

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS PEGRUCCI BARCELOS

Estudos sobre o reaproveitamento de baterias íon-lítio

Uberlândia - MG

2020

LUCAS PEGRUCCI BARCELOS

Estudos sobre o reaproveitamento de baterias íon-lítio

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Uberlândia como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química

Área de concentração: faltou aqui, tira ou
preencha

Orientadora: Miriam Maria Resende

Coorientadora: Érika Ohta Watanabe

Uberlândia - MG

2020

LUCAS PEGRUCCI BARCELOS

Estudos para o reaproveitamento de baterias íon-lítio

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Área de concentração:

Uberlândia, 2020

Banca Examinadora:

Miriam Maria Resende – Doutor (Universidade Federal de Uberlândia)

Rubens Gedraite – Doutor (Universidade Federal de Uberlândia)

Marília Silva Rodrigues – Mestre (Universidade Federal de Uberlândia)

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo estímulo, carinho e compreensão

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, José Anselmo e Elmara, e meus tios, Mário e Cláudia, que possibilitaram este sonho.

Ao meu avô, que todos os dias me levava para a escola e jamais permitiu que eu faltasse. A minha irmã, por todo amor, carinho e apoio nos momentos de dificuldade acadêmica.

Aos meus amigos da septuagésima sexta turma de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química de Uberlândia, pelo companheirismo ao atravessarmos os obstáculos, e aos meus amigos de Batatais, que mesmo distante, sempre demonstraram apoio e confiança.

Aos colegas de ConsultEQ e Diretório Acadêmico, que me inspiraram com seus profissionalismo e desejo de melhorar tais instituições.

E por fim, a todos os professores que compartilharam seu conhecimento durante a graduação, em especial a Mariam Maria de Resende, que me recebeu como orientado.

“O sucesso nasce do querer, da determinação, e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

RESUMO

A crescente produção de equipamentos eletrônicos e sua relação com a sociedade tem provocado cada vez um descarte maior desses equipamentos, devido ao passo em que a tecnologia avança. Dentre os destaques da sucata se encontram as baterias, em especial as de íon-lítio responsáveis pelo fornecimento de energia aos aparelhos celulares, e seu potencial de reciclagem, não só por questões ambientais, mas também pela importante fonte secundária de metais, quando consideramos a não-renovabilidade destes recursos.

Esta dissertação tem como objetivo a discussão de métodos de recuperação de metais em baterias de íon-lítio, apresentado as rotas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas e biometalúrgicas; bem como apresentar um panorama geral sobre sua invenção, desenvolvimento, disposição e reciclagem.

Palavras-chave: baterias de íon-lítio, pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas, biometalúrgicas, reciclagem.

ABSTRACT

The growing production of electronic equipment and its relationship with society has increasingly caused the disposal of this equipment, due to the pace at which technology advances. Among the highlights of scrap are batteries, especially ion-lithium ones, responsible for supplying energy to cell phones, and their potential for recycling, not only for environmental reasons, but also for the importance as secondary sources of metals, when we consider the non-renewability of these resources.

This dissertation aims to discuss methods of recovering metals in ion-lithium batteries, presenting the pyrometallurgical, hydrometallurgical and biometallurgical routes; as well as presenting an overview of its invention, development, disposition and recycling.

Keywords: ion-lithium batteries, pyrometallurgical, hydrometallurgical, biometallurgical, recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Princípio de funcionamento de uma bateria básico em modo de descarregamento.	16
Figura 2 -	Demonstração do experimento realizado por Luigi Galvani, onde as pernas da rã responderam a estímulos elétricos conduzidos pelo bisturi.	20
Figura 3 -	Pilha voltaica criada por Alessandro Volta (1745-1827).	21
Figura 4 -	Bateria da calha, aprimoramento desenvolvido por William Cruickshank.	22
Figura 5 -	Célula de Daniell, desenvolvida por John Fredric Daniell (1790-1845) em 1836.	23
Figura 6 -	Célula de vaso porosa, modificação da célula de Daniell realizada por John Dancer (1812-1887) em 1838.	24
Figura 7 -	Célula gravitacional, desenvolvida por Callaud.	25
Figura 8 -	Célula de Poggendorff, desenvolvida por Johann Christian Poggendorff (1796-1877) em 1842.	26
Figura 9 -	Célula Grove desenvolvida por William Robert Grove (1811-1896) em 1839.	27
Figura 10 -	Célula de Chumbo-ácido, desenvolvida por Gaston Planté (1834-1889) em 1859.	28
Figura 11 -	Célula de Chumbo-ácido, melhorada por Camille Alphonse Faure (1840-1898) em 1881.	29
Figura 12 -	Bateria VRLA, versão selada da bateria de chumbo-ácido.	30
Figura 13 -	Célula de Leclanché, inventada por Georges Leclanché(1839-1882), em 1866.	31
Figura 14 -	Célula de zinco-carbono, desenvolvida por Carl Gassner (1855-1942).	32
Figura 15 -	Bateria de Níquel-Cádmio, inventada por Waldemar Jungner(1869-1924), em 1899.	33

Figura 16 -	Bateria de Níquel Ferro, conhecida também como Bateria de Edison, sendo patenteada por Thomas Edison(1847-1931).	34
Figura 17 -	Bateria Alcalina, desenvolvida por Lewis Urry(1927-2004), em 1955, ao pesquisar maneiras de estender a vida útil de baterias de zinco-carbono.	35
Figura 18 -	Bateria de Níquel Hidrogênio.	36
Figura 19 -	Bateria de Níquel Metal-Hidreto.	37
Figura 20 -	Bateria de lítio utilizando o Li_2TiS_2 como cátodo.	38
Figura 21 -	Bateria de lítio que utiliza LiCoO_2 como cátodo.	39
Figura 22 -	Formação de depósitos de lítio (dendritos) levando a um possível curto-circuito.	40
Figura 23 -	Configuração de uma bateria de íons lítio.	41
Figura 24 -	Ilustração esquemática de diferentes materiais de eletrodo em termos de potencial de célula e capacidade específica, que podem ser usados na montagem de baterias de lítio ou íon-lítio, destacando potenciais mais positivos para cátodo e menos positivos para ânodo.	42
Figura 25 -	Estrutura das baterias de lítio-polímero.	44
Figura 26 -	Gráfico do total de REE e REE/habitante vs PIB.	61
Figura 27 -	Gráfico do total de REE e REE/habitante vs população.	62
Figura 28 -	Gráfico do total de REE e REE/habitante vs PIB per capita.	62
Figura 29 -	Gráfico do potencial de lucro pela reciclagem de PEE.	65
Figura 30 -	Hierarquia de consumo e processamento de materiais.	71
Figura 31 -	Atores e funções constituintes do acordo setorial, das responsabilidades compartilhadas e do mecanismo de logística reversa.	73
Figura 32 -	Fluxo de materiais na cadeia de suprimentos direta e reversa.	76
Figura 33 -	Representação de um moinho de martelos.	79
Figura 34 -	Representação de um moinho vibratório.	79
Figura 35 -	Representação de um moinho de facas.	80

Figura 36 -	Representação de um moinho de bolas.	81
Figura 37 -	Representação de um moinho de energia fluida.	81
Figura 38 -	Representação de um moinho de pinos.	82
Figura 39 -	Representação de peneiras vibratórias horizontais.	83
Figura 40 -	Representação da separação magnética.	84
Figura 41 -	Representação da separação eletrostática.	85
Figura 42 -	Representação da máquina de flotação.	86
Figura 43 -	Representação da coluna de flotação.	88
Figura 44 -	Princípio de funcionamento da difração sobre a incidência de raios-x.	99
Figura 45 -	Princípio de funcionamento da fluorescência sobre a incidência de raios-x.	100
Figura 46 -	Representação esquemática de um sistema de voltametria cíclica.	101
Figura 47 -	Representação esquemática do sistema de espectroscopia de absorção atômica.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Componentes de uma BIL típica.	14
Tabela 2 -	Valores por kg dos principais metais contidos na BIL em abril de 2020.	14
Tabela 3 -	Pares galvânicos mais comuns em baterias primárias e a voltagem nominal produzida.	18
Tabela 4 -	Pares galvânicos mais comuns em baterias secundárias e a voltagem nominal produzida.	19
Tabela 5 -	Principais minerais contendo lítio em sua estrutura.	45
Tabela 6 -	Reserva e produção mundial, dados em óxido de lítio (LiO ₂).	46
Tabela 7 -	Principais minerais contendo cobalto em sua estrutura.	47
Tabela 8 -	Principais produtores mundiais de cobalto e suas reservas.	48
Tabela 9 -	Principais minerais contendo manganês em sua estrutura.	49
Tabela 10 -	Principais produtores mundiais de manganês e suas reservas.	50
Tabela 11 -	Principais minerais contendo níquel em sua estrutura.	51
Tabela 12 -	Principais produtores mundiais de níquel e suas reservas.	52
Tabela 13 -	Principais minerais contendo ferro em sua estrutura.	53
Tabela 14 -	Principais produtores mundiais de ferro e suas reservas.	54
Tabela 15 -	Principais minerais contendo alumínio em sua estrutura.	55
Tabela 16 -	Principais produtores mundiais de alumínio e suas reservas.	56
Tabela 17 -	Principais minerais contendo cobre em sua estrutura.	57
Tabela 18 -	Principais produtores mundiais de cobre e suas reservas.	58
Tabela 19 -	Produção global de REE em diferentes categorias.	60
Tabela 20 -	Produção de REE por continente.	60
Tabela 21 -	Número de dispositivos eletrônicos vendidos em 2015.	63
Tabela 22 -	Tempo de vida estimado de produtos eletrônicos.	64
Tabela 23 -	Valor dos materiais presente nos REE.	65

Tabela 24 -	Relação entre metais presentes em 1 milhão de smartphones e a quantidade de mineral a ser refinada para se obter tais quantidades.	66
Tabela 25 -	Economia energética na reciclagem de materiais em comparação a sua obtenção de forma virgem.	67
Tabela 26 -	Principais efeitos à saúde de componentes presentes em baterias.	68
Tabela 27 -	Opções de recuperação de produtos.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BIL	Bateria íon-lítio
VRLA	Valve regulated lead acid
PEO	Óxido de polietileno
PPO	Óxido de polipropileno
PAN	Poliacrilonitrila
PMMA	Polimetacrilato de metila
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
REE	Resíduos eletroeletrônicos
PEE	Produtos eletroeletrônicos
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	<i>Baterias.....</i>	15
3.1.1	Baterias Primárias	17
3.1.2	Baterias Secundárias	18
3.1.3	Invenção.....	19
3.1.4	Pilha Voltaica.....	20
3.1.5	Célula de Daniell	22
3.1.6	Célula de Vaso Poroso	23
3.1.7	Célula Gravitacional	24
3.1.8	Célula de Poggendorff	25
3.1.9	Célula Grove	26
3.1.10	Célula de Chumbo-Ácido	27
3.1.11	Célula de Leclanché.....	30
3.1.12	Célula de Zinco-Carbono.....	31
3.1.13	Célula de Níquel-Cádmio	32
3.1.14	Bateria de Edison	33
3.1.15	Baterias Alcalinas	34
3.1.16	Baterias de níquel-hidrogênio e níquel metal-hidreto.....	35
3.1.17	Baterias de Lítio e Íon-lítio.....	37
3.1.18	Baterias de lítio-polímero	43
3.2	<i>Metais</i>	44
3.2.1	Lítio.....	44
3.2.1.1	<i>Aspectos Gerais</i>	44
3.2.1.2	<i>Fontes</i>	44
3.2.1.3	<i>Aplicações.....</i>	45
3.2.1.4	<i>Oferta Mundial</i>	46
3.2.2	Cobalto.....	46
3.2.2.1	<i>Aspectos Gerais</i>	46
3.2.2.2	<i>Fontes</i>	47
3.2.2.3	<i>Aplicações.....</i>	47

3.2.2.4	<i>Oferta Mundial</i>	47
3.2.3	Manganês	48
3.2.3.1	<i>Aspectos</i>	48
3.2.3.2	<i>Fontes</i>	48
3.2.3.3	<i>Aplicações</i>	49
3.2.3.4	<i>Oferta Mundial</i>	50
3.2.4	Níquel	50
3.2.4.1	<i>Aspectos Gerais</i>	50
3.2.4.2	<i>Fontes</i>	51
3.2.4.3	<i>Aplicações</i>	51
3.2.4.4	<i>Oferta Mundial</i>	52
3.2.5	Ferro.....	52
3.2.5.1	<i>Aspectos Gerais</i>	52
3.2.5.2	<i>Fontes</i>	52
3.2.5.3	<i>Aplicações</i>	53
3.2.5.4	<i>Oferta Mundial</i>	53
3.2.6	Alumínio	54
3.2.6.1	<i>Aspectos Gerais</i>	54
3.2.6.2	<i>Fontes</i>	54
3.2.6.3	<i>Aplicações</i>	55
3.2.6.4	<i>Oferta Mundial</i>	55
3.2.7	Cobre.....	56
3.2.7.1	<i>Aspectos Gerais</i>	56
3.2.7.2	<i>Fontes</i>	56
3.2.7.3	<i>Aplicações</i>	57
3.2.7.4	<i>Oferta Mundial</i>	58
3.3	<i>Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REE)</i>	58
3.3.1	Definição e categorias.....	59
3.3.2	Estatísticas	59
3.3.3	Consumo	63
3.4	<i>Reciclagem</i>	64
3.4.1	Benefícios Econômicos	64
3.4.2	Benefícios Ambientais.....	66
3.4.3	Saúde Pública.....	68

3.5	<i>Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS)</i>	69
3.5.1	Logística Reversa.....	74
3.6	<i>Processos Mecânicos</i>	77
3.6.1	Desmantelamento	78
3.6.2	Moagem	78
3.6.2.1	<i>Moinho de martelos</i>	78
3.6.2.2	<i>Moinho vibratório</i>	79
3.6.2.3	<i>Moinho de facas</i>	80
3.6.2.4	<i>Moinho de bolas</i>	80
3.6.2.5	<i>Moinho de energia fluida</i>	81
3.6.2.6	<i>Moinho de pinos</i>	82
3.6.3	Separação granulométrica.....	82
3.6.4	Separação magnética	83
3.6.5	Separação eletrostática.....	84
3.6.6	Separação em meio denso.....	85
3.6.7	Flotação.....	85
3.6.7.1	<i>Máquina de flotação</i>	86
3.6.7.2	<i>Coluna de flotação</i>	86
3.7	<i>Processos Pirometalúrgicos</i>	88
3.7.1	Incineração.....	89
3.7.2	Fusão.....	90
3.7.3	Pirólise	90
3.7.4	Sinterização.....	90
3.8	<i>Processos hidrometalúrgicos</i>	90
3.8.1	Lixiviação	91
3.8.2	Extração por solvente	92
3.9	<i>Processos biometalúrgicos</i>	92
3.9.1	Lixiviação em pilhas.....	93
3.9.2	Lixiviação em montes.....	93
3.9.3	Lixiviação em tanques agitados.....	93
3.9.4	Microrganismos envolvidos no processo.....	94
3.10	<i>Processos eletroquímicos</i>	95
3.10.1	Eletrólise	95
3.10.1.1	<i>Eletrólise ígnea</i>	95

3.10.1.2	<i>Eletrólise aquosa</i>	95
3.10.2	Eletrorrefino.....	96
3.11	<i>Processos híbridos</i>	96
3.12	<i>Processos comerciais de reciclagem de BIL</i>	96
3.12.1	ACCUREC (Alemanha)	97
3.12.2	BATREC (Suíça)	97
3.12.3	RECUPYL (Estados Unidos)	97
3.12.4	RETRIEV (Estados Unidos).....	97
3.12.5	UMICORE, S.A (Bélgica).....	97
3.13	<i>Técnicas de Caracterização</i>	98
3.13.1	Difração de raios-x (DRX)	98
3.13.2	Fluorescência de raios-x (FRX).....	99
3.13.3	Voltametria cíclica.....	100
3.13.4	Espectroscopia de absorção atômica (ASS)	101
4	DISCUSSÃO	102
4.1	<i>Métodos pirometalúrgicos</i>	102
4.2	<i>Métodos hidrometalúrgicos</i>	103
4.3	<i>Métodos biometalúrgicos</i>	103
4.4	<i>Métodos eletroquímicos</i>	104
4.5	<i>Métodos Híbridos</i>	104
4.5.1	Processos hidro-pirrometalúrgicos	104
4.5.2	Associação de desmontagem, lixiviação ácida, precipitação química e extração por solvente.....	105
4.5.3	Associação de processamento mecânico, extração de eletrólito, dissolução de eletrodo e redução eletroquímica de cobalto	106
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
6	REFERENCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica conduz nossas vidas, não importando quando ou onde ela se faz necessária, e pode ser acessada cada vez com mais facilidade e eficiência. Nos movemos a cada dia rumo à um estilo de vida que não pode ser impossibilitado por fios ou indisponibilidade de fontes de produção de eletricidade. Esta dramática mudança de hábitos foi o que tornou possível e necessário a evolução de dispositivos capazes de armazenar grandes quantidades de energia de maneira eficiente, popularmente denominadas de baterias. Como consequência de sua evolução, hoje podemos desfrutar de atividades cotidianas e equipamentos indispensáveis como celulares, câmeras, notebooks; bem como aplicações específicas como cirurgias e tecnologias aeroespaciais (GRIMM, 2007).

A eletricidade sempre foi um tópico de interesse para a humanidade, podemos traçar o início de estudos sofisticados que nos permitiram chegar onde estamos hoje. Entre os séculos XVII e XIX, onde inúmeros cientistas se dedicaram a investigar os fenômenos e leis que regiam o comportamento da energia elétrica, destacando nomes como Stephen Gray, Benjamin Franklin, George Ohm, Michael Faraday, Alessandro Volta, dentre outros. Podemos atribuir diretamente a Volta o sucesso que hoje temos em armazenar energia, sendo que é creditado a ele a descoberta da pilha voltaica, que pela primeira vez tornou possível a geração de uma corrente contínua, dando início a portabilidade da energia elétrica (VOLTA, 1800).

Após Alessandro Volta apresentar sua pilha ao mundo, diversos cientistas e engenheiros contribuíram para a evolução do dispositivo, identificando soluções para baterias cada vez mais eficientes, o que não é um trabalho fácil. O desenvolvimento foi custoso e apenas alguns exemplares de configurações obtiveram sucesso. Ainda nos dias de hoje podemos apontar uma certa dependência de baterias chumbo-ácido, que datam do meio do século. Contudo, devido a diversas descobertas multidisciplinares envolvendo eletroquímica, químicas orgânica e inorgânica, ciência dos materiais, os obstáculos foram superados e as baterias de íon-lítio se tornaram uma realidade que essencialmente mudaram nosso mundo.

A mudança acarretou um intenso consumo de baterias íon-lítio (BIL), se tornando a fonte mais utilizada em dispositivos portáteis, devido a suas reduzidas dimensões, ausência do efeito de memória, alta densidade energética e excelente desempenho (HOREH; MOUSAVI; SHOJAOSADATI, 2016). Com isso há uma grande

preocupação dos governos e ambientalistas com relação aos resíduos sólidos produzidos, pois além da grande quantidade gerada, os materiais apresentam alta toxicidade, podendo causar grande danos ao meio ambiente e a população.

Em resposta ao aumento do consumo e perigo de contaminação pelas baterias, foram elaboradas regulamentações que impedissem o descarte inapropriado das mesmas. No Brasil, o descarte foi regulamentado pela Resolução do CONAMA n° 257, de julho de 1999. Posteriormente completada pela Resolução n° 263, em novembro de 1999; esta resolução estabeleceu teores limites para o descarte de metais potencialmente perigosos. Em novembro de 2008, foi publicada a Resolução n° 401, que revoga as resoluções previamente citadas, em favor de uma melhor caracterização de metais perigosos previamente ausentes, e proíbe o descarte de qualquer tipo de baterias em aterros sanitários. Como complemento, no final de 2010, o governo aprovou a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que como destaque prevê a implementação da logística reversa, responsabilizando consumidores, distribuidores e fabricantes no que diz respeito ao destino final das baterias após sua vida útil.

Um fator de grande relevância, favorável a reciclagem de baterias, está atrelado aos benefícios econômicos que a atividade pode proporcionar. Ao se tratar especificamente das BIL, nota-se que são fontes riquíssimas de metais com grande valor comercial. Em relação à composição total de BIL, podemos destacar a presença dos seguintes compostos de interesse: cobalto, lítio, alumínio e cobre (DORELLA; MANSUR, 2007). O cátodo pode sofrer variações, podendo estar presente matérias como manganês e níquel. A composição típica de uma BIL bem como a porcentagem mássica de seus principais compostos pode ser observada na Tabela 1, enquanto a de valor de mercado em abril de 2020 dos principais metais pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 1 - Componentes de uma BIL típica.

Componente	Massa Total (%)
Cobalto	16,25
Lítio	2,00
Alumínio	4,00
Cobre	7,00
Eletrólito	12,5

Fonte: Elaborada pelo autor com base em Stanley, 2019.

Tabela 2 - Valores por kg dos principais metais contidos na BIL em abril de 2020.

Metais	Valor (US\$)
Cobalto	30,00
Lítio	44,25
Alumínio	1,49
Cobre	2,30
Manganês	1,52
Níquel	12,12

Fonte: Elaborada pelo autor com base em Tranding Economics, 2020.

A natureza heterogênea e complexa dos resíduos eletrônicos é o principal obstáculo para a recuperação de metais. Técnicas diversas de processamento mecânico, hidrometalúrgicas, pirometalúrgicas e biometalúrgicas vêm sendo pesquisadas visando a segregação e recuperação dos materiais presentes nas BIL (TUNCUK et al., 2012). Os processos mecânicos podem conter etapas de desmantelamento, moagem, classificação granulométrica e separação magnética eletrostática.

Os processos pirometalúrgicos incluem incineração, fusão, pirólise, sintetização, dentro outros, porém esta técnica possui seus pontos fracos, como: a eliminação de gases perigosos como dioxinas e furanos, alto consumo energético e perdas de metais nas cinzas (GEORGI-MASCHLER et al., 2012).

Os processos hidrometalúrgicos envolvem operações unitárias de lixiviação, em que ocorre a dissolução de metais pela ação de soluções aquosas na presença de agentes lixiviantes. Através desta etapa uma grande variedade de metais é

dissolvida na fase aquosa, sendo necessárias técnicas subsequentes de separação para a recuperação seletiva dos metais, que envolvem precipitação seletiva, extração por solvente, destilação, entre outras. O lado negativo é que a maioria destas abordagens utilizam ácidos inorgânicos como H_2SO_4 , HCl e HNO_3 . A utilização desses compostos pode acarretar na acidificação de águas e solo (ROBINSON, 2009).

Os processos biometalúrgicos surgem como uma alternativa aos procedimentos tradicionais, por necessitar de um menor investimento de capital, menor requerimento de trabalho e energia e diminuição de riscos físicos, obtendo uma excelente performance. Uma vasta variedade de agentes bacterianos e fungos foram utilizados para a retirada de metais através de seus diferentes mecanismos de mobilização (ILYAS; LEE, 2014).

Com o intuito de aproveitar-se das vantagens únicas de cada método, pode-se empregar sistemas mistos ou híbridos para uma maior eficiência na recuperação dos metais.

Todo este panorama apresentado nos mostra a importância de uma reciclagem consciente das BIL, extremamente presentes na vida moderna, ressaltando a preservação ambiental e geração de renda e recursos.

