Costa, RC, 2010. **Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico.** Dissertação de Mestrado, UFRGS.
- Dorella, G, Mansur, MB, 2007. **A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues.** Journal of Power Sources, 170, 210-215.
- Dubronze, 2018. Disponível em: <http://dubronze.com.br/saiba-quais-saacoes-do-cobre/>.
- Gaines, L, 2014. **The future of automotive lithium-ion battery recycling: charting a sustainable course.** Sustainable Materials and Technologies, 1-2, 2-7.
- Gea Group, acesso em 10 de junho de 2018. Disponível em: <https://www.gea.com/pt/technology-talks/lithium-batteries-promise-new-era-in-green-transport.jsp>.
- Infojornal, 2012. Disponível em: [http://www.ijn.com.br/noticias/ijn\\_20120617\\_onibus-eletrico-hibrido-hidrogenio-h2-2-rio-20-coppe-ufrrj-rio-de-janeiro.php](http://www.ijn.com.br/noticias/ijn_20120617_onibus-eletrico-hibrido-hidrogenio-h2-2-rio-20-coppe-ufrrj-rio-de-janeiro.php).
- Jones, JL, Hung, J-T, Meng, YS, 2009. **Intermittent X-ray diffraction study of kinetics of delithiation in nano-scale LiFePO<sub>4</sub>.** Journal of Power Sources, 189, 702-705.
- Karteri, I, Karatas, S, Al-Ghamdi, AA, Yakuphanoglu, F, 2015. **The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators.** Synthetic Metals, 199, 241-245.
- Machado, IP, 2002. **Avaliação ambiental do processo de reciclagem de chumbo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, São Paulo.

- Mantuano, DP, Espinosa, DCR, Wolff, E, Mansur MB, Schwabe, WK, 2011. **Pilhas e baterias portáteis: legislação, processos de reciclagem e perspectivas.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais, 21, 2-9.
- Miranda, PEV, Carreira, ES, Icardi, UA, Nunes, GS, 2017. Brazilian hybrid electric-hydrogen fuel cell bus: Improved on-board energy management system. International Journal of Hydrogen Energy, Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.155>.
- McMichael, FC, Henderson, C. Recycling batteries. IEEE Spectrum, p. 35-42, 1998.
- Nacional de grafite, acesso em 15 de junho de 2018. Disponível em: <http://www.grafite.com/aplicacoes.php>
- Rosolem, MFNC, Beck, RF, Santos, GR, Arioli, VT, 2012. **Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e suas potencialidades.** Saber Eletrônica, 48(464), 56-66.
- Sayona, acesso em 11 de junho de 2018. Disponível em: <http://media.abnnewswire.net/media/en/docs/ASX-SYA-918122.pdf>.
- Tian, Y, Kang, X, Liu, L, Xu, C, Qu, T, 2008. **Research on cathode material of Li-ion battery by yttrium doping.** Journal of Rare Earths, 26, 279-283.
- Wordpress, acesso em 29 de junho de 2018. Disponível em: <https://aluminio.wordpress.com/instalacoes/>.