

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

AMANDA ROBERTO DA SILVA



ANÁLISE TERMODINÂMICA DE BATERIAS UTILIZADAS EM
VEÍCULOS ELÉTRICOS

RIO DE JANEIRO

2023

AMANDA ROBERTO DA SILVA

ANÁLISE TERMODINÂMICA DE BATERIAS UTILIZADAS EM VEÍCULOS
ELÉTRICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Felipe Sombra dos Santos
Ladimir José de Carvalho

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

S586a Silva , Amanda Roberto da
Análise termodinâmica de baterias utilizadas em
veículo elétricos / Amanda Roberto da Silva . --
Rio de Janeiro, 2023.
90 f.

Orientador: Felipe Sombra dos Santos.
Coorientador: Ladimir José de Carvalho .
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. Bateria de veículos elétricos . 2. Análise
termodinâmica . I. Santos, Felipe Sombra dos ,
orient. II. Carvalho , Ladimir José de, coorient.
III. Título.

AMANDA ROBERTO DA SILVA

ANÁLISE TERMODINÂMICA DE BATERIAS UTILIZADAS EM VEÍCULOS
ELÉTRICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 20 de dezembro de 2023.

Prof. Felipe Sombra dos Santos, DSc., EQ-UFRJ

Prof. Ladimir José de Carvalho, DSc., EQ-UFRJ

Prof. Carlos Alberto das Chagas Jr, DSc, EQ-UFRJ

Prof. Alexandre Vargas Grillo, DSc., IFRJ

Rio de Janeiro
2023

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda direta e indireta de inúmeras pessoas as quais algumas, em especial, presto minha sincera homenagem:

Primeiramente agradeço a Deus por me dar força, saúde e sabedoria para chegar até aqui.

Agradeço a minha mãe que sempre esteve ao meu lado, incentivando-me a nunca desistir dos meus sonhos, e foi através de toda sua abdicção que hoje vivo este momento, dedico à senhora este meu trabalho.

Agradeço, imensamente ao meu esposo, que sempre esteve ao meu lado, do início ao fim, que segurou a minha mão em todos os momentos difíceis e nunca me deixou desistir.

Agradeço também toda a minha família e amigos, em especial, as minhas irmãs, que sempre me apoiaram e me ajudaram no que fosse possível. E ao meu cachorro, por me fazer sentir tão especial.

Agradeço a todos os meus professores, em especial, ao meu orientador Felipe Sombra e ao Professor Ladimir, por todo o tempo dedicado, pelo suporte e contribuição na elaboração deste trabalho.

“Não está na natureza das coisas qualquer homem fazer uma descoberta súbita e violenta, a ciência vai passo a passo, e cada homem depende do trabalho de seus antecessores.”

Ernest Rutherford

RESUMO

SILVA, AMANDA ROBERTO; **Análise termodinâmica de baterias utilizadas em veículos elétricos**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O aumento significativo nas mudanças climáticas e a notória parcela de culpa do setor de transporte gerou um retorno da atenção deste setor para os veículos elétricos, como uma forma de mitigar a liberação dos gases do efeito estufa. Os veículos elétricos utilizam uma bateria como fonte de energia para alimentar o motor e tracionar as rodas, e estas baterias afetam diretamente a autonomia deste veículo e seu custo total. Este trabalho focou nas principais baterias utilizadas atualmente nos veículos elétricos: bateria de chumbo-ácido, bateria de íon de lítio e bateria de hidreto metálico de níquel. A revisão da literatura sobre baterias explorou o seu funcionamento, as reservas e valor de mercado dos metais utilizados, além da reciclagem dos materiais. A reutilização das baterias em sistemas de armazenamento e energia tem um papel importante para mitigar os impactos que o descarte dessas baterias poderia gerar após a sua utilização nos veículos. Já a utilização do sistema V2G permite que os carros elétricos devolvam para o sistema elétrico a energia não utilizada. Há estudos sobre outras tecnologias para baterias de veículos elétricos, e estas novas tendências são de suma importância para expandir a utilização deste tipo de transporte. Posteriormente foi realizada uma comparação das características das principais baterias, através da análise da energia específica, ciclo de recarga e custo, concluiu-se que a LIB se destaca pela alta energia específica, sendo a bateria mais empregada atualmente, a bateria de chumbo ácido pelo seu menor preço e a bateria de NiMH pelo seu maior ciclo de recarga. Por fim, foi realizada uma simulação do comportamento termodinâmico, como o auxílio do *software HSC Chemistry 6.0*, explorando as principais reações eletroquímicas e a influência da concentração dos íons e temperaturas. Os resultados foram apresentados na forma de gráficos potencial (E) vs pH (Diagrama *Pourbaix*). Na análise termodinâmica foi possível concluir que a bateria de chumbo-ácida não pode ser operada em pH alcalino e é necessário ter atenção ao processo de sulfatação. Já a bateria de NiMH pode ser utilizada em todas as condições avaliadas, ao considerar apenas a presença das espécies, e através da energia de Gibbs, é possível avaliar a impossibilidade de obter o NiOOH espontaneamente nas condições consideradas.

Palavras-chave: Veículos elétricos. Baterias. Íon lítio. NiMH. Chumbo-ácido. Reciclagem. V2G. Ciclo de vida. Energia específica. Custo. Diagrama *Pourbaix*.

.

ABSTRACT

SILVA, AMANDA ROBERTO; **Análise termodinâmica de baterias utilizadas em veículos elétricos**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The significant increase in climate change and the transport sector's notorious share of the blame has generated a return of this sector's attention to electric vehicles, as a way to mitigate the release of greenhouse gases. Electric vehicles use a battery as an energy source to power the engine and drive the wheels, and these batteries directly affect the autonomy of this vehicle and its total cost. This work focused on the main batteries currently used in electric vehicles: lead-acid batteries, lithium-ion batteries and nickel metal hydride batteries. The literature review on batteries explored their operation, the reserves and market value of the metals used, in addition to the recycling of materials. The reuse of batteries in storage and energy systems plays an important role in mitigating the impacts that the disposal of these batteries could generate after their use in vehicles. The use of the V2G system allows electric cars to return unused energy to the electrical system. There are studies on other technologies for electric vehicle batteries, and these new trends are extremely important to expand the use of this type of transport. Subsequently, a comparison of the characteristics of the main batteries was carried out, through the analysis of specific energy, recharge cycle and cost, it was concluded that the LIB stands out for its high specific energy, being the battery most used today, the lead acid battery for its lower price and the NiMH battery for its longer recharge cycle. Finally, a simulation of the thermodynamic behavior was carried out, using the HSC Chemistry 6.0 software, exploring the main electrochemical reactions and the influence of ion concentration and temperatures. The results were presented in the form of potential (E) vs pH graphs (Pourbaix Diagram). In the thermodynamic analysis it was possible to conclude that the lead-acid battery cannot be operated in alkaline pH and it is necessary to pay attention to the sulfation process. The NiMH battery can be used in all conditions evaluated, when considering only the presence of the species, and through the Gibbs energy, it is possible to evaluate the impossibility of obtaining NiOOH spontaneously under the conditions considered.

Keywords: Electric vehicles. Batteries. Lithium ion. NiMH. Acid Lead. Recycling. V2G. Life cycle. Specific energy. Cost. Pourbaix Diagram.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1(a). Flocken Elektrowagem. 1(b): Itaipu E150.....	17
Figura 2 - Características dos veículos de combustão interna e os veículos elétricos..	19
Figura 3 - Estoque Global de Veículos Elétricos de 2016 a 2021	20
Figura 4- Gastos Globais com Veículos Elétricos	24
Figura 5 - Bateria de chumbo-ácido	25
Figura 6 - Estrutura de uma bateria de chumbo-ácido.....	26
Figura 7 - Valor de mercado do chumbo por tonelada	28
Figura 8 - Bateria de hidreto metálico de níquel	30
Figura 9 - Esquema de operação de carregamento de uma bateria de NiMH	31
Figura 10 – Módulo de Bateria de íons de lítio	33
Figura 11 - Parâmetros de desempenho de algumas composições químicas de baterias.	34
Figura 12 - Esquema de operação de carregamento de uma bateria de íon lítio	36
Figura 13 - Demanda do material de cátodo e ânodo da bateria de Íon de Lítio.....	37
Figura 14 - Cadeia de suprimentos de Lítio.....	39
Figura 15 - Valor de mercado do hidróxido de lítio por tonelada	41
Figura 16 - Cadeia de suprimentos de Níquel	42
Figura 17 - Cadeia de suprimentos de Cobalto.....	43
Figura 18 - Estrutura cristalina da Grafita	46
Figura 19 - Projeção dos preços da bateria de íon de lítio nova e de segunda vida.....	48
Figura 20 - Capacidades de reciclagem de baterias de íon de lítio.....	49
Figura 21 - Processo de reciclagem da bateria de íon de lítio.	49
Figura 22 - Ciclo de vida de uma bateria de íon de lítio em utilização para segunda vida	51
Figura 23- Esquema ilustrativo do fluxo bidirecional de energia num sistema típico V2G	54
Figura 24 - Comparação das baterias de veículos elétricos.....	60
Figura 25 - Energia de Gibbs e Avanço da Reação	63
Figura 26 - Espécies consideradas no HSC para a bateria de chumbo-ácido	64
Figura 27-Diagrama Pourbaix para bateria de chumbo-ácido na condição padrão	65
Figura 28 - Diagrama de <i>Pourbaix</i> para bateria de chumbo: análise do pH.....	66

Figura 29 - Diagrama Pourbaix para bateria de chumbo-ácido na concentração de 1,0 mol.L ⁻¹	67
Figura 30- Diagrama <i>Pourbaix</i> para bateria de chumbo-ácido na concentração.....	68
Figura 31 - Diagrama <i>Pourbaix</i> para bateria de chumbo-ácido na concentração de	68
Figura 32 - Diagrama <i>Pourbaix</i> para a bateria chumbo-ácido para concentração variável.	69
Figura 33 - Diagrama <i>Pourbaix</i> para bateria de chumbo-ácido na temperatura de -11 °C	70
Figura 34 - Diagrama <i>Pourbaix</i> para bateria de chumbo-ácido na temperatura de 25 °C	71
Figura 35 - Diagrama <i>Pourbaix</i> para bateria de chumbo-ácido na temperatura de 44 °C	71
Figura 36 - Diagrama <i>Pourbaix</i> para a bateria chumbo-ácido para temperatura variável	72
Figura 37- Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para as reações de chumbo	73
Figura 38 - Espécies consideradas no HSC Chemistry para a bateria de NiMH.....	75
Figura 39 - Diagrama <i>Pourbaix</i> para bateria de NiMH na condição padrão.....	76
Figura 40 - Diagrama Pourbaix para bateria de NiMH na concentração de 1,0 mol.L ⁻¹	77
Figura 41-Diagrama Pourbaix para bateria de NiMH na concentração de 1,0.10 ⁻¹ mol.L ⁻¹	77
Figura 42 - Diagrama Pourbaix para bateria de NiMH na concentração de 1.10 ⁻² mol.L ⁻¹	78
Figura 43 - Diagrama <i>Pourbaix</i> para bateria de NiMH na temperatura de -11 °C	79
Figura 44 - Diagrama <i>Pourbaix</i> para bateria de NiMH na temperatura de 25 °C	79
Figura 45- Diagrama <i>Pourbaix</i> para bateria de NiMH na temperatura de 44 °C	80
Figura 46 - Variação da energia de Gibbs para a formação do Ni(OH) ₂ e NiOOH	81
Figura 47- Diagrama Pourbaix da bateria íon de lítio na condição padrão.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - IPVA para veículos elétricos em alguns estados brasileiros.	22
Tabela 2 - Reserva e Produção Mundial de Chumbo	27
Tabela 3 - Reserva e Produção Mundial de Níquel	32
Tabela 4 - Reserva e Produção Mundial de Lítio	40
Tabela 5 - Reserva e Produção Mundial de Cobalto	44
Tabela 6 - Reserva e Produção Mundial de Manganês.....	45
Tabela 7 - Reserva e Produção Mundial de Grafita.....	46
Tabela 8 - Energia específica das principais baterias utilizadas em veículos elétricos	57
Tabela 9 – Ciclo de recarga das principais baterias utilizadas em veículos elétricos...	58
Tabela 10- Custo por kWh das baterias de veículos elétricos	59
Tabela 11 - Avaliação das linhas de equilíbrio da bateria de chumbo-ácido para as temperaturas de -11 °C, 25 °C e 44 °C	73
Tabela 12 - Avaliação das linhas de equilíbrio da bateria de NiMH para as temperaturas de -11°C, 25°C e 44 °C.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abrabat-BR	Associação Brasileira de Baterias Automotivas e Industriais
ANM	Agência Nacional de Mineração
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CCT	Comissão de Ciência e Tecnologia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EOL	<i>End-Of-Life</i>
EREV	<i>Extended Range Electric Vehicle</i>
ESS	<i>Energy Storage Systems</i>
ETR	Elemento Terra Rara
EU	União Europeia
GEE	Gases de Efeito Estufa
HEV	<i>Hybrid Electric Vehicle</i>
IBER	Instituto Brasileiro de Energia Reciclável
IPTU	Imposto Predial e Territorial Urbano
IPVA	Imposto sobre Propriedade de Veículo Automotor
ISSO	Operador de Sistema
KWO	<i>Kraftwerke Oberhasli</i>
LFP	Fosfato de Ferro e Lítio
LIB	Bateria de Íon de Lítio
LME	<i>London Metal Exchange</i>
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NCA	Óxido de Lítio Níquel, Cobalto e Alumínio
NMC	Óxido de Lítio, Níquel, Manganês e Cobalto
PE	Polietileno
PEO	Poli (Óxido de Etileno)
PHEV	<i>Plug-in Hybrid Electric Vehicle</i>
PL	Projeto de Lei
PMMA	Poli (Metacrilato de Metila)
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PPO	Poli (Óxido de Polipropileno)
SIB	Bateria de Íon de Sódio

Sincopeças-BR Associação Nacional dos Sincopeças do Brasil

SU Supercapacitores

SUV *Sport Utility Vehicle*

V2B *Vehicle to Building*

V2G *Vehicle-to-Grid*

V2H *Vehicle to Home*

VCI Veículo à Combustão Interna

VE Veículo Elétrico

VEB Veículo Elétrico à Bateria

VRE *Variable Renewable Energies*

ZEV *Zero Emission Vehicles*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 HISTÓRICO DO CARRO ELÉTRICO	17
2.2 TIPOS DE VEÍCULOS ELÉTRICOS	17
2.3 LEGISLAÇÕES E PROGRAMAS GOVERNAMENTAIS.....	19
3 TIPOS DE BATERIAS	25
3.1 BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO	25
3.1.1 Reservas de Chumbo.....	27
3.1.2 Reciclagem.....	28
3.2 BATERIA DE HIDRETO METÁLICO DE NÍQUEL-NIMH	29
3.2.1 Reservas de Níquel	31
3.2.2 Reciclagem.....	32
3.3 BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO (LIBS)	33
3.3.1 Matérias-primas	37
3.3.1.1 Lítio	38
3.3.1.2 Níquel	41
3.3.1.3 Cobalto	42
3.3.1.4 Manganês.....	44
3.3.1.5 Grafita.....	45
3.3.2 Reciclagem.....	47
4 BATERIAS DE SEGUNDA VIDA COMO SOLUÇÃO DE ARMAZENAMENTO ...	51
4.1 APLICAÇÃO EM SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA - ESS (ENERGY STORAGE SYSTEM)	52
4.2 VEHICLE-TO-GRID (V2G).....	52
5 OUTROS TIPOS DE BATERIAS	55
6 COMPARAÇÃO ENTRE AS BATERIAS UTILIZADAS EM VEÍCULOS ELÉTRICOS.....	57
6.1 ENERGIA ESPECÍFICA	57
6.2 CICLOS DE RECARGA	57
6.3 CUSTO.....	58
7 ESTUDO TERMODINÂMICO	61
7.1 BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO	63

7.1.1	Variação da concentração.....	66
7.1.2	Variação da temperatura.....	70
7.2	BATERIA DE HIDRETO METÁLICO DE NÍQUEL	74
7.2.1	Variação da concentração.....	76
7.2.2	Variação da temperatura.....	78
7.3	BATERIA DE ÍON DE LÍTIO.....	82
8	CONCLUSÕES.....	84
9	REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas modificam a longo prazo o clima e a temperatura do nosso planeta, e as atividades humanas têm um papel importante nas mudanças já registradas. As emissões de gases do efeito estufa (GEE) aceleraram o aquecimento do Planeta. O mundo agora está aquecendo mais rapidamente do que em qualquer outro momento registrado na história (NAÇÕES UNIDAS, 2023).

O setor de transporte tem um impacto significativo nas mudanças climáticas e está impulsionando mudanças importantes na forma como ocorrem os deslocamentos de pessoas e de mercadorias. Este setor é um dos grandes responsáveis pelas emissões de gases de efeito estufa, especialmente de emissão de dióxido de carbono (CO₂). O uso extensivo de combustíveis fósseis, petróleo que permite extrair gás natural, gasolina e diesel, nos veículos de transporte, contribuindo para o aumento dessas emissões, para o aquecimento global e as mudanças climáticas (BNDES,2013).

Para combater as mudanças climáticas, muitos países estão implementando políticas e regulamentações mais rígidas para reduzir as emissões de carbono do setor de transporte. Isso inclui a adoção de padrões de eficiência de combustível, incentivos para veículos elétricos e a promoção maiores opções de transporte público coletivo (Global EV Outlook, 2022)

Uma resposta importante às mudanças climáticas no setor de transporte é a transição do setor para a modalidade de veículos elétricos. A eletrificação dos veículos pode reduzir significativamente as emissões de gases de efeito estufa, uma vez que os veículos elétricos não emitem poluentes durante a operação. Embora os veículos elétricos não tenham emissões de gases pelo escapamento, ainda existem emissões (ou liberação) de materiais particulados (de desgaste de pneus e freios) e emissões associadas à fabricação do veículo, e à produção de eletricidade (HILL et al., 2023).

Diante do crescimento na adoção dos veículos elétricos, as baterias utilizadas em veículos elétricos possuem um papel muito importante, visto que afetam diretamente o preço e a autonomia do veículo. Este trabalho comparou e avaliou termodinamicamente as principais baterias utilizadas em veículos rodoviários leves.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DO CARRO ELÉTRICO

O primeiro registro de um carro elétrico ocorreu na Alemanha, em 1888, conhecido como *Flocken Elektrowagen* (Figura 1a). Esse meio de transporte foi criado por *Andreas Flocken*. O projeto era de uma charrete de quatro rodas, com um motor de 0,7 kW, e uma bateria de chumbo-ácido de 100 kg, e que podia chegar a 15 km/h (ARAÚJO, 2013).

No Brasil, em 1974, a Gurgel lançou o primeiro carro elétrico brasileiro, o Itaipu E150 (Figura 1b), que utilizava dez baterias de chumbo-ácido de 12V ligadas em série e pesavam 320 kg (41% do peso do veículo). Sua autonomia era de 60 a 80km (BNDES, 2013). Já no ano de 1981, foi desenvolvido o Gurgel Itaipu E-400, o primeiro carro elétrico nacional produzido em larga escala, porém sua baixa velocidade e autonomia o fizeram sair de linha (AZEVEDO, 2018).

Figura 1(a). Flocken Elektrowagem. **1(b):** Itaipu E150.



Fonte: 1(a): UPS Battery Center, 2022. 1(b): Auto Esporte, 2021.

Nos primeiros anos dos veículos elétricos, as principais desvantagens estavam relacionadas ao baixo desempenho das baterias, que tinham uma autonomia curta e uma baixa velocidade máxima. Entre 1910 e 1925 houve avanços tecnológicos significativos nas baterias, como o aumento da capacidade de armazenamento, vida útil e o alcance (VALLE et al.,2013).

2.2 TIPOS DE VEÍCULOS ELÉTRICOS

Os veículos elétricos podem ser divididos em quatro tipos diferentes. Primeiramente há os veículos elétricos a bateria (VEBs), conhecidos como “elétrico puro”, cuja fonte primária de energia para a geração de eletricidade para esses veículos é variada, desde combustíveis fósseis até energia solar. O VEB requer combustível fornecido de forma elétrica ao veículo através do

sistema de transmissão de energia elétrica. A característica especial desses veículos é que são ZEV (*Zero Emission Vehicles*), veículos de emissões zero, no que diz respeito à poluição dentro do veículo (HUSAIN, 2021). A eletricidade é armazenada em uma bateria interna que alimenta o motor e propulsiona as rodas (FGV Energia, 2017). No entanto, o modelo VEB apresenta um alto custo inicial para a maior parcela da população (TEIXEIRA et al., 2014).

Existem os três tipos de híbridos. Os veículos híbridos são assim chamados por combinarem um motor de combustão interna, com um gerador, uma bateria e um ou mais motores elétricos (Raskin e Shah, 2006). Os veículos híbridos têm como benefício a flexibilidade dos dois meios, dispensando assim a total necessidade dos postos de recarga elétricos (MAGALHÃES et al., 2020).

O primeiro tipo de veículo híbrido é o Híbrido Puro (HEV), cujo motor principal instalado funciona à base de combustão interna. O motor elétrico tem apenas a função de melhorar a eficiência do motor à combustão (FGV Energia, 2017). Os HEVs não necessitam de carregamento externo, sendo que a energia necessária para o veículo, é gerada pelo sistema de frenagem regenerativa e pelo motor de combustão interna (RAJPER, 2020).

O segundo tipo é o Híbrido Plug-in (PHEV) que também possui um motor à combustão, como principal fonte de transmissão. No entanto, esse tipo de veículo também pode receber eletricidade proveniente de uma fonte externa (FGV Energia, 2017). Esses veículos são capazes de rodar com combustíveis fósseis e com eletricidade ou uma combinação de ambos, possibilitando uma variedade de vantagens potenciais, como uma menor dependência do combustível fóssil, uma maior economia de combustível, uma maior eficiência de energia e, com menores emissões de gases poluentes. A gasolina é o combustível fóssil típico usado na operação de PHEVs, mas também pode ser usado diesel ou etanol, dependendo da tecnologia do motor à combustão. Diferentemente dos HEVs esses tipos de veículos têm uma bateria que pode ser totalmente carregada pela rede elétrica. Além disso, a frenagem regenerativa também é um recurso utilizado nesses veículos. Especificamente no que diz respeito aos poluentes atmosféricos, uma das grandes vantagens dos PHEVs, assim como nos VEBs, é que a eletricidade usada para alimentar o veículo, pode vir de qualquer combinação de fontes de energia, incluindo fontes de energia renovável de emissão zero de carbono, como energia hidrelétrica, solar, biomassa ou eólica (Poullikkas, 2014).

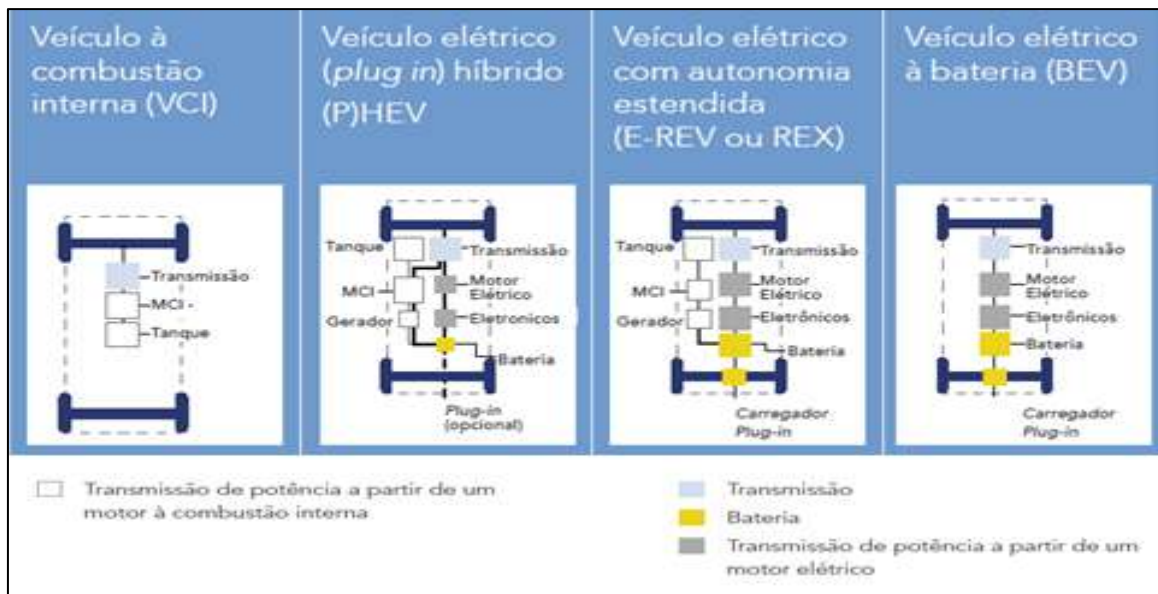
E, por fim, o Híbrido de longo alcance (EREV). Este tipo de veículo elétrico possui o motor elétrico como principal motor para impulsionar as rodas, que é alimentado por uma fonte externa, mas possui também o motor à combustão interna, que fornece energia para um gerador

e recarrega a bateria em emergências. O recarregamento da bateria em movimento aumenta a eficiência de alcance desse tipo de veículo (FGV Energia, 2017).

Os veículos híbridos, atualmente, são comumente vistos como uma solução de curto prazo, até que as limitações de alcance e os problemas de infraestrutura dos VEBs de emissões zero sejam resolvidos (HUSAIN, 2021).

Na Figura 2, são ilustradas as principais características dos veículos à combustão interna e os tipos de veículos elétricos mencionados (FGV Energia, 2017).

Figura 2 - Características dos veículos de combustão interna e os veículos elétricos.



Fonte: adaptado de FGV Energia, 2017.

2.3 LEGISLAÇÕES E PROGRAMAS GOVERNAMENTAIS

Devido aos fortes apelos por soluções mais sustentáveis de mobilidade urbana nas grandes cidades, diversos governos procuraram incentivar a população a adquirir veículos elétricos, como uma forma de consumir um tipo de energia mais limpa, e promover a aceitação no mercado. Alguns governos, como China, Estados Unidos, Alemanha vêm disponibilizando subsídios, incentivos fiscais e procuram melhorar a infraestrutura de carregamento dos veículos, como uma forma de diminuir os motores à combustão interna nas cidades, causando a redução da emissão de gases proveniente da combustão de material fóssil e por conseguinte melhorar a qualidade do ar da localidade.