2 OBJETIVOS

A presente monografia tem como objetivo a apresentação das diversas rotas de recuperação de metais em baterias ión-lítio, ressaltando os pontos positivos e negativos de cada método. Como complemento, o trabalho também se intenciona a apresentar a evolução das baterias em geral, desde sua concepção até suas versões modernas; os metais que podem ser recuperados através dos métodos, sua importância e valor; e ressaltar o contexto atual da sucata eletrônica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Baterias

As baterias foram a principal fonte de eletricidade antes do desenvolvimento de geradores elétricos e redes elétricas, por volta do final do século XIX. Aperfeiçoamentos sucessivos na tecnologia de baterias facilitaram grandes avanços

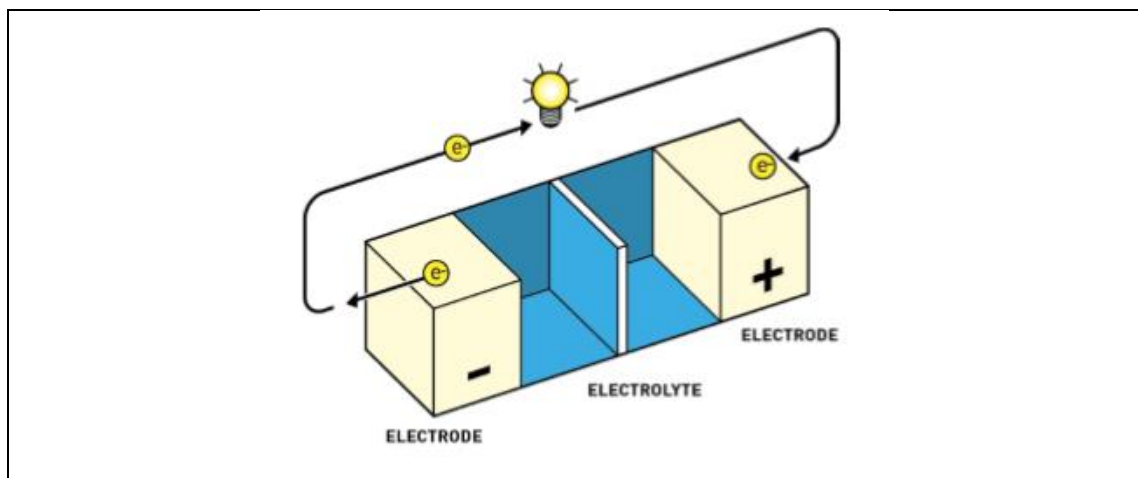
elétricos, desde os primeiros estudos científicos até o surgimento de telégrafos e telefones, levando a tecnologia a computadores portáteis, telefones celulares, carros elétricos, entre outros.

Dentre as vantagens das baterias frente a outras formas de geração de energia se dá pela obtenção direta da energia elétrica, sendo que em outras formas se necessitava de equipamentos ou passos intermediários para a transformação da energia gerada em elétrica. Adicionalmente, eram sistemas que podiam se interconectar para a geração de maiores correntes que pudessem atender as necessidades impostas (BRESSER; PASSERINI, 2013).

O princípio de funcionamento de uma bateria é de fácil compreensão em sua configuração básica, sendo representado na Figura 1. A célula é composta por dois eletrodos, ambos conectados a um circuito elétrico, separados por um eletrólito que pode acomodar espécies carregadas. Normalmente, os eletrodos são separados por uma barreira física que impeça o contato de um com o outro, que causaria um curto circuito na bateria (REDDY; LINDEN, 2011).

Quando são utilizadas em modo de descarga, ou seja, conduzindo a corrente elétrica, um processo de oxidação ocorre no eletrodo negativo (ânodo), resultando em elétrons se movendo pelo circuito. Um processo complementar de redução acontece no eletrodo positivo (cátodo), sendo reabastecido pelos elétrons do circuito (REDDY; LINDEN, 2011).

Figura 1 - Princípio de funcionamento de uma bateria básica em modo de descarregamento.



Fonte: The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019.

A voltagem da célula está atrelada a diferença de potencial dos eletrodos, e o processo como um todo é espontâneo. Para baterias recarregáveis, o processo pode ser revertido, através da utilização de uma corrente elétrica externa para produzir reações redox complementares nos eletrodos. Esse processo, no entanto, é dependente de energia e não-espontâneo (KIEHNE, 2003).

Uma classificação importante para baterias envolve seu modo de operação, ou seja, a forma como a reação química ocorre. Seguindo esta definição, podem ser divididas em baterias primárias e baterias secundárias (KIEHNE, 2003).

3.1.1 Baterias Primárias

Nesta categoria se encontram todas as baterias cuja reação eletroquímica é irreversível, entregando energia até que os elementos constituintes dos eletrodos se esgotem.

Nas baterias primárias, o ânodo se consome completamente devido ao processo de oxidação, dissolvendo-se dentro do eletrólito enquanto o cátodo sofre uma deposição de compostos metálicos. A combinação de metais escolhidos para a composição dos eletrodos se dá a alcunha de par galvânico, e suas características de voltagem e desempenho estão atreladas à sua utilização (REDDY; LINDEN, 2011). Os pares galvânicos mais utilizados atualmente estão destacados na Tabela 3.

Tabela 3 - Pares galvânicos mais comuns em baterias primárias e a voltagem nominal produzida.

Ânodo	Cátodo	Eletrólito	Voltagem Nominal (V)
Zn	MnO ₂	Ácido	1,5
Zn	MnO ₂	Alcalino(KOH)	1,5
Zn	Ag ₂ O	Alcalino(KOH)	1,6
Zn	Ar (O ₂)	Alcalino(KOH)	1,45
Li	MnO ₂	Orgânico	3,5
Li	SOCl ₂	SoCL ₂	3,9
Li	SO ₂	Orgânico	3,1
Li	FeS ₂	Orgânico	1,8
Li	CFx	Orgânico	3,1
Li	I ₂ (P ₂ VP)	Orgânico	2,8

Fonte: Elaborada pelo autor com base em Kiehne, 2003.

3.1.2 Baterias Secundárias

Nesta categoria se encontram todas as baterias que possuem reações eletroquímicas reversíveis, em especial as que ocorrem nos eletrodos, mediante a aplicação de uma corrente elétrica externa. Esta característica torna as baterias secundárias mais do que apenas um sistema de armazenamento de energia, como ocorre com as primárias, adentrando o campo dos acumuladores-geradores (GLAIZE; GENIES, 2012). Os pares galvânicos mais utilizados atualmente estão destacados na Tabela 4.

Tabela 4 - Pares galvânicos mais comuns em baterias secundárias e a voltagem nominal produzida.

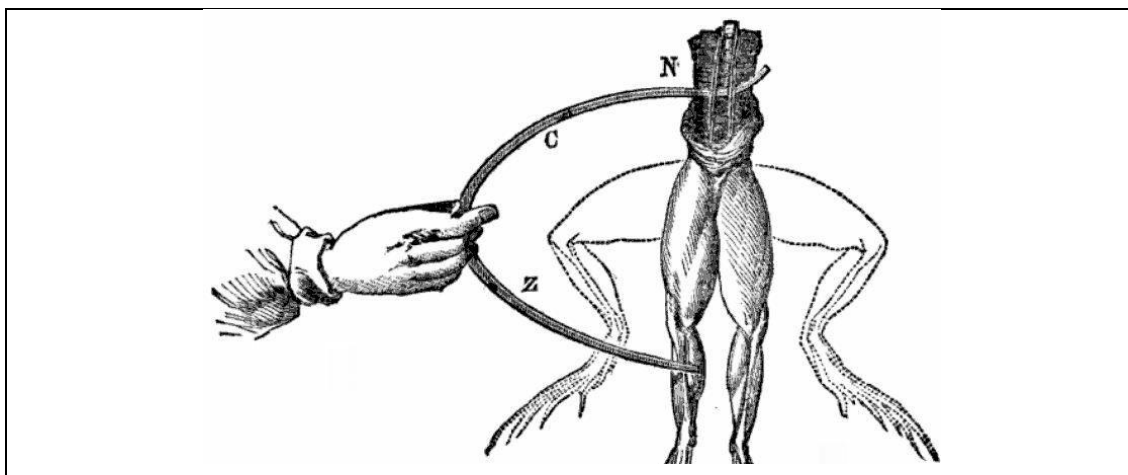
Ânodo	Cátodo	Eletrólito	Voltagem Nominal (V)
Pb	PbO ₂	HSO ₄	2,0
Cd	NiOOH	KOH	1,3
H ₂ (hidruro metálico)	NiOOH	KOH	1,3
AgO	Zn	KOH	1,5
AgO	Cd	KOH	1,1
Li	FeS ₂	Orgânico	1,7
Li	MnO ₂	Orgânico	3,0
LixC	Li(1-x)MnO ₂	Orgânico	3,6
LixC	Li(1-x)CoO ₂	Orgânico	3,8

Fonte: Elaborada pela autor com base em Kiehne, 2003.

3.1.3 Invenção

Em 1780, Luigi Galvani iniciou seus estudos com o intuito de entender as manifestações fisiológicas das rãs. Os experimentos consistiam na dissecação dos animais, presos em ganchos metálicos em seu laboratório. Ele observou, no entanto, que ao tocar com a ponta de seu bisturi em um dos nervos internos da rã, sua perna respondia ao estímulo, como demonstrado na Figura 2, e acreditava que esse fenômeno ocorria devido a presença de uma energia inerente ao animal, a qual deu nome de eletricidade animal (PICCOLINO, 1998).

Figura 2 - Demonstração do experimento realizado por Luigi Galvani, onde as pernas da rã responderam a estímulos elétricos conduzidos pelo bisturi.



Fonte: Piccolino, 1998.

Seu contemporâneo, Alessandro Volta, se mostrou bastante surpreso com os resultados do experimento de Galvani e decidiu repetir o experimento. Suas conclusões foram diferentes. Ele percebeu que os movimentos reproduzidos pela perna da rã eram mais proeminentes, caso os metais do bisturi e dos ganchos fossem distintos. Assim, as respostas produzidas pelas pernas da rã eram resultado de uma corrente produzida pela estrutura bimetálica. A eletricidade era a mesma produzida por máquinas eletrostáticas, e a rã era apenas um detector muito sensível. Deste experimento, Volta obteve o respaldo teórico necessário, e em 1800, anunciou a invenção da bateria. Os resultados foram impressionantes, e assim, os estudos em torno de formas de armazenamento de eletricidade aumentaram (PERA, 1991).

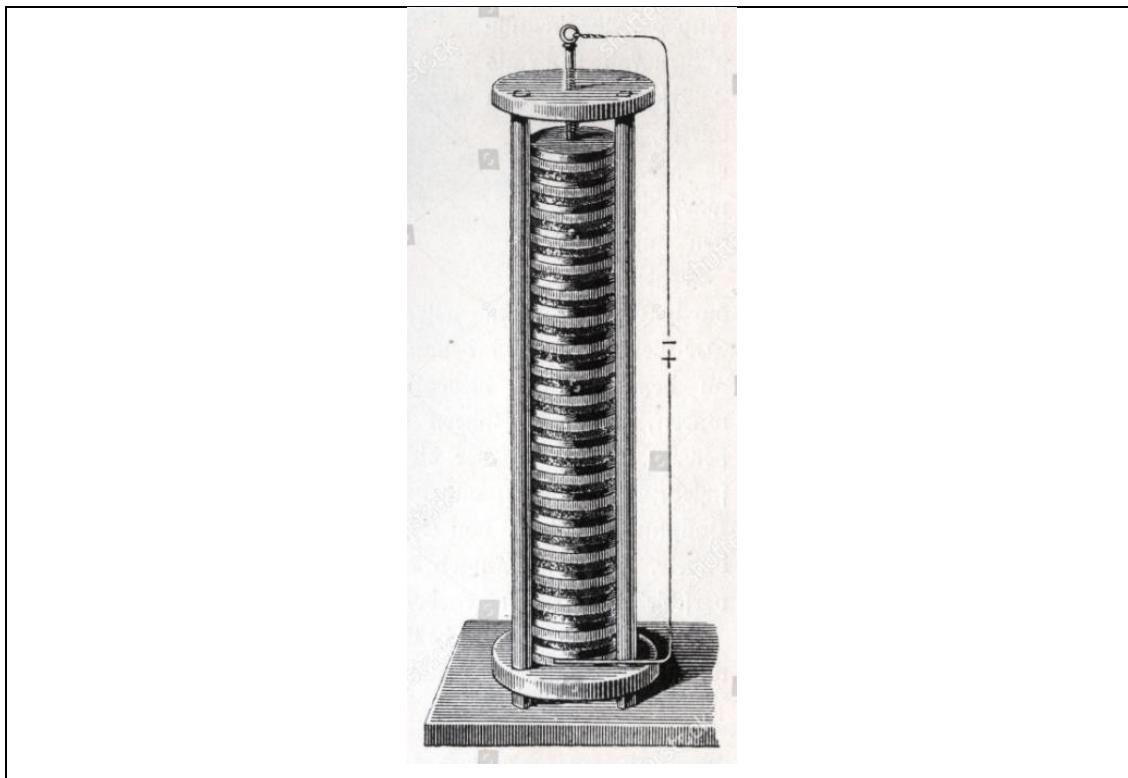
3.1.4 Pilha Voltaica

A definição encontrada por Volta (1800) foi a de que um par de condutores metálicos quando conectado a um condutor úmido, permite o fluxo de eletricidade de um para o outro.

O dispositivo montado por Volta era formado por discos de zinco e prata, que obtiveram os melhores resultados dentre as combinações de metais testadas, sendo separadas por um disco de papelão ou tecido embebidos em uma salmoura. A pilha de discos, que mais tarde seria nominada como pilha elétrica de Volta, era construída de forma que o disco inferior era de prata e o superior de zinco. A essas placas

terminais eram ligados fios metálicos para conduzir a eletricidade produzida (CECCHINI; PELOSI, 1992), como representado na Figura 3.

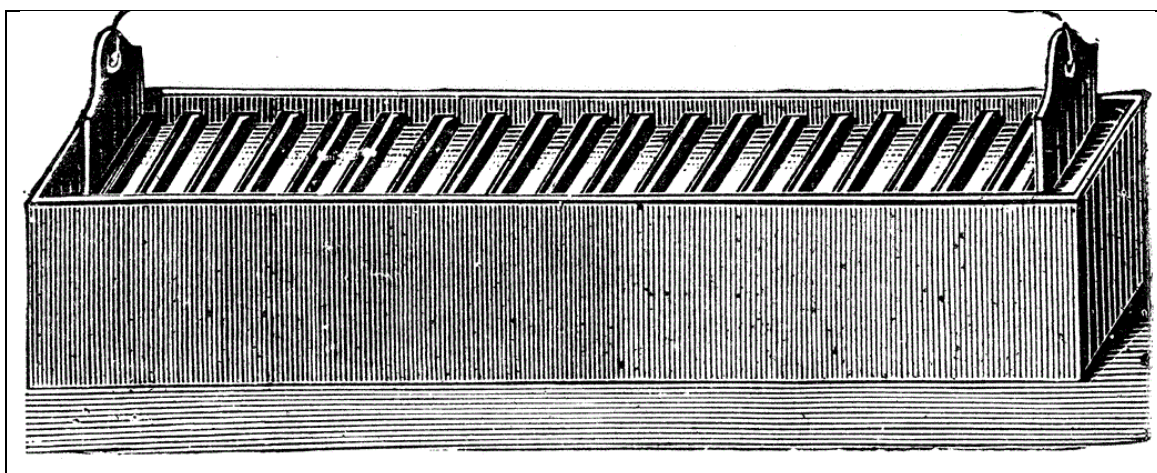
Figura 3 - Pilha voltaica criada por Alessandro Volta (1745-1827).



Fonte: Hymel, 2017.

Volta acreditava, equivocadamente, que a eletricidade produzida pela pilha era devida ao contato de dois metais diferentes (teoria da eletricidade por contato), e ainda não percebia a importância da substância eletrolítica. Com isso, sua montagem apresentava algumas falhas, como o vazamento de eletrólito, que causava curto circuito devido ao peso dos discos, comprimindo o material embebido em salmoura. Tal adversidade foi resolvida pelo escocês William Cruickshank, que colocou os elementos constituintes em uma caixa (CREW, 1924). Tal configuração ficou conhecida como a bateria da calha, que está demonstrada na Figura 4.

Figura 4 - Bateria da calha, aprimoramento desenvolvido por William Cruickshank.



Fonte: Hymel, 2017.

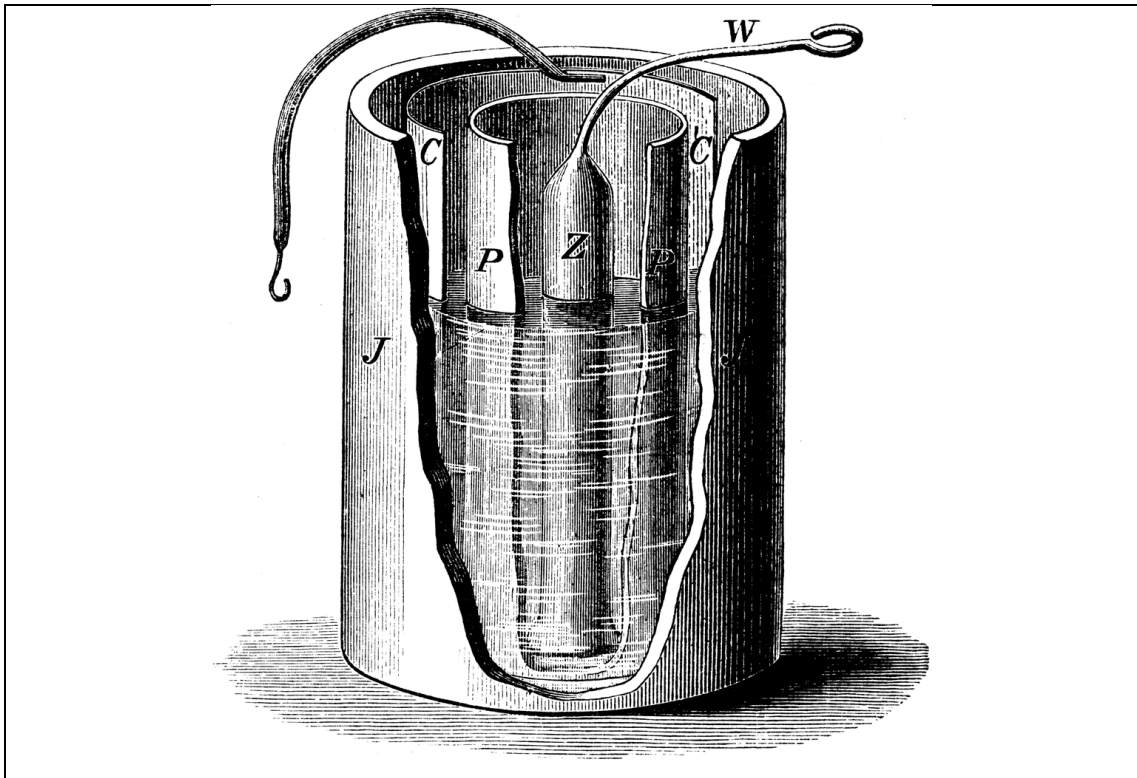
3.1.5 Célula de Daniell

O químico britânico John Frederic Daniell pavimentou o caminho para superar as restrições impostas pela pilha voltaica com a invenção da célula de Daniell. As bolhas de hidrogênio eram eliminadas utilizando uma segunda solução eletrolítica produzida pelo primeiro condutor (MARTINS, 1990).

A célula de Daniell era constituída de um eletrodo de zinco mergulhado em ácido sulfúrico, em um pote de barro não vidrado; sendo este conjunto então mergulhado em um recipiente de cobre com sulfato de cobre. Também foi pioneira na incorporação de mercúrio, com intuito de reduzir a corrosão (MARTINS, 1990).

A célula de Daniell, representada na Figura 5, apresentou uma grande evolução em relação as tecnologias anteriores e foi a primeira fonte prática de eletricidade. Ela forneceu uma corrente mais longa e confiável que do que a célula voltaica, era mais segura e menos corrosiva. Possuía uma tensão de operação de aproximadamente 1,1 Volts, logo se tornando o padrão da indústria para uso, especialmente com as novas redes de telégrafo (MARTINS, 1990).

Figura 5 - Célula de Daniell, desenvolvida por John Fredric Daniell (1790-1845) em 1836.

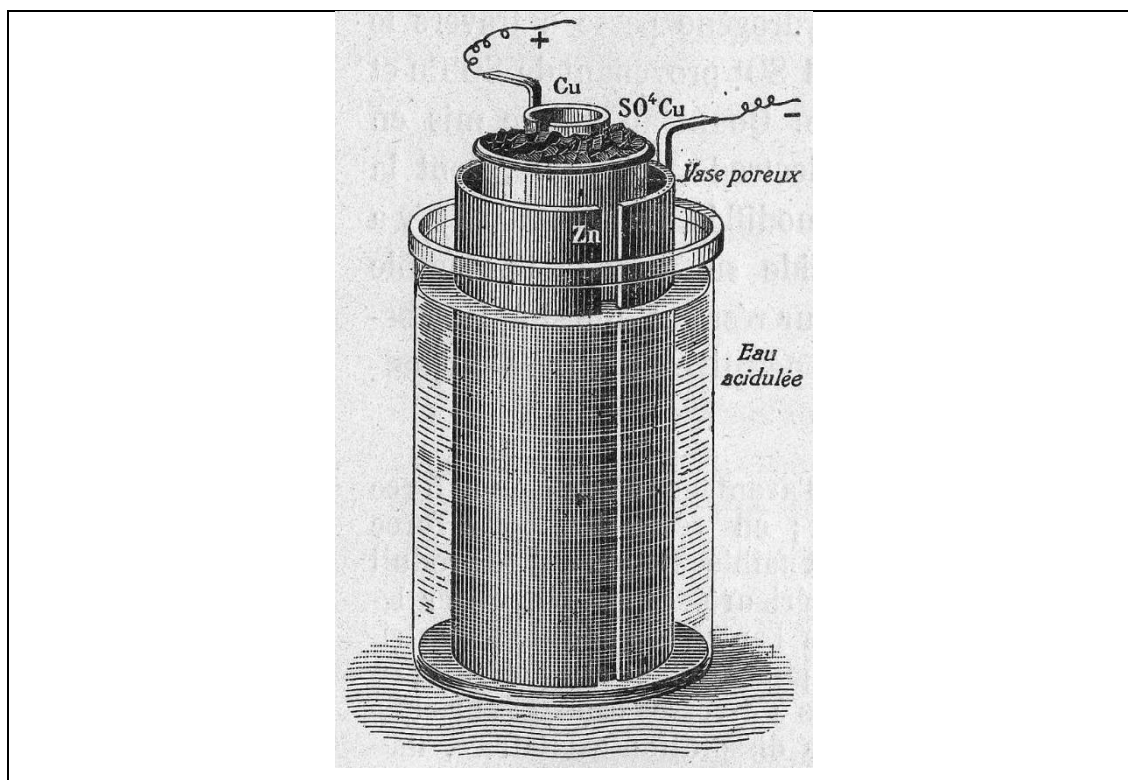


Fonte: Benson, 1891.

3.1.6 Célula de Vaso Poroso

Um luthier residente de Liverpool, John Dancer, utilizou o design da célula de Daniell e promoveu algumas mudanças, sendo que ficou conhecida como célula de vaso poroso, consistindo de um ânodo central de zinco mergulhado em um pote de barro poroso, contendo uma solução de sulfato de zinco (HALLETT, 1986). O pote poroso, por sua vez, é imerso em uma solução de sulfato de cobre contida em uma lata de cobre, que age como cátodo da célula. Mais uma vez, o uso de uma barreira porosa permite a passagem dos íons, mas impede a mistura das soluções, como demonstrado na Figura 6.

Figura 6 - Célula de vaso porosa, modificação da célula de Daniell realizada por John Dancer (1812-1887) em 1838.



Fonte: Benson, 1891.

3.1.7 Célula Gravitacional

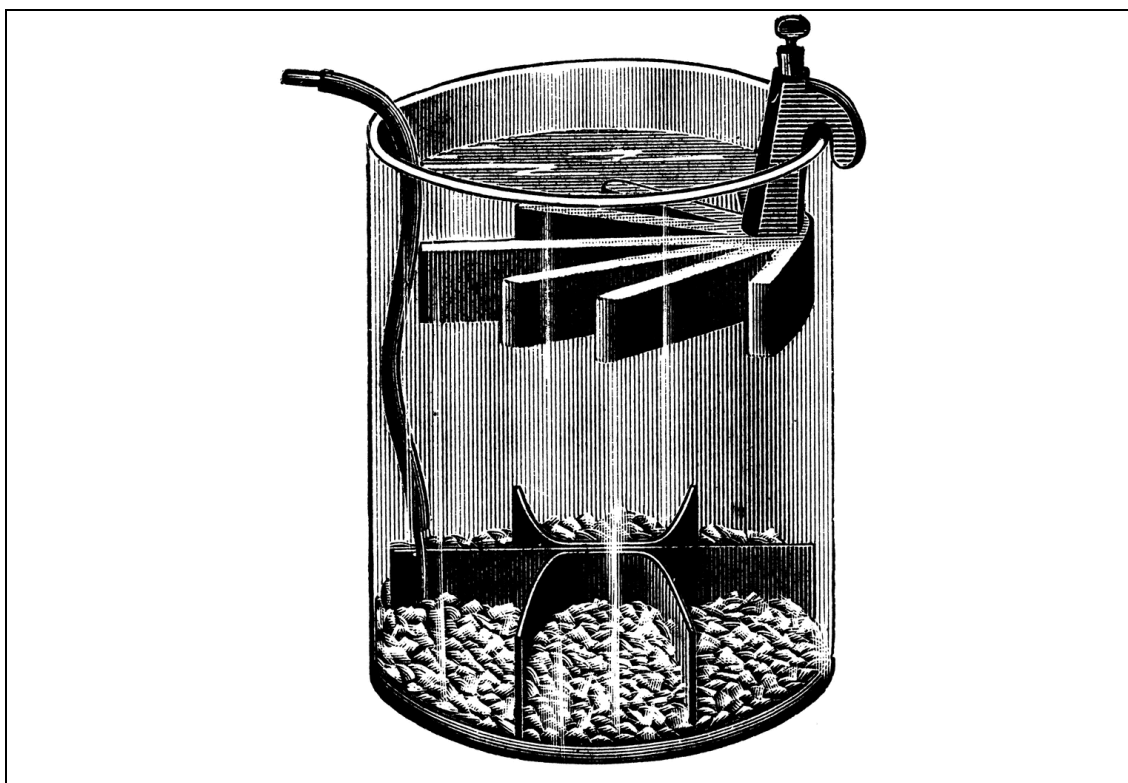
Outra modificação na célula de Daniell foi produzida pelo francês Callaud, chamada de célula gravitacional. Esta versão dispensa a barreira porosa, reduzindo a resistência interna do sistema e, assim, permitindo a bateria a produzir uma corrente mais forte (BOTTOMLEY; THOMSON, 1884).

A célula gravitacional consistia de um frasco de vidro, no qual um cátodo de cobre estava no fundo e um ânodo de zinco estava suspenso sob o aro. Cristais de sulfato de cobre seriam espalhados em torno do cátodo e, em seguida, o frasco seria preenchido com água destilada. À medida que a corrente era puxada, uma camada de solução de sulfato de zinco se formava no topo em torno do ânodo. Esta camada superior foi mantida separada da camada inferior de sulfato de cobre pela sua menor densidade e pela polaridade da célula (BOTTOMLEY; THOMSON, 1884).

A camada de sulfato de zinco era clara, em contraste com a camada de sulfato de cobre azul profundo, o que permitia o técnico medir a duração da bateria visualmente. No entanto, tal configuração consistia à bateria o uso exclusivo em

dispositivos estacionários, caso contrário as soluções seriam derramadas ou misturadas. Outra desvantagem era que uma corrente deveria ser continuamente extraída, para evitar a mistura das soluções por difusão, o que a tornava inadequada para uso intermitente. Mesmo assim, foi amplamente difundida pelas redes de telégrafo americana e britânica, sendo usada até 1950, e sua representação se encontra na Figura 7 (BOTTOMLEY; THOMSON, 1884).

Figura 7 - Célula gravitacional, desenvolvida por Callaud.



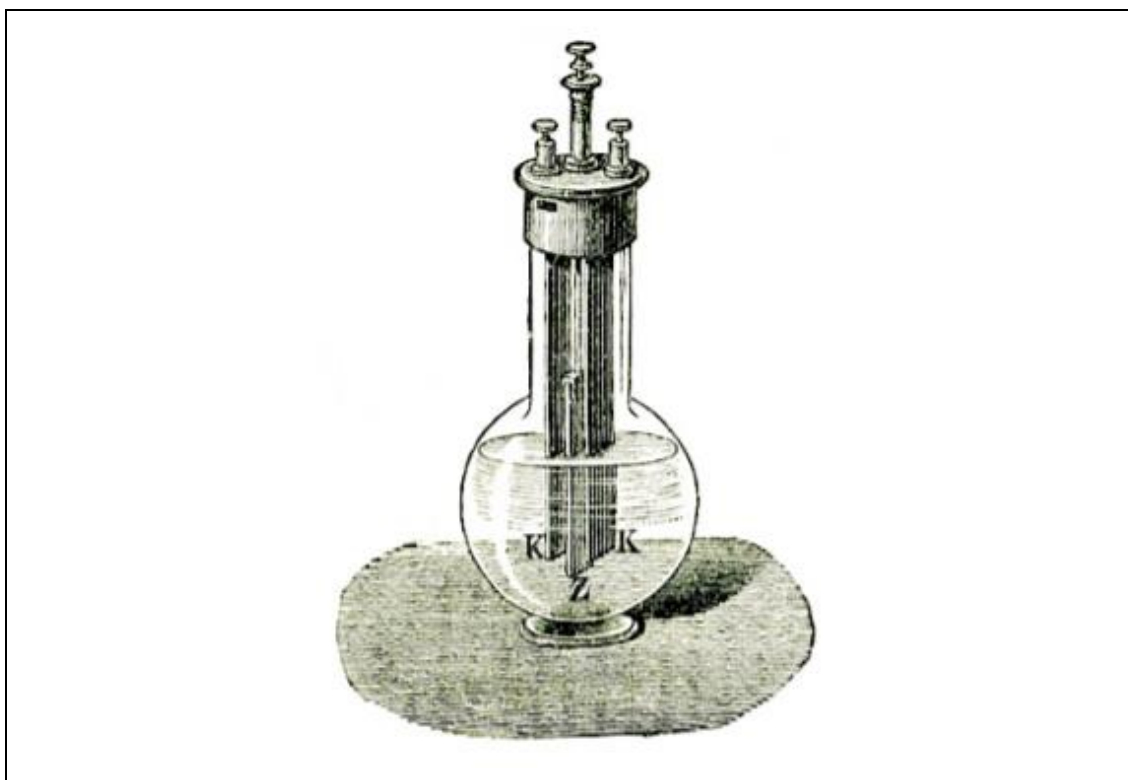
Fonte: Atkinson, 1895.

3.1.8 Célula de Poggendorff

O cientista alemão Johann Christian Poggendorff superou os problemas de separação do eletrólito e do despolarizador, usando um pote de cerâmica porosa, em 1842. Na célula de Poggendorff, o eletrólito era ácido sulfúrico diluído e o despolarizador era ácido crômico. Os dois ácidos eram misturados fisicamente, eliminando o pote poroso. O eletrodo positivo era de duas placas de carbono, com uma placa de zinco, eletrodo negativo, posicionada entre elas. Devido à tendência de a mistura ácida em reagir com o zinco, foi usado um mecanismo para elevar o eletrodo de zinco dos ácidos (JENSEN, 2014a).

Poggendorff se mostrou popular entre os experimentadores por sua tensão relativamente alta, maior capacidade de produzir uma corrente consistente e ausência de vapores. Os empecilhos estavam na fragilidade relativa do seu fino invólucro de vidro e a necessidade de elevar a placa de zinco quando a célula não estava em uso (JENSEN, 2014a), e sua representação se encontra na figura 8.

Figura 8 - Célula de Poggendorff, desenvolvida por Johann Christian Poggendorff (1796-1877) em 1842.

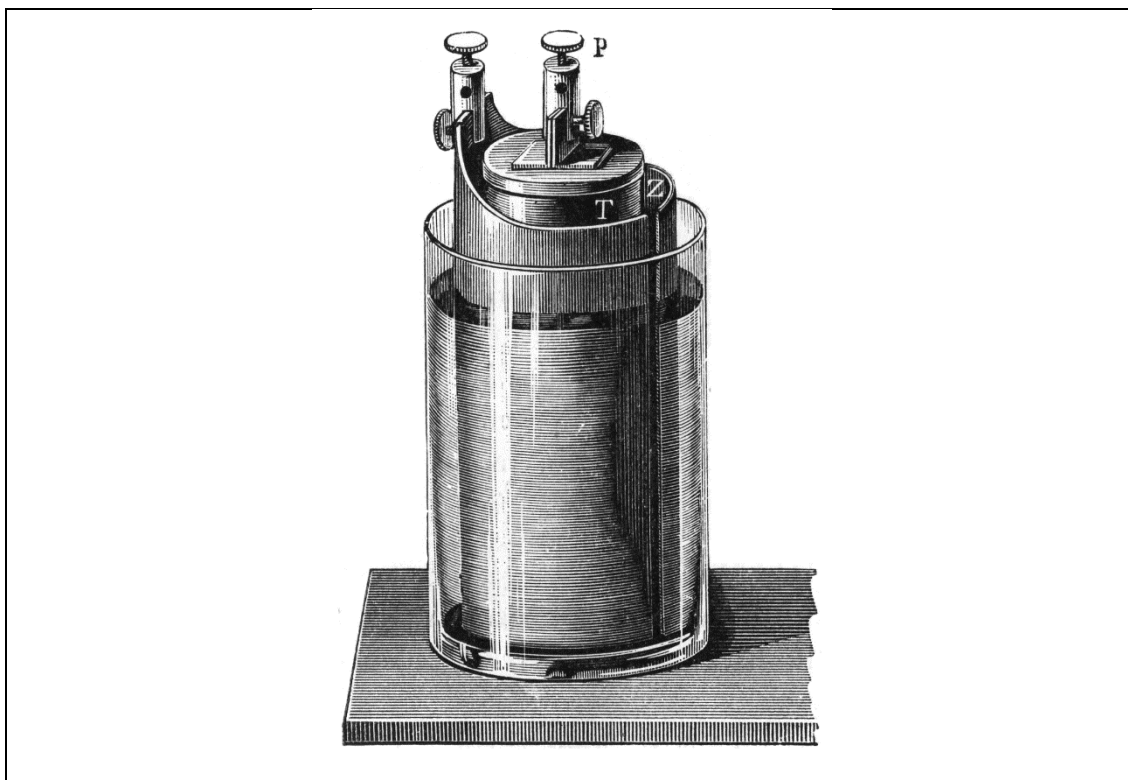


Fonte: Jensen, 2014a.

3.1.9 Célula Grove

A célula de Grove foi inventada pelo galês William Robert Grove em 1839, e está representada pela Figura 9. Ela consistia em um ânodo de zinco mergulhado em ácido sulfúrico e um cátodo de platina, mergulhado em ácido nítrico, separado por louça de barro porosa. Ela fornecia uma alta corrente e quase o dobro da tensão da célula de Daniell. No entanto, emitia vapores tóxicos de óxido nítrico quando operada e a tensão caía drasticamente à medida que a carga diminuía. Também convém salientar que a platina era muito cara (JENSEN, 2013).

Figura 9 - Célula Grove desenvolvida por William Robert Grove (1811-1896) em 1839.



Fonte: Benson, 1891.

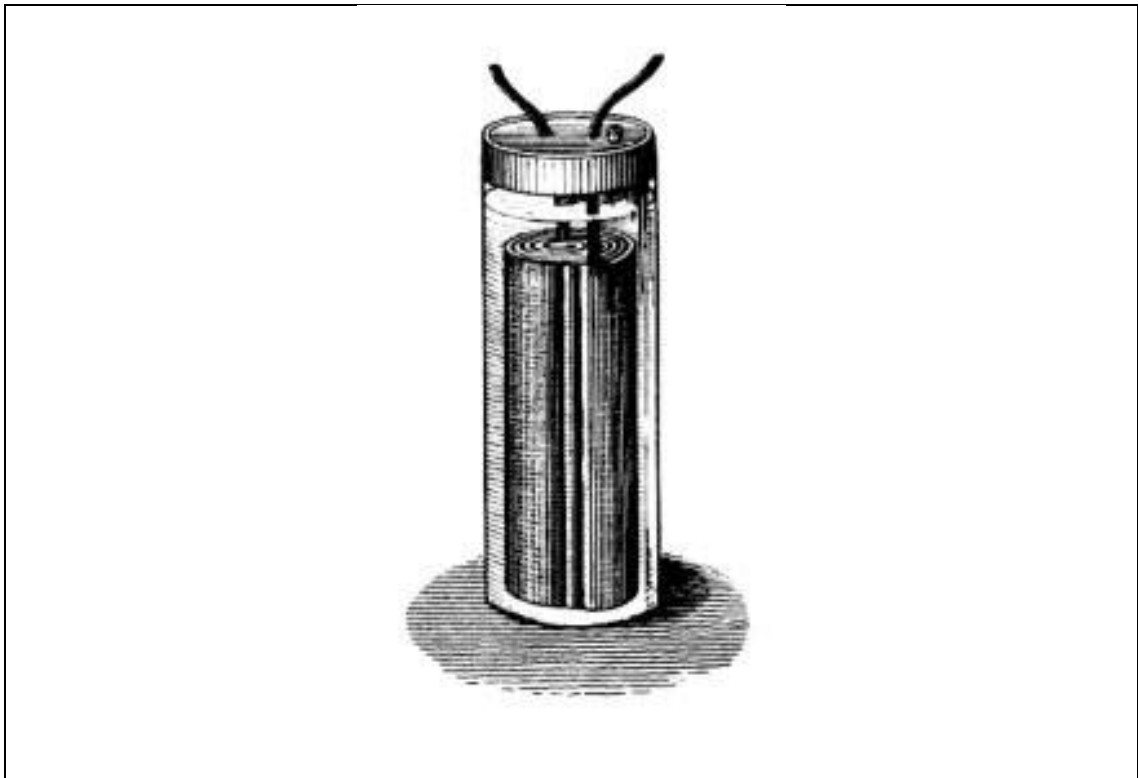
3.1.10 Célula de Chumbo-Ácido

Todas as baterias inventadas eram primárias, então elas eram permanentemente drenadas após o esgotamento de suas reações. Em 1859, Gaston Planté inventou a bateria de chumbo-ácido, a primeira bateria que poderia ser recarregada passando uma corrente reversa através dela (KURZWEIL, 2010).

Uma célula de chumbo-ácido consistia em um ânodo de chumbo e um cátodo de dióxido de chumbo imersos em ácido sulfúrico. Ambos os eletrodos reagem com o ácido para produzir sulfato de chumbo, mas a reação no ânodo de chumbo libera elétrons enquanto a reação do dióxido de chumbo os consome, produzindo uma corrente. Essas reações químicas podem ser revertidas pela passagem de uma corrente reversa pela bateria, recarregando-a (KURZWEIL, 2010).

O primeiro modelo de Planté consistia em duas lâminas de chumbo separadas por tiras de borracha enroladas em espiral, representada na Figura 10. Eram capazes de produzir grandes correntes em uso, além de possuir resistência interna muito baixa, o que permitia uma única bateria de alimentar múltiplos circuitos (KURZWEIL, 2010).

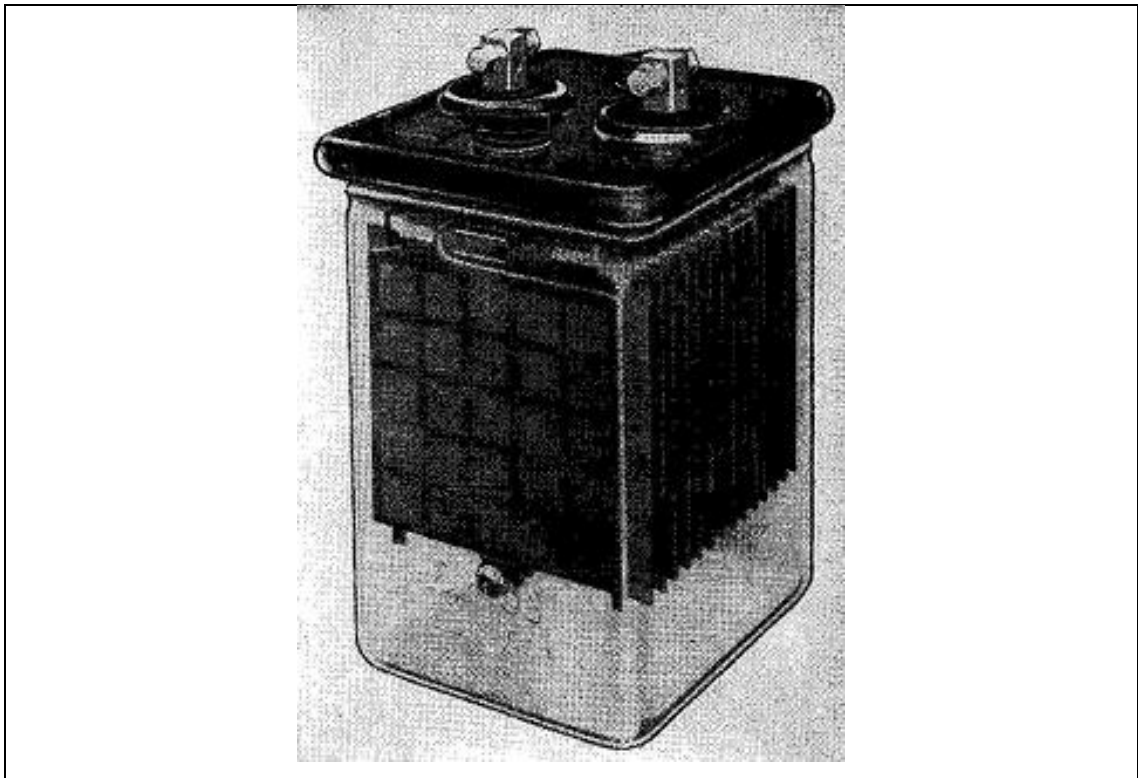
Figura 10 - Célula de Chumbo-ácido, desenvolvida por Gaston Planté (1834-1889) em 1859.



Fonte: (KURZWEIL, 2010).

Em 1881, Camille Alphonse Faure inventou uma versão melhorada, representada pela Figura 11, que consistia de uma malha de grade de chumbo na qual uma pasta de óxido de chumbo era pressionada, formando uma placa. Várias placas podem ser empilhadas para maior desempenho e capacidade (DELL; RAND, 2001).

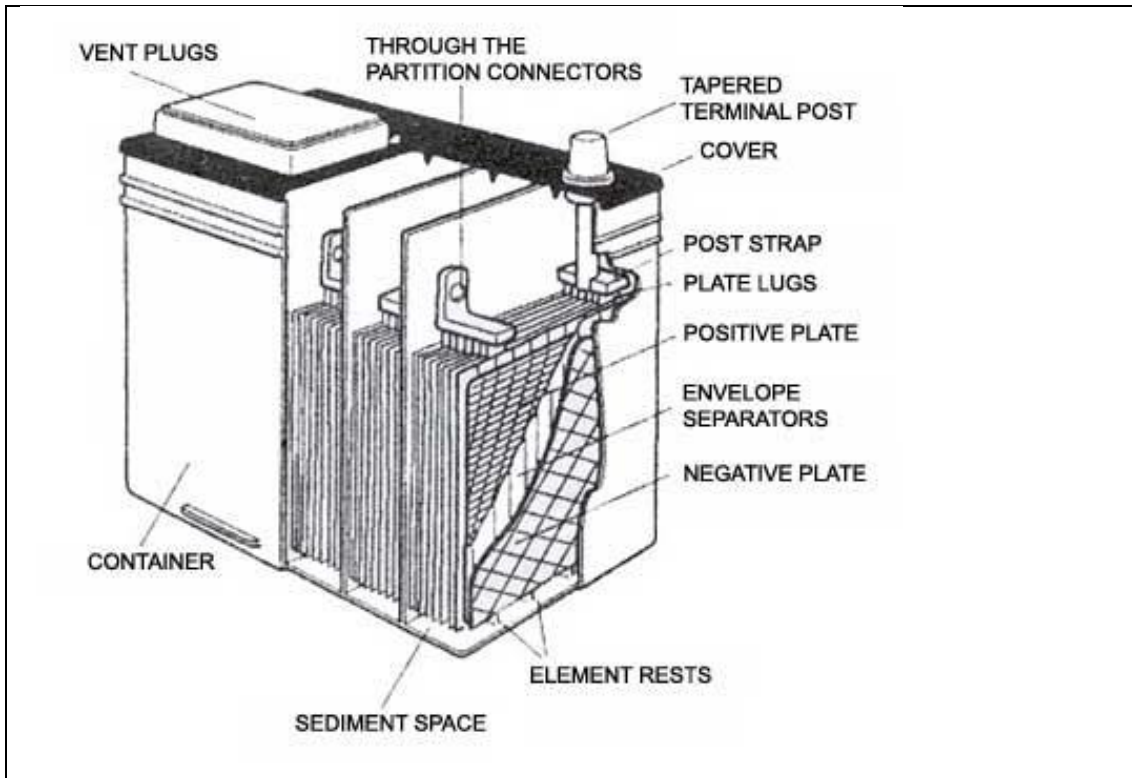
Figura 11 - Célula de Chumbo-Ácido, melhorada por Camille Alphonse Faure (1840-1898) em 1881.



Fonte: Kimberly, 1951.

A bateria de chumbo-ácido ainda é usada hoje em automóveis e outras aplicações onde o peso não é um fator essencial. Seu princípio básico não mudou desde 1859. No início de 1930, um eletrólito de gel produzido pela adição de sílica a uma célula carregada era usado na bateria de rádios portáteis para tubos a vácuo. Na década de 70, versões seladas se tornaram comuns, as chamadas VRLA (Valve Regulated Lead-Acid, em inglês), representada na Figura 12, permitindo que a bateria fosse usada em diferentes posições sem o risco de falhas ou vazamentos (DELL; RAND, 2001).

Figura 12: Bateria VRLA, versão selada da bateria de chumbo-ácido.