As cinco das maiores empresas globais de veículos elétricos puros, por capitalização de mercado, são (THOMAS, 2023):

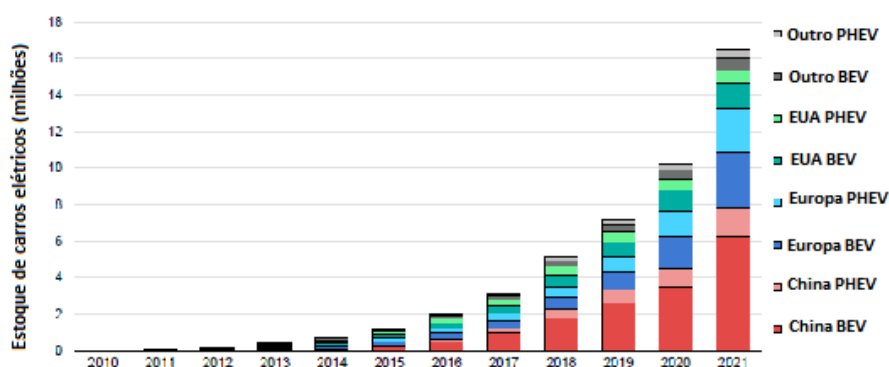
- 1- Tesla, empresa norte americana e sediada no Texas;

- 2- VinFast Auto, maior empresa privada no Vietnã e com sede em Hanoi;
- 3- Li Auto, empresa chinesa e sediada em Pequim;
- 4- Rivian, empresa norte americana e com sede na Califórnia;
- 5- NIO, empresa chinesa e sediada em Xangai.

É possível notar que a China e os EUA são países com boa parte do mercado dominado no ramo dos veículos elétricos.

O estoque global de veículos elétricos do ano de 2010 a 2021 é apresentado na Figura 3. Nela é possível perceber que as regiões com maiores registros de veículos elétricos são, respectivamente, a China, a Europa e os Estados Unidos (Global EV Outlook, 2022).

Figura 3 - Estoque Global de Veículos Elétricos de 2010 a 2021



Fonte: adaptado de Global EV Outlook, 2022.

A China é considerada a líder mundial na fabricação e aquisição de veículos elétricos, conforme dados apresentados na Figura 3, e, segundo THOMAS (2023), possui duas das cinco maiores empresas no ramo dos veículos elétricos no mundo. Neste país houve incentivos governamentais para empresas de veículos elétricos. Até o ano de 2022, o governo chinês já havia investido mais de 200 bilhões de RMB (R\$ 140,3 bilhões), em subsídios e incentivos fiscais (Global EV Outlook, 2022). Atualmente há um sistema chamado “créditos duplos” que pune a produção de carros movidos a combustíveis fósseis, e recompensa a produção de veículos elétricos. No ano de 2019 foi construída em Xangai, uma fábrica de baterias (Shanghai Gigafactory) que foi responsável em suprir as baterias veiculares da fabricante Tesla (MIT, 2023).

Na Comunidade Europeia, os principais motivos para o crescimento dos veículos elétricos foi o endurecimento na política de emissões do dióxido de carbono que ocorreram durante os anos de 2020 e 2021. O governo promoveu o aumento dos subsídios de compra de veículos elétricos e benefícios fiscais para aquisição por parte da população (Global EV Outlook, 2022).

De acordo com o Pacto Europeu de 2021, a União Europeia (UE) se propôs a adotar a partir de 2035, emissões nulas para novas matrículas de veículos (Comissão Europeia, 2019).

A Noruega, que é um país com a maior taxa de adoção de carros elétricos do mundo, os proprietários de carros elétricos possuem incentivos governamentais, como desconto do imposto sobre veículos automotores e pedágios urbanos. O Parlamento norueguês decidiu como meta nacional que todos os carros novos vendidos até 2025, sejam veículos com emissão zero de poluentes, elétrico ou hidrogênio (ELBIL, 2023).

A Alemanha é o País que oferece os maiores subsídios para aquisição de veículos elétricos da Europa, e possui o maior mercado em termos de números de veículos elétricos vendidos. No ano de 2021, a venda de veículos elétricos novos na Alemanha representou 25% do total comercializado em toda a União Europeia. (Global EV Outlook, 2022). No programa governamental de eletromobilidade da Alemanha o governo fornece incentivos temporários à compra de veículos elétricos, expansão da infraestrutura de carregamento, através de um plano diretor de infraestrutura de recarga, contratação pública de veículos elétricos e o desenvolvimento de baterias com maior alcance. Há também o programa de financiamento "ELEKTRO-Mobil" que apoia projetos de pesquisa para política energética mais sustentável (Programa Governamental de Eletromobilidade, 2011).

Os Estados Unidos são um importante mercado de veículos elétricos, com incentivos federais que dependem do modelo e da marca do carro a ser adquirido. Existe também uma meta vigente do governo, para que a venda de veículos elétricos atinja 50% do total das vendas comercializadas de veículos novos até 2030, além da construção de grandes infraestruturas de carregamento (Global EV Outlook, 2022).

O Brasil começou a desenvolver tecnologia voltada para veículos elétricos no ano de 2006, quando a Itaipu Binacional iniciou uma parceria com a empresa *Kraftwerke Oberhasli* (KWO) a fim de realizar atividades de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia na área de transporte interno de passageiros movido a energia elétrica. O projeto foi finalizado em 2016 (MASIEROA et al., 2017), e atualmente, está voltado para pesquisa de soluções economicamente viáveis, análise de impactos no sistema elétrico nacional e busca por novas tecnologias que diminuam os impactos ambientais no setor de transporte (ITAIPU BINACIONAL, 2023). Em 2019 a Comissão de Ciência e Tecnologia (CCT) aprovou um projeto de Lei (PL), nº 6.020 de 2019, que incentivava a pesquisa de desenvolvimento da mobilidade elétrica no Brasil. Neste PL, as empresas habilitadas no Programa Rota 2030 - Mobilidade e Logística aplicarão um e meio por cento (1,5%) dos benefícios tributários obtidos, com as renúncias fiscais concedidas nesta Lei em pesquisas (Agência Senado, 2023).

A Tabela 1 apresenta as alíquotas de IPVA que são cobradas em alguns estados brasileiros, no qual é possível constatar que existem estados nos quais estes tipos de veículos são isentos, e em outros são arrecadados percentuais menores que para os movidos a combustão interna. Em São Paulo há também uma lei estadual que dá incentivos aos veículos elétricos oferecendo créditos aos proprietários de veículos elétricos, que podem ser usados para fins de pagamento do Imposto Predial e Territorial Urbano (IPTU) (ABVE, 2023).

Tabela 1 - IPVA para veículos elétricos em alguns estados brasileiros.

UF	IPVA
Rio Grande do Norte	Isento
Pernambuco	Isento
Piauí	Isento
Maranhão	Isento
Paraná	Isento
Distrito Federal	Isento
Rio Grande do Sul	Isento
Rio de Janeiro	0,5% VEB (Redução de 87,5%) * 1,5% Híbrido (Redução de 62,5%) *
São Paulo	3% (Redução de 25%) *

**Em relação aos veículos movidos a gasolina/diesel.*

Fonte: elaboração própria.

A política de incentivo a aquisição de carros elétricos no Brasil ainda é pequena, no entanto, houve um aumento significativo no mercado de veículos elétricos no Brasil no primeiro trimestre de 2023, sendo considerado o melhor primeiro trimestre da série histórica, com 14.787 de veículos eletrificados leves vendidos, correspondendo um aumento de 50%, quando comparado ao mesmo período do ano de 2022. O total de veículos elétricos no Brasil chegou a 141.291 unidades em março de 2023, incluindo veículos VEB, PHEV e HEV. Os HEV são os mais vendidos, especialmente os modelos *flex fuel* (ABVE, 2023).

Segundo Teixeira et al. (2014), o Brasil ainda possui inúmeras barreiras para a ascensão dos veículos elétricos no país, como o alto custo deste tipo de automóvel para aquisição por grande parte da população, impostos consideráveis sobre o valor do veículo, a definição de uma tecnologia adequada e economicamente viável, e a falta de infraestrutura de recarga necessária para abastecer os veículos.

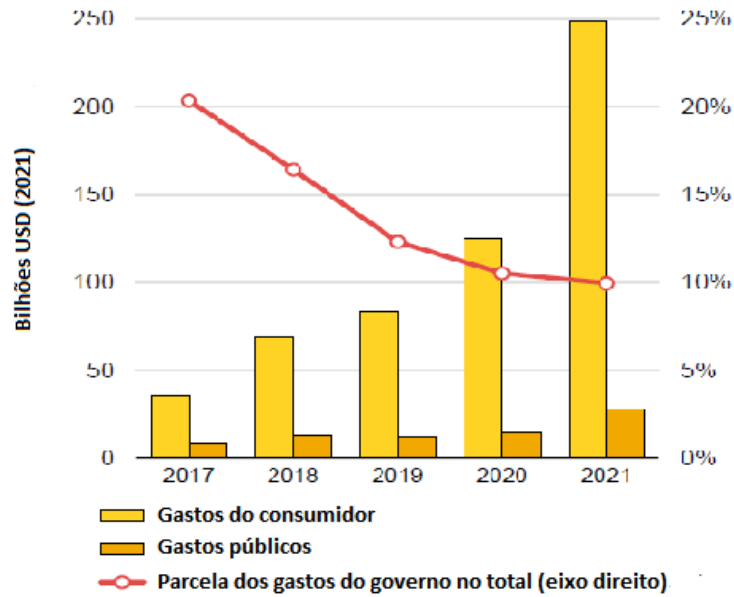
No Brasil, segundo o artigo 33 da Lei Federal nº 12.305, de 02 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e afirma que pilhas e baterias são produtos que devem participar, obrigatoriamente, do sistema de logística reversa em todo território nacional.

O sistema nacional de logística reversa de baterias foi desenvolvido pelo Instituto Brasileiro de Energia Reciclável (IBER) cujo objetivo é uniformizar as obrigações entre os setores envolvidos. O acordo firmado, em 2019, entre o Ministério do Meio Ambiente, a Associação Brasileira de Baterias Automotivas e Industriais (Abrabat-BR), a Associação Nacional dos Sincopistas do Brasil (Sincopistas-BR) e o Instituto Brasileiro de Energia Reciclável (Iber), no qual foram determinadas as metas e as responsabilidades para os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e recicladores, desde a coleta, acondicionamento, transporte, reciclagem até a disposição final desses produtos inservíveis (MMA, 2022).

A disposição final de pilhas e baterias usadas é regulamentada pela Resolução CONAMA Nº 401 de 2008, que estabelece, no artigo 6º, que:

as pilhas e baterias mencionadas no art. 1º, nacionais e importadas, usadas ou inservíveis, recebidas pelos estabelecimentos comerciais ou em rede de assistência técnica autorizada, deverão ser, em sua totalidade, encaminhadas para destinação ambientalmente adequada, de responsabilidade do fabricante ou importador

Os gastos globais com veículos elétricos do governo e do consumidor no ano de 2017 a 2021 estão apresentados na Figura 4.

Figura 4- Gastos Globais com Veículos Elétricos

Fonte: adaptado de Global EV Outlook, 2022

É possível observar pela Figura 4, que tanto os gastos do consumidor, quanto os do governo com carros elétricos no mundo tiveram momentos com crescimentos significativos entre os períodos de 2017 e 2021, e que somados chegaram a um montante de aproximadamente US\$ 280 bilhões, no ano de 2021, mostrando que os gastos governamentais dobraram no período de 2020 e 2021.

Ainda sobre a mesma Figura, é notada uma tendência de queda no percentual de participação do governo nos gastos totais, o que pode ser entendido como uma adaptação do mercado de se tornar autossustentável, e a cada ano precisar menos dos incentivos governamentais, principalmente, nos países em que a política para veículos elétricos já está bem consolidada (Global EV Outlook, 2022).

3 TIPOS DE BATERIAS

Os veículos elétricos utilizam diferentes tipos de baterias como meio para alimentar o motor e tracionar as rodas, comumente denominada de VEBs, da sigla em inglês para *Battery Electric Vehicles*. Além disso, também possuem uma bateria auxiliar utilizada apenas para alimentação dos acessórios do veículo (NeoCharge, 2021).

O mercado atual de baterias recarregáveis é dominado por chumbo-ácido e baterias de íons de lítio (LIBs), com participações de mercado de 49,9% e 45,7%, respectivamente. As baterias de hidreto metálico de níquel (NiMH), bem como alguns produtos químicos não recarregáveis, também são de grande importância comercial (BATTERY 2030+, 2022).

3.1 BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO

As baterias de chumbo-ácido, Figura 5, inventadas pelo físico francês Gaston Plante, em 1859, foram as primeiras baterias recarregáveis do mundo (SHETH et al., 2023). Atualmente ainda estão sendo desenvolvidas para diversos mercados devido ao seu desempenho robusto, em uma ampla faixa de temperatura, alto percentual de reciclagem e baixo custo (BATTERY 2030+, 2022).

No entanto, mesmo sendo segura, não é comumente utilizada como bateria principal nos veículos elétricos, são normalmente utilizadas como bateria auxiliar, pois possui uma baixa densidade energética e uma vida útil pequena, e por isso a utilização como bateria principal vem sendo descontinuada (TUPINAMBÁ, 2022). Elas são usadas, em geral, para alimentar os sistemas de partida, iluminação e ignição (AZEVEDO, 2018).

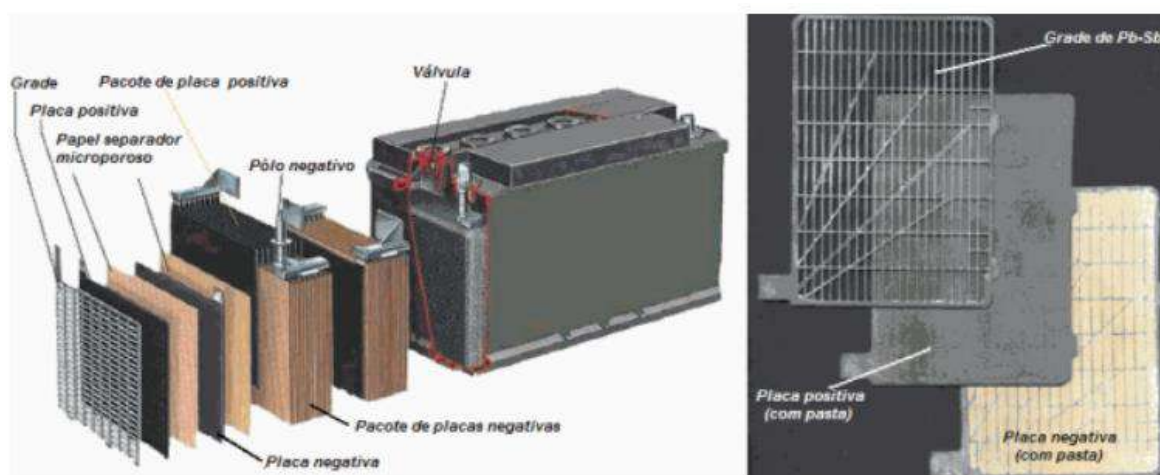
Figura 5 - Bateria de chumbo-ácido



Fonte: NeoCharge, 2021

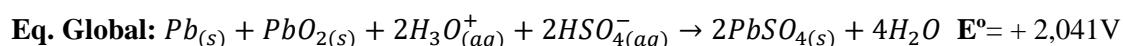
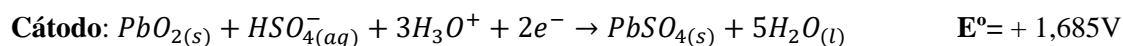
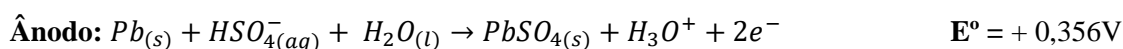
Nessas baterias, existem eletrodos positivos e negativos e entre eles é colocado um separador que funciona como um isolante eletrônico. O cátodo é feito de óxido de chumbo (PbO_2) e o ânodo é feito de chumbo metálico. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído em água (H_2O) é o eletrólito. No polo negativo, o chumbo reage com um íon HSO_4^- e produz sulfato de chumbo ($PbSO_4$) (RAJABIZADEH et al.,2022). O modelo esquemático de uma bateria de chumbo-ácido pode ser visualizado na Figura 6, o chumbo está presente nas grades, placas e na pasta utilizada.

Figura 6 - Estrutura de uma bateria de chumbo-ácido



Fonte: RECICLAGEM DE MATERIAIS METÁLICOS, 2023

Nesse tipo de bateria, as reações para o ânodo, cátodo, a equação global e seus respectivos potenciais de redução são descritas a seguir:



Quando uma bateria se descarrega e faz o motor de partida do automóvel funcionar, há uma redução da concentração do ácido sulfúrico e a formação do sulfato de chumbo. A diminuição da concentração do ácido faz a densidade da solução cair, tornando possível saber o estado de carga de uma bateria pela medição da densidade da solução. Durante o funcionamento da bateria, para cada elétron gerado no ânodo, existe um elétron sendo consumido no cátodo e conforme o processo continua, o óxido de chumbo vai se exaurindo e se convertendo em sulfato de chumbo, enquanto a velocidade da reação vai diminuindo, até que a bateria não seja mais

capaz de suprir elétrons. Quando as baterias são carregadas, essas reações são invertidas e o sulfato de chumbo transforma-se outra vez em chumbo e óxido de chumbo (LICCO, 2000).

Apesar de terem uma densidade de energia relativamente menor do que outros tipos de baterias, as baterias de chumbo-ácido têm uma alta relação peso-potência. Esse benefício, juntamente com seu baixo custo, comparada as demais, as torna ideais para diversas aplicações. No entanto, estas baterias não são ecologicamente corretas, pois o chumbo é um material altamente tóxico (SHETH et al., 2023).

3.1.1 Reservas de Chumbo

O chumbo é um elemento relativamente abundante na crosta terrestre. As maiores fontes naturais de chumbo são as emissões vulcânicas, o intemperismo geoquímico e as emissões provenientes da névoa do mar. As fontes naturais de chumbo ocorrem em muitos minerais sendo que os mais importantes são: a Galena (PbS), a Cerusita (PbCO₃) e a Anglesita (PbSO₄) (NASCIMETO et al., 2021). A Tabela 2 mostra a reserva e a produção mundial de chumbo. O Brasil possuía 0,17% das reservas mundiais de chumbo no ano de 2017, e sua produção correspondeu a 0,1% do total.

Tabela 2 - Reserva e Produção Mundial de Chumbo

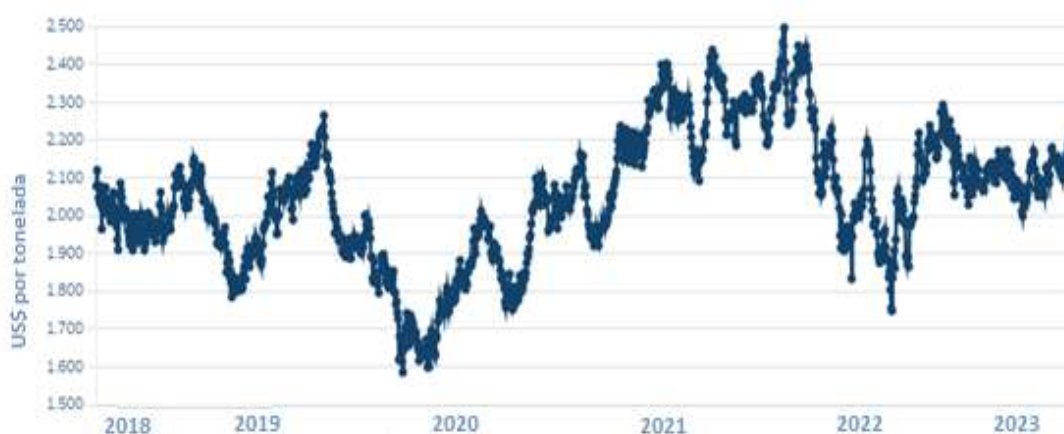
Discriminação	Reservas		Produção (10³t)	
	(10³t)			
País	2017	2016	2017	(%)
Brasil	595	8	7	0,1
Austrália	35.000	453	459	9,8
China	17.000	2.340	2.150	45,7
Estados Unidos da América	5.000	346	310	6,6
Índia	2.200	147	170	3,6
México	5.600	232	243	5,2
Peru	6.000	314	307	6,5
Rússia	6.400	250	200	4,3
Outros países	10.210	620	734	15,6
TOTAL	88.000	4.710	4.580	100

Fonte: ANM, 2018

No Brasil, toda a produção do concentrado de chumbo é exportada, pois o país não tem a etapa de metalurgia do chumbo primário, devido ao impacto ambiental gerado por essa etapa de transformação. Toda a produção deste metal é obtida a partir de reciclagem de material usado, especialmente de baterias automotivas, industriais e de telecomunicações. As usinas refinadoras estão em Pernambuco, Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais (ANM,2018).

A Figura 7 apresenta o valor de mercado do chumbo na bolsa de metais de Londres (LME), ao longo dos últimos 5.

Figura 7 - Valor de mercado do chumbo por tonelada



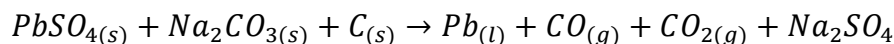
Fonte LME, 2023

É possível notar, pela Figura 7, um aumento nos preços da tonelada do chumbo no ano de 2021, seguida por uma queda no ano seguinte. Em 2023 os preços são semelhantes aos encontrados entre os anos de 2018 a 2019.

3.1.2 Reciclagem

Quando as baterias de chumbo-ácido chegam ao final da sua vida útil devem ser coletadas e enviadas para unidades de recuperação e reciclagem de seus constituintes. Esta ação garante que os componentes perigosos (metais e ácido) não sejam direcionados para aterros e/ou incineradores de lixo urbano (LICCO, 2000), como visto no tópico 2.3 sobre a PNRS.

O processo de reciclagem pode ser imaginado simplificadamente como sendo a redução dos óxidos de chumbo contidos no sulfato pelo carbono de redutores sólidos, e a captura do enxofre pelo sódio, adicionado ao processo na forma de carbonato de sódio, barrilha, conforme apresentado na reação a seguir:



No processo real, o chumbo líquido obtido na redução, tem um teor elevado de enxofre e para eliminá-lo, faz-se inicialmente o uso do elemento ferro. A adição de ferro, sob a forma de sucata de aço, traz a composição do sistema (Fe-S-Pb) para um ponto no qual há a formação de duas fases líquidas, uma de elevado teor de chumbo (chumbo líquido) e outra com uma composição praticamente binária, Fe-S (matte).

A matte, na sequência, se oxida transformando-se gradativamente em escória enquanto o enxofre vai sendo capturado pelo sódio e acaba também na escória. O chumbo, coletado no fundo do forno, ainda passará por um processo de refino antes da sua solidificação e comercialização. A fase escória, tem como destino a sua disposição em aterros para resíduos industriais perigosos (GOMES et al., 2018).

As baterias de chumbo-ácido são relativamente padronizadas e simples de desmontar e reciclar, o que minimiza os custos, permitindo que o valor do chumbo impulse a reciclagem (HARPER et al., 2019), conforme pode ser observado no mercado de metais, apresentado na Figura 7.

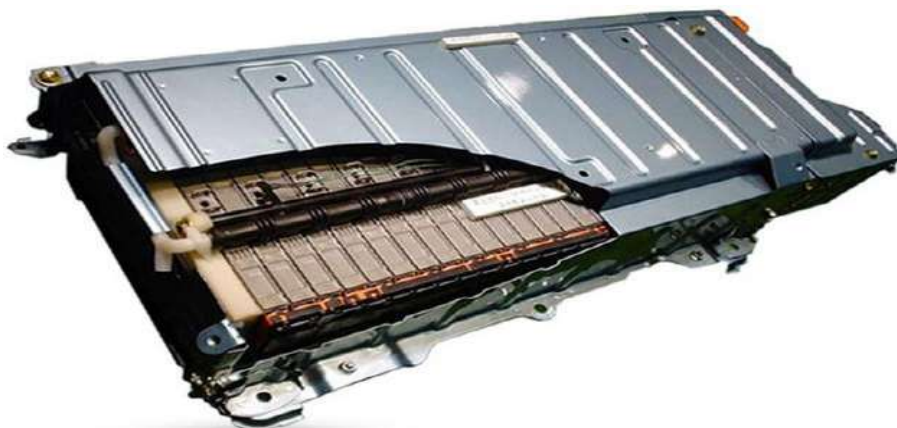
A reciclagem de chumbo é uma indústria bem estabelecida atualmente e consegue reciclar uma grande quantidade do metal. Apesar disso mais de 40 mil toneladas de chumbo acabam em aterros sanitários todos os anos, de forma inadequada. (SHETH et al., 2023).

3.2 BATERIA DE HIDRETO METÁLICO DE NÍQUEL-NIMH

As baterias de hidreto metálico de níquel, Figura 8, estavam sendo utilizadas em veículos elétricos híbridos, mas recentemente foram substituídos quase inteiramente por baterias de íon-lítio, principalmente por possuírem uma densidade de energia muito maior do que as baterias de NiMH (SHETH et al., 2023).

As baterias de NiMH têm um ciclo de vida maior que a das baterias de íon-lítio e chumbo-ácido. No entanto as baterias de hidreto metálico de níquel geram calor em altas temperaturas e possuem uma alta taxa de autodescarga, logo não são tão eficazes em veículos totalmente recarregáveis (TUPINAMBÁ, 2022). Em contrapartida, por não possuir metais como chumbo ou cádmio, há redução no problema de contaminação ambiental por metais e melhor viabilidade para reciclar e descartar esse tipo de resíduo (AZEVEDO, 2018).

Figura 8 - Bateria de hidreto metálico de níquel



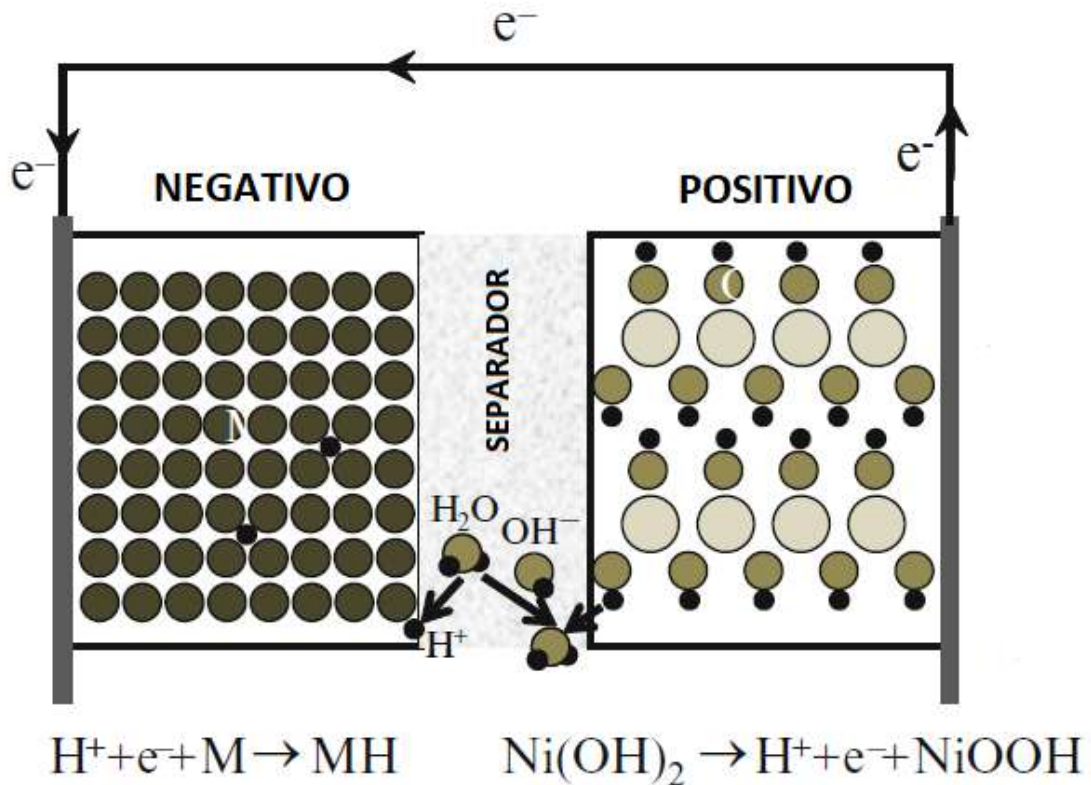
Fonte: NeoCharge (2021)

O cátodo na bateria NiMH, tem o hidróxido de níquel como principal agente atuante, e o anodo consiste em ligas de níquel adsorventes de hidrogênio. No momento do uso, o oxihidróxido de níquel (NiOOH) é reduzido a hidróxido de níquel [Ni(OH)_2] no catodo. No eletrodo negativo, o hidreto metálico (MH) é oxidado à liga metálica. Nesta reação, a água é consumida e o hidrogênio é produzido (RAJABIZADEH et al., 2022).

O material ativo no eletrodo negativo é o hidreto metálico (MH), um tipo especial de liga intermetálica capaz de absorver e dessorver quimicamente o hidrogênio. O MH mais amplamente utilizado em NiMH é a liga AB_5 com uma estrutura cristalina CaCu_5 , onde A é uma mistura de La, Ce, Pr e Nd, e B é composto de Ni, Co, Mn e Al. O material ativo no eletrodo positivo é o Ni(OH)_2 . O separador é normalmente feito de polietileno (PE)/polipropileno (PP) enxertado. O eletrólito comumente utilizado é uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) (VALLE et al.,2013).

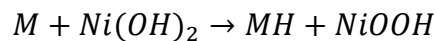
O esquema de carregamento da bateria de NiMH é ilustrado na Figura 9. Durante a carga a água é dividida em íons hidrônio (H_3O^+) e íons de hidróxido (OH^-) pela voltagem fornecida pela unidade de carga. O OH^- gerado pelo carregamento será adicionado ao OH^- já presente no eletrólito de KOH. Na superfície do eletrodo positivo, algum íon hidroxila se recombinará com prótons provenientes do Ni(OH)_2 e formará moléculas de água (VALLE et al.,2013).

Figura 9 - Esquema de operação de carregamento de uma bateria de NiMH



Fonte: adaptado de VALLE et al.,2013.

A reação completa para o carregamento é:



Todo o processo é revertido durante a descarga. No eletrodo negativo, os prótons são direcionados ao eletrólito e se recombinam com o íon OH^- , à medida que os elétrons são empurrados para a carga externa. Os elétrons reentram no lado do eletrodo positivo da bateria, através da carga externa e neutralizam os prótons gerados pela divisão da água na superfície do eletrodo positivo (VALLE et al.,2013).

As baterias de NiMH devem ser carregadas de modo relativamente rápido, porque ao carregar de modo lento, ocorre a formação de uma estrutura cristalina que encurta o tempo de vida útil (ANTUNES, 2018).

3.2.1 Reservas de Níquel

No ano de 2017, o Brasil ocupava a 7ª posição no ranking da produção mundial de Níquel. Em 2016, a produção nacional foi de 8,6 milhões de toneladas do minério de níquel,

distribuída entre os estados de Goiás (68,7%), Pará (19,9 %), Bahia (11,2 %), Piauí e Minas Gerais (0,2%) (ANM, 2018).

Na Tabela 3, é possível observar a reserva e a produção mundial do Níquel. Em 2016, o Brasil possuía 18,9% das reservas mundiais de Níquel.

Tabela 3 - Reserva e Produção Mundial de Níquel

Discriminação	Reservas (10³t)		Produção (t)		
	2016	2014	2015	2016	(%)
Países					
Brasil	15.991	167.063	182.854	134.602	6,0
Filipinas	4.800	523.000	554.000	500.000	22,3
Rússia	7.600	239.000	269.000	256.000	11,4
Austrália	19.000	245.000	222.000	208.008	9,3
Nova Caledônia	6.700	178.000	188.000	205.000	9,1
Indonésia	4.500	177.000	130.000	168.500	7,5
China	2.500	100.000	92.900	90.000	4,0
Colômbia	1.100	81.000	40.400	36.800	1,6
Cuba	5.500	50.400	56.400	56.000	2,5
África do Sul	3.700	55.000	56.700	50.000	2,2
Guatemala	1.800	38.400	52.400	58.600	2,6
Madagascar	1.800	40.300	45.500	48.000	2,1
EUA	160	4.300	27.200	25.000	1,1
Outros países	3.500	377.000	157.000	150.000	6,7
TOTAL	84.551	2.510.463	2.309.354	2.241.510	100

Fonte. ANM, 2017

Apresentando cerca de 22% das jazidas mundiais, o Brasil tem enormes oportunidades de mineração e extração e produção de níquel (BARMAN et al, 2023).

3.2.2 Reciclagem

Geralmente, as baterias NiMH são compostas por 36- 42% em peso de Ni, 25% em peso de Fe, 4% em peso de Co e 8-10% em peso de elementos terras raras (ETRs), como La, Ce, Pr e Nd. Atualmente, devido à elevada demanda por baterias, a ineficiência no processo de mineração de ETRs e recursos minerais limitados, tornou a reciclagem das baterias NiMH mais

atraente (ASSEFI et al., 2020) além do alto teor de níquel nas baterias de NiMH tornar a reciclagem lucrativa (ANTUNES,2018).

As empresas SNAM e Inmetco realizam a reciclagem de baterias NiMH por meios pirometalúrgicos que resultam em ETRs no processo de fluxos laterais, enquanto o processo de fundição da companhia *Nickelhütte* gera escórias que são posteriormente utilizadas para construção de estradas ou rodovias. Em contraste, a Honda está reciclando baterias NiMH em colaboração com a Japan Metals & Chemicals Co. Ltd através de um método que permite a recuperação de ETRs por eletrólise de sal fundido (PORVALI et al., 2020).

3.3 BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO (LIBS)

As LIBs são usadas para aplicações que vão desde eletrônicos de consumo a veículos elétricos, mas também em armazenamento de energia em larga escala e soluções de energia de backup para a rede. Elas surgiram na última década, em função de sua densidade de energia ser superior, em comparação com as baterias de chumbo-ácido, sua alta eficiência e confiabilidade (BATTERY 2030+, 2022). A maioria dos veículos elétricos comercializados atualmente utilizam baterias de íons de lítio (VOLAN et al., 2021).

A LIB, Figura 10, não é apenas o componente de potência mais importante dos automóveis elétricos, mas também o mais caro, respondendo por cerca de metade do custo do veículo (LI et al., 2022). É necessário diminuir o custo geral do processo, com menor uso de solventes e energia, redução do refugo e maior agilidade na fabricação, principalmente na etapa de formação (BATTERY 2030+, 2022).

Figura 10 – Módulo de Bateria de íons de lítio

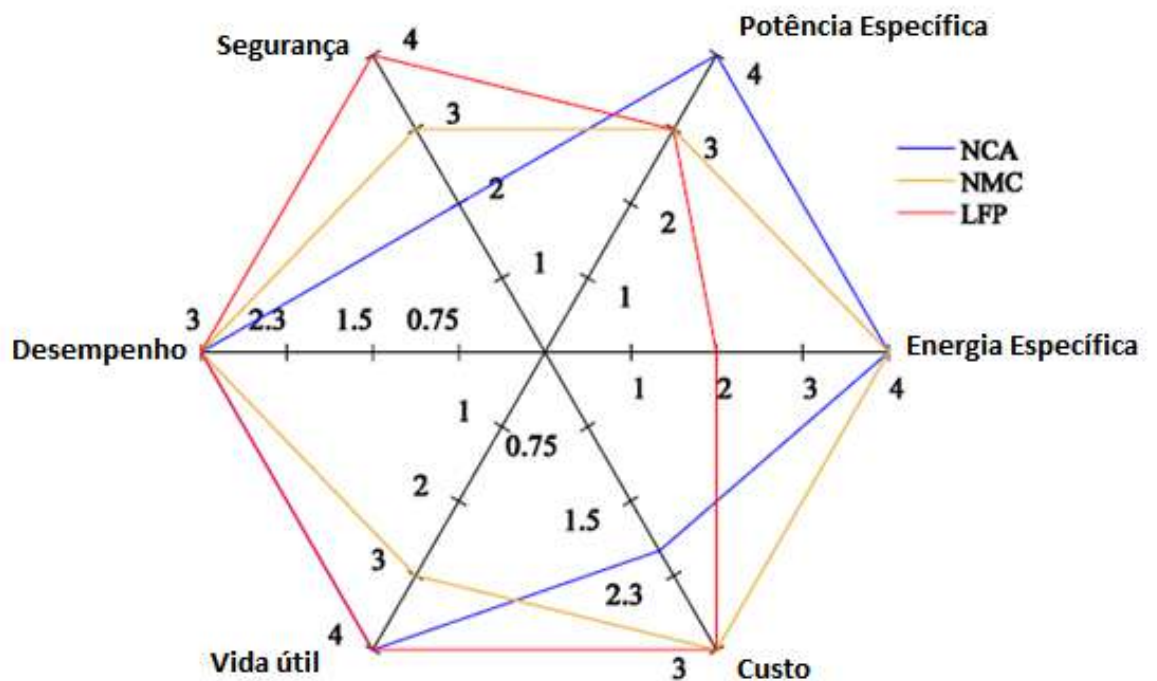


Fonte: NeoCharge (2021)

O cátodo é o componente que determina a capacidade de armazenamento de energia e, por isso, as baterias são definidas pela composição química de seus catodos. O anodo está associado com o tempo de recarga e com a segurança de uma bateria (MONTEIRO, 2021).

A composição química do cátodo está associada ao seu desempenho. Atualmente, três tipos de compostos químicos são empregados na indústria automotiva: óxido de lítio, níquel, manganês e cobalto (NMC); óxido de lítio, níquel, cobalto e alumínio (NCA); e fosfato de ferro e lítio (LFP) (BARMAN et al, 2023). Seus respectivos parâmetros de desempenho são demonstrados na forma de um diagrama de aranha, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Parâmetros de desempenho de algumas composições químicas de baterias.



Fonte: adaptado de BARMAN et al., 2023.

Em análise ao diagrama de aranha apresentado na Figura 11, é possível notar que o cátodo de LFP possui um ótimo desempenho, vida útil e segurança superior às demais composições químicas avaliadas. No entanto sua energia específica é baixa, afetando diretamente na autonomia do veículo que utiliza deste tipo de catodo. A bateria NCA chama a atenção pela segurança mais baixa e seu preço mais elevado. Já a bateria com cátodo NMC possui todos os parâmetros aceitáveis, se comparada às demais composições químicas de cátodos apresentados.

Os fabricantes de LIB usavam cobalto significativamente em gerações mais antigas de baterias. No entanto, o surgimento do níquel diminuiu a utilização de cobalto em LIBs, pois as

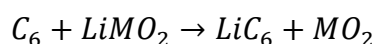
baterias à base de níquel alcançaram densidades de energia mais altas a um custo menor. Devido ao alto teor de níquel nos cátodos NMC e NCA, eles têm uma alta densidade de energia e, portanto, dominam o mercado de VE. As baterias NCA podem ser encontradas em variantes da Tesla de longo alcance e SUVs elétricos (BARMAN et al, 2023).

A LFP é uma bateria química livre de cobalto que é relativamente barata, menos propensa a pegar fogo e tem um ciclo de vida longo. A bateria LFP normalmente tem uma densidade de energia 35% menor do que as baterias NMC (BARMAN et al, 2023). No entanto, a excelente estabilidade térmica das LFP, bem como os custos por kWh mais baixos, tornaram-nas mais atrativas do ponto de vista de custo, mais seguras e simples de usar em tarefas onde o tamanho e o peso não são tão importantes. Além disso, a falta de cobalto ou níquel as torna uma opção competitiva para o futuro próximo (HILL et al., 2023).

É provável que veículos de categoria premium adotem baterias NCA/NMC, enquanto veículos urbanos de baixo alcance presumivelmente adotarão baterias LFP (BARMAN et al, 2023). Atualmente a química NMC é a mais dominante em VEBs, bem como em PHEVs (HILL et al., 2023).

Geralmente o grafite é o anodo (VALLE et al.,2013). O grafite pode ser encontrado naturalmente ou produzido sinteticamente (BARMAN et al, 2023).

Durante o processo de carregamento, (Figura 12), os íons de lítio (Li^+), impulsionados pela diferença de potencial fornecida pela unidade de carregamento, movem-se para o eletrólito, chegam ao eletrodo negativo e intercalam-se na região intermediária do grafite. O estado de oxidação do metal hospedeiro (M) aumentará e retornará elétrons para o circuito externo. A reação global do processo é:



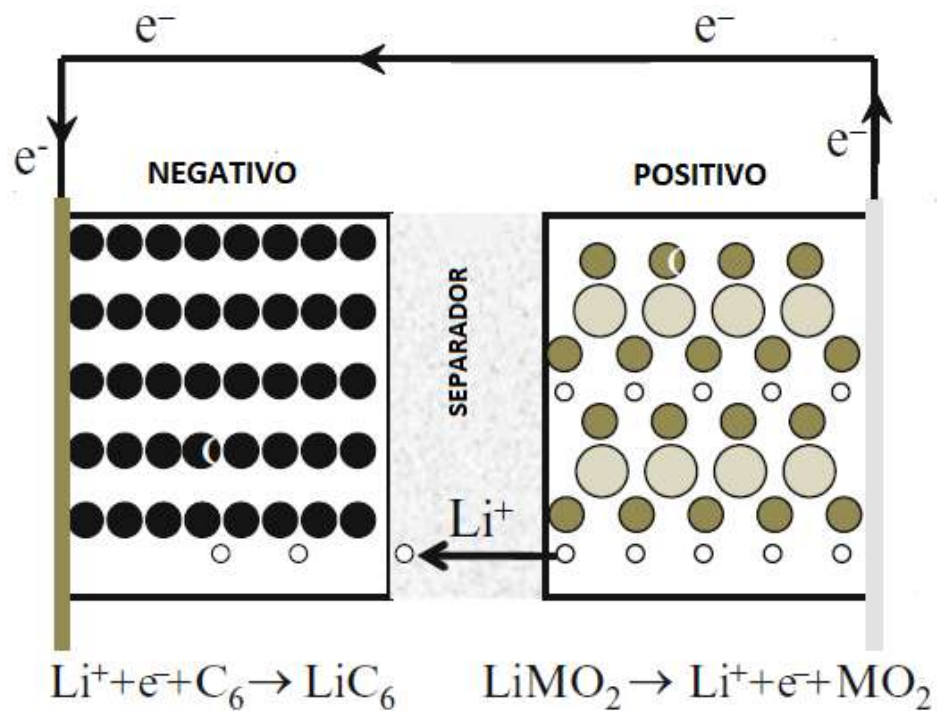
Durante a descarga o processo é o inverso, e os íons de lítio se movem do eletrodo negativo para o eletrólito, e posteriormente para o seu local de origem no eletrodo positivo, formando novamente o LiMO_2 (VALLE et al.,2013).

Embora o princípio de funcionamento de uma bateria de íon-lítio pareça semelhante ao dos demais tipos de baterias, ele é diferente pelo fato de o íon de lítio não passar por reações de oxirredução. Dessa forma, os íons de lítio são transferidos do eletrodo negativo para o positivo por meio do eletrólito, ou seja, juntam-se aos materiais do anodo e do catodo. Como o lítio é um elemento pequeno e leve, as baterias à base de lítio apresentam maiores níveis de potência e energia por unidade de massa (BNDES, 2013).

Os eletrólitos comumente usados são uma mistura de carbonatos orgânicos, que incluem LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 e LiSO_2 dissolvidos em solventes orgânicos como o carbonato de propileno, carbonato de etileno ou dimetil sulfóxido (VALLE et al.,2013). No entanto, os solventes orgânicos são inflamáveis e podem contaminar o meio ambiente se liberados. Por esse motivo, foram desenvolvidos eletrólitos poliméricos sólidos, como poli (óxido de etileno) - PEO, poli (óxido de propileno) - PPO e poli (metacrilato de metila) – PMMA (MARTINS et al.,2021).

O separador é uma estrutura multicamada de polipropileno (PP), que oferece resistência à oxidação, e polietileno (PE), que fornece desligamento em alta velocidade em caso de curto-circuito (VALLE et al.,2013).

Figura 12 - Esquema de operação de carregamento de uma bateria de íon lítio



Fonte: adaptado de VALLE et al.,2013.

As vantagens mais importantes da bateria de íons de lítio são: a alta eficiência, ciclo de vida longo (mais de 500 ciclos) e a alta densidade de energia por massa da bateria de íons de lítio, podendo atingir 150 Wh.kg^{-1} (WAN et al., 2022). As principais vantagens e desvantagens da LIB podem estar apresentados no Quadro 1:

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens da bateria de Íon de Lítio

Vantagens	Desvantagens
Alta densidade de energia, aproximadamente 250-670Wh.L ⁻¹ ou 100-265 Wh.kg ⁻¹ .	Possibilidade de superaquecimento e danos em altas tensões.
Sem efeitos de memória	Alto custo
A baixa taxa de autodescarga, cerca de 1,5-2% ao mês.	Mal funcionamento em temperaturas muito baixas (abaixo de 0 °C)
Baixo custo de manutenção	-
A alta tensão da célula, 3,6V durante a operação.	-

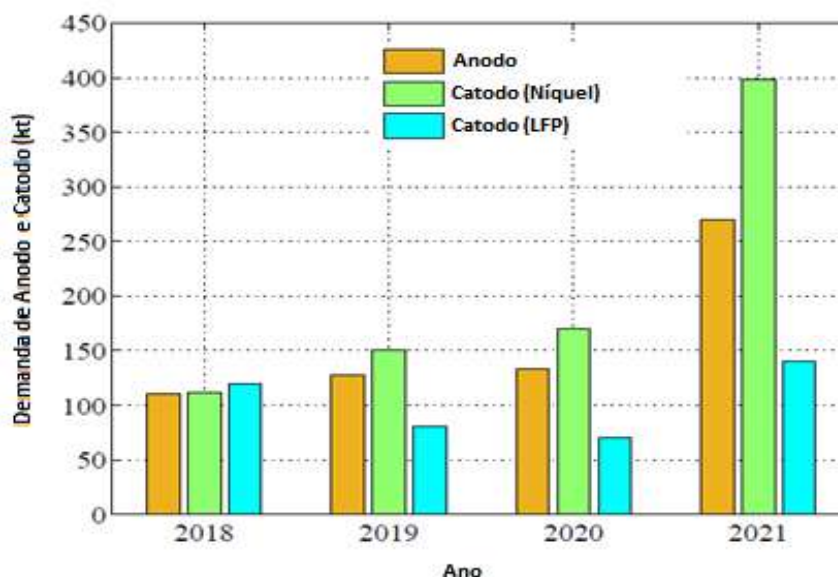
Fonte: adaptado de SHETH et.al, 2023

3.3.1 Matérias-primas

Lítio, níquel, cobalto, grafite e manganês são os cinco materiais indispensáveis para a fabricação de LIBs (BARMAN et al, 2023).

O desperdício de baterias contribui para uma crescente dependência de matérias-primas virgens, prejudicando ainda mais o meio ambiente e exigindo uma maior exploração desses recursos naturais (SHETH et al., 2023).

Na Figura 13, é possível notar o crescimento na demanda de materiais para utilização em baterias de veículos elétricos, cátodo e anodo, provocando um aumento na necessidade de exploração desses minerais.

Figura 13 - Demanda do material de cátodo e ânodo da bateria de Íon de Lítio

Fonte: adaptado de BARMAN et al, 2023

Para atender às demandas para fabricação de baterias de veículos elétricos, empresas como Tesla e CATL, recentemente se envolveram ativamente na mineração e produção de matérias-primas (BARMAN et al, 2023).

3.3.1.1 Lítio

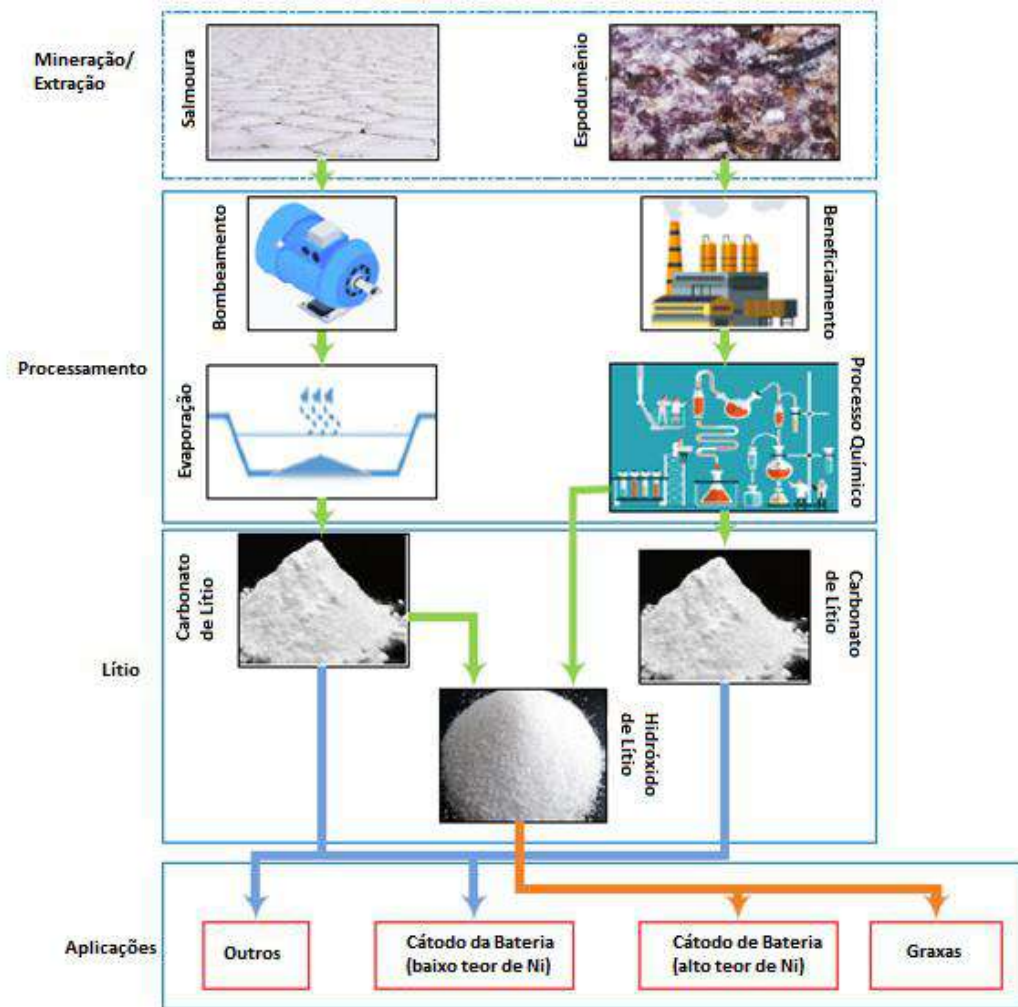
O lítio é produzido principalmente a partir de salmoura e depósitos de rocha dura (espodumênio). Depósitos de salmoura muitas vezes contêm grandes quantidades de sódio, potássio, magnésio e boro e esses elementos compensam os custos de bombeamento e processamento de salmoura. O processo de fabricação é dividido em três etapas distintas:

- (I) evaporação solar em lagoas rasas;
- (II) remoção de subprodutos como boro e manganês por meio de processamento químico; e
- (III) extração de carbonato de lítio.

O carbonato de lítio é popularmente usado como material primário para projetar cátodos de bateria com baixo teor de níquel. O hidróxido de lítio é um produto de lítio produzido pela incorporação de um processo extra que envolve o aquecimento de uma mistura de carbonato de lítio e cal salgada (BARMAN et al, 2023).

A salmoura era a principal fonte de lítio, no entanto, a crescente demanda levou as minas de espodumênio a acelerar recentemente a exploração deste recurso (BARMAN et al, 2023). A cadeia de suprimento de lítio é mostrada na Figura 14.

Figura 14 - Cadeia de suprimentos de Lítio



Fonte: adaptado de BARMAN et al, 2023

Embora o uso de veículos elétricos seja menos prejudicial ao meio ambiente do que os veículos baseados em combustíveis fósseis, a mineração de lítio não é verde. A extração de 1 tonelada de lítio requer cerca de 1.900 toneladas de água e exige um grande consumo de energia (SHETH et al., 2023).