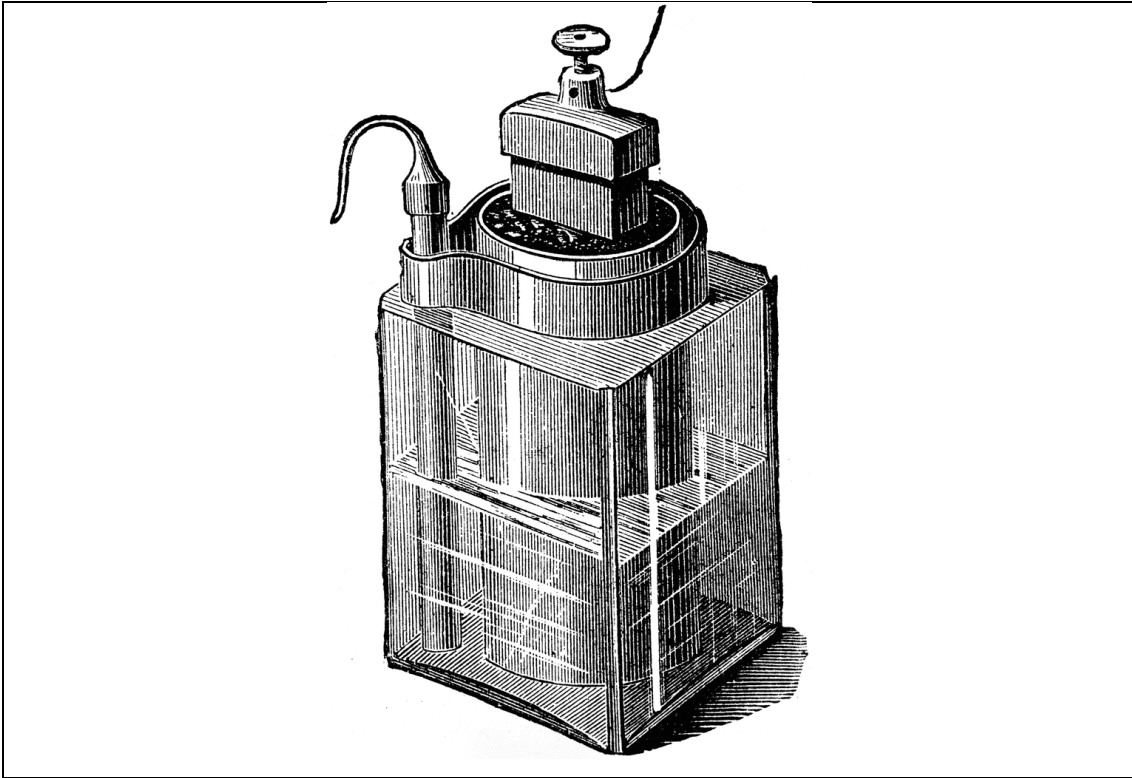


Fonte: Berndt, 2006.

3.1.11 Célula de Leclanché

Em 1866, o cientista francês Georges Leclanché inventou uma bateria que consistia em um ânodo de zinco com um cátodo de dióxido de manganês envolto em um material poroso, e uma solução com cloreto de amônio como eletrólito. Com carbono agregando ao cátodo de dióxido de manganês, a bateria apresentava ótima absorção e longevidade. Leclanché melhorou essa bateria pela substituição do eletrólito líquido para um pastoso, o que resultou na criação da primeira célula seca (JENSEN, 2014b). Esta célula alcançou um sucesso muito rápido em telegrafia, sinalização e operação em campanha elétrica, e está representada pela Figura 13.

Figura 13 - Célula de Leclanché, inventada por Georges Leclanché (1839-1882), em 1866.



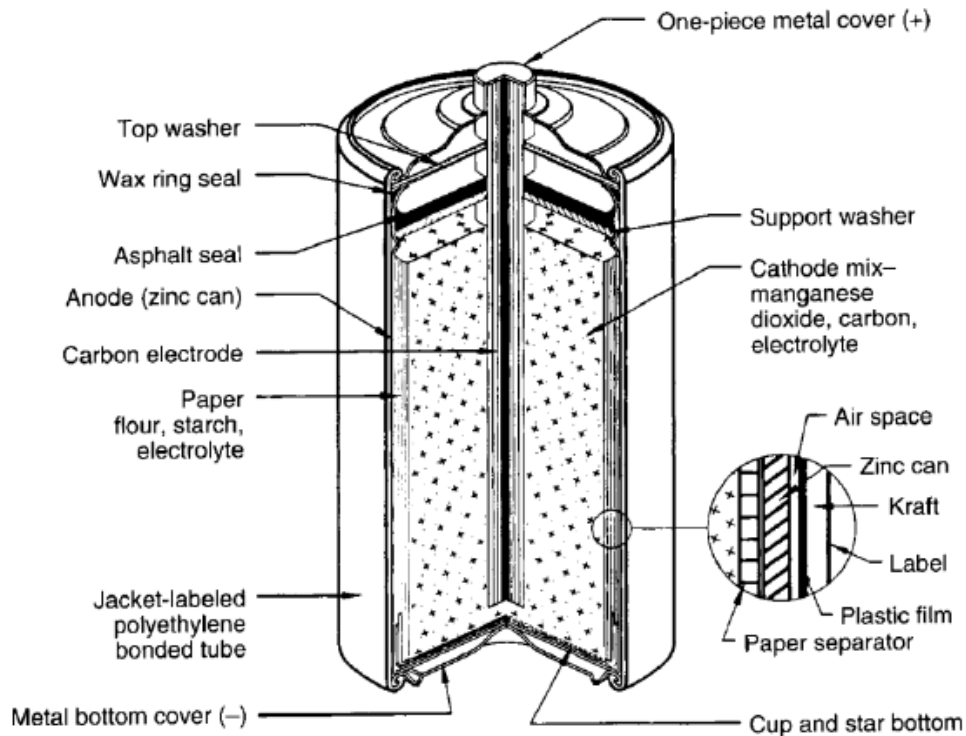
Fonte: Benson, 1891.

3.1.12 Célula de Zinco-Carbono

Outra versão da célula seca foi inventada por Carl Gassner, 1886. O cloreto de amônio foi misturado com gesso para criar uma pasta, com uma pequena quantidade de cloreto de zinco adicionada para prolongar a vida em estoque. O cátodo de dióxido de manganês era mergulhado nesta pasta, e ambos eram selados em uma casca de zinco, que também atuava como ânodo (SARMA; SHUKLA, 2018).

Ao contrário das células úmidas anteriores, a célula seca de Gassner era mais sólida, não exigia manutenção, não derramava e podia ser usada em qualquer orientação. Foi a primeira bateria conveniente para massas, que tornou os dispositivos portáteis elétricos práticos e tornou possível a invenção da lanterna elétrica (SARMA; SHUKLA, 2018). A bateria de zinco-carbono, representada pela Figura 14, ainda é fabricada nos dias de hoje.

Figura 14 - Célula de zinco-carbono, desenvolvida por Carl Gassner (1855-1942).

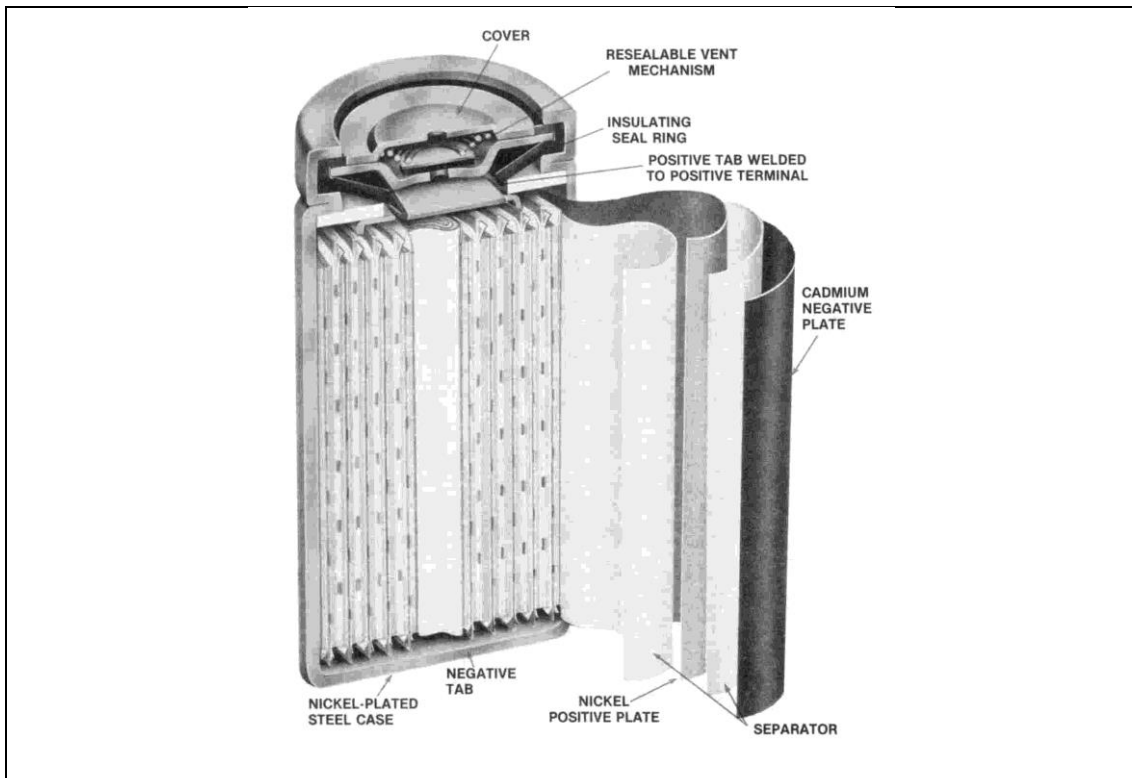


Fonte: Reddy; Linden, 2011.

3.1.13 Célula de Níquel-Cádmio

O cientista sueco Waldemar Jungner, em 1899, inventou a bateria de níquel-cádmio, representada pela Figura 15. Esta bateria recarregável contendo eletrodos mergulhados em uma solução de hidróxido de potássio. É a primeira bateria a usar um eletrólito alcalino, que produzia uma densidade de energia significativamente melhor que as de chumbo-ácido, mas eram muito mais caras (SARMA; SHUKLA, 2018).

Figura 15 - Bateria de Níquel-Cádmio, inventada por Waldemar Jungner(1869-1924), em 1899.



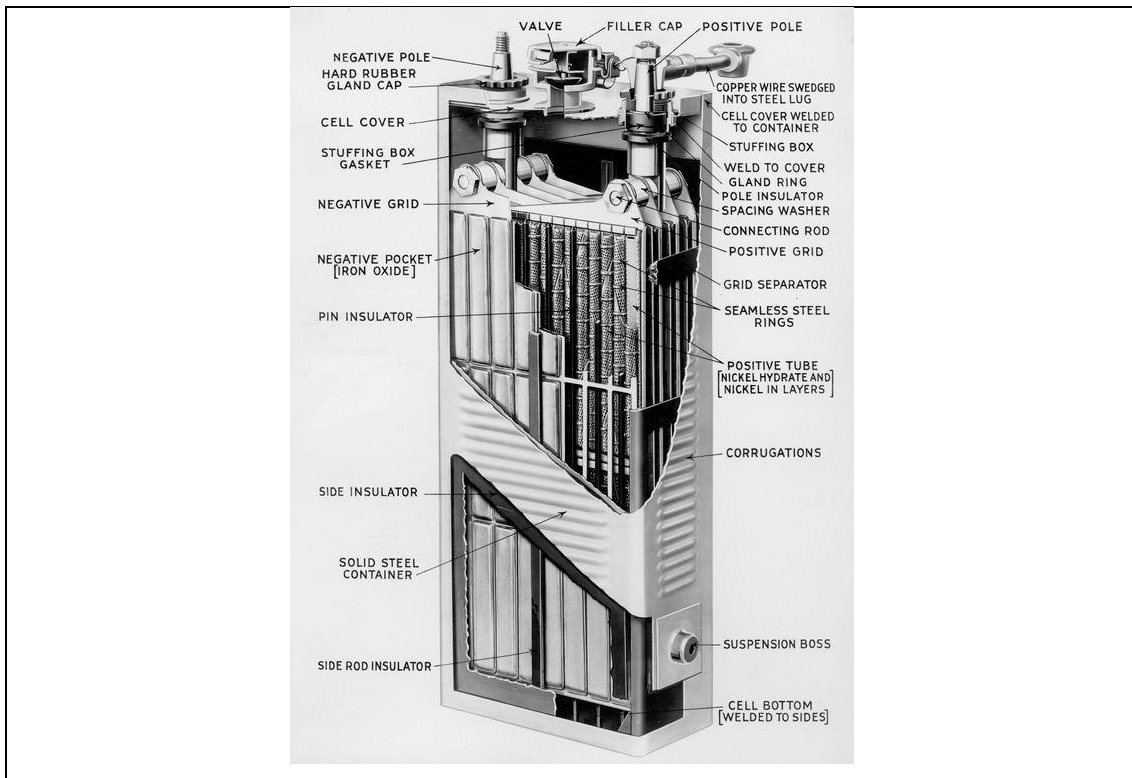
Fonte: Bodey et al., 2015.

3.1.14 Bateria de Edison

O famoso cientista americano Thomas Edison, pegou a bateria de níquel-ferro, que Jungner já havia desenvolvido em 1899, a patenteou e passou a vendê-la em 1903. O ânodo era de ferro, o cátodo de níquel, e uso de cloreto de potássio como condutor, representada na Figura 16 (REDDY; LINDEN, 2011).

Edison pretendia comercializar um substituto mais leve e durável para a bateria de chumbo-ácido que alimentava alguns dos primeiros automóveis, e esperava tornar carros elétricos o padrão, se tornando assim o principal fornecedor. Seus planos deram errado com o surgimento do barato e confiável Modelo T, que transformou em padrão os carros a gasolina. No entanto, teve grande sucesso em outras aplicações, como veículos ferroviários e diesel-elétricos, fornecendo energia de reserva para sinais de cruzamento de ferrovias ou para as lâmpadas usadas em minas (REDDY; LINDEN, 2011).

Figura 16 - Bateria de Níquel-Ferro, conhecida também como Bateria de Edison, sendo patenteada por Thomas Edison(1847-1931).



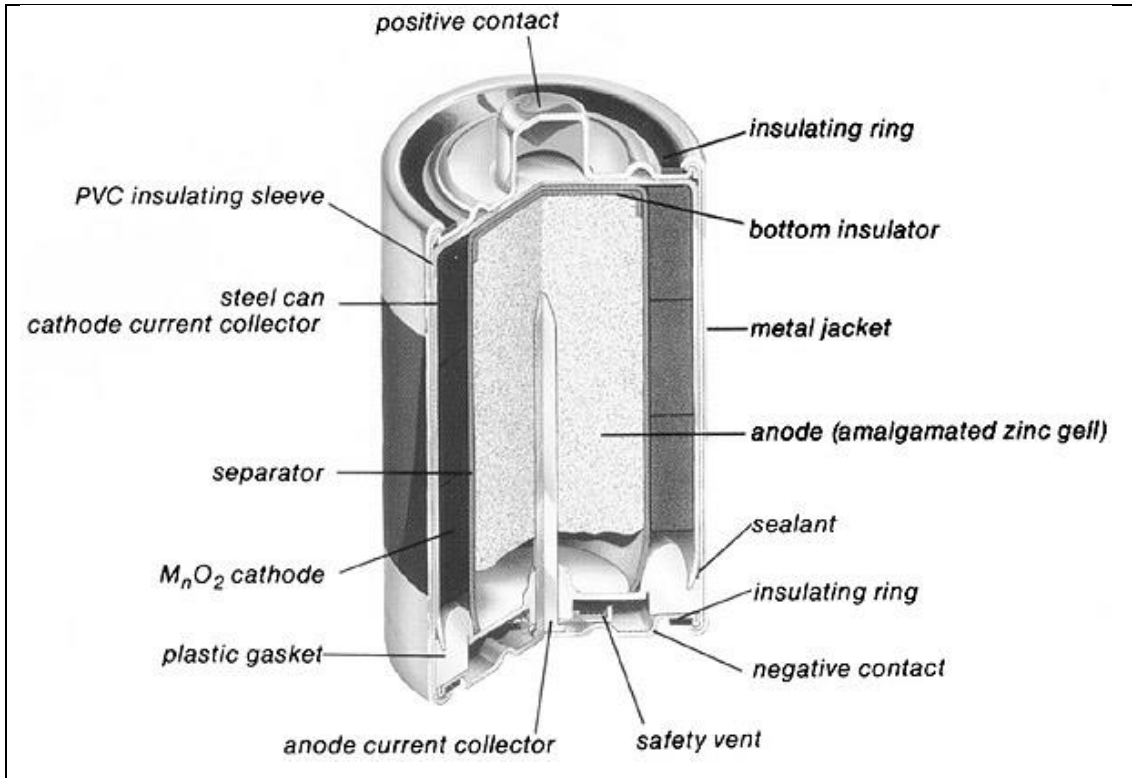
Fonte: Kimberly, 1951).

3.1.15 Baterias Alcalinas

Baterias de zinco-carbono eram as fontes primárias de energia até o fim dos anos 1950, porém a baixa duração e facilidade de descarga limitavam seu uso. Um engenheiro canadense chamado Lewis Urry, foi encarregado de encontrar uma maneira de aumentar o tempo de vida útil dessas baterias pela Eveready Battery Company. Urry descobriu que fazendo uso de baterias alcalinas ofereceriam mais vantagens à companhia, fornecendo mais energia a maiores correntes(KÖHLER; ANTONIUS; BÄUERLEIN, 2004).

A bateria desenvolvida por Urry, como mostrada na Figura 17, consistia de um cátodo de dióxido de manganês e um ânodo de zinco em pó com um eletrólito alcalino, com maior área de superfície. Essas baterias chegaram ao mercado em 1959 (KÖHLER; ANTONIUS; BÄUERLEIN, 2004).

Figura 17 - Bateria Alcalina, desenvolvida por Lewis Urry (1927-2004), em 1955, ao pesquisar maneiras de estender a vida útil de baterias de zinco-carbono.

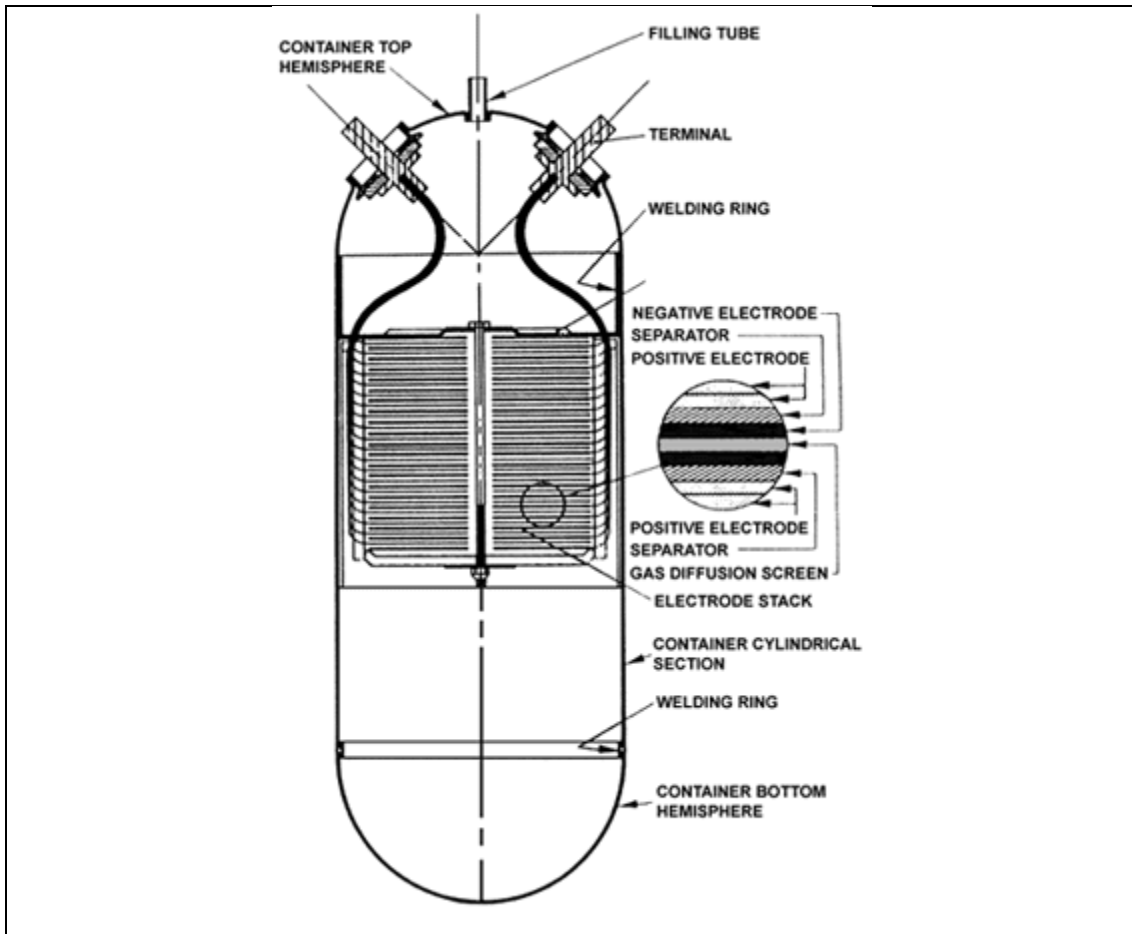


Fonte: Tamada; Nakamura; Kose, 2015.

3.1.16 Baterias de níquel-hidrogênio e níquel metal-hidreto

A bateria de níquel-hidrogênio entrou no mercado como um subsistema de armazenamento de energia para satélites de comunicação comercial, representada na Figura 18.

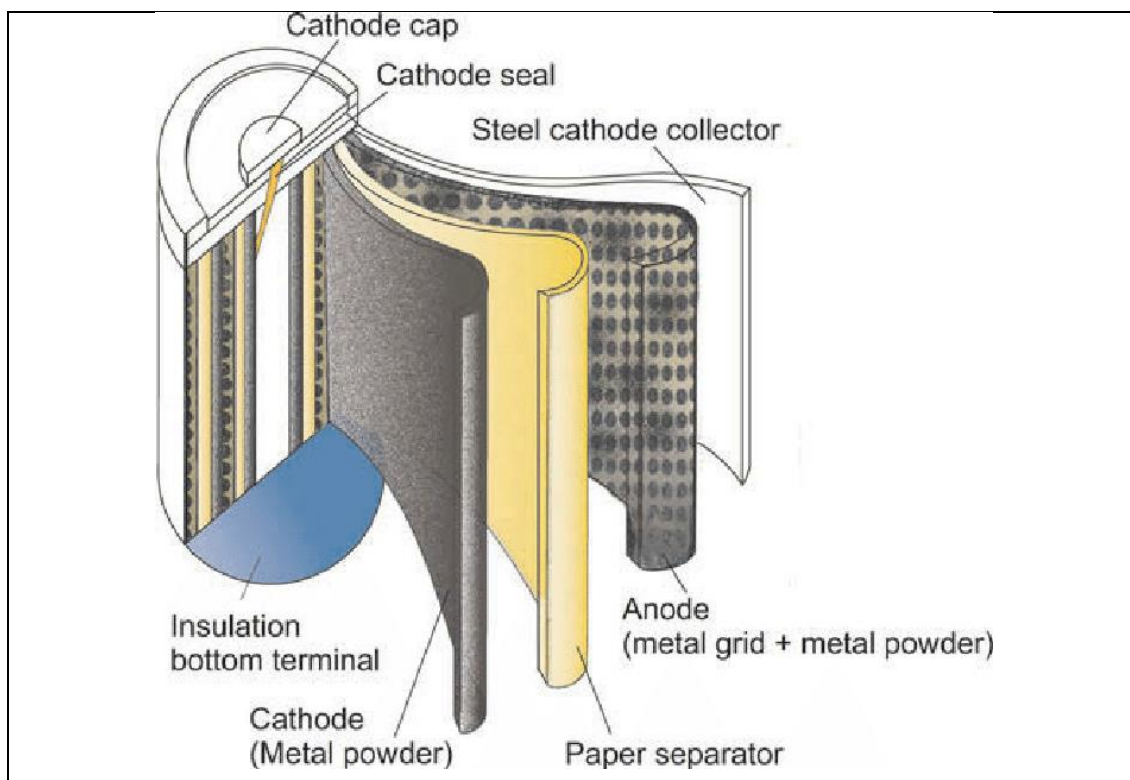
Figura 18 - Bateria de Níquel Hidrogênio.



Fonte: Dunlop; Gopalakrishna; Yi, 1993).

A bateria de níquel metal-hidreto (NiMH) de consumo para aplicações menores, representada pela Figura 19, surgiu no mercado em 1989, como uma variação da bateria de níquel-hidrogênio dos anos 70. Baterias NiMH tendiam a ter vida útil mais longa do que as baterias de NiCd, e devido a toxicidade saliente do cádmio, se tornaram alternativas menos prejudiciais ao meio ambiente (ZHANG et al., 1998).

Figura 19 - Bateria de Níquel Metal-Hidreto.



Fonte: Lin et al.,, 2015.

3.1.17 Baterias de Lítio e Íon-lítio

Em meados do século XX, as limitações das baterias, então utilizadas, inspiraram a busca por outras configurações, que pudessem fornecer maiores valores de capacidade específica e de energia específica e, assim, o lítio tornou-se um alvo importante. Esse metal, descoberto em 1817 por John August Arfwedson, possuía excelentes propriedades para servir como um componente em baterias. É o mais leve dos metais, com uma densidade de apenas $0,53 \text{ g/cm}^3$ e seu potencial de eletrodo padrão é bastante eletronegativo, sendo $-3,05 \text{ V}$ vs EPH (eletrodo padrão de hidrogênio). Entretanto, o lítio metálico é muito reativo, não podendo estar em contato com a água ou com o ar. Conseqüentemente, eletrólitos não aquosos tiveram que ser desenvolvidos (GLAIZE; GENIES, 2012).

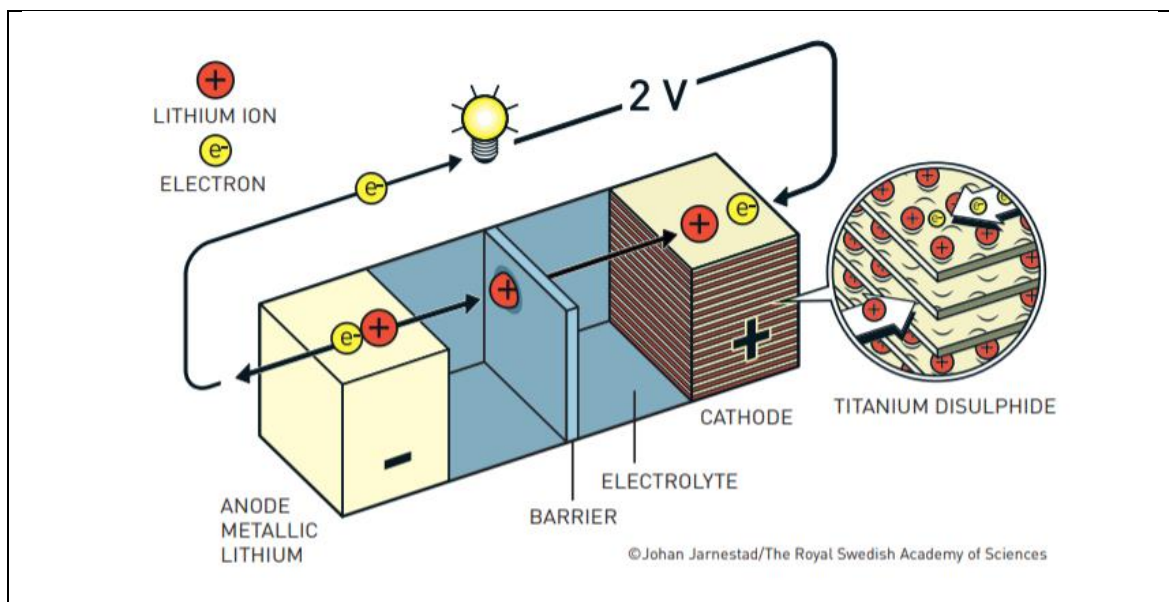
O princípio de funcionamento das baterias recarregáveis de íon-lítio envolve, durante seu descarregamento, processos de inserção de íons lítio para o eletrodo, também denominado composto de intercalação. Contrariamente, durante seu carregamento, processos de extração de íons lítio do eletrodo para o composto de intercalação. Esses processos, acompanhados por um fluxo de íons lítio através do

eletrólito, decorrem de reações de redução ou oxidação do eletrodo, acompanhado de consumo ou liberação de elétrons para o circuito externo (WHITTINGHAM, 2004).

Esse conceito foi primeiramente demonstrado por Whittingham, em 1976, para uma bateria recarregável de lítio constituída por um cátodo de dissulfeto de titânio (TiS_2), um ânodo de lítio metálico (Li) e um eletrólito não aquoso. O dissulfeto de titânio é um composto de intercalação, já que apresenta estrutura lamelar. Durante o descarregamento espontâneo da bateria proposto por Whittingham, ocorre a reação de íons Ti^{4+} para Ti^{3+} e, conseqüentemente, íons lítio (Li^+) são inseridos entre as camadas de sulfeto na estrutura do composto para a devida compensação de carga elétrica no material. Durante o carregamento, ocorre o processo inverso, a reação de oxidação de íons Ti^{3+} para Ti^{4+} com a conseqüente extração de íons lítio da estrutura do TiS_2 intacta ao longo de vários ciclos de carregamento e descarregamento garante a reversibilidade deste processo (WHITTINGHAM, 2004).

O potencial de célula dessa primeira bateria de lítio proposta por Whittingham, dado pela diferença entre os potenciais de eletrodo dos materiais usados como cátodo (TiS_2) e ânodo (Li), era da ordem de 2,5 V (WHITTINGHAM, 2004), e está representada na Figura 20.

Figura 20 - Bateria de lítio utilizando o Li_xTiS_2 como cátodo.



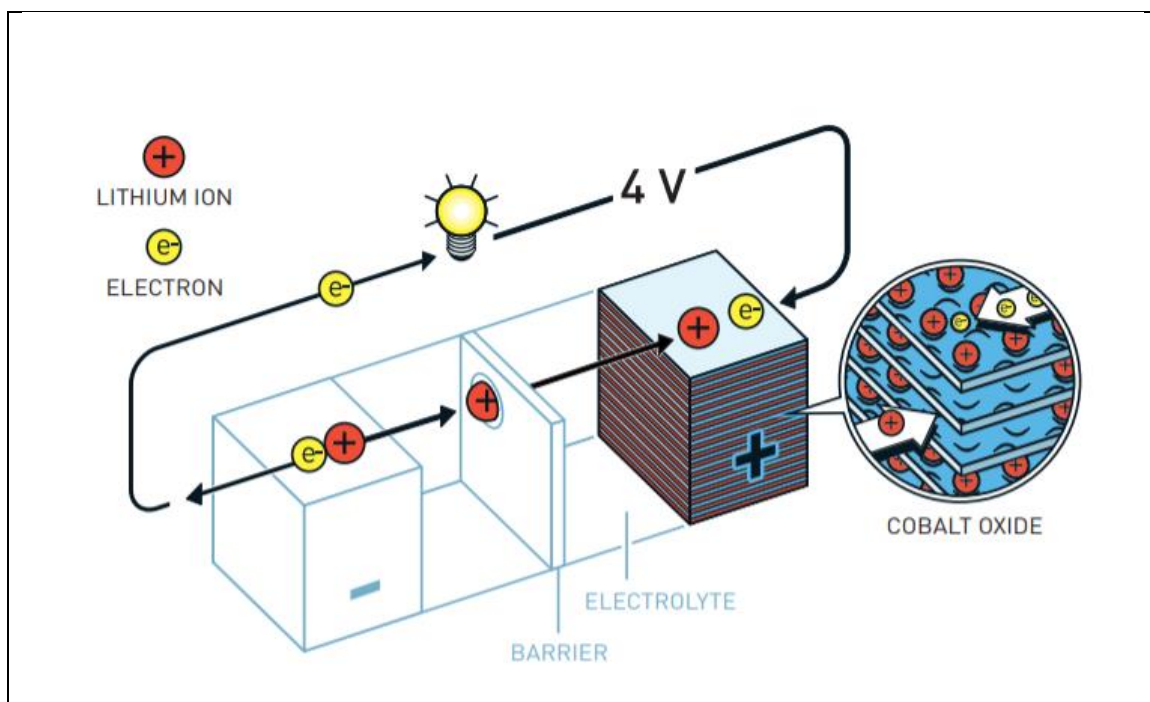
Fonte: The Royal Swedish Academy Of Sciences, 2019.

Com a demonstração do conceito de bateria recarregável de lítio usando TiS_2 como cátodo, diversos outros sulfetos, selenetos e teluretos foram investigados como

material de cátodo, ainda na década de 1970. Entretanto, a grande maioria desses materiais apresentou valor de potencial de célula menor que 2,5 V em relação ao ânodo de Li em solução não aquosa contendo íons Li^+ (MIZUSHIMA et al., 1980).

Conseqüentemente, com o intuito de aumentar a energia específica fornecida por uma bateria de lítio, ou seja, maiores valores de potencial de célula e capacidade específica, diversos pesquisadores, dentre eles Goodenough, estudaram alguns óxidos como material de cátodo no início de 1980 e intensivamente na década de 90. Foram propostas diversas matrizes hospedeiras de óxidos de metais de transição com estruturas bi e tridimensionais que também permitem intercalação de íons lítio. Valores de potencial de célula de até 5 V foram obtidas, como observado na Figura 21. Podemos destacar o cobaltato de lítio, Li_xCoO_2 , podendo exibir um potencial de célula de até 4,5 V e capacidade específica próxima de 150 Ah/kg, sendo representada na Figura 21. Esse material foi originalmente proposto como cátodo pelo grupo de Goodenough (MIZUSHIMA et al., 1980).

Figura 21 - Bateria de lítio que utiliza Li_xCoO_2 como cátodo.

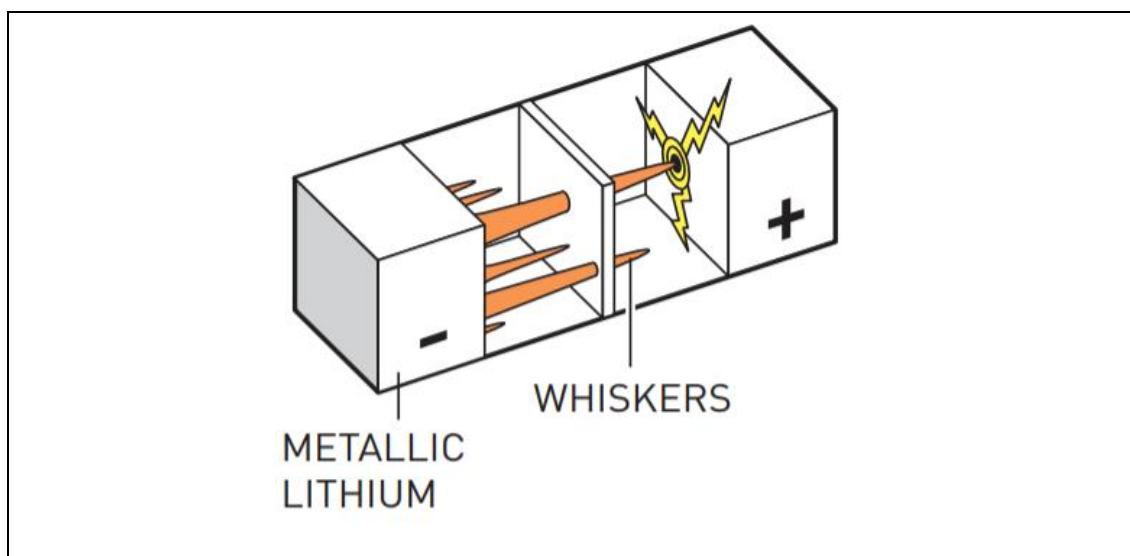


Fonte: The Royal Swedish Academy Of Sciences, 2019.

Apesar das baterias recarregáveis de lítio fornecerem altos valores de capacidade específica ao se usar óxidos metálicos, como material de cátodo, a sua comercialização apresentou problemas devido ao ânodo de lítio metálico. Dada a

reatividade química deste metal, depósitos não uniformes de lítio tendem a ser formados durante o carregamento da bateria. Tais depósitos podem provocar o fim da vida da bateria por curto-circuito, bem como sérios problemas de segurança devido ao demasiado aquecimento local e a possibilidade de ocorrerem incêndios, sendo representados na Figura 22 (WHITTINGHAM; GAMBLE, 1975).

Figura 22 - Formação de depósitos de lítio (dendritos) levando a um possível curto-circuito.



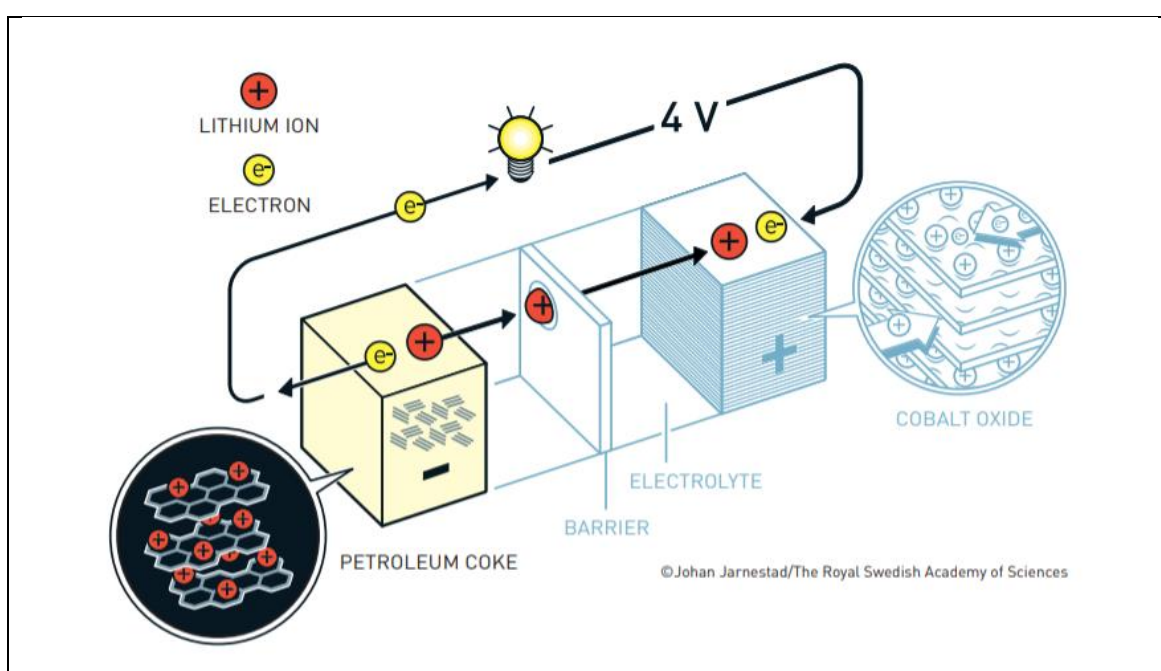
Fonte: The Royal Swedish Academy Of Sciences, 2019.

As dificuldades associadas à utilização de lítio metálico como ânodo, impulsionaram o desenvolvimento das baterias recarregáveis de íons lítio, constituídas por compostos de intercalação, tanto para o material de cátodo como para o material de ânodo. Além disso, na década de 1980, a busca pela indústria de eletroeletrônicos no Japão, por baterias mais leves e recarregáveis motivou as pesquisas sobre materiais carbonáceos para o ânodo (WHITTINGHAM; GAMBLE, 1975).

Quando Akira Yoshino pensou em produzir uma bateria recarregável funcional, utilizou Li_xCoO_2 como cátodo e testou vários materiais de carbono como ânodo. Sabia-se que íons Li^+ poderiam ser intercalados nas camadas moleculares do grafite, mas este se mostrou instável no eletrólito da bateria, sendo que as seguidas intercalações de espécies do eletrólito levava a esfoliação e destruição dos ânodos de grafite. Neste contexto, o grande avanço proposto por Yoshino e colaboradores ocorreu em 1985, quando reduziram eletroquimicamente uma amostra de coque e os íons de lítio foram

atraídos espontaneamente para dentro do material. Na sequência, ao usar o coque litiado como ânodo da bateria, os elétrons e os íons lítio fluíram espontaneamente em direção ao óxido de cobalto no cátodo, dando origem assim a uma bateria leve, estável, com alta capacidade específica e com 4 V de potencial de célula. Os domínios cristalinos do coque teriam sido protegidos da esfoliação pelas regiões amorfas no seu entorno e, assim, os íons lítio poderiam ser intercalados de maneira repetitiva e eficiente no material, sendo esta configuração representada na Figura 23.

Figura 23 - Configuração de uma bateria de íons lítio.

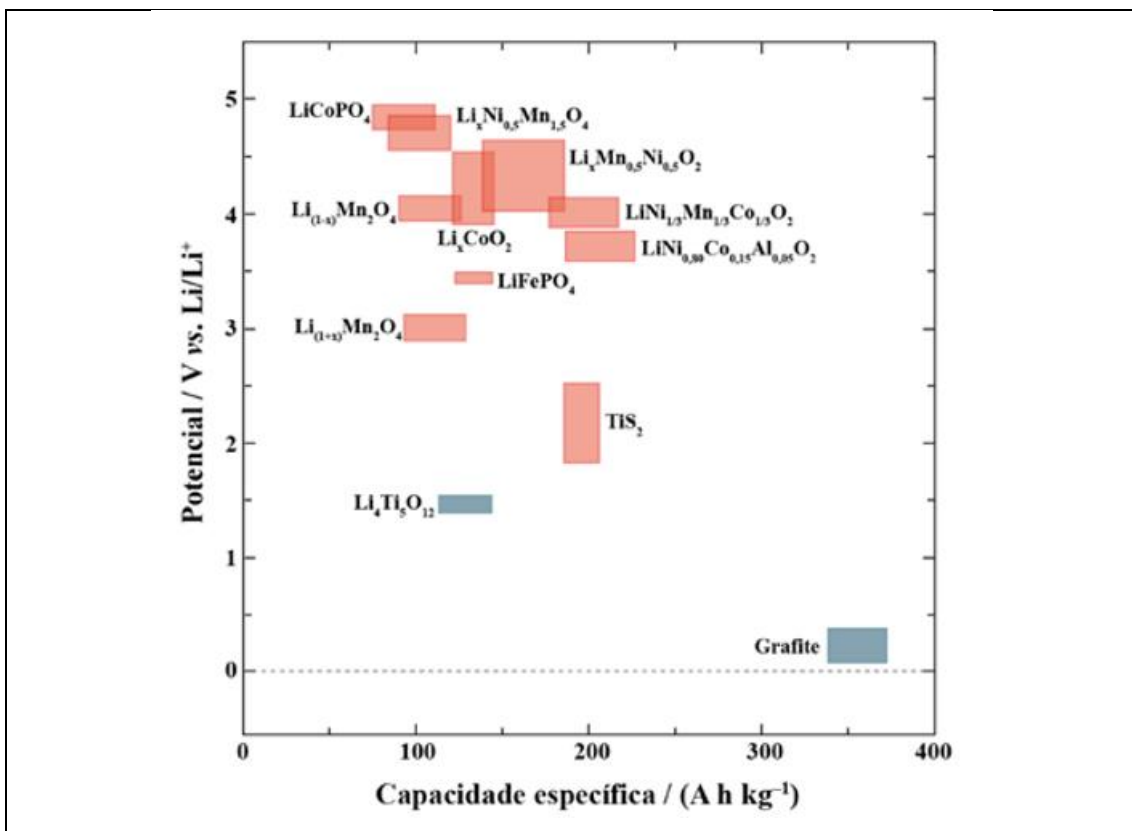


Fonte: The Royal Swedish Academy Of Sciences, 2019.

Alguns anos depois, descobriu-se que a grafite também poderia ser utilizada como material de ânodo, desde que combinada com um eletrólito adequado. Ao empregar solventes contendo carbonato de etileno, uma interfase de eletrólito sólido era formada na superfície do ânodo de grafite, durante os primeiros ciclos de carregamento e descarregamento, a qual passava a proteger o material de carbono da esfoliação e consequente decomposição. Essa descoberta foi rapidamente adotada pela comunidade e, conseqüentemente, uma nova geração de baterias de íons lítio foi desenvolvida, baseada no grafite como material de ânodo, produzindo um potencial de célula de 4,2 V e energia específica de aproximadamente 150 Wh/kg (WHITTINGHAM, 2004).

A primeira bateria de íons lítio comercial foi lançada pela Sony em 1991, tendo o cabaltato de lítio (Li_xCoO_2) como material de cátodo e grafite litiado (Li_yC) como material de ânodo (CHEN et al., 2015). Essa estratégia exigiu escolhas cuidadosas de pares de materiais de cátodo e ânodo da bateria, a fim de se obter um potencial de célula de pelo menos 3 V e uma energia específica razoável, sem aumentar indevidamente sua massa ou seu volume. Dentre os diversos compostos de intercalação, o cobaltato de lítio (Li_xCoO_2), o niquelato de lítio (Li_xNiO_2), o manganato de lítio ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), ou combinações destes últimos, bem como o fosfato de lítio e ferro (Li_xFePO_4), com potenciais de célula no intervalo de 3 a 5 V vs Li/Li^+ , são os mais empregados como material de cátodo (MIZUSHIMA et al., 1980). A Figura 24 expõe o potencial e a capacidade específica dos compostos de intercalação testados.

Figura 24 - Ilustração esquemática de diferentes materiais de eletrodo em termos de potencial de célula e capacidade específica, que podem ser usados na montagem de baterias de lítio ou íon-lítio, destacando potenciais mais positivos para cátodo e menos positivos para ânodo.



Fonte: Mizushima et al, 1980.

Por outro lado, a grafite e o coque, com baixa densidade e potencial menor que 0,5 V vs Li/Li⁺, têm sido os materiais mais utilizados como ânodo em baterias de íon-lítio. Neste caso, durante o processo de descarregamento da bateria, os íons lítio migram do ânodo de grafite litiada (Li_yC) para o cátodo de cobaltato de lítio (Li_xCoO₂) através do eletrólito, e os elétrons fluem através do circuito externo. Sendo o material de cátodo relativamente estável no eletrólito, essa bateria de íons lítio apresenta um número alto de ciclos repetitivos de carregamento e descarregamento, girando em torno de 1000 ciclos, com boa manutenção da capacidade específica inicial (MIZUSHIMA et al., 1980).

3.1.18 Baterias de lítio-polímero

As baterias de lítio polímero são reconhecidas como a nova geração das baterias portáteis recarregáveis, que substituirão as atuais de íons de lítio. Essas novas baterias apresentam melhor desempenho e mais segurança no manuseio com relação às anteriores (REDDY; LINDEN, 2011).

A principal diferença entre esses dois tipos de baterias é a composição do eletrólito. Nas baterias de lítio polímero, este é composto por um polímero condutor sólido, que substitui os solventes voláteis. Essa alteração permite eliminar os riscos de fogo, considerando que são estes eletrólitos que inflamam, durante situações extremas, provocando a explosão dessas baterias (REDDY; LINDEN, 2011).

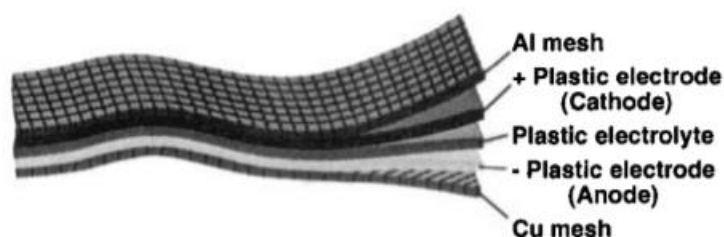
A maior segurança garantida por esse tipo de bateria possibilita que sejam fabricadas sem a blindagem metálica que reveste os eletrodos, sendo que não necessitam de uma proteção robusta, diminuindo sua massa e volume, que permite a confecção de baterias menores e de designs variados, adaptando-se às exigências da evolução tecnológica (REDDY; LINDEN, 2011).