A *Sigma Lithium* é uma empresa global produtora de lítio zero rejeito, no qual o produto gerado é conhecido como “lítio verde”. O processo de produção da *Sigma Lithium*, com fábrica no Brasil, não utiliza químicos nocivos, evitando a contaminação da água e do solo, além de não ter barragens (os rejeitos são empilhados a seco), e consegue recircular toda a água utilizada em sua planta industrial. O lítio bruto é transformado em produto com alto grau de pureza para ser utilizado na indústria de baterias elétricas (SIGMA LITHIUM, 2023).

3.3.1.1.1 Reservas de Lítio

No Brasil, existem 54 mil t de Li_2O contido em reservas lavráveis em 2017 (0,35% do total divulgado mundialmente), enquanto a produção brasileira corresponde por 1,3% da produção mundial de 2017. Na Tabela 4, é possível observar a reserva e a produção mundial do Lítio.

Tabela 4 - Reserva e Produção Mundial de Lítio

Discriminação	Reservas (10^3t)		Produção (t)	
	2017	2016	2017	%
Países				
Brasil	54	400	553	1,3
Austrália	2.700	14.000	18.700	43,2
Chile	7.500	14.300	14.100	32,6
Argentina	2.000	5.800	5.500	12,7
China	3.200	2.300	3.000	6,9
Zimbábue	23	1.000	1.000	2,4
Portugal	60	400	400	0,9
EUA	35	ND	ND	ND
Bolívia	ND	ND	ND	ND
TOTAL	15.572	38.240	43.253	100

Fonte: ANM, 2018

Os investimentos na produção nacional de lítio cresceram no Brasil, principalmente de concentrados de origem pegmatítica. Porém em 2017 permaneceu o perfil convencional de utilização nas indústrias de graxas e lubrificantes, com usos secundários nas indústrias metalúrgica, cerâmica e nuclear. Entretanto, com o aumento na demanda por veículos elétricos, a pesquisa em território nacional para aplicações eletroquímicas começou a crescer (ANM, 2018).

O valor de mercado do hidróxido de lítio na bolsa de metais de Londres (LME) nos meses de agosto e setembro de 2023, pode ser visualizado através da Figura 15.

Figura 15 - Valor de mercado do hidróxido de lítio por tonelada

Fonte LME, 2023

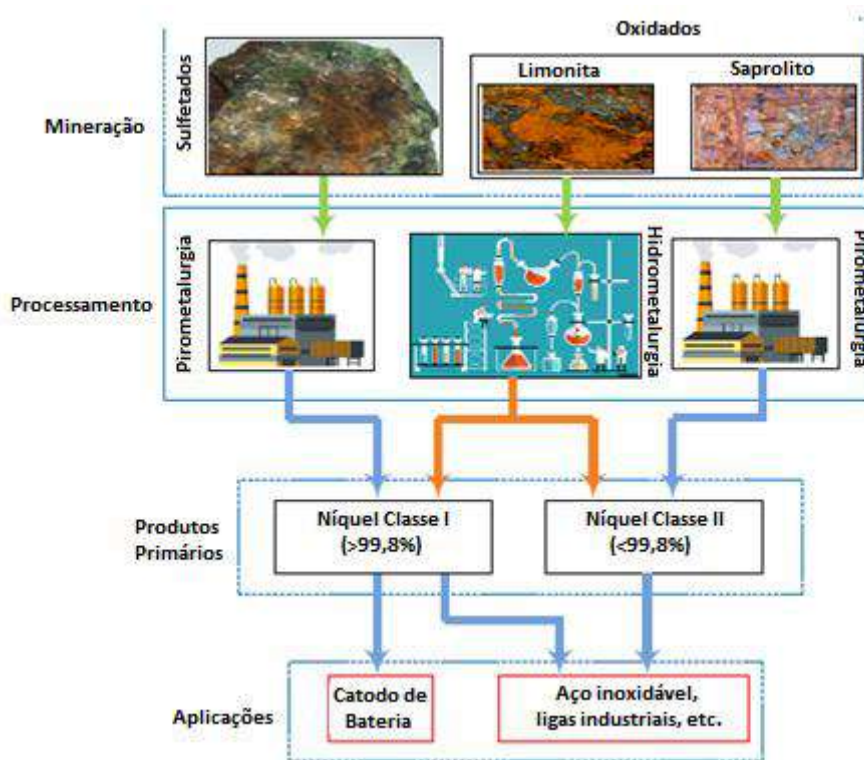
Através da Figura 15 é possível constatar uma tendência de queda no valor de mercado do hidróxido de lítio, um dos motivos para esta queda está na redução do valor do espodumênio no ano de 2023 (FASTMARKETS, 2023).

3.3.1.2 Níquel

O Níquel pode ser encontrado em dois depósitos distintos na natureza através de minerais sulfetados e de minerais lateríticos (oxidados). A produção de baterias requer níquel de grau altamente puro, conhecido como classe 1, com pureza superior a 99,8% (BARMAN et al, 2023).

A Rússia, o Canadá e a Austrália possuem enormes depósitos de sulfeto, dos quais o níquel apresenta alto teor, e pode ser extraído e processado, para obter o níquel de grau de bateria. Laterita, no entanto, contém níquel de baixo teor que requer etapas de processamento com uso intensivo de energia para utilização em baterias (BARMAN et al, 2023). A cadeia de suprimento de níquel é mostrada na Figura 16.

Figura 16 - Cadeia de suprimentos de Níquel



Fonte: adaptado de BARMAN et al, 2023

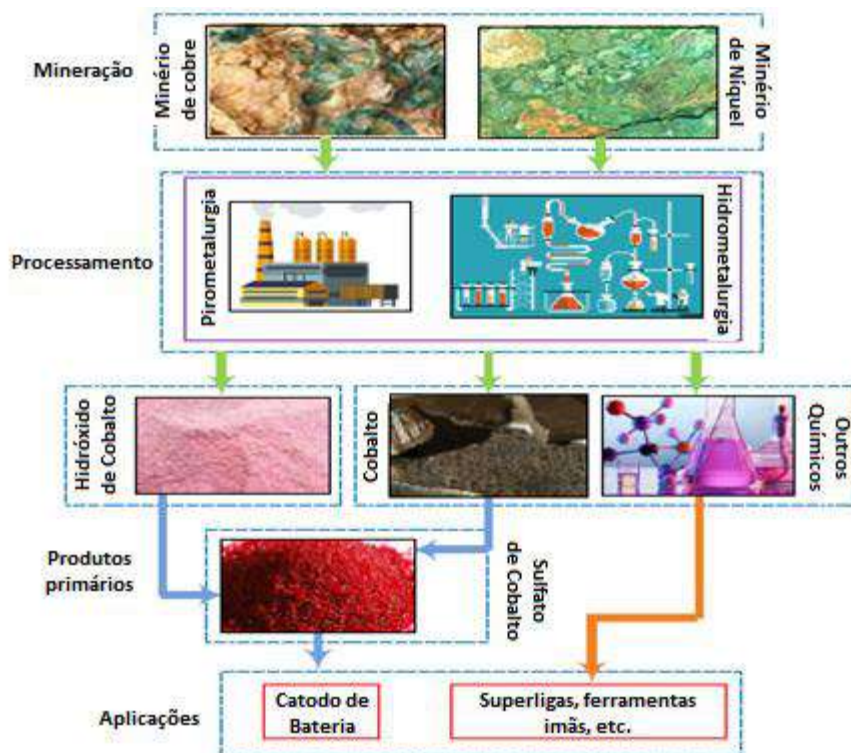
Atualmente, a taxa global de reciclagem de níquel é de aproximadamente 60%, no entanto, mais de 95% do níquel não é recuperado em forma suficientemente pura, para ser reutilizado na fabricação de baterias (HILL et al., 2023).

A reserva e a produção mundial de Níquel foram exploradas no tópico 3.2.1.

3.3.1.3 Cobalto

O cobalto é encontrado como um subproduto durante a mineração de níquel e cobre, e devido à sua baixa concentração nativa no minério. Estima-se que 40% a 60% do teor de cobalto no minério seja perdido durante a etapa de concentração (HILL et al., 2023). A síntese dos produtos químicos à base de cobalto é ilustrada na Figura 17.

Figura 17 - Cadeia de suprimentos de Cobalto



Fonte: adaptado de BARMAN et al, 2023

O aumento na produção de VE resultou em um súbito aumento na demanda de cobalto (BARMAN et al, 2023). Apesar do incentivo econômico representado pelo alto valor de mercado do cobalto, a taxa global de reciclagem de cobalto ainda é relativamente baixa, em torno de 30% (HILL et al., 2023).

3.3.1.3.1 Reservas de Cobalto

No Brasil, o cobalto é fornecido para as indústrias químicas fabricantes de sulfatos de cobalto, assim como para as indústrias fabricantes de ligas especiais e superligas, entre outras aplicações. No entanto, o principal uso do cobalto, no mundo, é para a fabricação de baterias (41%), principalmente as recarregáveis, seguido de superligas (16%). Espera-se que com o crescimento do mercado dos veículos elétricos, haja também um aumento expressivo na demanda por cobalto no Brasil. (ANM, 2018). Na Tabela 5, é possível observar a reserva e a produção mundial do cobalto. O Brasil possui aproximadamente 0,1% das reservas mundiais de cobalto e, a produção em 2017 correspondeu a 0,17% da produção global.

Tabela 5 - Reserva e Produção Mundial de Cobalto

Discriminação Países	Reservas (t)	Produção (10⁶t)		
	2017	2016	2017	%
Brasil	70.000	852	185	0,17
Rep. Democrática do Congo	3.500.000	64.000	64.000	58,18
Rússia	250.000	5.500	5.600	5,09
Austrália	1.200.000	5.500	5.000	4,55
Canadá	250.000	4.250	4.300	3,91
Cuba	500.000	4.200	4.200	3,82
Filipinas	280.000	4.100	4.000	3,64
Madagascar	150.000	3.800	3.800	3,45
Papua Nova Guiné	51.000	2.190	3.200	2,91
Zâmbia	270.000	3.000	2.900	2,64
Nova Caledônia	-	3.390	2.800	2,55
Outros países	579.000	10.218	10.015	9,10
TOTAL	7.100.000	111.000	110.000	100,00

Fonte: ANM, 2018

3.3.1.4 Manganês

O manganês (Mn) é o nome dado a um metal distribuído em diversos ambientes geológicos, encontrando-se na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. É um elemento comumente utilizado na indústria siderúrgica (ANM, 2018).

No Brasil, a demanda interna do concentrado de manganês é representada pelas indústrias de produção de pilhas, indústrias metalúrgicas e indústrias de produção de ferroligas à base de manganês. A reserva e a produção mundial do Manganês podem ser observadas na Tabela 6, no qual o Brasil possui aproximadamente 32% das reservas mundiais de manganês, com a produção em 2017, correspondendo a 8,32% da produção global.

Tabela 6 - Reserva e Produção Mundial de Manganês

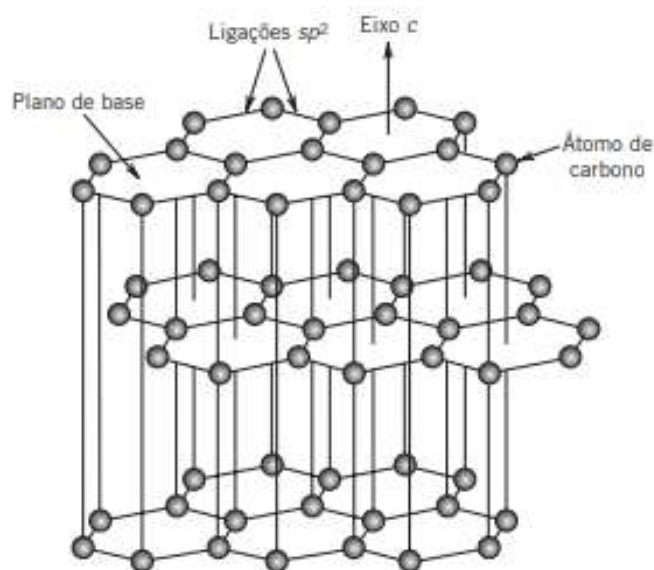
Discriminação	Reservas (10³t)		Produção (t)		
	Países	2017	2016	2017	%
Brasil		272.567	1.200	1.343	8,32
África do Sul		200.000	5.300	5.300	32,83
China		43.000	2.330	2.500	15,49
Austrália		91.000	2.240	2.200	13,63
Gabão		22.000	1.620	1.600	9,91
Índia		52.000	745	790	4,89
Gana		12.000	553	550	3,41
Ucrânia		140.000	425	380	2,35
Malásia		ND	266	270	1,67
Cazaquistão		5.000	212	230	1,42
México		5.000	206	220	1,36
Outros países		-	681	760	4,71
TOTAL		842.567	15.778	16.143	100

Fonte: ANM, 2018

3.3.1.5 Grafita

Grafita natural, também chamada de grafite, é a forma pura de carbono, possui uma estrutura cristalina, formada por camadas mantidas por forças intermoleculares relativamente fracas (ANM, 2018).

A estrutura cristalina da grafita, representada pela Figura 18, é formada por vários planos de átomos de carbono densamente dispostos em uma rede com simetria hexagonal.

Figura 18 - Estrutura cristalina da Grafita

Fonte: CALLISTER., 2016.

Apresenta propriedades, como bom condutor térmico e elétrico entre os não metais, além de ser quimicamente inerte. Suas propriedades fazem da grafita uma substância desejável para muitas aplicações industriais, como a indústria tradicional de refratários, fabricação de baterias (ânodo de grafite), produção de aço, grafeno, entre outras (ANM,2018).

Na Tabela 7, é possível observar a reserva e a produção mundial da grafita. A reserva e produção brasileira, para o ano de 2017 foram 25% e 5,2%, da reserva e produção, respectivamente.

Tabela 7 - Reserva e Produção Mundial de Grafita

Discriminação	Reservas (10 ³ t)		Produção (10 ³ t)	
	2017	2016	2017	%
Países				
Brasil	70.00	62	54	5,2
China	55.000	780	780	65,00
Índia	8.000	170	150	12,50
Canadá	ND	21	30	2,50
Moçambique	17.000	22	23	1,90
Outros países	170.000	33	163	13,60
TOTAL	270.000	1.200	1.200	100

Fonte: AMN, 2018

O grafite é o material mais utilizado para o ânodo de bateria. A China domina o mercado com 80% de abastecimento global. Ao considerar as jazidas brasileiras, é possível afirmar que o Brasil tem boas oportunidades de mineração e extração de grafite (BARMAN et al, 2023).

3.3.2 Reciclagem

As baterias de íons de lítio são geralmente consideradas não perigosas para o meio ambiente devido à ausência de elementos tóxicos, como chumbo, mercúrio ou cádmio. No entanto, não podem ser descartadas em aterros sanitários, pois apresentam grandes riscos ambientais e de saúde humana devido ao vazamento de eletrólitos orgânicos, a presença de metais, como, cobre, níquel e lítio (AI et al., 2019).

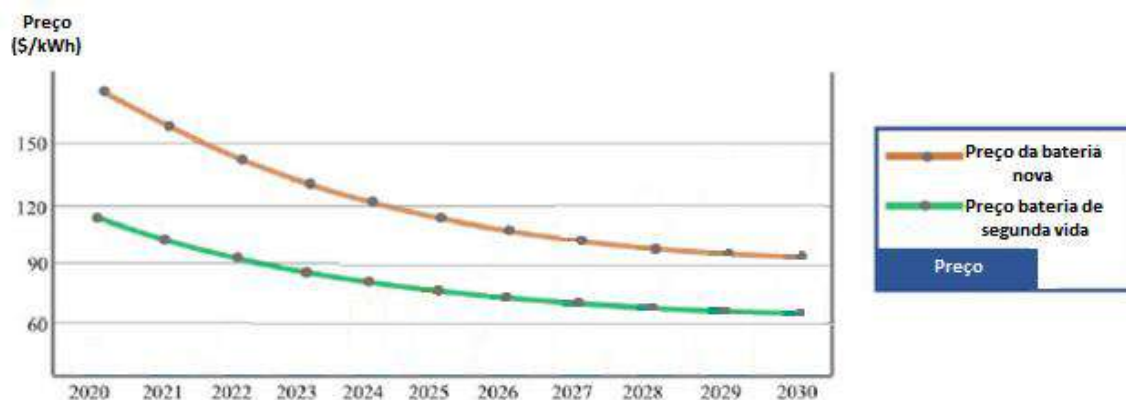
O lítio é tóxico e sua infiltração nas águas subterrâneas pode afetar adversamente o ecossistema que prospera nele e a população humana que o consome (SHETH et al., 2023).

A remanufatura, reciclagem e a reutilização das baterias podem mitigar alguns dos impactos ambientais e permitir práticas de reutilização em vez de descarte imediato (VOLAN et al., 2021). Atualmente, a taxa global de reciclagem de lítio é muito baixa, em torno de 3% (HILL et al., 2023).

O gerenciamento de baterias no fim de vida útil pode ajudar a evitar a escassez de materiais raros para atender à demanda futura de VE's (SALIM, 2018). A perda da capacidade é o principal motivo para a substituição da LIB. O preço das baterias de segunda vida (SLB) é de 60 a 75% do preço das baterias novas (LI et al., 2022).

Na Figura 19, é possível notar na projeção de preços que as baterias de segunda vida possuem valores menores, comparados as baterias novas. Além disso, observa-se também uma tendência de redução no preço das baterias ao decorrer dos anos, fato que pode ser explicado pelo surgimento de novas tecnologias no mercado, que tornam a produção mais atraente economicamente.

Figura 19 - Projeção dos preços da bateria de íon de lítio nova e de segunda vida



Fonte: adaptado de LI et al., 2022

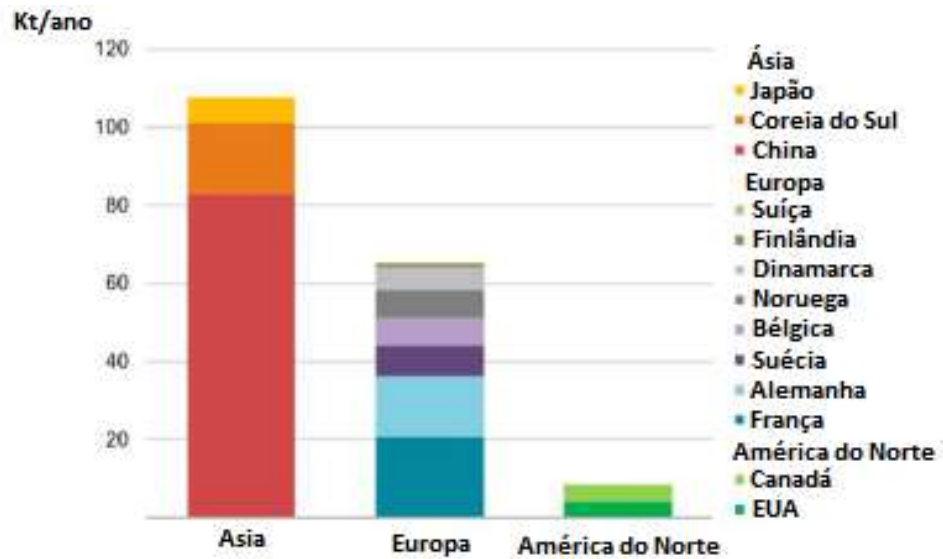
As LIBs atingem o fim de vida útil (EOL) quando sua capacidade atinge 80% de sua capacidade original (AHMADI et al., 2014). Atualmente a vida útil dessas baterias é de aproximadamente 8 a 10 anos, no entanto, há estudos que indicam que haverá uma melhoria na vida útil média atual de 10 anos para 18 anos até 2040, em função do desenvolvimento de novas tecnologias (AI et al., 2019).

Os materiais ativos das baterias se degradam ao longo de sua vida útil. Alterações estruturais na estrutura cristalina dos materiais catódicos das baterias de íon de lítio podem ser irreversíveis, limitando a possibilidade de recuperá-los sem um processo de condicionamento, que restaure o nível esperado da qualidade e da funcionalidade. Além disso, os materiais ficarão tecnologicamente desatualizados quando reciclados, em função do avanço tecnológico (BATTERY 2030+, 2022).

As capacidades de reciclagem de baterias de íon de lítio existentes e anunciadas para entrar em operação até 2021 por região está disposta na Figura 20.

É válido destacar pela Figura 20 que a parte oriental do Planeta, praticamente domina o mercado de reciclagem de LIB, o que é um ponto bastante negativo, principalmente, para América do Sul, e o Brasil, que recentemente vem observando o esvaziamento do parque industrial nacional.

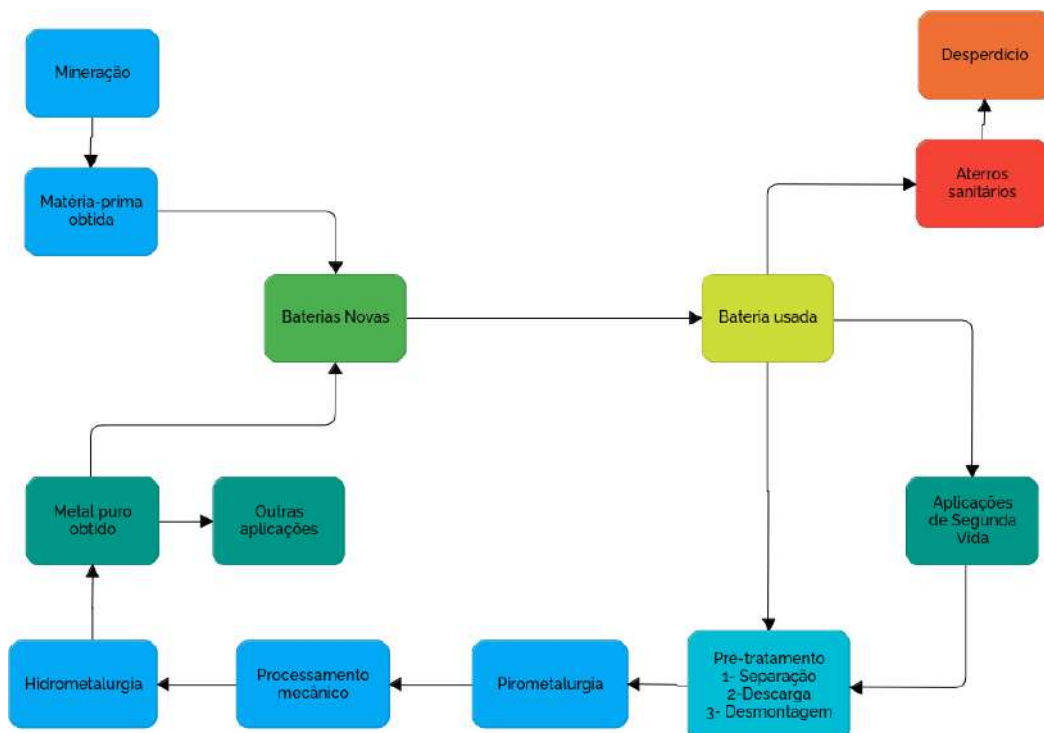
Figura 20 - Capacidades de reciclagem de baterias de íon de lítio



Fonte: adaptado de BATTERY 2023+, 2022

A reciclagem de LIBs envolve a recuperação de metais valiosos da bateria, como lítio, cobalto e manganês. Geralmente, o processo de reciclagem consiste em quatro estágios: pré-tratamento, pirometalurgia, processamento mecânico e hidrometalurgia (SHETH et al., 2023). As etapas do processo de reciclagem podem ser vistas na Figura 21.

Figura 21 - Processo de reciclagem da bateria de íon de lítio.



Fonte: adaptado de SHETH et al., 2023

A fase do pré-processamento envolve as etapas de desmontagem, estabilização e classificação de acordo com a composição química, tipo de bateria, densidade, forma e tamanho. A composição química da bateria não é afetada nessa etapa. No processo pirometalúrgico os metais e os óxidos contidos na bateria são fundidos e convertidos em ligas de cobre, cobalto, ferro e níquel, por meio de reações redox a aproximadamente 500–600 °C. O principal objetivo do processo pirometalúrgico é desativar as baterias, descarregando-as antes do tratamento mecânico, pois é fundamental para a segurança dos trabalhadores. No processamento mecânico ocorre a trituração dos metais para que haja maior eficiência na dissolução durante a lixiviação ácida. Equipamentos como tesouras rotativas e moinhos de martelo pulverizam os componentes da bateria. Depois disso, várias técnicas de separação são empregadas para separar os vários pedaços de metal uns dos outros. A principal tarefa deste processamento é separar os metais como ferro, cobalto, cobre, alumínio, lítio e níquel, chamados de matéria negra. A hidrometalurgia é o próximo passo na extração de metais e envolve a lixiviação da matéria negra seguida de cristalização, extração por solvente, separação por membrana, processamento eletroquímico e precipitação (SHETH et al., 2023).

Embora seja um método altamente eficaz, com uma tecnologia razoavelmente madura e com baixo consumo de energia, suas principais desvantagens são seu alto custo, alta poluição ambiental e longo tempo de produção. (BARMAN et al, 2023)

Os tipos de materiais utilizados na fabricação das baterias no mercado estão aumentando e tornarão os processos de reciclagem específicos ainda mais difíceis, e a qualidade da classificação se tornará um grande desafio a ser superado, para ter processos específicos aplicáveis à recuperação de componentes (BATTERY 2030+, 2022).

O custo de reciclagem de LIBs é muito alto, principalmente devido a dois motivos: a existência de minerais que não são muito valiosos, o que aumenta o custo de segregação e separação dos minerais valiosos, e a perda de minerais valiosos para a escória durante o processamento hidrometalúrgico. (SHETH et al., 2023).

No Brasil, a empresa *Energy Source* é especialista em gestão de resíduos sólidos, realizando o reparo ou reciclagem das baterias após a compra de sucatas de baterias de íon de lítio. Essa empresa realiza o processamento do material via solução hidrometalúrgica e no final do processo toda a matéria-prima é reinserida na cadeia produtiva (ENERGY SOURCE, 2023).