Para que esse tipo de bateria apresente bom desempenho, a matriz polimérica deve apresentar boa condutividade iônica, boas propriedades mecânicas, bom contato interfacial com os eletrodos, alta estabilidade química e térmica em uma ampla faixa de operação, segurança e facilidade de fabricação. No entanto, as matrizes poliméricas usadas atualmente, possuem baixa condutividade iônica em baixas temperaturas, devido a alta cristalinidade do material em tal situação, necessitando portanto de aditivos para aumentar seu desempenho (CROCE et al., 2003).

As estruturas que possuem tais características são: óxido de polietileno (PEO), óxido de polipropileno (PPO), poliácridonitrila (PAN), polimetacrilato (PMMA), policloreto de vinila (PVC) e fluoreto de olivinilideno (PVDF), sendo o PEO o mais utilizado (CROCE et al., 2003).

Em relação aos eletrodos, as baterias lítio-polímero possuem estrutura semelhante às BIL, utilizando os mesmos coletores de carga e materiais ativos. A diferença está no fato de os materiais ativos estarem misturados a polímeros plastificantes, formando um material compósito, como representado na Figura 25.

Figura 25 – Estrutura das baterias de lítio-polímero.



Fonte: Reddy; Linden, 2011.

3.2 Metais

3.2.1 Lítio

3.2.1.1 Aspectos Gerais

O lítio (Li) é um elemento químico de número atômico 3 e massa atômica 7u, sendo pertencente ao grupo 1 da tabela periódica e está entre os elementos alcalinos. A nomenclatura do lítio vem do grego lithos, referente a pedra, porque em sua descoberta só era encontrado em pedras. Na sua forma pura, é um metal macio, de coloração branco-prateada, que se oxida rapidamente no ar ou na água e foi isolado apenas em 1855, pelo alemão Robert Wilhem Bunsen (ALECRIM, 1982).

3.2.1.2 Fontes

Não se encontra em abundância na crosta terrestre, é um metal escasso disperso em certos minerais, dispostos na Tabela 5. Dentre esses, os mais

importantes são espodumênio, lepidolita, petalita e ambligotina. No Brasil, eles ocorrem em pegmatitos graníticos diferenciados e são explotados para aplicações industriais, sendo que o único que atualmente possui uma rota economicamente viável para a extração do lítio é o espodumênio (BRAGA; SAMPAIO, 2008).

Pode ser encontrado também em sais naturais, águas salgadas e águas minerais.

Tabela 5 - Principais minerais contendo lítio em sua estrutura.

Minerais	Fórmula
Ambligonita	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$
Eucryptita	LiAlSiO_4
Lepidolita	$\text{K}(\text{Li},\text{Al}_3)(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$
Petalita	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$
Espodumênio	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
Zinnwaldita	$\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$

Fonte: Adaptado pelo autor de Braga; Sampaio, 2008.

3.2.1.3 Aplicações

Em termos mundiais, a principal aplicação do lítio é no setor de baterias, devido a proliferação de equipamentos eletroeletrônicos portáteis, graças a seu alto potencial químico. Entre seus derivados, o hidróxido e o carbonato de lítio figuram entre os mais utilizados industrialmente, servindo também de insumo para a obtenção de outros compostos e do metal. Ambos são empregados na fabricação de baterias secundárias e em sistemas de tratamento de ar.

A maior aplicação industrial do hidróxido de lítio é na produção de graxas de lubrificantes, conferindo-lhes elevada resistência à umidade e à alta temperatura. O carbonato de lítio, por sua vez, é também utilizado na eletrólise do alumínio, diminuindo a temperatura necessária e assim gerando uma redução no consumo de energia. Compostos de lítio são ainda aplicados na indústria de cerâmica e de vidros, melhorando a viscosidade e resistência, e na indústria farmacêutica, em remédios para o tratamento psiquiátrico de distúrbios bipolares, entre outros (BRAGA; FRANÇA, 2013).

3.2.1.4 Oferta Mundial

As reservas de lítio foram estimadas em 14,5 milhões de toneladas de LiO_2 , sendo que a produção mundial, entre os países que divulgam dados, foi de 35.540 toneladas. Destaca-se a crescente da Argentina, e a estabilidade da Austrália e do Chile, que mantiveram a liderança. Na Tabela 6, observa-se as reservas e a produção anual dos cinco maiores produtores de lítio no mundo frente ao Brasil.

Tabela 6 - Reserva e produção mundial, dados em óxido de lítio (LiO_2).

Países	Reservas (10^3 t)	Produção Anual (t)
Brasil	54	440
Austrália	1600	14300
Chile	7500	12000
Argentina	2000	5700
China	3200	2000
Zimbábue	23	900

Fonte: Adaptado pelo autor de Garcia, 2017.

3.2.2 Cobalto

3.2.2.1 Aspectos Gerais

O cobalto (Co) é um elemento químico de número atômico 27 e massa atômica 58,93u, sendo pertencente ao grupo 9 da tabela periódica, classificado como metal de transição. O nome do metal é originado da mitologia germânica, que faz alusão a um duende chamado “Kobalt”, por que os mineiros acreditavam que o cobalto era um metal contaminante sem utilidade e a figura do duende estar ligada a seres malfazejos. Esse elemento foi isolado em 1735 pelo químico sueco George Brandt.

Possui dureza acentuada, propriedades magnéticas e é quebradiço, tendo uma cor cinza-aço, se assemelhando ao ferro (NASCIMENTO, 2019).

3.2.2.2 Fontes

O cobalto é encontrado na natureza frequentemente em estado de oxidação +2, porém também pode aparecer nas formas +3, +1 e menos comum no estado +4. Pode ser encontrado em vários minerais, como demonstrado na Tabela 7, sendo o mais famoso deles a cobaltita. Esse mineral é um sulfeto de cobalto e arsênio característico de depósitos hidrotermais e metamórficos.

Tabela 7 - Principais minerais contendo cobalto em sua estrutura.

Mineral	Fórmula
Alloclasita	(Co,Fe)AsS
Carrollita	CuCo ₂ S ₄
Cobaltita	CoAsS
Moorhouseita	CoSO ₄ .6H ₂ O
Safflorita	(Co,Fe)As ₂
Skutterudita	CoAs ₃

Fonte: Adaptado pelo autor de Nascimento, 2019.

3.2.2.3 Aplicações

O cobalto é historicamente conhecido pela sua aplicação como pigmento azul de vidros e cerâmicas. Atualmente, é utilizado em superligas, ferramentas de corte, revestimento de superfície e muitas outras matérias. Sua versatilidade lhe garante uma posição de elemento tecnologicamente essencial (NASCIMENTO, 2019).

Devido à grande demanda de aparelhos recarregáveis, uma das aplicações mais importantes do cobalto é na produção de baterias. Além de aumentar o tempo de carga, a adição de cobalto torna o produto mais seguro e estável diminuindo o inchaço, e portanto, risco de corrosão e explosão. O ⁶⁰Co é usado em radiografia e em radioterapia por ser uma potente fonte de raios gama (NASCIMENTO, 2019).

3.2.2.4 Oferta Mundial

A República Democrática do Congo (RDC) é o maior produtor mundial de minério de cobalto, enquanto que a China é o maior refinadora. A RDC produziu 58% de todo o cobalto no mundo, e a China foi responsável por refinar 59% de toda a produção mundial. O cobalto sofreu uma alta em seu valor devido à sua crescente utilização em baterias para carros elétricos bem como um novo código de minas estabelecido na RDC (FONSECA, 2016). Na Tabela 8, observamos uma comparação entre o Brasil e os maiores produtores mundiais.

Tabela 8 - Principais produtores mundiais de cobalto e suas reservas.

Países	Reservas (10⁶ t)	Produção Anual (t)
Brasil	70000	185
RDC	3500000	64000
Rússia	250000	5600
Austrália	1200000	5000
Canadá	250000	4300
Cuba	500000	4200

Fonte: Adaptado pelo autor de Fonseca, 2016.

3.2.3 Manganês

3.2.3.1 Aspectos

O manganês (Mn) é um elemento químico de número atômico 25 e massa atômica 54,938u, sendo pertencente ao grupo 7 da tabela periódica, pertence à classe dos metais de transição. O termo manganês deriva do latim “magnes” (magnético), devido a sua semelhança com o cromo e o ferro (LUZ; LINS, 2008).

Suas características incluem alto grau de dureza, porém quebradiço, encontra-se no estado sólido e apresenta-se como um metal cinza brilhante. Foi descoberto em 1774 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele e isolado no mesmo ano por seu colaborador Johan Gottlieb Gahn (LUZ; LINS, 2008).

3.2.3.2 Fontes

Participa da composição de dezenas de minerais, sob a forma de dióxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. A pirolusita, o psilomelano e manganita destacam-se como dióxidos de manganês de maior importância econômica, embora alguns como o criptomelano e a rodonita venham ganhando destaque, como demonstrados na Tabela 9 (BRAGA; SAMPAIO, 2008).

Tabela 9 - Principais minerais contendo manganês em sua estrutura.

Mineral	Fórmula Química
Braunita	$Mn^{2+}Mn^{3+}6SiO_{12}$
Psilomelano	$(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}$
Manganita	$MnO(OH)$
Pirolusita	$B-MnO_2$
Criptomelano	$K (Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$
Rodonita	$(Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ca) SiO_3$

Fonte: Adaptado pelo autor de Braga; Sampaio, 2008.

3.2.3.3 Aplicações

Os primeiros registros de utilização do manganês como pigmento remontam ao período paleolítico, há cerca de 15.000 anos?. No Egito antigo, compostos de manganês eram utilizados na fabricação de vidros. Apenas no século XIX que o manganês se tornou indispensável para a indústria metalúrgica, quando as ligas de manganês foram desenvolvidas (LUZ; LINS, 2008).

O manganês é o quarto metal mais utilizado do mundo, é essencial na produção do aço. Cerca de 90% do consumo é direcionado a siderurgia. Também é combinado, além do ferro, com cobre, zinco, alumínio, estanho e chumbo para a produção de diversas ligas. O minério de manganês tem destinações não metalúrgicas, sendo empregado em componentes de pilhas e baterias, na agricultura (fertilizantes, fungicidas e rações) e em compostos químicos na produção de agentes oxidantes para corantes, aromatizantes, de secagem, de pintura e vedação (LUZ; LINS, 2008).

3.2.3.4 Oferta Mundial

O minério manganês se encontra entre os vinte elementos mais abundantes na crosta terrestre, no entanto é raro encontrar um depósito do minério. Estimativas apontam que a cada 300 concentrações de manganês apenas uma pode ser considerada depósito (FONSECA, 2016).

Existem grandes reservas de manganês no fundo dos mares, a uma profundidade de aproximadamente 5.000 metros, o que torna sua exploração muito difícil e cara. Estes depósitos são vistos como potencialmente exploráveis a longo prazo. Os principais produtores mundiais estão representados na Tabela 10 (FONSECA, 2016).

Tabela 10 - Principais produtores mundiais de níquel e suas reservas.

Países	Reservas (106 t)	Produção Anual (103 t)
Brasil	1200	1200
África do Sul	2000	5300
China	480	2500
Austrália	940	2200
Gabão	200	1600
Índia	340	790

Fonte: Adpatado pelo autor de Fonseca, 2016.

3.2.4 Níquel

3.2.4.1 Aspectos Gerais

O níquel (Ni) é um elemento químico de número atômico 28 e massa atômica 58,7u. É um elemento de transição localizado no grupo 10 da tabela periódica. O nome deriva da palavra alemã “kupfernickel”, em uma referência à nicolita (mineral raro, encontrado em hidrotermas, de fórmula química NiAs), utilizada pelos mineiros alemães à época de sua identificação no século XVII (FONTE-BOA, 2018).

É um metal branco prateado, dotado de qualidades significativas à utilização industrial, como ductilidade, maleabilidade, grande resistência à corrosão e oxidação.

Sua importância econômica sofreu uma reviravolta em 1820, quando Michael Faraday obteve sucesso em elaborar a liga de ferro-níquel, indispensável ao progresso da moderna economia industrial. Isolado em 1751 pelo sueco Axel Fredrik Cronstedt (FONTE-BOA, 2018).

3.2.4.2 Fontes

O níquel é encontrado na natureza em vários estados de oxidação (0,+1,+2,+3,+4), sendo o mais comum o +2, e nesta forma possui alta afinidade com o ferro e o enxofre, possibilitando classificá-lo como um elemento siderófilo e calcófilo. Naturalmente, o níquel pode ocorrer em vários minerais, como mostrado na Tabela 11, sendo que a maioria deles é raro. Os dois mais recorrentes são a pentlandita e a garnierita (BRAGA; SAMPAIO, 2008).

Tabela 11 - Principais minerais contendo níquel em sua estrutura.

Mineral	Fórmula Química
Níquel-Ferro nativo	Ni_3Fe
Pentlandita	$(Fe,Ni)_9S_8$
Violarita	Ni_2FeS_4
Gersdorffita	$NiAsS$
Garnierita	$(Ni,Mg)_6[(OH)_8Si_4O_{10}]$
Niccolita	$NiAs$

Fonte: Adaptado pelo autor de Braga; Sampaio, 2008.

3.2.4.3 Aplicações

O níquel é mundialmente reconhecido pela sua utilização na cunhagem de moedas. Manuscritos chineses de 1.400-1.700 A.C já reportavam sua utilização para tais fins. Atualmente, possui grande aplicabilidade em ligas metálicas. Estima-se que 65% do consumo no níquel seja na fabricação de aço inoxidável e outros 20% vão para a produção de superligas empregadas na indústria militar e aeroespacial. O restante, cerca de 15% é empregada em materiais de revestimento, cunhagem de

moedas e baterias recarregáveis. Vale mencionar que o níquel é um material altamente reciclável, sendo que 50% do empregado na produção de aço provém do reaproveitamento (FONTE-BOA, 2018).

3.2.4.4 Oferta Mundial

O níquel é primariamente comercializado na forma de metal refinado (cátodo, pó, briquete) ou ferro-níquel. Na Tabela 12, podemos ver os principais produtores mundiais e como o Brasil se compara a eles (FONSECA, 2016).

Tabela 12 - Principais produtores mundiais de níquel e suas reservas.

Países	Reservas (103 t)	Produção Anual (103 t)
Brasil	6700	54
Rússia	6000	262
Indonésia	3900	203
Austrália	24000	165
Canadá	3800	137
Filipinas	1100	137

Fonte: Fonseca, 2016.

3.2.5 Ferro

3.2.5.1 Aspectos Gerais

O ferro é um elemento químico de número atômico 26 e massa atômica 55,85u. É um metal de transição e se encontra no grupo 8 da tabela periódica. É um metal maleável, tenaz, de coloração cinza prateado, apresentando propriedades magnéticas a temperatura ambiente, assim como o níquel e o cobalto (DUARTE, 2019).

3.2.5.2 Fontes

Apesar de ser um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre (correspondendo a mais de 4%), raramente é encontrado isolado na natureza. Por isso, é encontrado prioritariamente na forma de óxidos (magnetita e hematita), hidróxidos (goethita e limonita), sulfetos (pirita, pirrotita), carbonatos (siderita e ankerita) e em silicatos (greenalita), mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Principais minerais contendo ferro em sua estrutura.

Mineral	Fórmula
Magnetita	Fe_3O_4
Hematita	Fe_2O_3
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$
Limonita	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Pirita	FeS_2
Pirrotita	FeS
Siderita	FeCO_3
Ankerita	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$
Greenalita	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Fonte: Adaptado pelo autor de Braga; Sampaio, 2008.

3.2.5.3 Aplicações

A principal aplicação do minério de ferro é na indústria do aço, que utiliza cerca de 98% de toda a produção mundial, sendo esta uma basicamente uma liga de ferro e carbono. Encontra-se presente nos mais diversos campos da vida moderna, com destaques em suas aplicações na engenharia civil, indústria de transportes, compostos eletrônicos, dentre outros (DUARTE, 2019).

3.2.5.4 Oferta Mundial

O minério de ferro é abundante em todo o mundo, porém apenas cinco países detêm 77% das jazidas. O Brasil abriga 8,3% de todas as reservas, e apresentam o

maior teor de ferro associado, cerca de 60%. Na Tabela 14, podemos observar o Brasil frente aos maiores produtores do mundo (FONSECA, 2016).

Tabela 14 - Principais produtores mundiais de ferro e suas reservas.

Países	Reservas (106 t)	Produção Anual (106 t)
Brasil	23000	480
China	23000	1900
Índia	8100	380
Alemanha	50	360
Rússia	25000	230
Austrália	35000	56

Fonte: Fonseca, 2016.

3.2.6 Alumínio

3.2.6.1 Aspectos Gerais

O alumínio (Al) é um elemento químico de número atômico 13, massa atômica de 27u e classificado como metal de pós transição, pertencente ao grupo 13 da tabela periódica. É o segundo elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, após o silício (ABAL, 2017).

Possui características físico químicas de grande interesse para a indústria, como: baixa densidade, leveza, maleabilidade e ductilidade, além de excelente durabilidade e resistência à corrosão (ABAL, 2017).

3.2.6.2 Fontes

O alumínio é naturalmente encontrado no estado de oxidação +3 e comumente se coordena com o oxigênio em arranjos octaédricos ou tetraédricos. Ele não é encontrado em seu estado natural na crosta terrestre, sendo obtido a partir de seus óxidos e hidróxidos que formam a bauxita. A bauxita é uma rocha formada por minerais hidratados de alumínio. Tais minerais são formados nos processos de

intemperismo e alteração de rochas aluminosas, em clima tropical e subtropical. É rica em ferro e alumínio e pobre em silício e metais alcalinos. Os principais minerais contendo alumínio estão representados na Tabela 15 (BRAGA; SAMPAIO, 2008).

Tabela 15 - Principais minerais contendo alumínio em sua estrutura.

Minerais	Fórmulas
Feldspato	$(K, Na, Ca) (Si, Al)_4O_8$
Gibbsita	$\gamma Al(OH)_3$
Diásporo	$\alpha AlO(OH)$
Boehmita	$\gamma AlO(OH)$
Bayerita	$\alpha Al(OH)_3$

Fonte: Adaptado pelo autor de Braga; Sampaio, 2008.

3.2.6.3 Aplicações

O alumínio é utilizado na indústria de acordo com seu segmento, cada qual o utiliza conforme suas finalidades. É utilizado na forma de perfis extrudados, sendo que 60% desses são absorvidos pelo setor de construção civil, na forma de esquadrias (janelas e portas), forros, divisórias, acessórios domésticos. A indústria automotiva tem grande parte de seus fundidos e forjados (caixas de câmbio, carcaça de motores, rodas de veículos) compostos por alumínio (ABAL, 2017).

Quando adotado a forma de pasta e pó, é utilizado como desoxidante na indústria siderúrgica, explosivos para mineração, medicamentos antiácidos, passando por tintas, produtos químicos e farmacêuticos (ABAL, 2017).

3.2.6.4 Oferta Mundial

A bauxita e a alumina são os primeiros elos da cadeia de valor do alumínio. A maior parte da bauxita é usado para a fabricação da alumina, que por sua vez é utilizada na fabricação do alumínio metálico. Como regra geral, são necessárias 4 toneladas de bauxita seca para a produção de 2 toneladas de alumina, que produz 1 tonelada de alumínio (FONSECA, 2016).

O alumínio é o segundo metal mais utilizado no mundo, estando atrás apenas do ferro. No entanto, de maneira semelhante, cerca de 74% das jazidas de bauxita se encontram controladas por cinco países. No Brasil destaca-se o estado do Pará, que corresponde a 94% da produção nacional de bauxita (FONSECA, 2016). Os principais produtores mundiais estão representados na Tabela 16.

Tabela 16 - Principais produtores mundiais de alumínio e suas reservas.

Países	Reservas (106 t)	Produção Anual (103 t)
Brasil	2685	36375
Austrália	6000	83000
China	1000	68000
Guiné	7400	45000
Índia	590	27000
Jamaica	2000	8100

Fonte: Fonseca, 2016.

3.2.7 Cobre

3.2.7.1 Aspectos Gerais

O cobre (Cu) é um elemento químico de número atômico 29, massa atômica 63,55u e que pertence ao grupo 11 da tabela periódica, classificado como metal de transição. O nome deriva do termo em latim “Aes Cyprium”, o metal de Cyprus, associando-se ao fato da Ilha de Cyprus (Chipre) ter sido uma das primeiras fontes do metal, e posteriormente a denominação passou ficar conhecida como “cuprum”. Suas características físico-químicas de destaque são: ponto de fusão relativamente baixo, boa ductilidade, maleabilidade, resistência à corrosão e alta condutividade térmica e elétrica (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

3.2.7.2 Fontes

O cobre em estado puro, denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente está associado a outros elementos químicos, sendo possível dividir seu grupos minerais em dois grupos: primários ou sulfetados e secundários ou oxidados. Entre os primários se destacam-se: calcopirita, calcocita, bornita e covellita. Do lado dos secundários, destacam-se: cuprita, tenorita; os carbonatados malaquita e azurita e o silicato crisocola. Os principais minérios estão representados na Tabela 17 (BRAGA; SAMPAIO, 2008).

Tabela 17 - Principais minerais contendo cobre em sua estrutura.

Minerais	Fórmula
Calcopirita	CuFeS_2
Calcocita	Cu_2S
Bornita	Cu_5FeS_4
Covellita	CuS
Cuprita	Cu_2O
Tenorita	CuO
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Adaptado pelo autor de Braga; Sampaio, 2008.

3.2.7.3 Aplicações

Sua aplicação de destaque refere-se à condução de energia elétrica, por meio de fios, devido a sua capacidade dúctil. É aplicado com destaque em arquitetura, na montagem de telhados e detalhes. Em sua forma de sulfato é utilizado na agricultura para combate de fungos e repor carências em alguns solos. Também pode ser combinado com outros metais para a formação de ligas, algumas conhecidas como: cobre-estanho (bronze), cobre-zinco (latão) e cobre-ouro (ouro 18 quilates) (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

3.2.7.4 Oferta Mundial

O Chile se destaca como grande produtor mundial, sendo responsável por cerca de 30% da produção mundial. O Peru merece destaque também, reforçando a presença de minas de cobre na região andina. No Brasil, o Pará é responsável por 83% da produção nacional, com o restante sendo complementado por Goiás, Alagoas e Bahia (FONSECA, 2016). Estão representados na Tabela 18 os principais produtores mundiais.

A produção mundial ultrapassou em 160.00t o consumo, devido ao aumento da produção ter crescido em 1,7%, enquanto o consumo aumentou apenas 1% (FONSECA, 2016).

Tabela 18 - Principais produtores mundiais de cobre e suas reservas.

Países	Reservas (106 t)	Produção Anual (103 t)
Brasil	17	147
Chile	360	5360
Estados Unidos	70	1220
Peru	120	1049
China	63	915
Austrália	43	875

Fonte: Fonseca, 2016.

3.3 Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REE)

Em meio à abissal quantidade de resíduos sólidos gerados, um tipo específico merece um foco especial pela sua característica de periculosidade ao meio ambiente, que são os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, também denominados resíduos eletroeletrônicos, resíduos tecnológicos, e-resíduos ou popularmente lixo eletrônico, que podem ser definidos como: resíduos da rápida obsolescência de equipamentos eletrônicos, que incluem celulares, computadores, eletrodomésticos, dentre outros (ROBINSON, 2009).