4 BATERIAS DE SEGUNDA VIDA COMO SOLUÇÃO DE ARMAZENAMENTO

Quando uma bateria não pode ser mais utilizada nos veículos devido a sua diminuição da autonomia por ciclo de carregamento (HOHMANN, 2022), ainda há energia e capacidade de energia suficientes para suportar aplicações menos exigentes, essas podem ser empregadas em sistema de armazenamento de energia de painéis solares e parques eólicos, ou ainda, como backup de energia residencial e pública, dentre outras aplicações de nível secundário, com demandas menores de energia (JIAO et al., 2016). A reutilização de baterias (pacotes, módulos e células), em estações de carregamento e armazenamento estacionário de energia, requer uma avaliação precisa do estado de saúde, para categorizar se as baterias são mais adequadas para reutilização, remanufatura ou reciclagem (HARPER et al., 2019).

A Figura 22 ilustra o processo de ciclo de vida de uma bateria de íon de lítio em utilização para segunda vida.

Figura 22 - Ciclo de vida de uma bateria de íon de lítio em utilização para segunda vida



Fonte: adaptado de Li et al, 2022.

Por meio da reutilização de baterias, os fabricantes de veículos elétricos podem obter uma vantagem competitiva sobre os veículos convencionais, reduzindo o alto custo de capital das baterias (LI et al., 2022).

Com relação às baterias eletroquímicas em geral, as principais tecnologias que se desenvolveram nos últimos anos, com maior participação no mercado, ou ainda que tenham perspectivas de crescimento nos próximos anos são: as baterias de chumbo-ácido, íon-lítio, sódio-enxofre e bateria de fluxo. Cada tecnologia possui diferentes características, o que faz com que comparações técnicas e econômicas devam ser realizadas caso a caso, pois a viabilidade de cada solução é bastante variável com o dimensionamento e com a aplicação desejada, e é possível que ocorram mudanças rápidas no mercado de armazenamento (EPE, 2019).

4.1 APLICAÇÃO EM SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA - ESS (ENERGY STORAGE SYSTEM)

O aproveitamento das LIB's como sistema de armazenamento de energia (ESS) tem início quando a bateria atinge o fim da sua vida útil, e são removidas do veículo elétrico. As baterias podem ser usadas diretamente, remanufaturadas/recondicionadas e então utilizadas como estacionárias (VOLAN et al., 2021).

O processo de reaproveitamento para aplicação em ESS consiste na desmontagem, teste, triagem e reagrupamento no local de montagem, no qual a desmontagem e o teste costumam ser uma etapa mais demorada. A desmontagem consiste em pelo menos duas etapas: a remoção da bateria do veículo e a desmontagem da bateria em suas células, que contém muitos custos de mão de obra especificada e material (RALLO et al., 2020). A desmontagem de conjuntos de baterias de aplicações automotivas requer treinamento em alta tensão e ferramentas isoladas para evitar eletrocussão dos operadores (HARPER et al., 2019).

O Brasil possui pesquisas em andamento utilizando baterias para armazenamento de energia elétrica. O primeiro projeto implantado no Brasil é um sistema instalado na Usina Hidrelétrica de Bariri, em São Paulo, da AES Tietê, conectada ao sistema interligado nacional (SILVA, 2021).

4.2 VEHICLE-TO-GRID (V2G)

O aumento da demanda por eletricidade decorrente do carregamento das baterias de VE coloca pressão sobre o sistema de rede de energia. No entanto, as próprias baterias de VEs também representam uma oportunidade para aumentar a flexibilidade da rede e fornecer suporte auxiliar à demanda adicional. Uma nova tecnologia, conhecida como *Vehicle-to-grid* (V2G), permite que as baterias atuem como um sistema de armazenamento descentralizado para absorver e depois devolver energia à rede elétrica quando os VEs não estiverem em uso. Como

as energias renováveis variáveis (VREs), como solar e eólica, são intermitentes e não despacháveis, as baterias de VE podem armazenar energia para uso posterior com a tecnologia V2G, reduzindo assim a necessidade de grandes instalações de armazenamento (HILL et al., 2023).

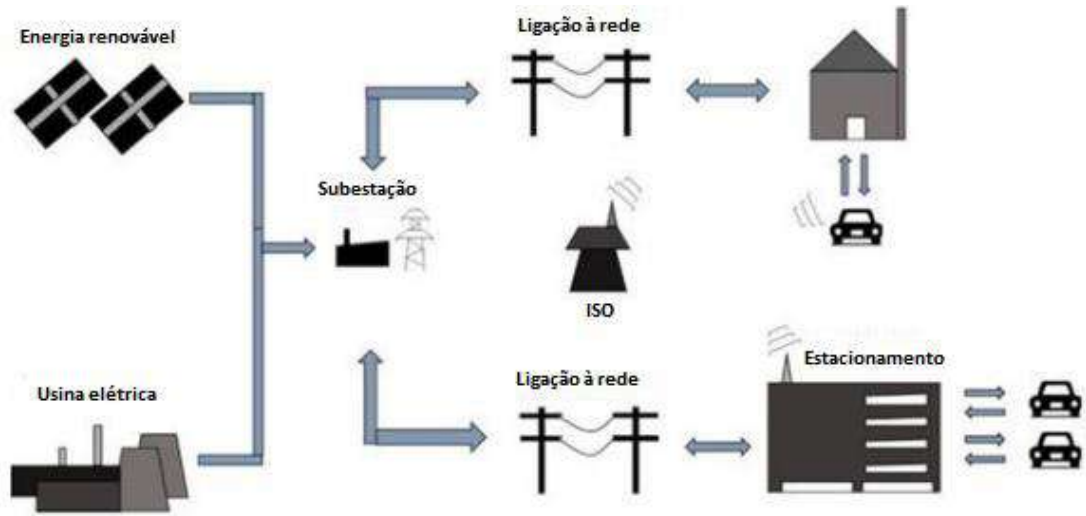
O V2G, está associado à carga ou descarga de baterias na rede elétrica. No entanto há outras aplicações similares, por exemplo, o chamado V2B (*vehicle to building*), que implica na descarga das baterias em um edifício ou condomínio de forma a atender um objetivo preestabelecido. Há também o V2H (*vehicle to home*) que é a possibilidade de o veículo injetar a energia das baterias na residência (CANHA, 2023).

O conceito V2G compreende a existência de um veículo elétrico com um inversor bidirecional que permite a transferência controlada de energia elétrica, entre o veículo e a rede elétrica. A energia flui da rede elétrica para o veículo com o intuito de carregar a sua bateria, e na direção oposta quando a rede requer energia, por exemplo, para contrariar um pico de consumo (GONÇALVES, 2015).

Uma aplicação do V2G está na operação como reserva em caso de falta de energia ou ocorrência de incêndios florestais. O Nissan Leaf é um carro elétrico no Brasil que possui a função V2G habilitada e possui bateria de 40 kWh que pode fornecer energia durante seis horas ou mais dependendo das cargas a serem atendidas (CANHA, 2023).

A Figura 23 ilustra a ligação entre os VEs e o sistema de energia elétrica, na troca bidirecional de energia entre os VEs e a rede. É necessário um sinal de controle, através de um operador de sistema (ISO), de modo a verificar a necessidade de transferência de energia para a rede elétrica. De modo geral, o VE com a interface V2G pode carregar ou injetar energia diretamente na rede, enquanto está estacionado e ligado. Este conceito requer três elementos: uma ligação à rede elétrica, comunicação com o operador de sistema e um medidor inteligente (VAZ, 2019).

Figura 23- Esquema ilustrativo do fluxo bidirecional de energia num sistema típico V2G



Fonte: adaptado de VAZ, 2019

No Brasil não há ainda regulação ou incentivo ao V2G. Já a modalidade V2H e V2B são permitidas desde que restritas à mesma unidade consumidora (CANHA, 2023).

5 OUTROS TIPOS DE BATERIAS

Baterias para veículos elétricos desempenham um papel fundamental na determinação de eficiência, alcance, custo e desempenho desses veículos. Existem várias tecnologias de bateria disponíveis, cada uma com suas próprias vantagens e desvantagens. A seguir, algumas das tecnologias disponíveis, que ainda não foram citadas neste trabalho, serão exploradas sucintamente.

Os supercapacitores (SCs) têm uma capacidade de carga e descarga extremamente rápida, o que os torna ideais para armazenar e fornecer energia instantaneamente, além de uma vida útil considerada ilimitada (NeoCharge, 2021). Os SCs possuem baixa densidade energética, por conseguinte podem ser usados sozinhos ou em combinação com outra opção de armazenamento de energia para oferecer maior eficiência energética (RAZA et al., 2018).

A bateria de níquel-cádmio (NiCd) é uma bateria mais antiga, considerada de baixo custo e com efeito memória menor que a bateria de chumbo-ácido. Porém, têm uma densidade de energia relativamente baixa, comparada a bateria de íon de lítio. O cádmio é um metal extremamente tóxico, o que leva a preocupações ambientais e de saúde (MAGALHÃES et al., 2020).

As baterias de lítio-enxofre (Li-S) têm potencial para oferecer uma densidade de energia significativamente maior do que as baterias de íon de lítio, o que poderia resultar em maior autonomia para veículos elétricos. Entretanto, a tecnologia de bateria de lítio-enxofre ainda está em desenvolvimento e enfrenta desafios, como a vida útil limitada e a instabilidade química durante os ciclos de carga e descarga (SILVEIRA et al., 2021).

As baterias de íons de sódio (SIBs) são um tipo de bateria recarregável que funcionam de forma semelhante às baterias de lítio, mas que transportam a carga usando íons de sódio (Na^+) em vez de íons de lítio (Li^+) (IBERDROLA, 2023). Ambas as baterias são baseadas nas reações de intercalação, onde os íons penetram a estrutura dos eletrodos, a diferença é que o íon de sódio é maior e necessita de uma estrutura de eletrodo que permitam a movimentação deste íon. O ciclo de vida da SIB é menor que a LIB (FAPESP, 2023) e por conta da característica higroscópica, a SIB necessita de um manuseio meticuloso e condições livres de umidade (HWANG et al., 2017).

As baterias de polímero de lítio (Li-P) são consideradas baterias de estado sólido, pois utilizam eletrólitos sólidos, como o óxido de polietileno. Estas baterias possuem alta energia específica, alta potência específica, e um bom ciclo de vida, além de possuírem a vantagem de segurança em caso de acidente, por conta da utilização de polímeros sólidos ao invés de líquidos

inflamáveis. No entanto, possui a desvantagem de necessitar operar a célula da bateria na faixa de temperatura de 80 a 120 °C, devido à baixa condutividade do polímero. (HUSAIN, 2021)

6 COMPARAÇÃO ENTRE AS BATERIAS UTILIZADAS EM VEÍCULOS ELÉTRICOS

Nos tópicos a seguir serão possíveis observar as principais diferenças entre as baterias de íon de lítio, hidreto metálico de níquel (NiMH) e chumbo-ácido.

6.1 ENERGIA ESPECÍFICA

A energia específica de uma bateria está associada a quantidade de energia que uma bateria pode armazenar por unidade de massa (Wh.kg^{-1}). Ela possui dependência com o processo químico, e na forma em que os componentes são acomodados (MAGALHÃES et al., 2020).

Na prática, quanto maior a energia específica, significa que as baterias retêm uma quantidade maior de energia para seu peso, logo o veículo pode apresentar uma maior autonomia, com uma única carga.

Na Tabela 8, são apresentadas as energias específicas das baterias de chumbo-ácido, íon de lítio e a de hidreto metálico de níquel.

Tabela 8 - Energia específica das principais baterias utilizadas em veículos elétricos

Tipo de bateria	Energia Específica (Wh.kg^{-1})
Íon de lítio	125
NiMH	70
Chumbo-ácido	40

Fonte: adaptado de Mazetti (2015).

É possível notar com clareza que a energia específica da bateria de íon de lítio se destaca perante as demais, e possui energia específica considerada alta, justificando o seu maior uso na atualidade. O valor da energia específica representa a quantidade de energia que uma bateria consegue armazenar com relação ao seu peso. Logo, quanto maior este valor, maior será a autonomia da bateria.

6.2 CICLOS DE RECARGA

O ciclo de vida das baterias para veículos elétricos é um aspecto que representa uma parte significativa do custo total de um veículo elétrico. apresentando um impacto em seu rendimento e durabilidade.

O ciclo de vida de uma bateria refere-se ao número de ciclos de carga e descarga que ela pode suportar antes que a capacidade de armazenamento de energia se degrade significativamente, como também ocorre em qualquer outro tipo de bateria recarregável (LI et al., 2022).

A velocidade de degradação pode variar dependendo da tecnologia da bateria, da temperatura de operação e de outros fatores. A duração e o rendimento das baterias de veículos elétricos podem variar dependendo dos componentes internos que demandam energia (multimídia, ar-condicionado, acessórios), da marca e do modelo do veículo, além da tecnologia da bateria utilizada (VOLAN et al., 2021).

À medida que o veículo é carregado e descarregado, a capacidade da bateria diminui gradualmente com o tempo e o uso. Cada vez que carrega e descarrega a bateria, considera-se um ciclo. Na Tabela 9, são apresentados os diferentes ciclos de recarga de algumas baterias.

Tabela 9 – Ciclo de recarga das principais baterias utilizadas em veículos elétricos

Tipo de bateria	Nº de Ciclo de Recarga
Íon de lítio	1.000
NiMH	1.350
Chumbo-ácido	500

Fonte: adaptado de Mazetti (2015).

As baterias de chumbo-ácido possuem o menor número de ciclo de recarga, logo podem suportar menos ciclos de carga e descarga, antes de serem consideradas impróprias para utilização nos veículos elétricos. Esse menor número de ciclos para essa bateria pode estar associado a fenômenos como corrosão da grade no eletrodo positivo e a redução da matéria ativa devido a ocorrência de sulfatação. Este fenômeno de envelhecimento é acelerado em temperaturas de operação elevadas e ao ser exposta a altas correntes de descarga, pois provocam danos às placas de chumbo e provocam gaseificação do eletrólito (SFMH, 2023).

6.3 CUSTO

O custo da bateria afeta diretamente o valor final do veículo elétrico e pode variar a depender da capacidade da bateria e/ou marca. O custo com a bateria a depender do modelo representa, em média, 1/3 do preço total do veículo. Logo a redução do seu custo é um fator muito importante para a inserção do carro elétrico no mercado. (FGV Energia, 2017). Na Tabela 10 é possível verificar o custo por kWh das baterias utilizadas nos veículos elétricos

Tabela 10- Custo por kWh das baterias de veículos elétricos

Tipo de bateria	Custo por kWh (US\$)
Íon de lítio¹	150-300
NiMH²	100-500
Chumbo-ácido¹	65-100

Fonte¹: MURDEN, 2022; Fonte²: MAJKOWSHA, 2023.

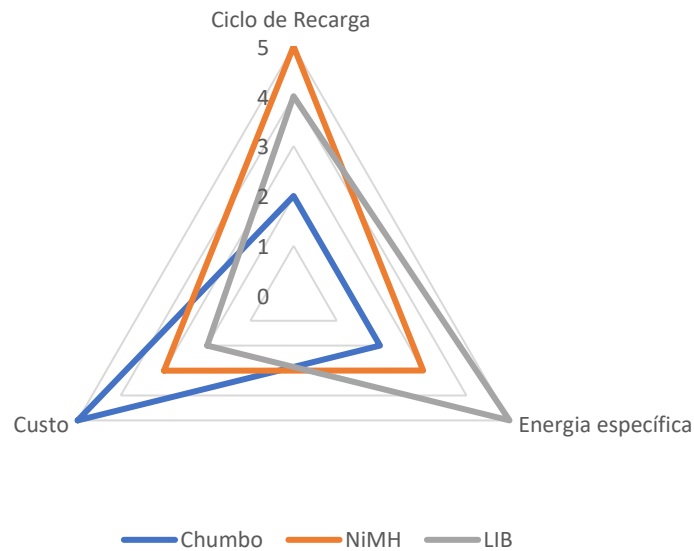
Através da Tabela 10 é possível notar que o preço de uma bateria pode variar em uma ampla faixa de valor. A bateria de chumbo-ácido é a bateria mais barata, enquanto a bateria de NiMH pode ser mais barata ou até mais cara que a bateria de íon de lítio. Logo a marca e a capacidade possuem grande importância na determinação deste valor.

O menor custo estaria associado principalmente a disponibilidade dos seus principais componentes eletroquímicos, chumbo e ácido sulfúrico.

Ao comparar o preço da bateria de chumbo-ácido com a bateria de íon de lítio, é notório que a de chumbo é mais econômica, e ao retornar nas Tabela 2 e 4, respectivamente, é possível perceber que a produção mundial do chumbo é cem vezes maior que a lítio, fato que aumenta sua oferta, além disso, ao analisar as Figuras 7 e 15, respectivamente, é possível perceber também que o hidróxido de lítio é dez vezes mais caro que o chumbo em 2023. Estes são fatores que podem influenciar no preço destas baterias.

A seguir, na Figura 24, são avaliados em conjunto energia específica, custo, ciclo de recarga, aplicando uma pontuação de 0 a 5. Para o custo foi considerado o menor valor encontrado para as baterias e a pontuação máxima aplicada ao menor valor, ou seja, quanto menor o valor, maior a pontuação.

Figura 24 - Comparação das baterias de veículos elétricos



Fonte: elaboração própria

A partir da Figura 24 é possível notar que a bateria de chumbo-ácido possui o preço mais atrativo, no entanto, seu ciclo de recarga e sua energia específica são muito baixos, fato que impede sua utilização como a bateria principal em um veículo elétrico, sendo utilizadas para alimentar outros sistemas do veículo.

Já a bateria de NiMH possui uma boa duração, mas sua energia específica ainda é muito menor que a LIB, logo seria necessária uma massa maior para armazenar a mesma quantidade de energia, e esta propriedade afeta diretamente a autonomia do veículo.

A LIB é a bateria mais utilizada atualmente nos veículos elétricos, por conta de possuir uma ótima energia específica e permitir uma melhor autonomia dos veículos.

7 ESTUDO TERMODINÂMICO

Após apresentar os diferentes tipos de baterias existentes e as comparações através de três diferentes variáveis, conforme mencionado no item anterior, foi realizado um estudo termodinâmico dessas baterias, com emprego do *software HSC Chemistry 6.0 (Outokumpu Technology)*.

O HSC possui limitações pois não leva em consideração a cinética (taxas) das reações químicas e a não idealidade das soluções. Servem, no entanto, como uma primeira fonte de informação sobre o comportamento reacional de um metal em água para diferentes valores de pH's e potenciais eletroquímico (HSC Chemistry, 2006).

O Diagrama de *Pourbaix* é uma representação gráfica do potencial eletroquímico em função do pH, para um determinado metal, sob condições termodinâmicas padrão, geralmente água na temperatura de 25°C.

O diagrama leva em consideração o equilíbrio químico e eletroquímico, e define o domínio de estabilidade para o eletrólito, o metal e compostos relacionados. A construção desses diagramas é realizada a partir de cálculos baseados na equação de *Nernst* e nas constantes de equilíbrio de diferentes compostos metálicos (Portero, 2011).

As abordagens levaram em consideração as variáveis pressão, temperatura e concentração. Para a pressão, foi considerado um sistema sob 1,0 bar de pressão. Já as concentrações consideradas foram de 1,0 mol.L⁻¹, 1.10⁻¹ mol.L⁻¹, 1.10⁻² mol. L⁻¹.

Com relação as temperaturas, foram utilizados os valores de 25,0 °C, -11,0 °C e 44,0 °C. A escolha das temperaturas de -11,0 (G1, 2019) e 44,0 °C (ABALEN, 2023) foram aproximadamente as temperaturas mais extremas já registradas no Brasil.

A análise foi realizada nestas condições para observar o comportamento termodinâmico das baterias nas condições mais extremas de temperatura, no qual a bateria pode ser submetida em território brasileiro.

As condições adotadas como padrão, ou seja, o ponto de partida para as análises futuras, foram com a temperatura de 25°C, pressão de 1,0 bar e concentração 1,0 mol.L⁻¹.

A energia livre de Gibbs (ΔG) é uma grandeza termodinâmica observada por *Josiah Willard Gibbs* em 1883, para prever a espontaneidade de uma reação, conforme demonstrado pela (Eq. 1) (ATKINS et al., 2006).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq. 1})$$

onde,

ΔG : corresponde a variação energia livre de Gibbs;

ΔH : variação de entalpia;

ΔS : variação da entropia;

T: é a temperatura do sistema.

A espontaneidade de uma reação pode ser expressa, a temperatura e pressão constantes, em termos da energia de Gibbs da reação:

Se $\Delta G < 0$, a reação direta é espontânea

Se $\Delta G > 0$, a reação inversa é espontânea

Se $\Delta G = 0$, a reação está em equilíbrio

A relação entre a variação de energia livre de Gibbs da reação ΔG_r e a diferença de potencial ΔE em um sistema eletroquímico, bem como a influência das concentrações das espécies químicas envolvidas no processo no valor de ΔE da célula, dá-se a partir da Equação de *Nernst* (Eq. 5) (SANTOS, 2016). Essa relação é mais bem expressa através das equações:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K \quad (\text{Eq. 2})$$

onde:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (\text{Eq. 3})$$

e

$$\Delta G^o = -nF\Delta E^o \quad (\text{Eq. 4})$$

Substituindo:

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (\text{Eq. 5})$$

onde:

ΔE : corresponde a diferença de potencial;

ΔE^o : corresponde a diferença de potencial padrão;

R: é a constante universal dos gases;

T: é a temperatura do sistema;

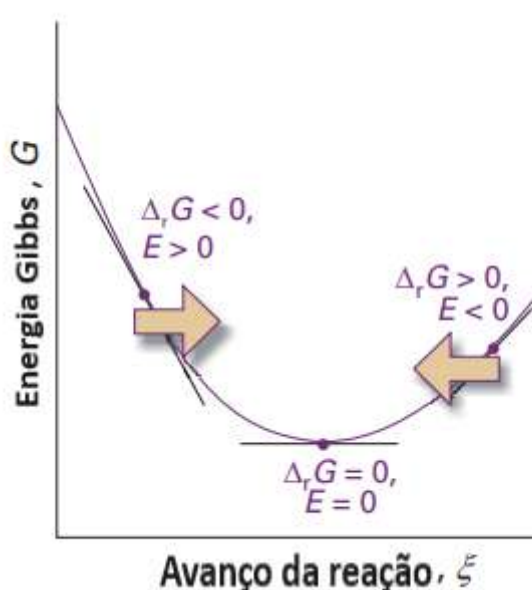
n: número de mols de elétrons envolvidos;

F: é a constante de Faraday;

K: é a constante de equilíbrio.

É possível observar na Equação 3, que para a variação de energia livre ser negativa, ou seja, reação direta ser espontânea, a variação de potencial deve ser positiva. Uma reação espontânea ocorre em a direção da diminuição da energia de Gibbs. Ao considerar o potencial, a direção espontânea da reação pode ser expressa em termos de potencial da célula, E. A reação é espontânea (da esquerda para a direita na Figura 25) quando $E > 0$. Logo, a reação inversa é espontânea quando $E < 0$. Quando a reação da célula está em equilíbrio, o potencial da célula é nulo (ATKINS et al., 2006).

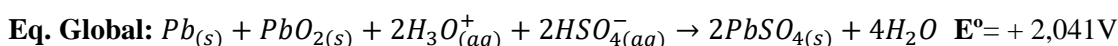
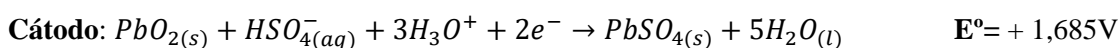
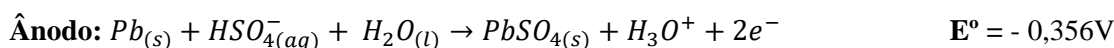
Figura 25 - Energia de Gibbs e Avanço da Reação



Fonte: adaptado de ATKINS, 2006

7.1 BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO

Primeiramente foi realizada uma abordagem da bateria de chumbo em solução ácida. As reações que envolvem esse tipo de bateria estão apresentadas abaixo.



Para isso, foram consideradas algumas espécies para elaboração do diagrama, conforme apresentado na Figura 26, assim como as variáveis de processo, temperatura, pressão e concentração.

Figura 26 - Espécies consideradas no HSC para a bateria de chumbo-ácido

The screenshot shows the 'E-pH Diagram Basic Settings' window in HSC Chemistry. The main table lists species and their thermodynamic data:

	Species	DeltaG / T1 kcal/mol	Delta kca
1	H2SO4	-163.008	
2	Pb	0.000	
3	PbO	-44.639	
4	PbO2	-52.776	
5	Pb2O3	-95.885	
6	Pb3O4	-142.003	
7	PbS	-23.065	
8	PbSO4	-192.689	
9	PbS2O3	-136.128	
10	H2S(a)	-6.457	
11	HSO4(-a)	-178.508	
12	Pb(+2a)	-6.170	
13	Pb(+2a)	-6.170	
14	PbO(a)	-38.962	
15	SO4(-2a)	-175.339	
16			
17			
18			
19			
20			
21			

On the right side, the 'H-H Haung, K Anttila and A Roine' panel shows the following settings:

- Temperature C: 44.000 -11.000 25.000
- Dielectric Constant: 92.534
- DeltaG of H2O: -58.156
- Ion Strength: 0.000
- Correction Factor: 1.000
- Max Eh: 2.0
- Min Eh: -2.0
- Max pH: 14
- Min pH: 0

At the bottom right, a table shows the molality and pressure for elements:

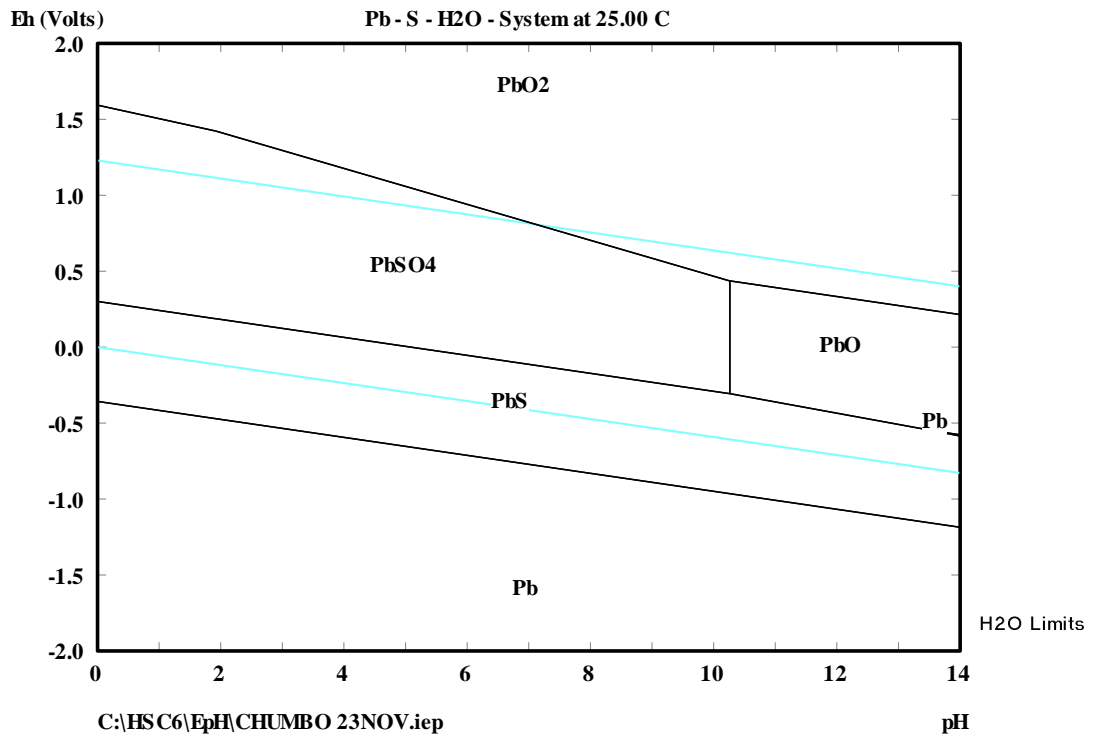
Element	Molality m mol/kg H2O	Pressure p bar
Pb	1.000E+00	1.000E+00
S	1.000E+00	1.000E+00

The status bar at the bottom shows the file path: C:\HSC6\EpH\temp chumbo.iep.