Com os avanços da tecnologia, as indústrias se automatizaram, o que aumentou a utilização de equipamentos eletroeletrônicos. Esse tipo de equipamento também se

tornou comum no dia a dia do consumidor comum, frequentemente utilizados também em pequenos negócios e manufaturas. Ao mesmo tempo, o desenvolvimento contínuo de tecnologias mais rápidas, eficientes e confiáveis leva a uma diminuição do ciclo de vida dos produtos, sendo necessária a constante renovação e descarte das tecnologias ultrapassadas (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

De acordo com Balde *et al* (2015), o total de lixo eletrônico gerado no mundo atingiu aproximadamente 41,8 milhões de toneladas em 2014, cerca de 5,9kg por habitante. Namias (2013) sugere que o lixo eletrônico contém até 60 metais, incluindo cobre, ouro, prata e platina, que possuem alto valor e importância comercial; sendo que a recuperação desses metais pode suprir a demanda global até certo ponto.

3.3.1 Definição e categorias

De acordo com Widmer *et al* (2005), lixo eletrônico é um termo usado para se referir a todos os tipos de produtos elétricos e eletrônicos, ou suas partes, que tenham sido descartados sem a intenção de reutilização. Uma definição clara, porém abrangente, é importante ao se definir políticas de descarte.

Balde *et al* (2015) dividiu o lixo eletrônico em seis categorias, sendo elas:

1. Equipamentos de troca térmica: geladeiras, refrigeradores, ar condicionados;
2. Telas e monitores: televisões, monitores, notebooks, tablets;
3. Lâmpadas: lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de LED;
4. Equipamentos grandes: máquina de lavar, fogão elétrico, painéis fotovoltaicos;
5. Equipamentos pequenos: aspiradores, micro-ondas, ventiladores, calculadoras, rádios;
6. Equipamentos de telecomunicação: celulares, GPS, impressoras.

Gaidajis, Angelakoglou e Aktsoglou (2010) também incluíram equipamentos médicos, equipamentos esportivos e brinquedos.

3.3.2 Estatísticas

Balde *et al* (2015) Balde e colaboradores (2015) estimaram que o total de lixo eletrônico produzido no mundo em 2014 atingiu 41,8 milhões de toneladas e é

esperado que atinja 50 milhões de toneladas em 2018. O crescente anual estimada varia entre 3 e 5% (CUCCHIELLA et al., 2015), sendo esta taxa três vezes maior que qualquer tipo de lixo.

Na Tabela 19 podemos observar o total de lixo eletrônico produzido em cada categoria.

Tabela 19 – Produção global de REE em diferentes categorias.

Categorias	Quantidade (10⁶ toneladas)
Equipamentos de troca térmica	7,0
Telas e monitores	6,3
Lâmpadas	1,0
Equipamentos grandes	11,8
Equipamentos pequenos	12,8
Equipamentos de telecomunicação	3,0

Fonte: Kumar; Holuszko; Espinosa, 2017.

Na Tabela 20 observamos sua distribuição entre os continentes, mostrando que se trata de um problema global, porém é mais proeminente em regiões que se destacam economicamente.

Tabela 20 – Produção de REE por continente.

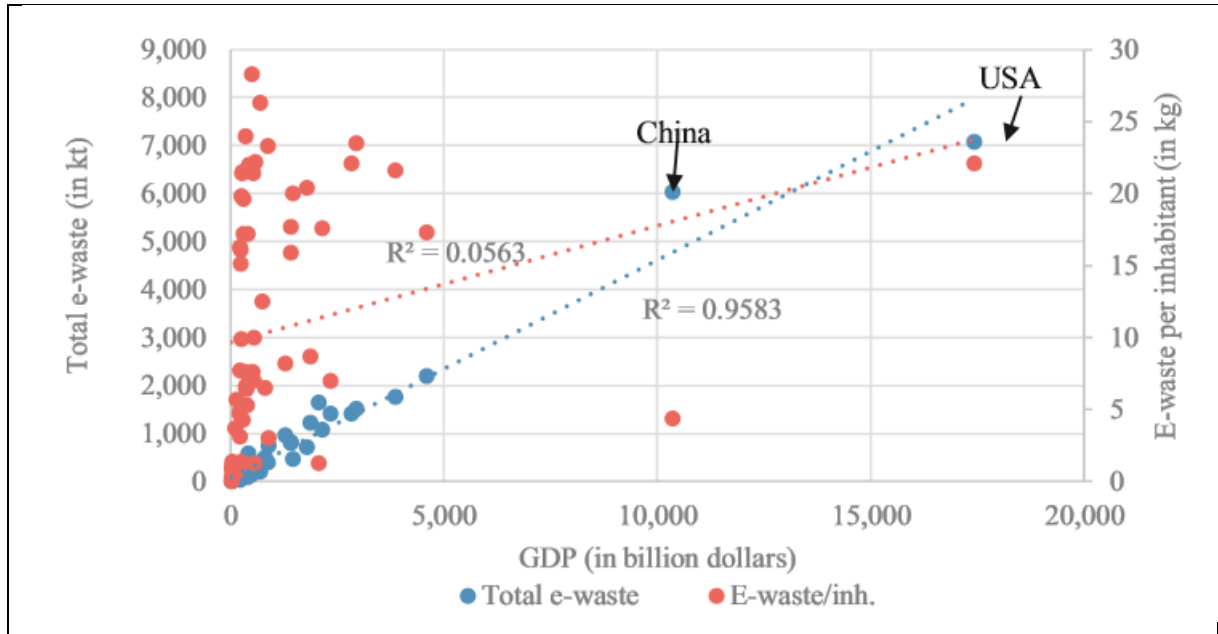
Continentes	Quantidade (10⁶ toneladas)	Quantidade (kg/habitante)
África	1,9	1,7
Américas	11,7	12,2
Ásia	16,0	3,7
Europa	11,6	15,6
Oceania	0,6	15,2

Fonte: Kumar; Holuszko; Espinosa, 2017.

Os dados fornecidos por Balde *et al* (2015) são combinados com o PIB e população obtidos de World Bank (2014), de modo a relacionar o total de lixo eletrônico gerado nos 50 países com maiores PIB e populações. Na Figura 26,

podemos conferir a relação entre o total de lixo produzido e o PIB, o que nos permite destacar os EUA e a China, sendo estas as maiores economias do mundo.

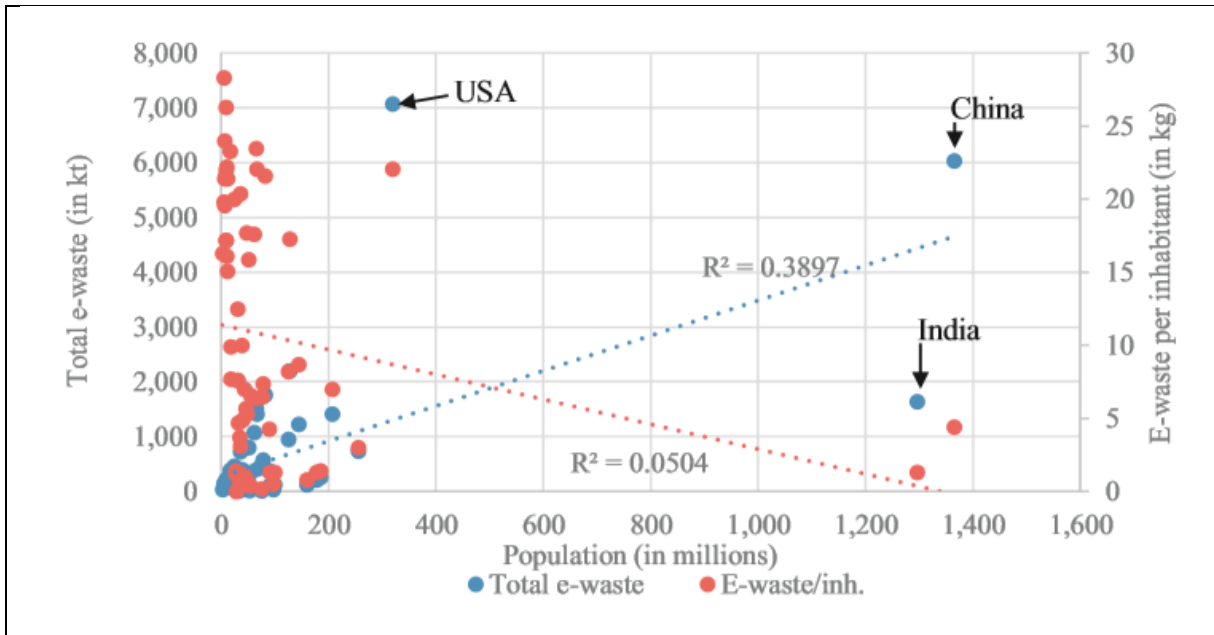
Figura 26 – Total de REE e REE/habitante vs. PIB.



Fonte: Kumar; Holuszko; Espinosa, 2017.

Na Figura 27, ao relacionarmos a produção e o lixo eletrônico e a população, a China se destaca ainda mais, e temos o aparecimento da Índia em destaque também, ambas as maiores populações do mundo (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

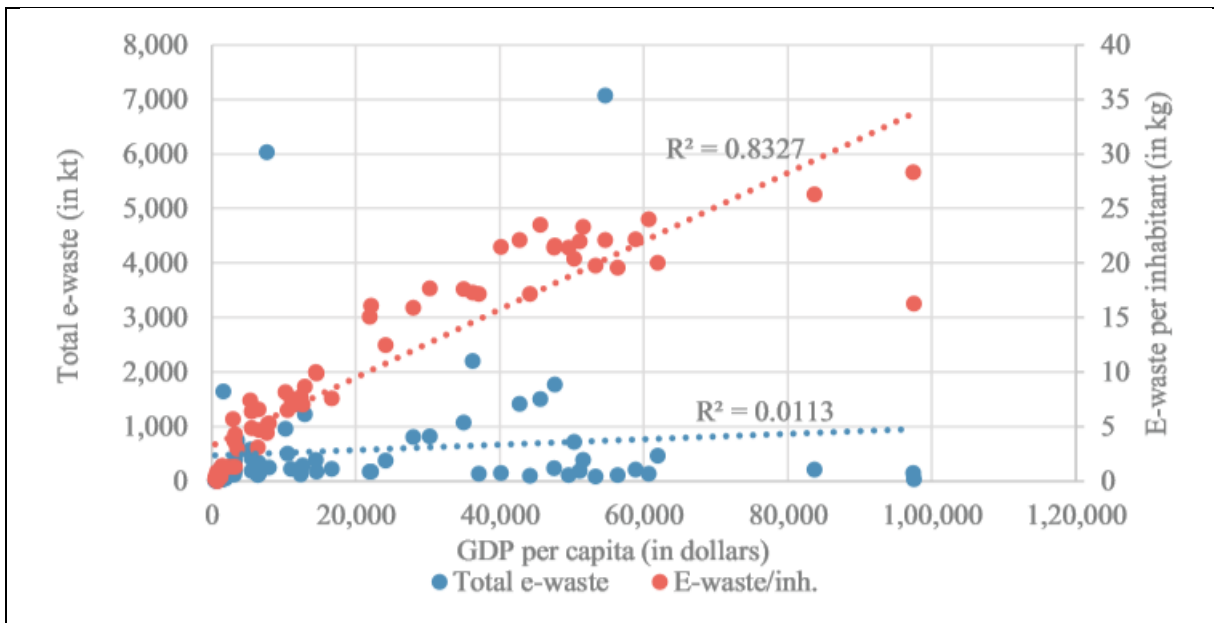
Figura 27 – Total de REE e REE/habitante vs população.



Fonte: Kumar; Holuszko; Espinosa, 2017.

Na Figura 28, ao relacionarmos a produção de lixo eletrônico e o PIB per capita, observamos uma relação mais adequada e objetiva, que nos mostra que a produção deste tipo de resíduo se relaciona fortemente com a renda de sua população (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

Figura 28 – Total de REE e REE/habitante vs PIB per capita.



Fonte: Kumar; Holuszko; Espinosa, 2017.

Em resumo, países com um alto PIB tendem a produzir mais lixo eletrônico, no entanto, uma maior população não equaliza necessariamente uma maior produção, estando esta atrelado a renda desta população. Com o crescente aumento do poder de compra dos países em desenvolvimento, a tendência é que Brasil, África do Sul, Rússia e Índia apareçam com maior destaque no futuro (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

3.3.3 Consumo

A crescente preocupação com o aumento da produção de resíduo eletrônico se deve ao constante avanço da tecnologia, que faz com que consumidores troquem de dispositivos cada vez mais rapidamente, descartando o obsoleto. Na Tabela 21, temos as vendas totais de dispositivos eletroeletrônicos em 2015, dentre os quais podemos destacar os eletroportáteis, que tem como fonte de energia as BIL (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

Tabela 21 – número de dispositivos eletrônicos vendidos em 2015.

Itens	Unidades vendidas (10⁶)
Smartphones Android	1675,45
iPhone 6	19,75
Total de Smartphones	12444,89
Computadores e Notebooks	238,50
TVs	7,08
Leitores de e-Book	20,20
Impressoras	106,00

Fonte: elaborada pelo autor com base em Kumar; Holuszko; Espinosa, 2017.

A expectativa de vida do produtos listados se encontram na Tabela 22, que sugere que todos os smartphones e notebooks adquiridos em 2015, em cerca de 4 a 5 anos serão descartados (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017). Robinson (2009) afirma que 1 bilhão de computadores serão descartados nos próximos 5 anos. Um estudo por (SONG; LI, 2014) Song e Li (2014) sugere que mais de 60% das TVs que foram trocadas em 2012 ainda estavam funcionando e que sua troca ocorreu

devido a popularização de TVs LCD em comparação as CRTs, que reforça a busca pelo consumidor por novas tecnologias (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

Tabela 22 – Tempo de vida estimado de produtos eletrônicos.

Item	Tempo de vida estimado (anos)
TV LCD	7,4
Computador	5,9
Video game	5,7
Notebook	5,5
Tablet	5,1
Celulares	4,7
Smartphone	4,6

Fonte: elaborado pelo autor com base em Kumar; Holuszko; Espinosa, 2017.

3.4 *Reciclagem*

Podemos destacar três grandes benefícios na adoção da reciclagem, sendo eles: econômicos, ambientais e sociais.

3.4.1 Benefícios Econômicos

De 2004 a 2015, a demanda global por cobre, estanho e prata em aplicações eletrônicas foi crescendo exponencialmente (GOLEV et al., 2016). O lixo eletrônico contém cerca de 60 tipos de metais, incluindo alguns valiosos como cobre, ouro, prata e platina (NAMIAS, 2013). Uma estimativa dos valores de cada metal pode ser observada na Tabela 23.

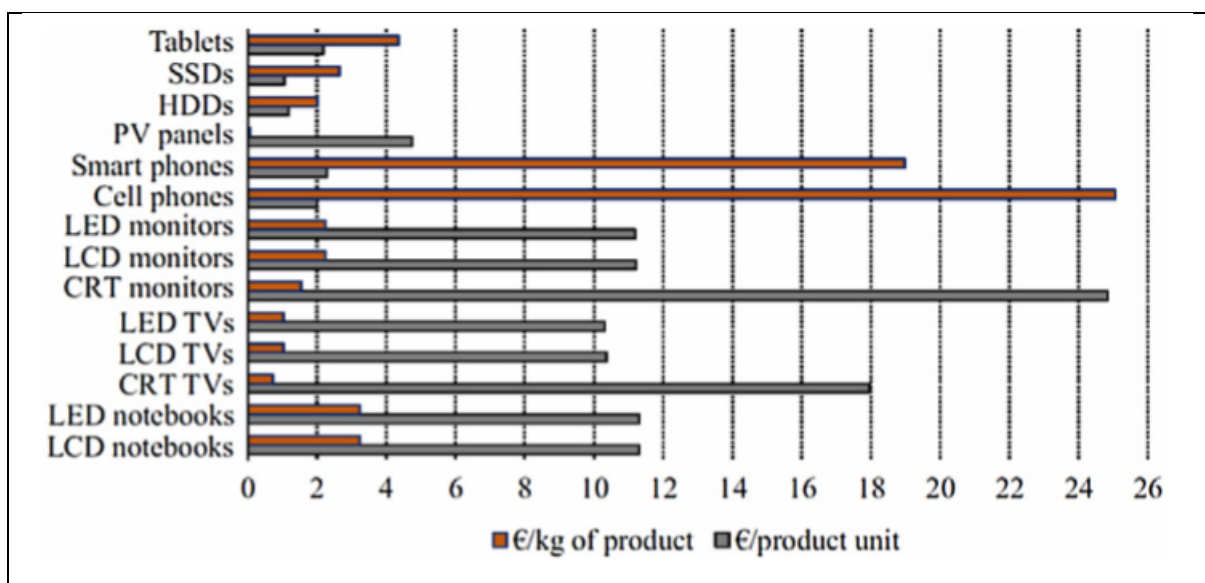
Tabela 23 – Valor dos materiais presentes no lixo eletrônico

Material	Quantidade (10 ³ t)	Valor (10 ⁶ Euro)
Ferro/Aço	16500	9000
Cobre	1900	10600
Alumínio	220	3200
Ouro	0,3	10400
Prata	1,0	580
Paládio	0,1	1800
Plástico	8600	12300

Fonte: elaborado pela autor com base em Balde et al., 2015.

A placa de circuitos representa a parte mais valiosa do lixo eletrônico representando cerca de 40% dos metais de interesse (GOLEV et al., 2016). 320 t de ouro e 7.500 t de prata são consumidas pela indústria de eletrônicos todo ano e sua reciclagem poderia economizar 21 bilhões de dólares. (CUCCHIELLA et al., 2015) mostra que notebooks, smartphones, celulares e tablets são os produtos de maior interesse, devido as sua placas de circuitos, telas e baterias. A Figura 29 mostra o potencial econômico por kg e por produto de cada item.

Figura 29 – Potencial de lucro pela reciclagem de PEE.



Fonte: Cucchiella et al., 2015.

Ao mesmo tempo, o reaproveitamento de metais em lixo eletrônico pode ser maior que os métodos convencionais de mineração. Estudos mostram que devido ao consumo elevado de minerais, as mineradoras estão sendo obrigadas a cavar minas mais complexas e depósitos menos refinados para atenderem a demanda global (LÈBRE; CORDER, 2015).

Uma estimativa demonstrada na Tabela 24, relaciona a quantidade de minerais que pode ser recuperada em 1 milhão de celulares, e a quantidade equivalente de mineral que teria que ser refinado para atingir a mesma quantidade (NAMIAS, 2013).

Tabela 24 – Relação entre metais presentes em 1 milhão de smartphones e a quantidade de mineral a ser refinada para se obter tais quantidades.

Mineral	Quantidade (kg)	Quantidade de minério (t)
Ouro	24	23762,4
Prata	250	1160,1
Paládio	9	3333,3
Cobre	9000	1500

Fonte: elaborado pelo autor com base em Namias, 2013.

A recuperação desse resíduo também proporciona uma alternativa de obtenção de metais raros como gálio e índio, ambos possuem uma estimativa de 20 anos até que se esgotem (LI et al., 2015)..

Outro importante fator a se considerar é a criação de empregos. 296 empregos são criados a cada 10.000 t de material descartado. Em Guiyu, China, a reciclagem de lixo eletrônico proporciona 100.000 trabalhos informais (HEACOCK et al., 2015). Considerando que o descarte nos próximos anos irá se manter, cerca de 300 a 600 instalações para tratamento deverão ser criadas entre 2020 e 2030 na China, que poderá providenciar trabalho para 30.000 pessoas (YANG; CHIANG; LI, 2017).

3.4.2 Benefícios Ambientais

A indústria da reciclagem promove um papel chave na proteção do meio ambiente, mantendo o lixo perigoso longe de locais inapropriados de disposição. O lixo eletrônico contém muitos materiais tóxicos como mercúrio, cádmio, chumbo,

crómio, retardadores de chama, etc (BALDE et al., 2015). A disposição destes, em terrenos ou sua incineração, produziria efeitos ruins para o meio ambiente. Aterros regulamentados e bem controlados, e a incineração podem se mostrar uma solução temporária para este problema, porém não são viáveis a longo prazo especialmente para países que enfrentam escassez de espaço físico, como o Japão e países europeus.

Por outro lado, a reciclagem de lixo eletrônico vai reduzir a necessidade global pela mineração de metais, que ajudaria a reduzir as emissões gasosas. De acordo com Cui e Forssberg (2003) (CUI; FORSSBERG, 2003), são requeridos 240 kg de combustíveis fósseis, 22 kg de produtos químicos e 1,5 t de água para produzir um computador com monitor. A Tabela 25 mostra o quanto se economiza energeticamente ao reaproveitarmos alguns componentes, o que tem impacto direto nas emissões gasosas que seriam necessárias para a obtenção desses componentes de forma virgem.

Tabela 25 – Economia energética na reciclagem de matérias em comparação a sua obtenção de forma virgem

Materiais	Economia energética (%)
Alumínio	95
Cobre	85
Ferro/Aço	74
Chumbo	65
Zinco	60
Papel	64
Plástico	>80

Fonte: Cui; Forssberg, 2003.

Para visualizar o efeito, apenas na reciclagem de ferro e aço, seria promovida uma economia de 74% de energia, 86% de redução de poluição do ar, 40% de uso de água, 76% de poluição da água e 90% de redução na utilização de materiais virgens (VAN EYGEN et al., 2016).

3.4.3 Saúde Pública

Como indicado anteriormente, este tipo de resíduo contém perigosos metais e agentes químicos, que são um perigo não apenas ambiental, como para a saúde da população. Podemos observar o efeito de alguns compostos presentes no lixo eletrônico na saúde humana, causando danos mentais, nos fígados e rins, e tendo carcinogênicos que são lançados no ar podemos causar danos pulmonares. Alguns métodos comuns de disposição como seu empilhamento em terrenos sem o preparo para sua recepção ou sua queima, causa não só efeitos ambientais negativos, como podem contaminar o ar, água, solo e alimentos, que impactam seu consumidor final. A quantidade de cádmio presente em uma bateria de celular é capaz de contaminar 600m³ de água (BALDE et al., 2015). Na Tabela 26 observamos os principais efeitos nocivos à saúde de componentes presentes em baterias de forma geral.

Tabela 26 – Principais efeitos a saúde de componentes presentes em baterias

Cádmio	Câncer, disfunções digestivas, problemas pulmonares e sistema respiratório.
Cobalto	Lesões pulmões, lesões no sistema respiratório, distúrbios hematológicos, possível carcinogênico humano, lesões e irritações na pele, distúrbios gastrintestinais, efeitos cardíacos.
Paládio	Anemia, disfunção renal, dores abdominal, distúrbios hematológico, possível carcinogênico humano, lesões e irritações na pele, distúrbios gastrintestinais, efeitos cardíacos.
Crômio	Câncer do aparelho respiratório, lesões nasais, distúrbios dos rins e fígado.

Tabela 26 – Principais efeitos a saúde de componentes presentes em baterias (continuação)

Lítio	Disfunções renais e respiratórias, disfunção do sistema neurológico, cáustico sobre a pele e mucosas e teratogênico.
Manganês	Disfunção cerebral, disfunção do sistema neurológico, disfunções renais, hepáticas e respiratórias e teratogênico.
Mercúrio	Congestão, inapetência, indigestão, dermatite, distúrbios gastrintestinais, elevação da pressão arterial, inflamações na boca e lesões do aparelho digestivo, lesões renais, distúrbios neurológicos e lesões cerebrais e possível carcinogênico.
Níquel	Câncer, lesões do sistema respiratório, distúrbios gastrintestinais, alterações do sistema imunológico, dermatites.
Prata	Argíria (descolação da pele e outros tecidos), dores estomacais, distúrbios digestivos, problemas no sistema respiratório, necrose da medula óssea, fígado, rins e lesões oculares.
Zinco	Alterações hematológicas, lesões pulmonares e no sistema respiratório, distúrbios gastrintestinais e lesões no pâncreas.