Fonte: HSC Chemistry.

A partir das condições informadas, foi elaborado o Diagrama *Pourbaix* (Figura 27) para esse sistema, no qual a temperatura considerada foi de 25 °C, Pressão igual a 1,0 bar, e concentrações molares de chumbo e enxofre igual a 1,0 mol.L⁻¹.

Figura 27-Diagrama Pourbaix para bateria de chumbo-ácido na condição padrão



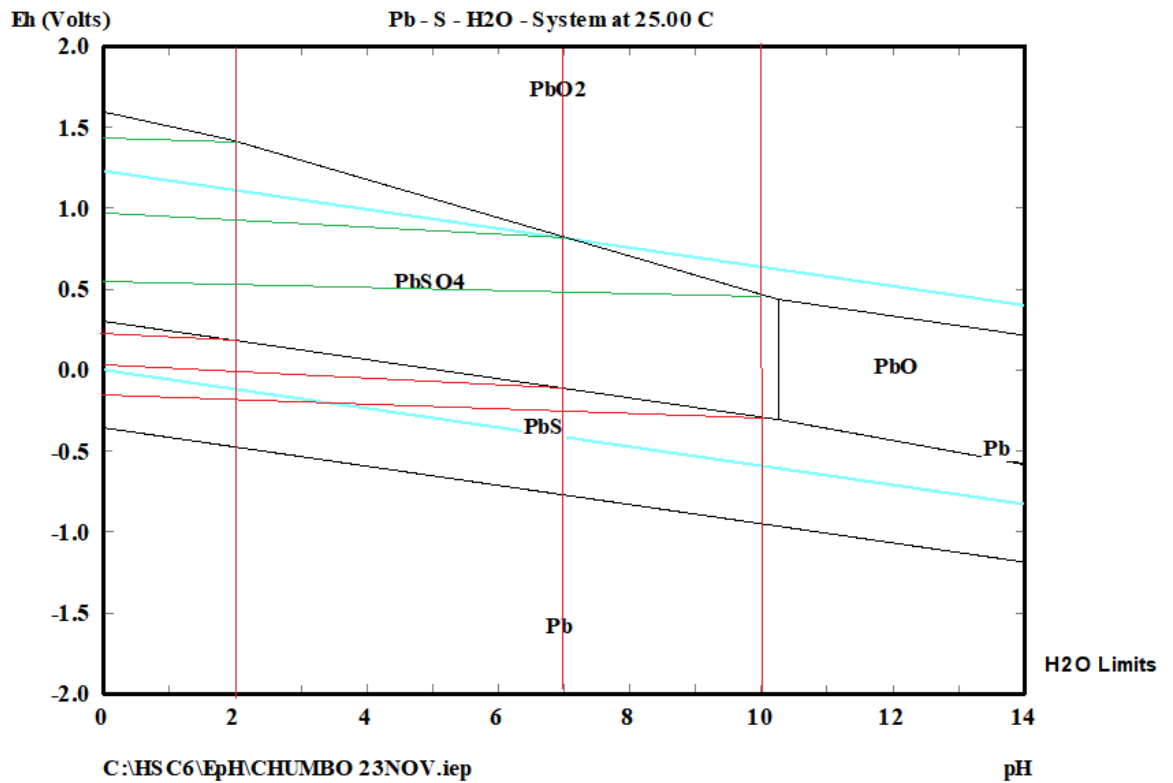
Considerações: Temperatura = 25 °C; Pressão = 1,0 bar; [Pb,S] = 1,0 mol.L⁻¹.

Fonte: HSC Chemistry.

Durante a descarga da bateria, o chumbo elementar (Pb⁰) é oxidado a sulfato de chumbo II (PbSO₄), e com isso, libera energia, na forma de elétron, durante esse processo.

Para uma mesma espécie, conforme ocorre um aumento no pH no sistema reacional, e o ambiente se torna mais oxidante devido a presença do ⁻OH, as espécies mais oxidadas surgem em potenciais menores, como pode ser mais bem visualizado na Figura 28.

Figura 28 - Diagrama de *Pourbaix* para bateria de chumbo: análise do pH



Considerações: Temperatura = 25 °C; Pressão = 1,0 bar; $[Pb,S] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Fonte: adaptado do HSC Chemistry.

De acordo com a Figura 28, a espécie $PbSO_4$, em um pH igual a 2 (linhas vermelhas horizontais), apresenta um potencial eletroquímico de 0,25 V. Contudo ao aumentar o valor de pH para 7,0, é possível observar que esta espécie apresenta um potencial eletroquímico igual a zero. Em valor de pH alcalino ($pH = 10,0$), o sulfato de chumbo tem sua predominância eletroquímica a partir de -0,25 V. Tal fato está associado a uma maior predominância de cargas negativas em solução, que tendem a levar o potencial da solução para valores menores que zero.

O mesmo comportamento é encontrado para o PbO_2 , mostrado pelas linhas horizontais verdes.

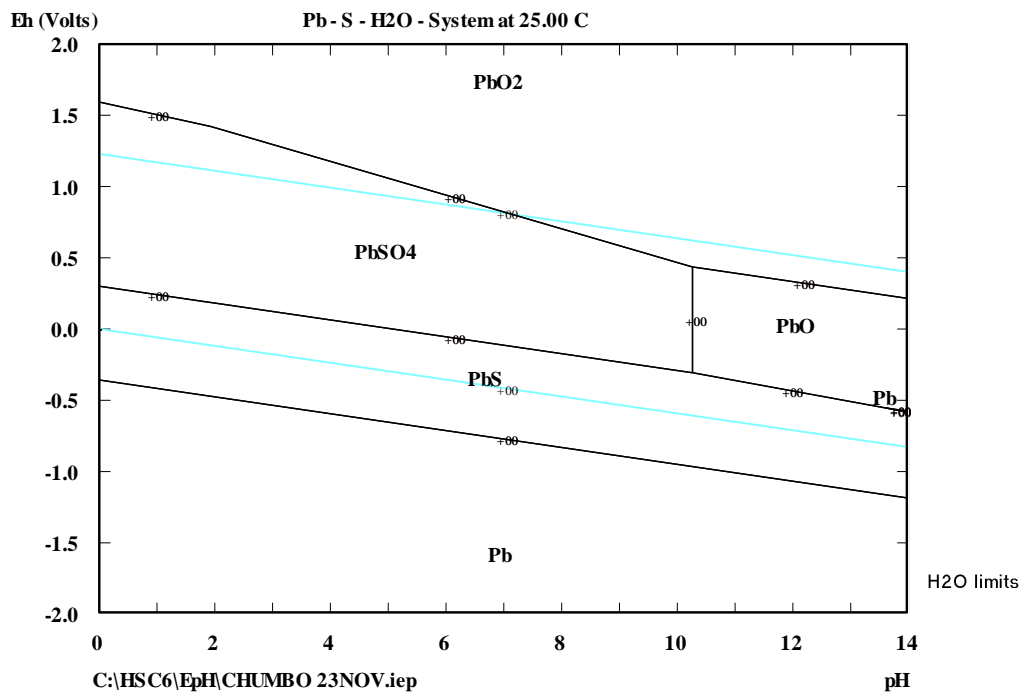
É possível observar também que para o funcionamento desta bateria a região de trabalho deve ocorrer em pH's mais baixos, visto que o $PbSO_4$ não é formado em pHs mais altos, conforme apresentado na Figura 28.

7.1.1 Variação da concentração

Fixando as demais variáveis de processo, buscou-se avaliar o efeito de diferentes valores de concentração para o sistema. Dessa forma, foram consideradas as concentrações de $[Pb,S]=1\text{mol.L}^{-1}$, $1.10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$ e $1.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$.

Para uma melhor visualização, foram elaborados os Diagramas *Pourbaix* (Figuras 29 a 31) para cada uma das concentrações abordadas

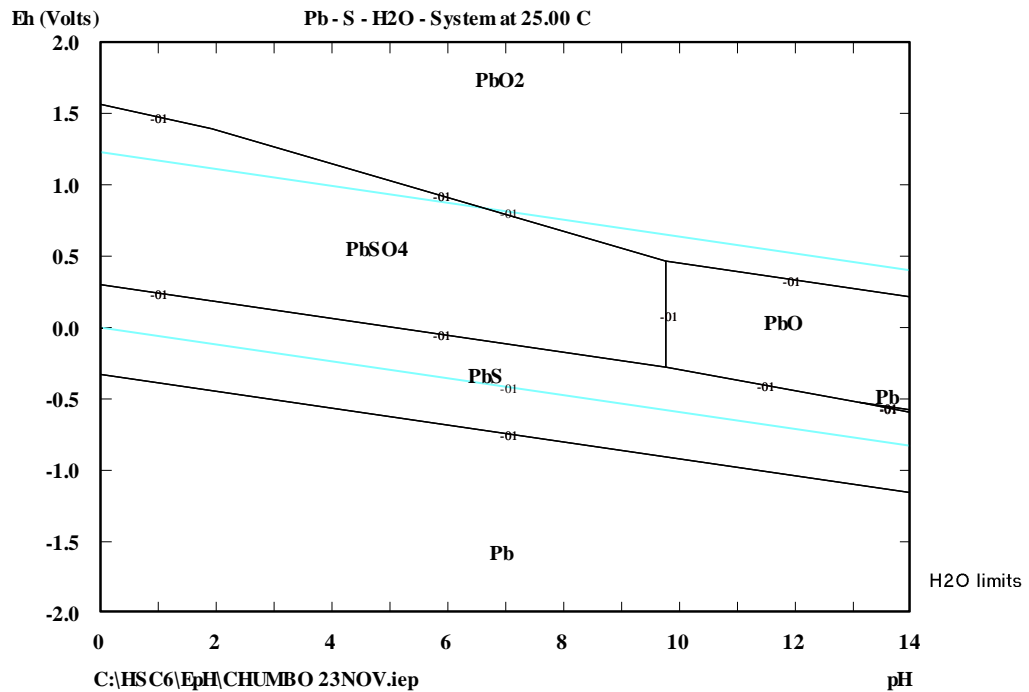
Figura 29 - Diagrama Pourbaix para bateria de chumbo-ácido na concentração de $1,0\text{mol.L}^{-1}$



Considerações: Temperatura = 25 °C; Pressão = 1,0 bar; $[Pb,S] = 1,0\text{mol.L}^{-1}$.

Fonte: HSC Chemistry.

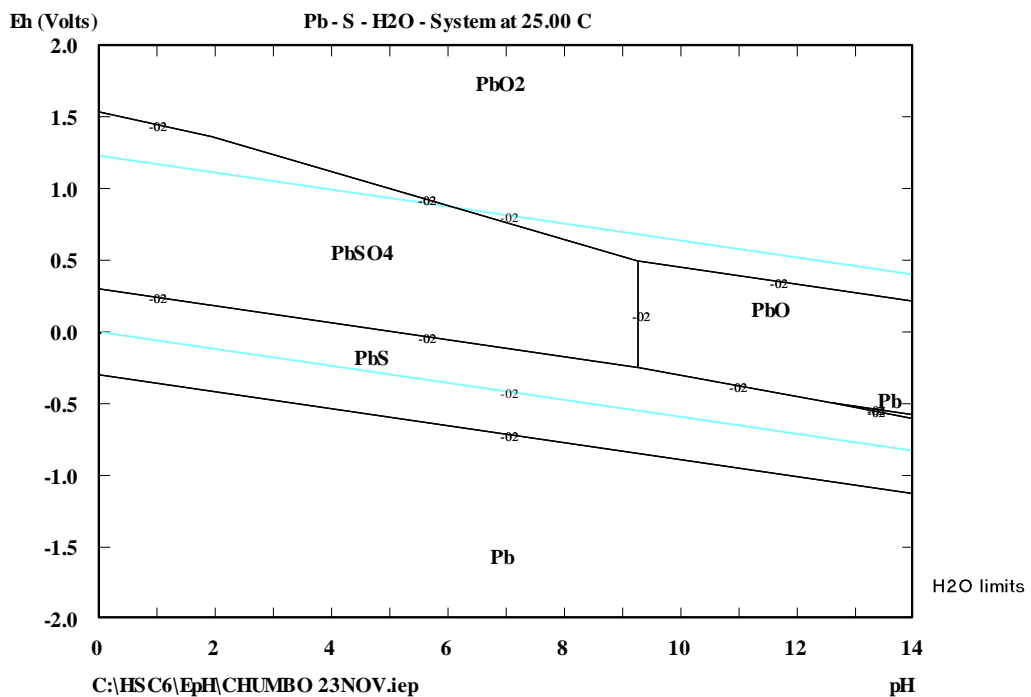
Figura 30- Diagrama *Pourbaix* para bateria de chumbo-ácido na concentração de $1.10^{-1} \text{mol.L}^{-1}$



Considerações: Temperatura = 25°C; Pressão = 1bar; [Pb,S] = $1.10^{-1} \text{mol.L}^{-1}$.

Fonte: HSC Chemistry.

Figura 31 - Diagrama *Pourbaix* para bateria de chumbo-ácido na concentração de $1.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$



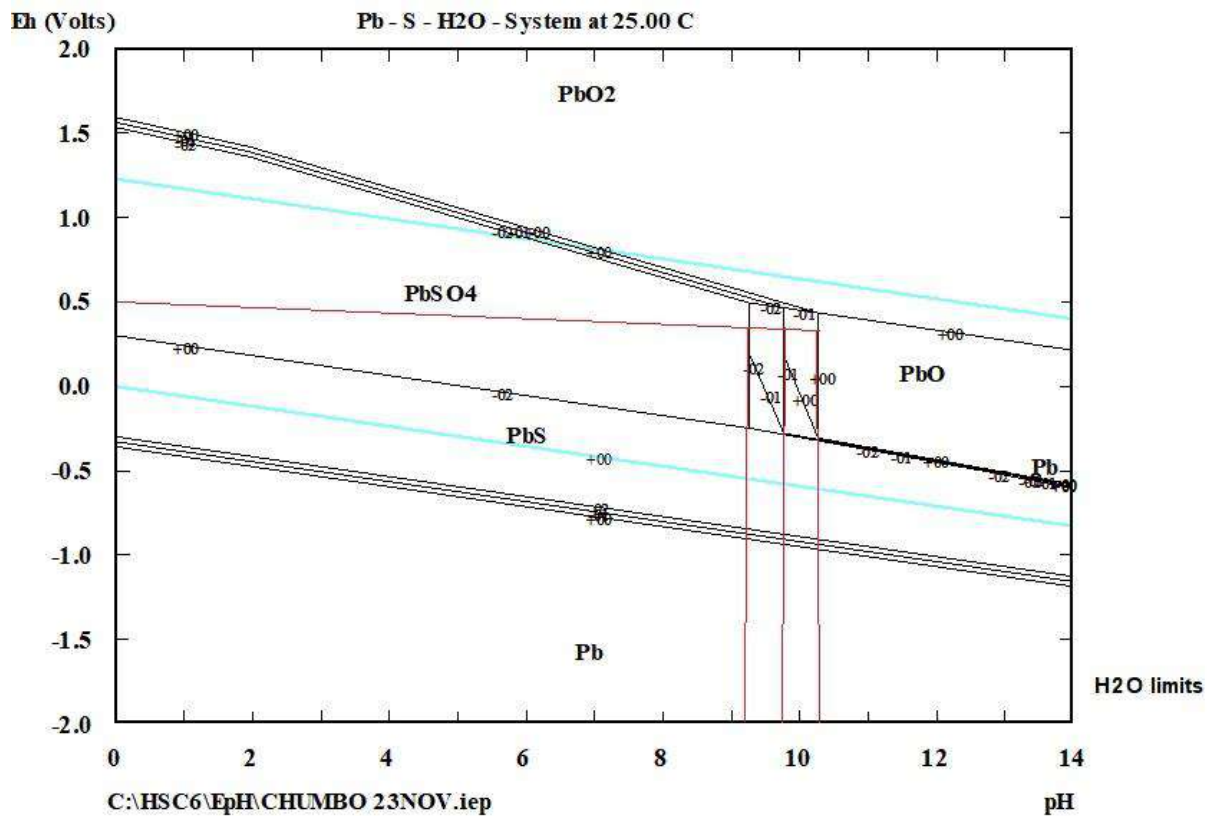
Considerações: Temperatura = 25 °C; Pressão = 1,0 bar; [Pb,S] = $1.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$.

Fonte: HSC Chemistry.

Para um mesmo valor de potencial eletroquímico, por exemplo, potencial igual 0,5 V, é possível observar que quanto menor a concentração dos íons chumbo em solução, menor foi a região de predominância da espécie PbSO_4 no diagrama. Essas mudanças na região de predominância mencionada podem ser constatadas através das linhas vermelhas verticais da Figura 32, no qual a concentração decresce da direita para esquerda.

Essa redução da região de predominância está diretamente relacionada a concentração de espécies catiônicas de chumbo que são levadas em consideração na equação de *Nernst*, para cálculo do potencial eletroquímico.

Figura 32 - Diagrama *Pourbaix* para a bateria chumbo-ácido para concentração variável.



Considerações: Temperatura = $25\text{ }^\circ\text{C}$; Pressão = $1,0\text{ bar}$; $[\text{Pb},\text{S}] = 1\text{ mol.L}^{-1}$, $1.10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$ e $1.10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$.

Fonte: adaptado de HSC Chemistry.

Quando uma bateria é descarregada os materiais das placas positivas e negativas se deslocam na formação de sulfato de chumbo (PbSO_4) e água (H_2O).

A sulfatação é um processo natural da descarga da bateria, conforme mencionado na equação global da pilha. No entanto, existem condições submetidas à bateria que aceleram esse processo de sulfatação, como a sobrecarga frequente e as excessivas sessões de descarga. Uma bateria com sulfatação tem sua capacidade reduzida, em função de uma menor carga livre no seu eletrólito, pois os cristais ficam retidos nas placas e não retornam à solução eletrolítica, logo tenderá a ter uma menor autonomia (Luffe, 2020).

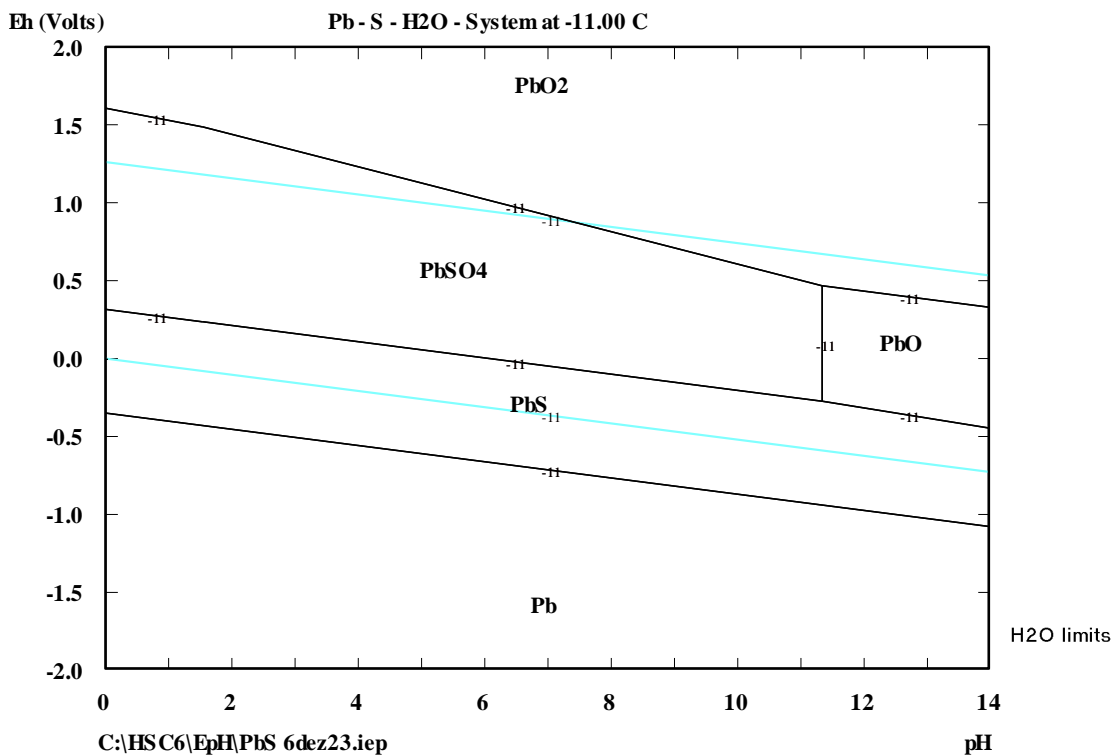
Durante a etapa de carregamento, o processo é invertido, a fase das espécies sulfatadas deixa de ser predominante, passando as espécies metálicas. Se este processo não for eficiente, haverá a redução da vida útil da bateria (Palmer, 2008).

7.1.2 Variação da temperatura

Com relação a variação de temperatura, foram considerados as temperaturas extremas mencionadas e a temperatura ambiente de 25 °C.

Para uma melhor visualização, foram elaborados os Diagramas *Pourbaix* (Figuras 33 a 35) para cada uma das temperaturas avaliadas.

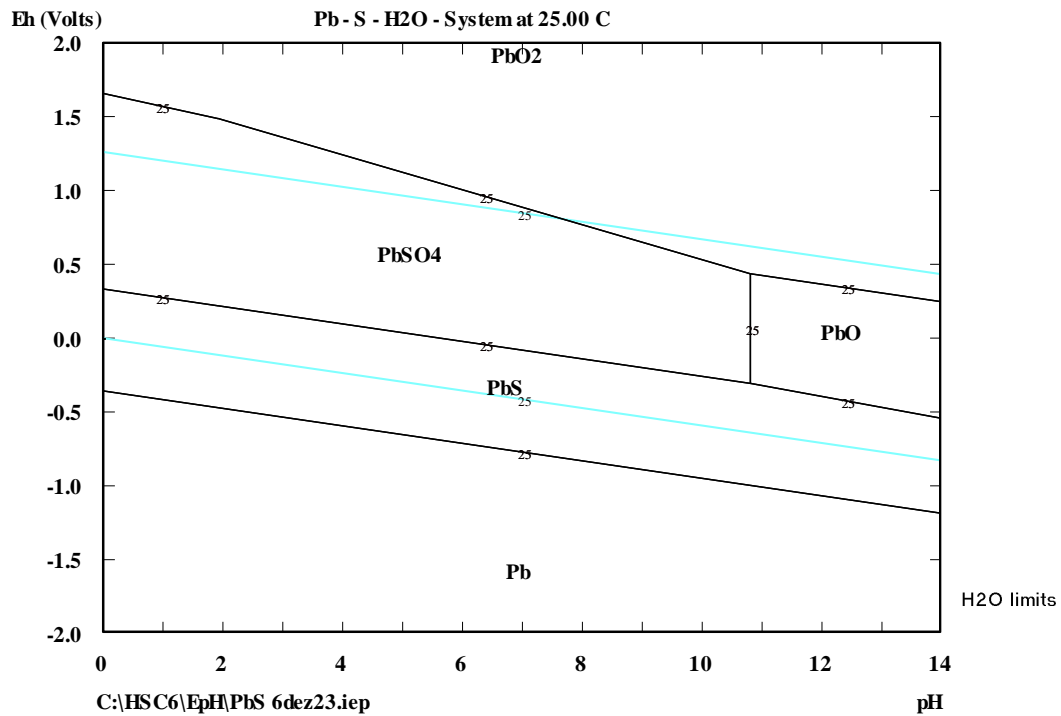
Figura 33 - Diagrama *Pourbaix* para bateria de chumbo-ácido na temperatura de -11 °C



Considerações: Temperatura = -11 °C; Pressão = 1,0 bar; [Pb,S] = 1,0 mol.L⁻¹

Fonte: HSC Chemistry.

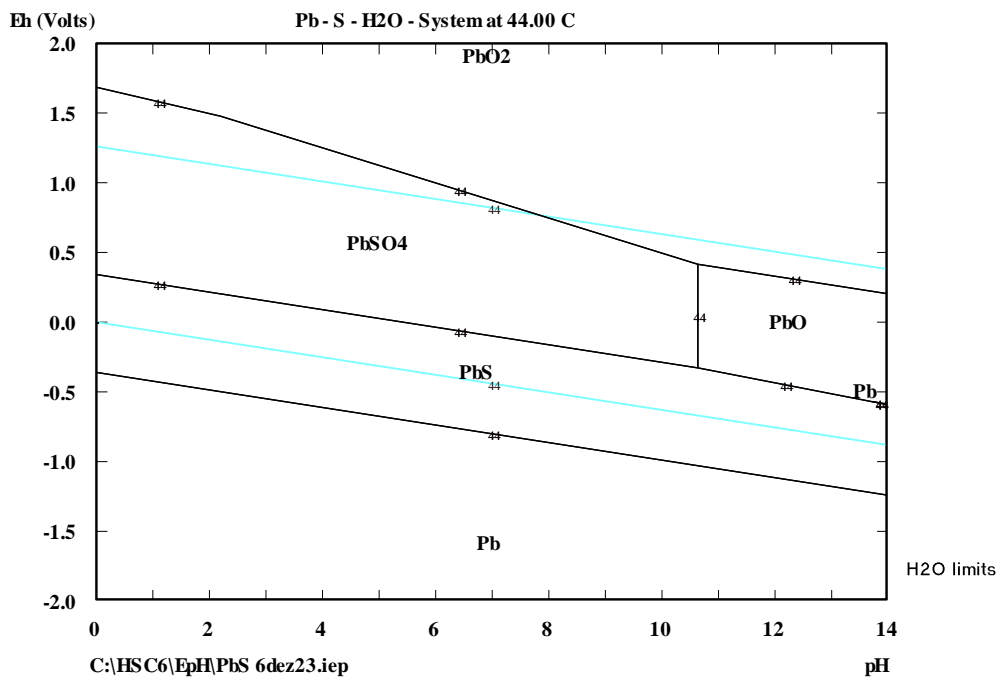
Figura 34 - Diagrama *Pourbaix* para bateria de chumbo-ácido na temperatura de 25 °C



Considerações: Temperatura = 25°C; Pressão = 1bar; [Pb,S]=1mol.L⁻¹.

Fonte: HSC Chemistry.

Figura 35 - Diagrama *Pourbaix* para bateria de chumbo-ácido na temperatura de 44 °C



Considerações: Temperatura = 44 °C; Pressão = 1,0 bar; [Pb,S]=1mol.L⁻¹.

Fonte: HSC Chemistry.

Tabela 11 - Avaliação das linhas de equilíbrio da bateria de chumbo-ácido para as temperaturas de -11 °C, 25 °C e 44 °C

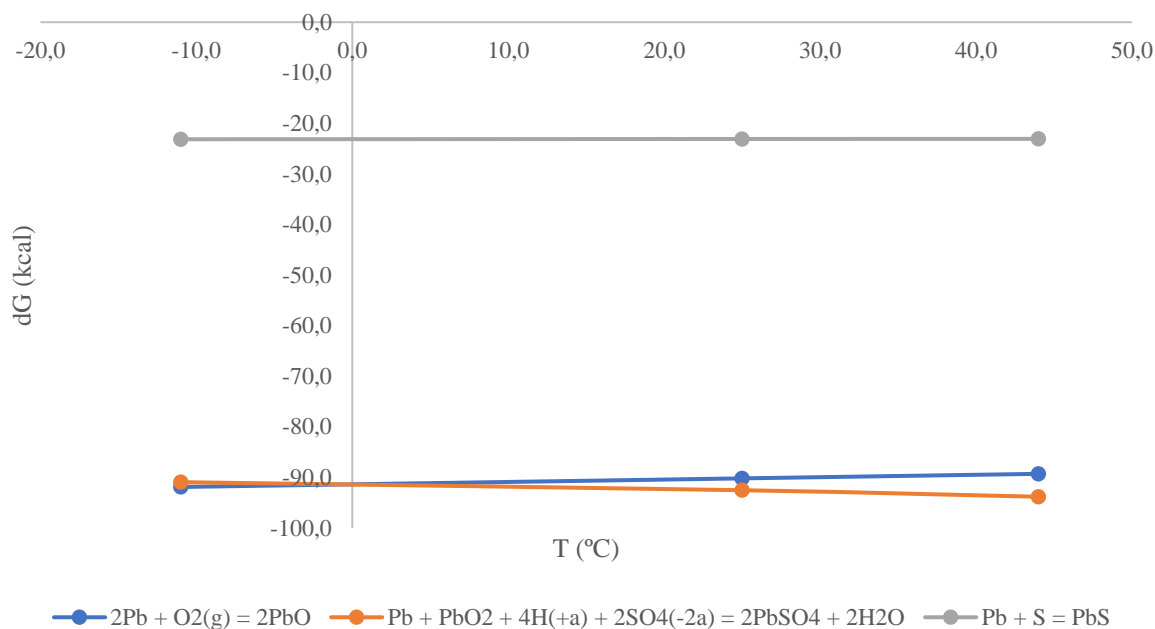
Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Linhas de equilíbrio
-11	262,15	$\Delta E = \Delta E^o - 0,0259 \log K$
25	298,15	$\Delta E = \Delta E^o - 0,0295 \log K$
44	317,15	$\Delta E = \Delta E^o - 0,0314 \log K$

Considerações: P = 1,0 atm; R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹; F = 96.500 C.mol⁻¹; ln K = 2,3 e n = 2.

Fonte: Elaboração própria.

Já na Figura 37 são apresentadas as variações da energia de Gibbs para a formação do PbO, PbSO₄ e o PbS a partir do Pb em cada temperatura estudada, utilizando dados do HSC Chemistry.

Figura 37- Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para as reações de chumbo



Fonte: Elaboração própria.

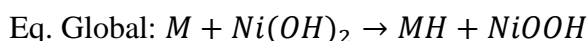
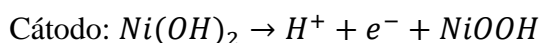
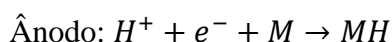
Pela Figura 37, foi possível observar uma maior espontaneidade para formação do PbO nas temperaturas mais baixas. No entanto, próximo a temperatura de 0 °C ocorre uma sutil inversão, e a formação da espécie PbSO₄ (Eq. da bateria) do torna-se um pouco mais favorável.

É importante lembrar que o sistema da bateria é fechado, ou seja, não é aberto ao ambiente, logo na ausência do gás oxigênio, a reação predominante será a da bateria.

Como pode ser verificado na equação global da bateria de chumbo, o sulfato de chumbo é formado espontaneamente no descarregamento da bateria. A temperatura, além de afetar diretamente a energia de Gibbs, afeta também a constante de equilíbrio, promovendo um deslocamento do equilíbrio termodinâmico.

7.2 BATERIA DE HIDRETO METÁLICO DE NÍQUEL

Como visto no tópico 3.2 as reações para a carga da bateria de chumbo-ácido são:



Ainda sobre o mesmo tópico, o M mais amplamente utilizado é uma é a liga AB₅, onde A é uma mistura de La, Ce, Pr e Nd, e B é composto de Ni, Co, Mn e Al.

Na Figura 38, é apresentada as espécies que foram consideradas para elaboração do Diagrama de *Pourbaix*.

Figura 38 - Espécies consideradas no HSC Chemistry para a bateria de NiMH

E-pH Diagram Basic Settings

File Edit Insert Delete Format Labels Help

H-H Haung, K Anttila and A Roine

Temperature C
25.000

Dielectric Constant: 78.382
DeltaG of H2O: -56.678
Ion Strength: 0.000
Correction Factor: 1.000
Max Eh: 2.000
Min Eh: -2.000
Max pH: 14.000
Min pH: 0.000

Species	DeltaG / T1 kcal/mol
1 Al	0.000
2 AlCo	-26.120
3 Al5Co2	-69.449
4 AlNi	-28.017
5 AlNi3	-36.325
6 Al3Ni	-35.718
7 Al3Ni2	-66.928
8 Ce	0.000
9 Co	0.000
10 CoAl	-26.120
11 CoAl3	-36.116
12 Co2Al5	-69.449
13 Co2Al9	-78.579
14 La	0.000
15 Mn	0.000
16 Nd	0.000
17 Ni(OH)2	-106.818
18 NiO*OH	-75.733
19 Pr	0.000
20 Al(+3a)	-117.561
21 AlO(+a)	-158.182
22 AlO2(-a)	-198.467
23 CeO(+a)	-205.293
24 Co(+3a)	31.937
25 Co(+2a)	-13.021
26 La(+3a)	-164.010
27 La(+2a)	-77.666
28 Mn(+3a)	-20.309
29 Mn(+2a)	-54.493
30 Mn2(+2a)	-52.683
31	
32	

Element	Molality m mol/kg H2O	Pressure p bar
Ni	1.000E+00	1.000E+00
Al	1.000E+00	1.000E+00
Ce	1.000E+00	1.000E+00
Co	1.000E+00	1.000E+00
La	1.000E+00	1.000E+00
Mn	1.000E+00	1.000E+00
Nd	1.000E+00	1.000E+00
Pr	1.000E+00	1.000E+00

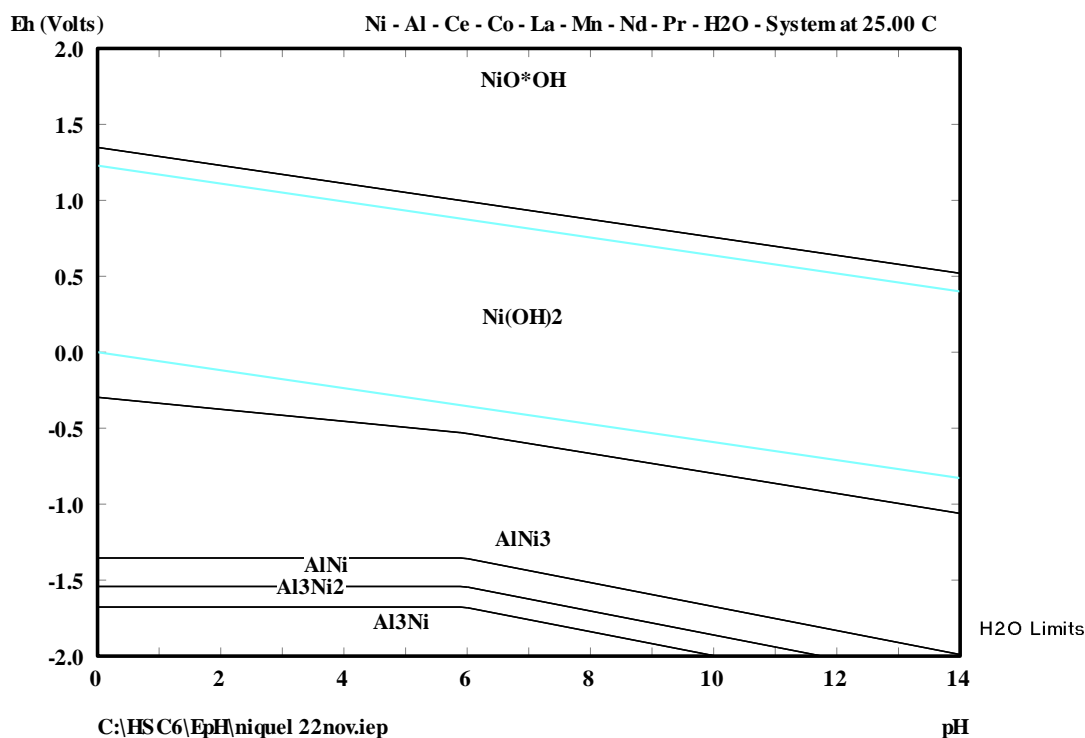
Show Predominance Areas of Ions

Species Labels Lines

Fonte: HSC Chemistry.

Já a Figura 39 apresenta o gráfico para a bateria de hidreto metálico de níquel na condição considerada padrão.

Figura 39 - Diagrama *Pourbaix* para bateria de NiMH na condição padrão



Considerações: Temperatura = 25 °C; Pressão = 1,0 bar; [Ni, Al, Ce, Co, La, Mn, Nd, Pr] = 1,0 mol.L⁻¹.

Fonte: HSC Chemistry.

Através da Figura 39 foi possível notar, que a presença do hidróxido de níquel II (Ni(OH)₂) e do oxi-hidróxido de níquel III (NiOOH) ocorrem em ambientes mais oxidantes, durante toda a faixa de pH avaliado.

Nos ambientes mais redutores há a formação de regiões de imunidade com ligas de níquel e alumínio.

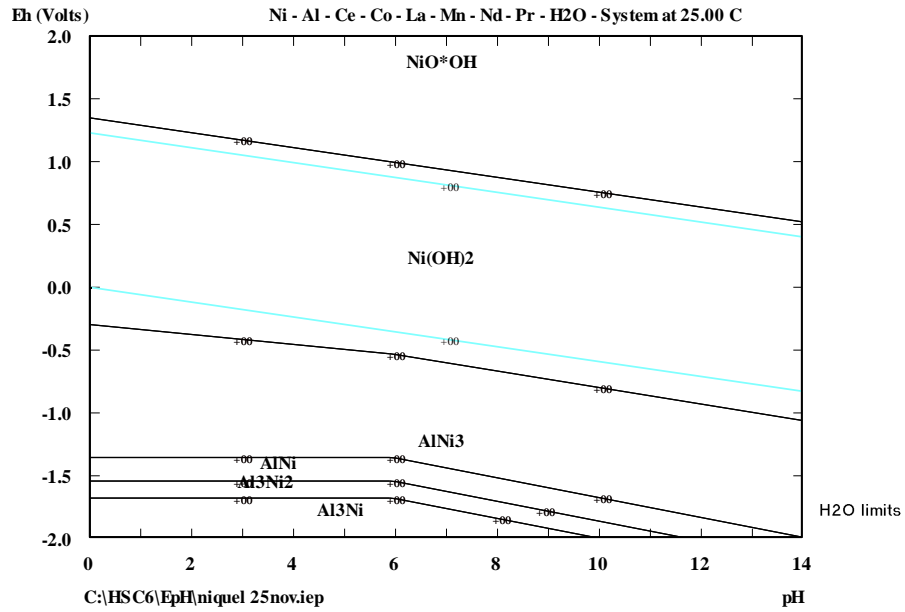
Conforme ocorre um aumento no valor de pH, devido a maior presença do íon ⁻OH, as espécies mais oxidadas surgem em ambientes de menor potencial eletroquímico.

Durante a descarga de uma bateria desse tipo, a espécie NiOOH é reduzida a Ni(OH)₂, consumindo energia externa durante o processo. Em contrapartida o hidreto metálico (MH) é oxidado para regenerar a liga metálica M.

7.2.1 Variação da concentração

Foi realizada uma mesma abordagem, todavia variando os valores das concentrações das espécies presentes na bateria NiMH, conforme pode ser visto através das Figuras 40 a 42.

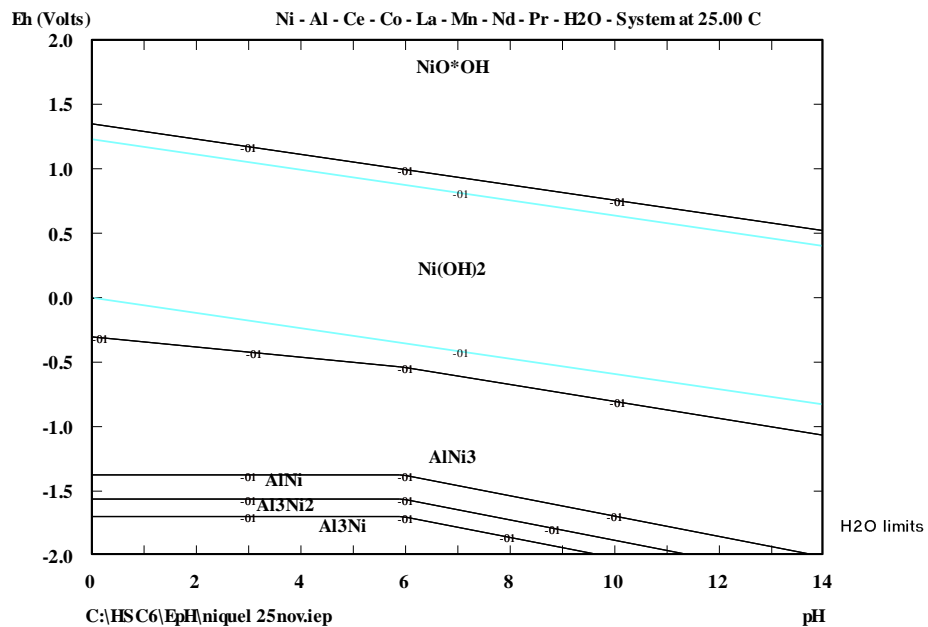
Figura 40 - Diagrama Pourbaix para bateria de NiMH na concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$



Considerações: Temperatura = 25 °C; Pressão = 1,0 bar; [Ni, Al, Ce, Co, La, Mn, Nd, Pr] = $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Fonte: HSC Chemistry.

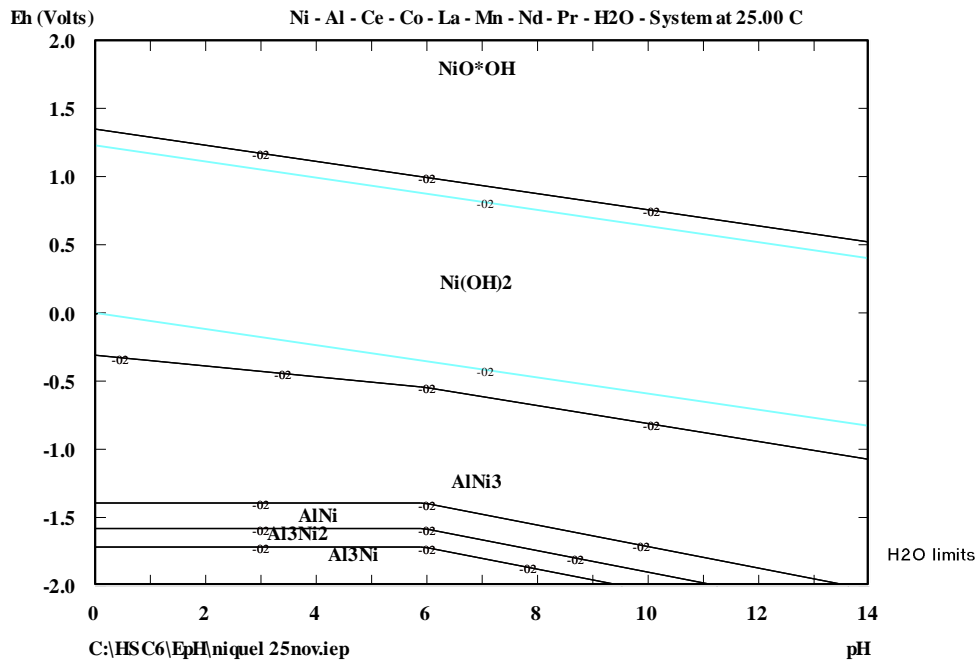
Figura 41-Diagrama Pourbaix para bateria de NiMH na concentração de $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



Considerações: Temperatura = 25 °C; Pressão = 1,0 bar; [Ni, Al, Ce, Co, La, Mn, Nd, Pr] = $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Fonte: HSC Chemistry.

Figura 42 - Diagrama Pourbaix para bateria de NiMH na concentração de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



Considerações: Temperatura = 25 °C; Pressão = 1,0 bar; [Ni, Al, Ce, Co, La, Mn, Nd, Pr] = $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Fonte: HSC Chemistry.

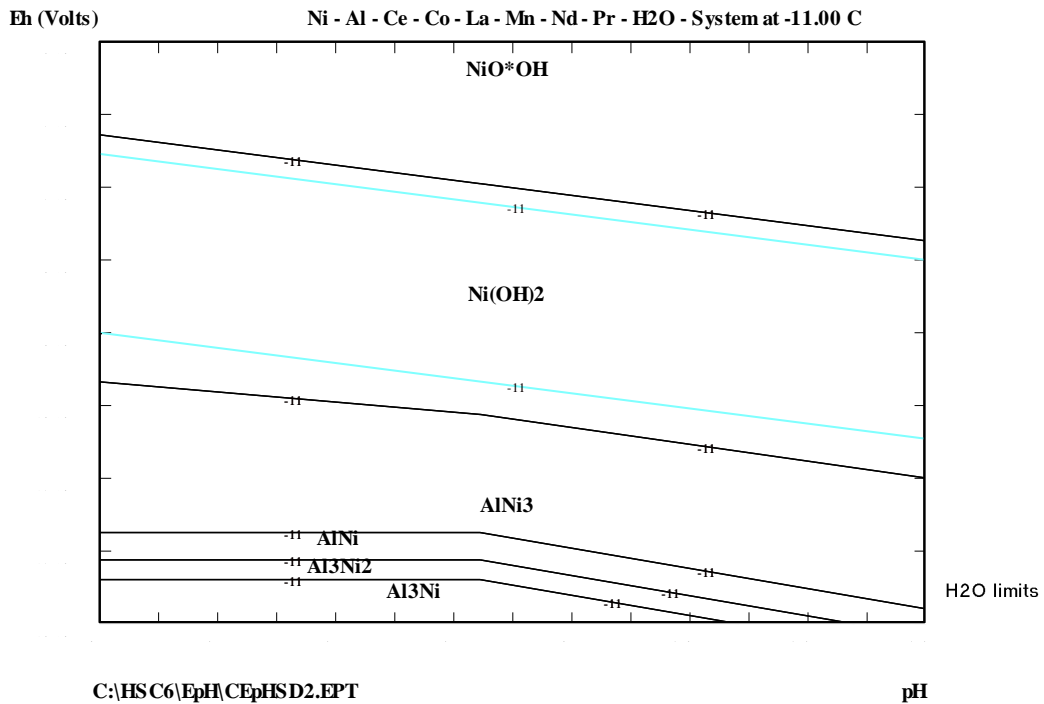
Para as concentrações avaliadas, é possível observar que não houve surgimento ou desaparecimento de regiões de predominância das espécies existentes, ou seja, todas as espécies estão presentes nas três concentrações estudadas. Nota-se que seria possível a utilização da bateria em todas estas concentrações, ao considerar apenas a presença das espécies.

7.2.2 Variação da temperatura

A seguir será avaliado o comportamento do sistema quando há variação na temperatura.

Para uma melhor visualização, a seguir estão disponíveis os diagramas para cada temperatura avaliada (Figuras 43 a 45).

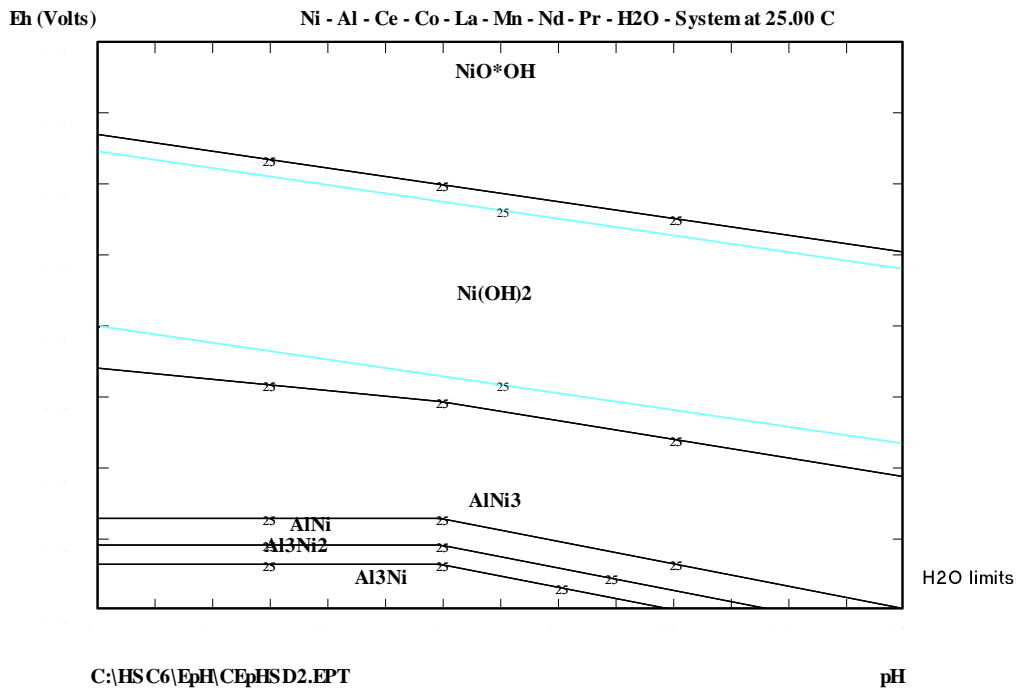
Figura 43 - Diagrama *Pourbaix* para bateria de NiMH na temperatura de $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$



Considerações: Temperatura = $-11,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; Pressão = 1,0 bar; $[\text{Ni}, \text{Al}, \text{Ce}, \text{Co}, \text{La}, \text{Mn}, \text{Nd}, \text{Pr}] = 1,0\text{ mol.L}^{-1}$.

Fonte: HSC Chemistry.

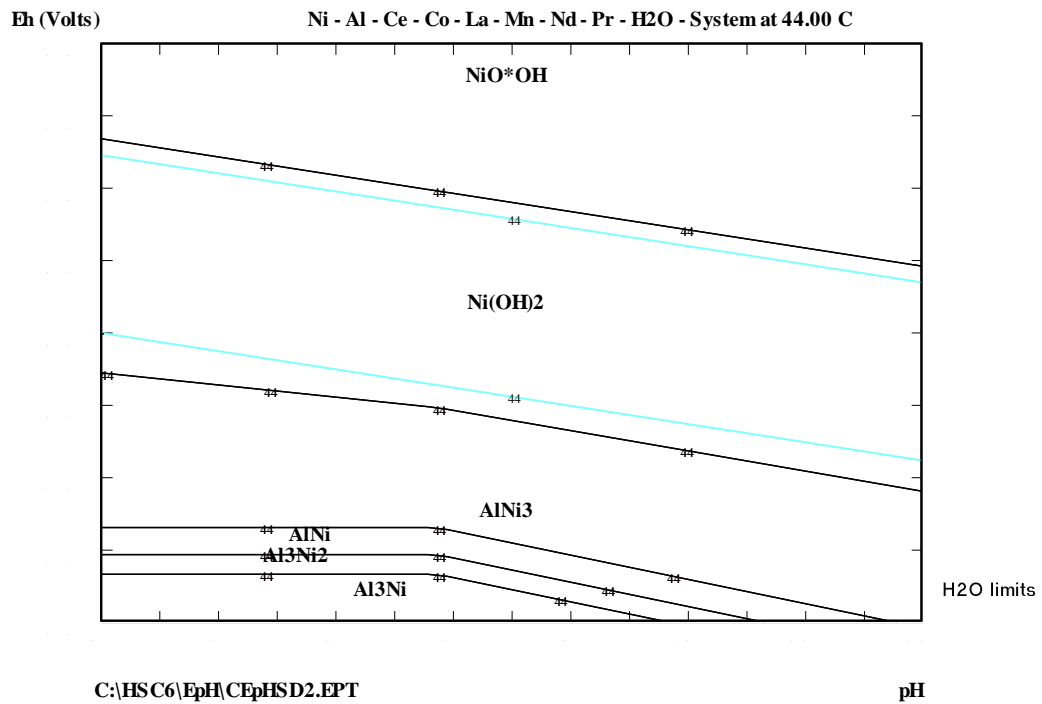
Figura 44 - Diagrama *Pourbaix* para bateria de NiMH na temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$



Considerações: Temperatura = $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; Pressão = 1,0 bar; $[\text{Ni}, \text{Al}, \text{Ce}, \text{Co}, \text{La}, \text{Mn}, \text{Nd}, \text{Pr}] = 1,0\text{ mol.L}^{-1}$.

Fonte: HSC Chemistry.

Figura 45- Diagrama *Pourbaix* para bateria de NiMH na temperatura de 44 °C



Considerações: Temperatura = 44,0 °C Pressão = 1,0 bar; [Ni, Al, Ce, Co, La, Mn, Nd, Pr] = 1,0 mol.L⁻¹.

Fonte: HSC Chemistry.

Assim como pode ser visto no tópico 6.1.2 para a bateria de chumbo-ácido, ressalta-se a influência da temperatura na inclinação das linhas de equilíbrio no diagrama, pois estas são dependentes do potencial e do pH (*Equação de Nernst*). Quanto maior for a temperatura, é notável que há uma maior a declividade das linhas de equilíbrio do sistema, fato este, que pode ser verificado através da Tabela 12, ao analisar o aumento no valor em módulo das constantes com o aumento da temperatura.

Tabela 12 - Avaliação das linhas de equilíbrio da bateria de NiMH para as temperaturas de -11°C, 25°C e 44 °C

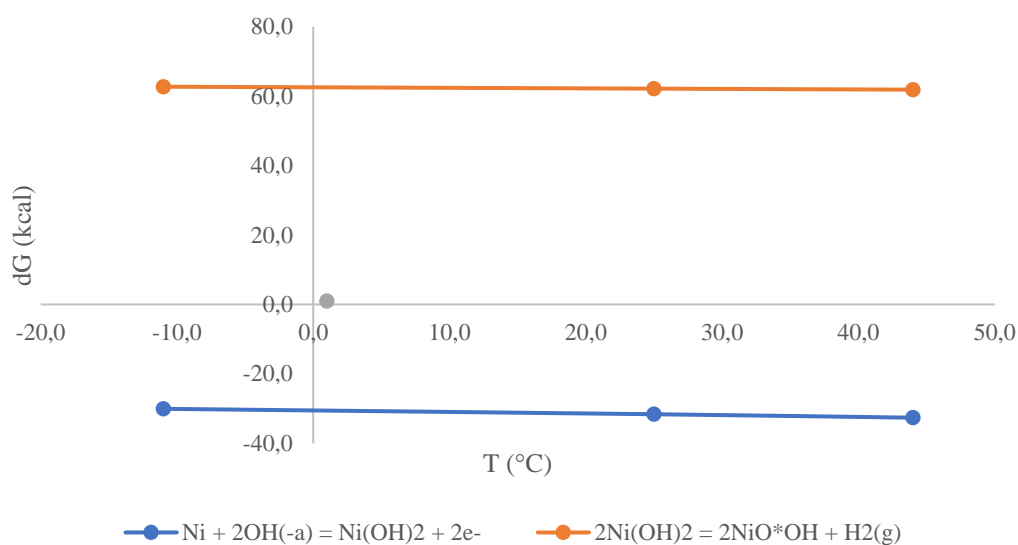
Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Linhas de equilíbrio
-11	262,15	$\Delta E = \Delta E^o - 0,0519 \log K$
25	298,15	$\Delta E = \Delta E^o - 0,0590 \log K$
44	317,15	$\Delta E = \Delta E^o - 0,0628 \log K$

P = 1,0 atm, R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹, F = 96.500 C.mol⁻¹, ln K = 2,3logK e n = 1.

Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 46 é possível observar a variação da energia de Gibbs para o a formação do Ni(OH)₂ e o NiOOH em cada temperatura avaliada utilizando dados fornecidos pelo *HSC Chemistry*.

Figura 46 - Variação da energia de Gibbs para a formação do Ni(OH)₂ e NiOOH



Fonte: Elaboração própria.

É possível observar que a formação do Ni(OH)₂ é espontânea em todas as temperaturas avaliadas, já o NiOOH possui a variação de energia Gibbs positiva, ou seja, esta reação não é espontânea nas condições consideradas. Como pode ser verificado na equação global da bateria de NiMH, o hidróxido de níquel é formado espontaneamente no descarregamento da bateria,

enquanto o óxihidróxido de níquel só é formado na carga, ou seja, é necessário fornecer energia para o sistema para que ocorra a formação deste sal.

7.3 BATERIA DE ÍON DE LÍTIO

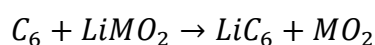
Como pode ser visto no Tópico 3.3, o princípio de funcionamento da bateria de íon de lítio difere-se das demais aqui apresentadas. A LIB baseia-se no fenômeno conhecido como intercalação iônica, onde ocorre a difusão dos íons de lítio (Li^+) pela rede cristalina do anodo e do catodo.

A transformação da energia química em energia elétrica ocorre devido ao fato de necessariamente quando acontece a intercalação do íon, simultaneamente um elétron é transferido para manter a neutralidade do sistema.

Os catodos mais comumente utilizados são o LiFePO_4 (LFP), o $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ (NCA) e o $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (NMC), onde x, y, z são variáveis e representam o percentual de cada elemento.

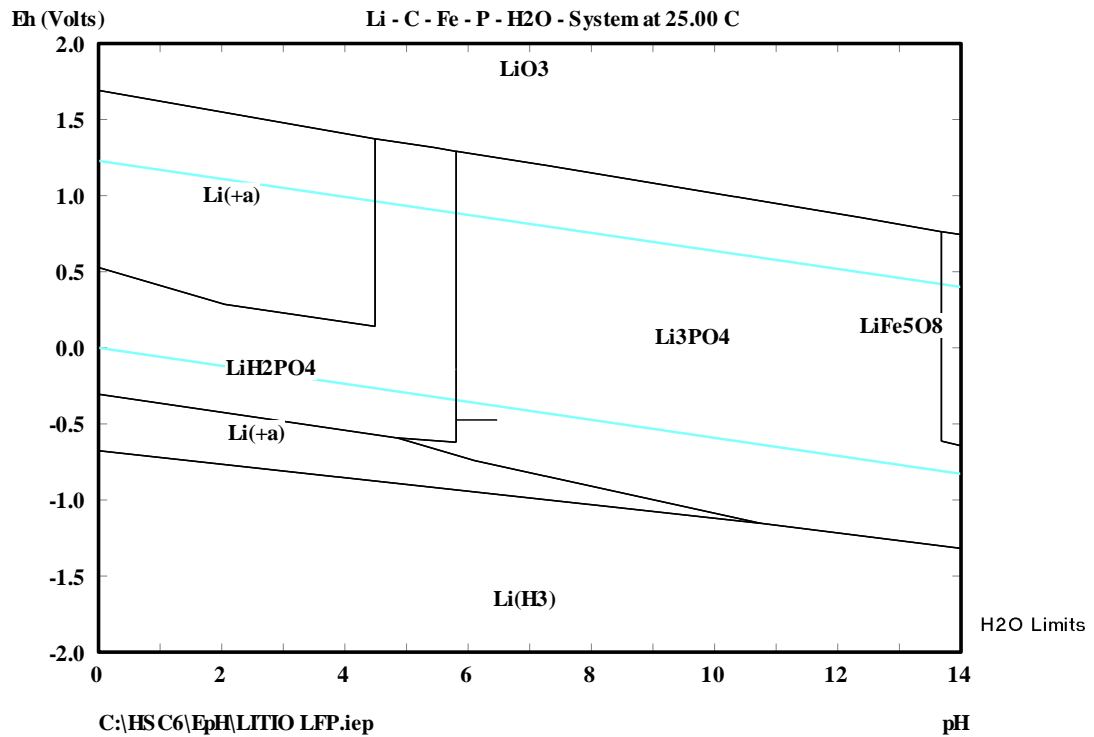
O anodo utilizado na LIB é o grafite, cuja estrutura foi apresentada na Figura 18.

A reação global da bateria é:



Devido ao fato de não constar na base de dados as espécies utilizadas na bateria de íon de lítio, na versão utilizada do *software HSC Chemistry*, não foi possível obter um diagrama de *Pourbaix*, como pode ser observado na Figura 47, que representasse de forma satisfatória o comportamento desta bateria.

Figura 47- Diagrama Pourbaix da bateria íon de lítio na condição padrão.



Considerações: Temperatura = 25,0 °C Pressão = 1,0 bar; [Li, C, Fe, P] = 1,0 mol.L⁻¹.

Fonte: HSC Chemistry.

É possível observar pela Figura 47 a ausência das substâncias esperadas para a bateria de íon de lítio.

8 CONCLUSÕES

A bateria de chumbo-ácido é muito utilizada atualmente devido ao seu baixo custo, no entanto é aplicada apenas nos sistemas secundários dos veículos elétricos, por conta de possuir uma baixa energia específica. Foi possível observar no seu estudo termodinâmico que não é possível trabalhar com esta bateria em regiões de pH alcalino por não haver região de predominância do PbSO_4 , e que se deve ter preocupações com os danos causados pela sulfatação, pois prejudica diretamente o funcionamento e a vida útil da bateria. Quando se aumenta a temperatura do sistema, ocorre mudanças no coeficiente angular das linhas de equilíbrio em todos os Diagramas *Pourbaix* avaliados, comprovando sua dependência com o potencial eletroquímico e o pH, como já era esperado pela equação de *Nernst*.

A bateria de NiMH era mais utilizada em veículos elétricos híbridos, no entanto, está sendo totalmente substituída pelas LIB, devido a sua energia específica ser inferior, fato que afeta diretamente na autonomia do veículo. Esta bateria possui alto ciclo de vida e por possuir alto teor de níquel, sua reciclagem torna-se mais atrativa. No estudo termodinâmico notou-se que não houve surgimento ou desaparecimento total de regiões de predominância das espécies existentes ao realizar as variações nas condições de contorno, ou seja, todas as espécies estão presentes nas três concentrações e temperaturas estudadas, fato que torna possível a utilização da bateria em todas estas condições, ao considerar apenas a presença das espécies. É possível observar que a formação do Ni(OH)_2 é espontânea em todas as temperaturas avaliadas, já o NiOOH possui a variação de energia Gibbs positiva, sendo necessário fornecer energia para o sistema para que ocorra a formação deste sal e a bateria seja novamente carregada.

A bateria de íon de lítio é a mais empregada nos veículos elétricos, principalmente por proporcionar uma maior autonomia, comparada às demais, e permitir armazenar uma alta quantidade de energia por unidade de massa. Seu custo ainda é alto e por possuir várias químicas de catodo, sua reciclagem em massa ainda é um desafio. Não foi possível realizar a análise termodinâmica desta bateria devido a limitações na versão do *software HSC Chemistry* utilizada, apresento como sugestões para trabalhos futuros.

Novas tendências de baterias, como as baterias de lítio enxofre, polímero de lítio e íons de sódio, vem sendo testadas para emprego nos novos veículos elétricos, fato que possibilita ampliar a gama de possibilidades de baterias utilizadas nesses veículos. Sugere-se também o aprofundamento das características destas baterias em trabalhos futuros.

9 REFERÊNCIAS

- ABVE. **Eletrificados têm o melhor 1º trimestre da história.** Disponível em: <http://www.abve.org.br/eletrificados-tem-o-melhor-trimestre-da-historia/>. Acesso em 14 abr. 2023.
- ABALEN, I. **Cidade de MG registra a maior temperatura da história do Brasil.** O tempo. 2023. Disponível em: <https://www.otempo.com.br/cidades/cidade-de-mg-registra-a-maior-temperatura-da-historia-do-brasil-confira-1.3278271>. Acesso em 02 nov. 2023.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral 2017.** Vol 37. 2018.
- AHMADI, L; YIP, A; FOWLER, M; YOUNG, S; FRASER, R. **Environmental feasibility of re-use of electric Vehicle batteries.** Elsevier. 2014.
- AI, N; ZHENG, J; CHEN, W. **U.S. end-of-life electric Vehicle batteries: Dynamic inventory modeling and spatial analysis for regional solutions.** Elsevier. 2019.
- ANTUNES, P. **Veículos elétricos, Funcionamento e seus Benefícios.** Trabalho de Graduação em Engenharia Elétrica – Centro Universitário UNIFACVEST. 2018.
- ARAÚJO, J. **Battery Management System For Electric – Racing Cars.** Tese (Mestrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores) – Universidade de Ciências Aplicadas. Russelsheim, Alemanha. 2013.
- ASSEFI, M; MAROUFI, S; YAMAUCHI, Y; SAHAJWALLA, V. **Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni-Cd and Ni-MH batteries: A minireview.** Elsevier. 2022.
- ATKINS, P; PAULA, J. **Atkins, Physical Chemistry.** W.H Freeman and Company. New York. 8ª edição. 2006.
- AZEVEDO, M. **Carros elétricos: viabilidade econômica e ambiental de inserção competitiva no mercado brasileiro.** Monografia de Graduação em Engenharia de Controle e Automação – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG. 2018.
- BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Baterias automotivas: panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global.** 2013. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>. Acesso em 30 ago. 2023.
- BARMAN, P; DUTTA, L; AZZOPARDI, B. **Electric Vehicle Battery Supply Chain and Critical Materials: A Brief Survey of State of the Art.** Energies. 2023.
- BATTERY 2030+. **Inventing the sustainable batteries of the future.** União Européia. 2022.
- CALLISTER, W; RETHWISCH, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 9ª edição. LTC. 2016.

CANHA, L. **Mobilidade elétrica e as oportunidades para o setor elétrico: aplicações do V2H, V2G e V2X.** Mobilidade Elétrica. Capítulo I. 2023.

COMISSÃO EUROPEIA. **Relatório da comissão ao parlamento europeu, ao conselho, ao comitê econômico e social europeu, ao comitê das regiões e ao banco europeu de investimento.** 2019. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:52019DC0176&from=EN>. Acesso em 14 jun. 2023.

DIE BUNDESREGIERUNG. **Programa Governamental de Eletromobilidade.** 2011. Disponível em: www.bundesregierung.de. Acesso em 03 mai. 2023.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Sistema de Armazenamento em Baterias.** Ministério de Minas e Energia. 2019.

ENERGY SOURCE. **Reciclagem.** Disponível em: <https://www.energysource.com.br/reciclagem.html>. Acesso em 24 set. 2023.

FAPESP. **Pesquisadores brasileiros desenvolvem bateria à base de sódio.** Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/pesquisadores-brasileiros-desenvolvem-bateria-a-base-de-sodio/>. Acesso em 02 dez. 2023.

FASTMARKETS. **Hidróxido de lítio: preços em queda no ano.** Disponível em: <https://portallubes.com.br/2023/09/hidroxido-de-litio-precos-em-queda-no-ano/>. Acesso em 02 dez. 2023.

FGV ENERGIA. **Carros Elétricos.** 2017.

G1. **Inverno no Brasil: veja os recordes de temperaturas mínimas já registradas no país e o frio das cidades turísticas.** 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/turismo-e-viagem/descubra-o-brasil/noticia/2019/07/17/inverno-no-brasil-veja-os-recordes-de-temperaturas-minimas-ja-registradas-no-pais-e-o-frio-das-cidades-turisticas.ghtml>. Acesso em 02 nov. 2023.

GOMES, L; HECK, N. **Reciclagem de Baterias Chumbo-Ácido: Uma Análise Termodinâmica.** Abm Week. 2018.

GONÇALVES, J. **Soluções de Tecnologias de Informação e Comunicação para Implementação do Conceito V2G.** Tese de Mestrado em Engenharia Eletrotécnica. Instituto Superior de Coimbra. 2015.

HARPER, G; SOMMERVILLE, R; KENDRICK, E; DRISCOLL; SLATER, P; STOLKIN, R; WALTON, A; CHRISTENSEN, P; HELDRICH, O; LAMBERT, S; ABBOTT, A; RYDER, K; GALNES, L; ANDERSON, P. **Recycling Lithium-ion batteries from electric vehicles.** Nature. 2019.

HILL, N; RAUGEI, M; PONS, A; VASILEIADIS, N; ONG, H; CASSULO, L. **Environmental challenges through the life cycle of Battery electric vehicles.** European Parliament. 2023.

HOHMANN, M; OLIVEIRA, A; RUTHER, R. **Análise de viabilidade técnica da utilização de baterias de Segunda vida retiradas de veículos elétricos.** IX Congresso Brasileiro de Energia Solar. 2022.

HSC Chemistry. 6.0. Outokumpu Research Oy, 1974-2006.

HUSAIN, I. **Electric And Hybrid Vehicles.** 3ª Edição. Oxfordshire: CRC Press, 2021.

HWANG, J; MYUNG, S; SUM, Y. **Sodium-ion batteries: presente and future.** Royal Society of Chemistry. 2017.

IBERDROLA. **Baterias de íons de sódio: a revolução no armazenamento de energia renovável.** Disponível em: <https://www.iberdrola.com/sustentabilidade/meio-ambiente/eficiencia-energetica/baterias-ions-sodio>. Acesso em 02 dez. 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global EV Outlook 2022: Securing supplies for na electric future.** 2022.

ITAIPU BINACIONAL. **Veículos Elétricos.** Disponível em: <https://www.itaipu.gov.br/tecnologia/veiculos-eletricos>. Acesso em 07 jul. 2023.

JIAO, N; EVANS, S. **Business models for Sustainability: the case of second-life electric Vehicle batteries.** Elsevier. 2016.

LI, J; HE, S; YANG, Q; WEI, Z; LI, Y. **A comprehensive Review of Second Life Batteries Towards Sustainable Mechanisms: Potential, Challenges, and Future Prospects.** 2022.

LICCO, E. **Chumbo Secundário: A reciclagem das Baterias Chumbo-Ácido.** Tese de Doutorado-Faculdade de Saúde Pública. Universidade de São Paulo. 2000.

LME NA HKEX COMPANY. **EV metals.** 2023. Disponível em: <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Lead#Price+graphs>. Acesso em 09 set. 2023.

LUFFE. **Sulfatação e Dessulfatação.** Disponível em: <https://luffe.com.br/sulfatacao-e-dessulfatacao-entenda-de-uma-vez-por-todas/>. Acesso em 26 nov. 2023.

MAGALHÃES, J. **Carros Elétricos e Uso Eficiente de Baterias.** Monografia de Graduação em Engenharia Eletrica – UniAcademia. 2020.

MAJKOWSKA, I. **How much does a NiMH battery cost per kWh.** TS2. 2023. Disponível em: <https://ts2.space/en/how-much-does-a-nimh-battery-cost-per-kwh/#gsc.tab=0>. Acesso em 03 dez. 2023.

MARTINS, L; GUIMARÃES, L; JUNIOR, A; TENÓRIO, J; ESPINOSA, D. **Electric car Battery: No overview on global demand, recycling and future approaches towards Sustainability.** Elsevier. 2021.

MASIERO, G; OGASAVARA, M; JUSSANI, A; RISSO, M. **The global value chain of electric vehicles: A review of the Japanese, South Korean and Brazilian cases.** Elsevier. 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE E MUDANÇA DO CLIMA. **Reciclagem de baterias automotivas atende 43% da frota brasileira.** 2022. Disponível em:

<https://www.gov.br/mma/pt-br/noticias/reciclagem-de-baterias-automotivas-atende-43-da-frota-brasileira>. Acesso em 24 ago. 2023.

MIT TECHNOLOGY REVIEW. **Como a China passou a dominar o mundo dos carros elétricos**. 2023. Disponível em: <https://mittechreview.com.br/como-a-china-passou-a-dominar-o-mundo-dos-carros-eletricos/>. Acesso em 14 jun. 2023.

MONTEIRO, R. **Novas químicas de materiais para as baterias de lítio impulsionam o mercado de veículos elétricos**. MIT Technoloy Review. 2021.

MURDEN, D. **Lead acid vs. Lithium batteries: which onde utilize the better technology**. Eco Tree Lithium. 2022. Disponível em: <https://ecotreelithium.co.uk/news/lead-acid-vs-lithium-batteries/>. Acesso em 03 dez. 2023.

NAÇÕES UNIDAS. **Causas e efeitos das mudanças climáticas**. Disponível em: <https://www.un.org/pt/climatechange/science/causes-effects-climate-change#:~:text=As%20emiss%C3%B5es%20de%20gases%20de,outro%20momento%20registrado%20na%20hist%C3%B3ria>. Acesso em 12 de out. 2023.

NASCIMENTO, D; ROSA, D; SOARES, E; PAULA, M. **Chumbo: Extração e aplicações, uma revisão**. Brazilian Journal of Development. 2021.

NEOCHARGE. **Bateria de um veículo elétrico**. Disponível em: <https://www.neocharge.com.br/tudo-sobre/carro-eletrico/bateria-veiculo-eletrico#tipos-de-bateria>. Acesso em 14 abr. 2023.

NORSK ELBILFORENING. **Norwegian EV policy**. 2023. Disponível em: <https://elbil.no/english/norwegian-ev-policy/>. Acesso em 14 jun 2023.

PALMER,R. **Estudo da sulfatação durante a formação de placas positivas empastadas de bateria de chumbo-ácido**. Dissertação de mestrado em engenharia e ciências dos materiais. Universidade Federal do Paraná. 2008.

PORTERO, M. **Características y usos de los diagramas de Pourbaix**. Universitat Politècnica de València. 2011.

PORVALI, A; OJANEN, S; WILSON, B; GUERRERO, R; LUNDSTROM, M. **Nickel Metal Hydride Battery Waste: Mechano-hydrometallurgical Experimental Study on Recycling Aspects**. Journal of Sustainable Metallurgy. Journal of Sustainable Metallurgy. 2020.

POULLIKKAS, A. **Sustainable Options for electric Vehicle Technologies**. Elsevier. 2014.

RAJABIZAGEH, A; ALIHOSSEINI, M; AMIN, H; ALMASHHADANI, A; MOUSAZAHEH, F; NOBRE, M; SOLTANI, M; SHARAKI, A; JALIL, A; KADHIM, M. **The Recent Advances of Metal-Organic Frameworks in Electric Vehicle Batteries**. Springer. 2022.

RAJPER, S. ALBRECHT, J. **Prospects of Electric Vehicles in the Developing Countries: A Literature Review**. Sustainability. 2020.

RALLO, H; BENVENISTE, G; GESTOSO, I; AMANTE, B. **Economic analysis of the disassembling activities to the reuse of electric vehicles Li-ion batteries.** Elsevier. 2020.

RASKIN, A.; SHAH, S. **The emergence of hybrid vehicles: ending oil's stranglehold on transportation and the economy.** AllianceBernstein, 2006.

RAZA, W.; ALI, F; RAZA, M; LUO, Y; KIM, K; YANG, J; KUMAR, S. **Recent advancements in supercapacitor technology.** Elsevier. 2018.

RECICLAGEM DE MATERIAIS METÁLICOS. **Chumbo.** Disponível em: <https://www.ufrgs.br/napead/projetos/reciclagem-materiais-metalicos/pag11.php>. Acesso em 10 jul. 2023.

SANTOS, V. **Termodinâmica em Dois Ensaio Didáticos: Equilíbrio Químico e Eletroquímica.** Rev. Virtual Quim., 2016.

SALIM, H; STEWART, R, SAHIN, O; DUDLEY, M. **Drivers, barriers and enablers to end-of-life management of solar photovoltaic and battery energy storage systems: a systematic literature review.** Journal of Cleaner Production. 2018.

SENADO FEDERAL. **Atividade Legislativa.** Disponível em: <https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/139840>. Acesso em 14 abr. 2023.

SFMH. **Como funciona a bateria de chumbo-ácido?.** Disponível em: <https://sfmh.com.br/bateria1/#:~:text=Dependendo%20da%20profundidade%20da%20descarga,a%20expans%C3%A3o%20das%20placas%20positivas>. Acesso em 08 dez. 2023.

SHETH, R; RANAWAT, N; CHAKRABORTY, A; MISHRA, R; KHANDELWAL, M. **The Lithium-Ion Battery Recycling Process from a Circular Economy Perspective-A review and Future Directions.** Energies 2023.

SIGMA LITHIUM. **High Purity Green and Sustainable Lithium Responsibly Sourced.** Disponível em: <https://sigmalithiumresources.com/>. Acesso em 29 set. 2023.

SILVA, R. **Utilização de Sistemas de Armazenamento de Energia em Baterias no Setor elétrico e as Perspectivas para o Brasil.** 2021.

SILVEIRA, D; SILVA, E; OLIVEIRA, M; CALDEIRA, L; MOLISANI. **Perspectivas futuras para as baterias de lítio-enxofre.** 2021.

TEIXEIRA, A; SILVA, D; NETO, L; DINIZ, A; SODRÉ, J. **A review on electric vehicles and their interaction with smart grids: the case of Brazil.** Berlin: Springer. 2014.

THOMAS FOR INDUSTRY. **The 5 Biggest Global Electric Vehicle Companies.** 2023. Disponível em: <https://www.thomasnet.com/insights/the-5-biggest-global-electric-vehicle-companies/#:~:text=1.,notable%20is%20its%20supply%20chain>. Acesso em 27 set. 2023.

TUPINAMBÁ. **Bateria de Carro Elétrico: o que são, tipos, como funcionam e muito mais!** 2022. Disponível em: <https://tupinambaenergia.com.br/bateria-de-carro-eletrico/>. Acesso em 14 abr. 2023.

USER'S GUIDE.HSC Chemistry 6.0. Volume 1/2. 2006.

VALLE, R; LOPES, J. **Electric Vehicle Integration into Modern Power Networks**. Nova Iorque: Springer, 2013.

VAZ, P. **Análise dos Sistemas G2V e V2G no contexto da integração de geração renovável**. Tese de Mestrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores. Universidade de Coimbra. 2019.

VOLAN, T; VAZ, C; MALDONADO, M. **Scenarios for end-of-life (EOL) electric Vehicle batteries in China**. Emerald. 2021.

WAN, T; WANG, Y. **The Hazards of Electric Car Batteries and Their Recycling**. IOP Science. 2022.