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Kumar; Holuszko; Espinosa, 2017.

3.5 Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS)

A PNRS, instituída pela Lei no 12.305/2010, estabeleceu um novo marco regulatório para a sociedade brasileira ao definir um regime de responsabilidade compartilhada sobre o ciclo de vida de diversos produtos. Ela define planos, programas, objetivos e prazos que obrigam os principais agentes do mercado — governo, indústria, comércio, importadores, serviços e consumidores — a prover uma destinação adequada para os resíduos sólidos gerados na manufatura e pós-consumo de diversos bens, entre eles os produtos eletroeletrônicos. Institui também o mecanismo de logística reversa visando reciclar, reinserir e reaproveitar os resíduos na cadeia produtiva, provendo a disposição ambientalmente adequada dos rejeitos finais desses processos, assim como promover a inserção social de grupos de catadores (DEMAJOROVIC; BRASIL MIGLIANO, 2013).

O primeiro ponto é o reconhecimento de que a gestão adequada dos resíduos pós-consumo deve ser compartilhada pelos diversos envolvidos na cadeia de reciclagem:

XVII - responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto: conjunto de atribuições individualizadas e encadeadas dos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, dos consumidores e dos titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos, para minimizar o volume de resíduos sólidos e rejeitos gerados, bem como para reduzir os impactos causados à saúde humana e à qualidade ambiental decorrentes do ciclo de vida dos produtos, nos termos desta Lei. (BRASIL, 2010a, p. 3)

É essencial para o avanço da gestão de resíduos no país a cooperação e divisão de responsabilidade dentre as diversas camadas responsáveis pela linha de consumo: fabricantes, governo, comércio e consumidores. Uma grande inovação da lei ocorre ao considerar os catadores de recicláveis como um grupo fundamental na expansão da cadeia de reciclagem. Como mostram (RIBEIRO et al., 2009) a maior parcela dos resíduos que são encaminhados a atividades de reciclagem provem do trabalho dos catadores.

Outra característica importante da lei é promover os acordos setoriais definidos como:

I - acordo setorial: ato de natureza contratual firmado entre o poder público e fabricantes, importadores, distribuidores ou comerciantes, tendo em vista a implantação da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto. (BRASIL, 2010a, p. 3)

A força da gestão de resíduos sólidos, seus objetivos e metas dependem da participação e diálogo dos atores envolvidos na cadeia reversa. No âmbito dos diversos acordos setoriais é que devem ser construídas as propostas para a implantação da logística reversa, que é definida como:

XII - logística reversa: instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada. (BRASIL, 2010a, p. 3)

Como mostrado na Figura 30, a seguinte ordem de prioridades de consumo, partindo de um princípio de idealidade e terminando em situação de disposição final, é englobado pelo escopo do artigo 9°.

Figura 30 – Hierarquia de consumo e processamento de materiais.



Fonte: Demajorovic; Brasil Migliano, 2013.

A terminologia, processos e hierarquia de consumo de materiais da PNRS conforme o artigo 9º encontram correspondência com as referenciadas por (THIERRY et al., 1995) e (ROGERS et al., 1999), como também com os conceitos de logística reversa em ciclo aberto (quando o resíduo gerado no ciclo de vida de um produto é reaproveitado em um produto distinto do primeiro) ou fechado (quando o resíduo é reaproveitado no processo do mesmo produto), além de ensejar os “3Rs” fundamentais da logística reversa, a saber:

A terminologia, processos e hierarquia de consumo de materiais da PNRS encontram-se referenciadas por (THIERRY et al., 1995) e (ROGERS et al., 1999). Também se destacam os dois conceitos de logística reversa, sendo eles:

- a) Logística reversa em ciclo fechado: quando o resíduos é reaproveitado no processo do mesmo produto.
- b) Logística reversa em ciclo aberto: quando o resíduo gerado é reaproveitado em um produto distinto.

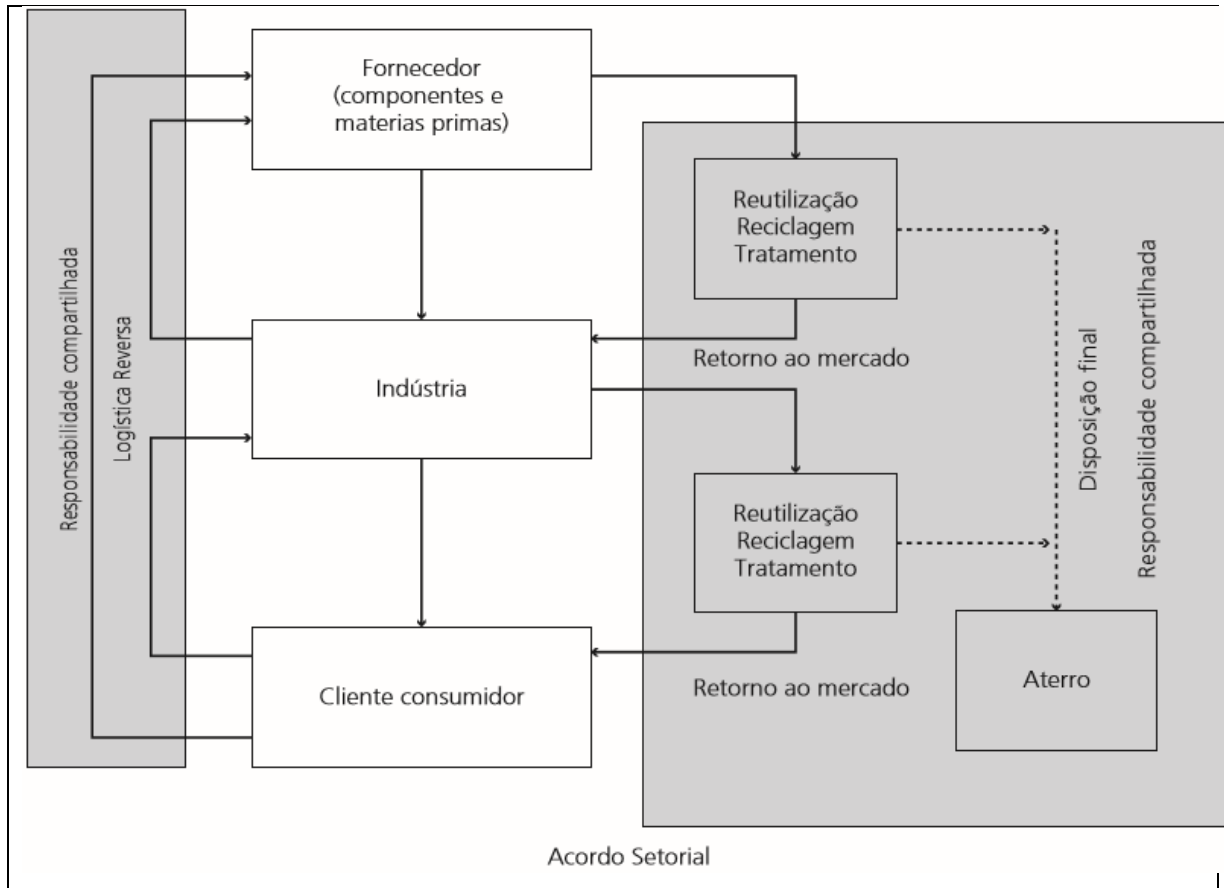
Outro ponto fundamental da logística reversa se encontra na popularização dos “3Rs”, a saber:

- a) Reduzir: seja o consumo de matérias-primas, materiais reciclados, energia ou da própria geração de resíduos, por meio da melhoria ou desenvolvimento de processos.
- b) Reusar: prolongar o ciclo de vida de produtos ou componentes, desenvolvendo um mercado de produtos de segunda mão, reparados, renovados ou não, por meio do reaproveitamento de bens pós-consumo ou de componentes obtidos por processos de canibalização, ou de materiais resultantes de processos de reciclagem.
- c) Reciclar: reaproveitar materiais e energia sempre que os métodos e processos técnicos, econômicos e ambientais assim permitam, reduzindo o volume de rejeitos que requeiram disposição final adequada.

Para esse efeito, a PNRS em seu artigo 54 estabelece prazos para a implantação dos respectivos acordos setoriais entre todos os atores envolvidos. Para o setor de eletroeletrônicos, o prazo para a implantação dos acordos setoriais foi 2014.

Ao final, o modelo a ser implantado deve seguir os passos apresentados na Figura 31.

Figura 31 – Atores e funções constituintes do acordo setorial, das responsabilidades compartilhadas e do mecanismo de logística reversa.



Fonte: Demajorovic; Brasil Migliano, 2013.

De acordo com o dispositivo legal e a expectativa do governo brasileiro ilustrada na Figura 31, os acordos setoriais (perímetro traço dois pontos) devem contemplar, em regime de responsabilidade compartilhada (perímetros tracejados à esquerda e direita), os fornecedores de matérias-primas, indústria e consumidores, bem como terceiros envolvidos no transporte, transbordo, armazenagem, reciclagem, tratamento e disposição ambientalmente correta dos rejeitos finais desses processos, incluindo a integração das cooperativas dos catadores (DEMAJOROVIC; BRASIL MIGLIANO, 2013).

No entanto, diversos obstáculos desafiam a eficácia da PNRS. A tradicional resistência do setor empresarial a arcar com os custos extras em processos e

logística, não enxergando um possível retorno em marketing como uma equivalência justa. Os resíduos tecnológicos apresentam uma alta complexidade em seu tratamento, que engloba desde metais com alta toxicidade a outros de grande interesse mercadológico. Os processos, conseqüentemente, devem ser mais sofisticados e precisos, acrescentando um custo mais elevado (DEMAJOROVIC; BRASIL MIGLIANO, 2013).

3.5.1 Logística Reversa

A Segunda Guerra Mundial se provou um ponto de partida importante para a popularização do termo logística. A gestão de transportes e estoque se mostrou extremamente importante durante o conflito que assolou a Europa. Sendo assim, sua evolução permaneceu gradativa, e adentrando a década de 1980, novos termos de popularizaram, dentre eles logística verde e logística reversa, provocando uma alteração nas correntes de externo e retorno de produtos, passando a exigir considerações adicionais, devido ao valor presente nos itens rejeitados (KOKKINAKI; DEKKER, 2001). No entanto, conceito de logística verde estava restrito a um modismo de baixo apelo mercadológico, como observado por (GUNGOR; GUPTA, 1999).

Trabalhos posteriores passaram a considerar os danos provocados ao planeta pelo descarte incorreto de produtos, em especial aqueles que possuíam em sua composição substâncias nocivas a saúde humana. Se destacada a necessidade de uma gestão de tais resíduos, com o intuito de não só impedir seu descarte mais também aproveitar os recursos de valor presentes. Muitos fabricantes ignoram a destinação de seus produtos após a venda para o cliente. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato de acreditarem que os gastos com a reciclagem são maiores que os benefícios proporcionados por tal prática. Com o avanço dos estudos, no entanto, pesquisadores e empresas perceberam que muitos produtos devolvidos ou substituídos ainda apresentavam alto valor agregado, permitindo desde um simples reparado ao resgate de compostos de interesse e posterior disposição. Segundo este escopo, (THIERRY et al., 1995) sintetizam diversas opções de reaproveitamento de resíduos pós consumo, conforma a Tabela 27.

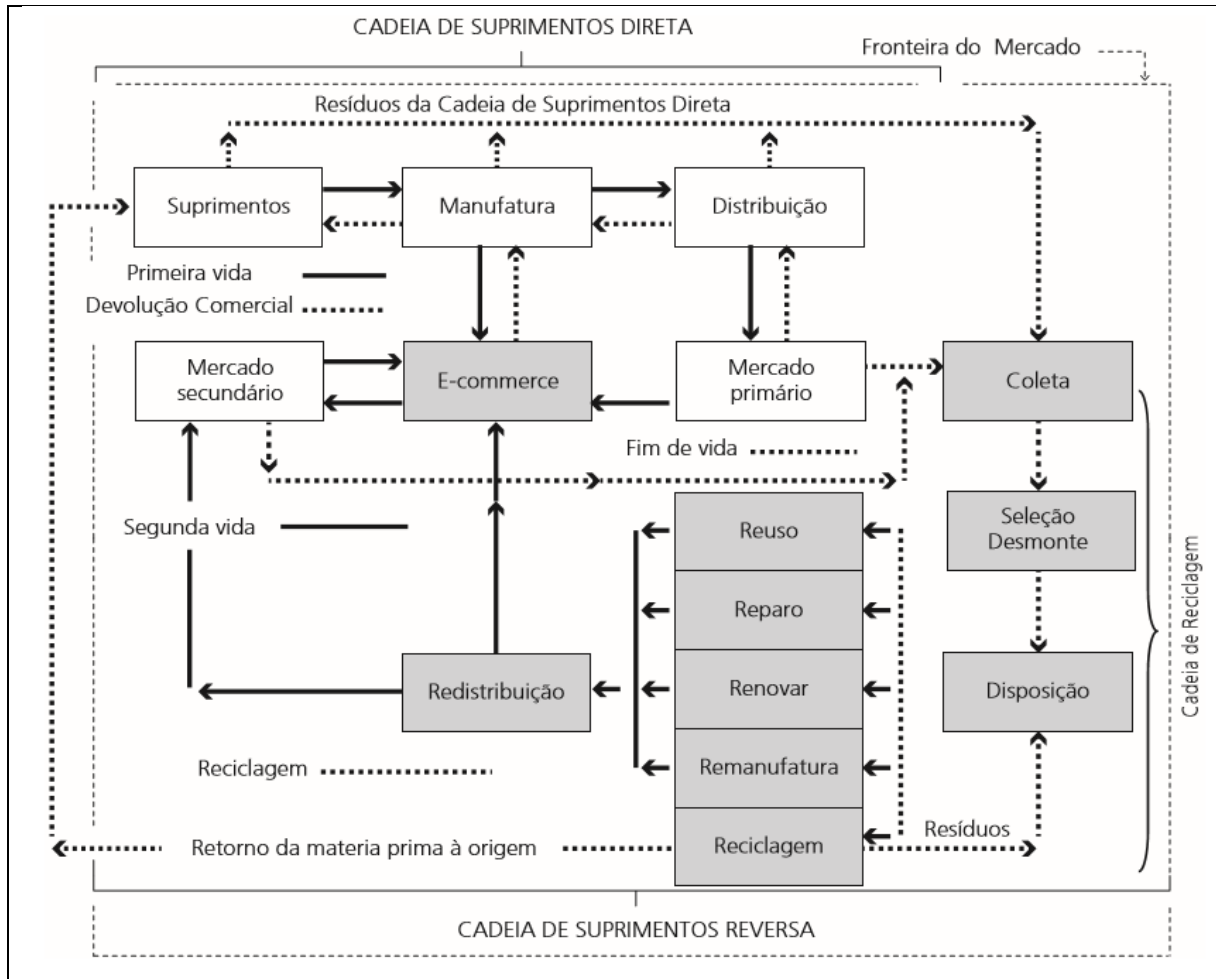
Tabela 27 – Opções de recuperação de produtos.

Opção de reciclagem	Nível de desmontagem	Qualidade requerida	Produto esperado
Reparo	Produto	Restauração de condições de uso	Conserto ou troca de alguns componentes
Renovar	Módulos ou conjuntos	Inspeção dos módulos principais	Conserto ou troca de alguns módulos
Remanufatura	Subconjuntos ou componentes	Inspeção de todos os módulos integrantes	Mix de itens novos e usados em um novo
Canibalização	Resgate seletivo de componentes	Depende da aplicação requerida	Reuso de alguns, outros para reciclagem
Reciclagem	Material	Alto potencial de reciclagem / Baixo potencial de reciclagem	Emprego na produção de itens novos / Incineração ou disposição

Fonte: Demajorovic; Brasil Migliano, 2013.

Nesse contexto, (KOKKINAKI; DEKKER, 2001) baseados no modelo da Cadeia Integrada de Suprimentos (CIS) e na taxonomia dos processos de fluxo reverso proposta por (THIERRY et al., 1995), aprofundam a abordagem da segunda vida, conforme ilustrado na Figura 32. Vale o destaque para inserção da internet como um dos principais participantes na cadeia de suprimentos hoje, com a crescente do e-commerce, visando facilitar transações e propiciar uma rápida circulação de produtos em ambas as vias.

Figura 32 – Fluxo de materiais na cadeia de suprimentos direta e reversa.



Fonte: Demajorovic; Brasil Migliano, 2013.

Na metade superior da figura 32 acima, estão alocadas na primeira sequência de blocos as atividades compreendidas pela logística direta. Na segunda linha de blocos, estão identificadas as interações dos extremos do mercado: primário (primeiro adquirente), secundário (segundo ou mais adquirentes subsequentes), da Internet e da coleta/recepção de resíduos. A metade inferior caracteriza as atividades da logística reversa e reciclagem em geral, isto é: reuso, reparo, renovação, remanufatura, reciclagem propriamente dita e disposição final de rejeitos. A figura como um todo caracteriza os mercados primários e secundários e amplia a abordagem da Análise do Ciclo de Vida (ACV) dos produtos (DEMAJOROVIC; BRASIL MIGLIANO, 2013). O maior conhecimento sobre as possibilidades de reaproveitamento de resíduos pós-consumo, no entanto, ainda não superou totalmente a desconfiança de gestores empresariais quanto às oportunidades que se apresentam com a logística reversa. (SILVA; JUNIOR, 2006) argumentam que as

empresas não contam com sistemas apropriados para mensurar o impacto econômico do retorno e possível reaproveitamento de produtos, sendo a logística reversa entendida como um custo elevado para uma operação não essencial e estratégica da empresa. Autores como (ROGERS et al., 1999) e (GUNGOR; GUPTA, 1999) explicam o desinteresse das empresas pela atividade de logística como decorrente da complexidade requerida para a coordenação de diferentes atores da cadeia produtiva, como distribuidores, varejistas, consumidores e organizações coletoras e recicladoras. Para (JAYARAMAN; LUO, 2007), essa complexidade está associada à necessidade de se estabelecerem novas relações entre os diversos atores da cadeia produtiva, o que exige esforços de coordenação por parte das empresas. Como sustentam (DEMAJOROVIC; PHONES, 2011), a necessidade de desenvolver uma infraestrutura para coletar resíduos pós-consumo e identificar alternativas para assegurar a reutilização do material ou destinar de forma segura os resíduos são atividades estranhas à maior parte das empresas.

A aprovação a PNRS representa um marco para o crescimento do debate sobre logística reversa e implantação de iniciativas do gênero. A legislação se mostra como a grande incentivadora para a adoção de tais pensamentos nas grandes empresas, segundo (LAU; WANG, 2009). Porém no momento, os desafios para a implantação se mostram maiores que as possíveis oportunidades, dentre elas: melhora da imagem da empresa, redução de custo e aumento de competitividade com o redesenho de produtos e processos (JAYARAMAN; LUO, 2007). Ambos os autores ressaltam que mesmo em países desenvolvidos, os incentivos fiscais são essenciais para o funcionamento da linha de recuperação de resíduos.

3.6 *Processos Mecânicos*

Processos de separação mecânica são geralmente utilizados como forma de pré-tratamento, visando melhorar o rendimento de processos posteriores. Sua principal função é separar a carcaça externa do material interno da bateria, promovendo o acesso aos materiais de interesse, com alto valor econômico. Aliado ao processamento, segue-se uma etapa de separação, visando aumentar a concentração metálica (DA COSTA, 2015).

3.6.1 Desmantelamento

O processo de desmantelamento consiste na separação de diferentes componentes, tais como metais (ferro, cobre, alumínio, magnésio, etc.), plásticos, cerâmica, entre outros; e permite a remoção de componentes perigosos e de metais valiosos aumentando o potencial econômico dos resíduos e sua receptividade à reciclagem. Após a separação, que ocorre geralmente de forma manual, os componentes podem ser reutilizados ou encaminhados ao processo de reciclagem (TUNCUK et al., 2012).

3.6.2 Moagem

O processo de moagem é um método de redução de tamanho de resíduos, que consiste na ação de uma força bruta fragmentando a sucata pelo movimento de seus utensílios de moagem. O mecanismo usado pode ser por pressão, impacto, abrasão ou corte (CUI; FORSSBERG, 2003)

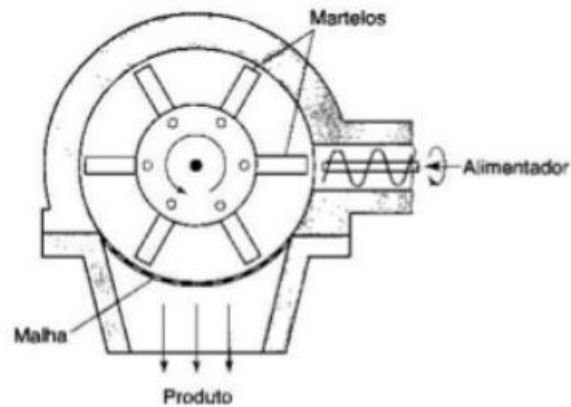
O mecanismo de trituração dos materiais é diferente para cada tipo de moinho o que implica na liberação dos materiais e no processo de abrasão e desgaste do equipamento (CHAVES; PERES, 2012).

Como complemento, pode-se utilizar um processo de congelamento a temperaturas muito baixas com o auxílio de nitrogênio líquido, conhecido como fragilização criogênica. Este método reduz os materiais aumentando a fragilidade do mesmo e, com isso, aumentando a eficiência do moinho e a separação dos materiais.

3.6.2.1 Moinho de martelos

O moinho de martelos, representado na figura 33, consiste em um eixo girando em alta rotação no qual ficam presos, de forma articulada, vários blocos ou martelos. O material é alimentado pela parte superior e as partículas sofrem o impacto dos martelos e são projetados contra a superfície interna da câmara, fragmentando-se, para depois serem forçados a passar pela tela inferior que vai bitolar o tamanho da descarga (PRIEVE, 2018).

Figura 33 - Representação de um moinho de martelos.

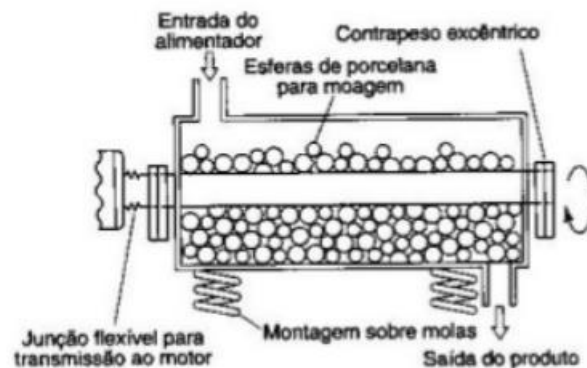


Fonte: Moreschi, 2013.

3.6.2.2 Moinho vibratório

Os moinhos vibratórios, representados na figura 34, são constituídos por uma câmara de moagem cilíndrica ou esférica que contém em seu interior bolas de aço ou porcelana, ocupando até 80% do volume da câmara. Durante a moagem, o conjunto é submetido a uma vibração por um conjunto de molas e, pela repetição de impactos, provoca a redução de tamanho. O material de granulometria adequada deixa a câmara de moagem através de uma malha colocada na base do moinho. A eficiência dos moinhos vibratórios é maior que a eficiência dos moinhos de bolas tradicionais (MORESCHI, 2013).

Figura 34 - Representação de um moinho vibratório.



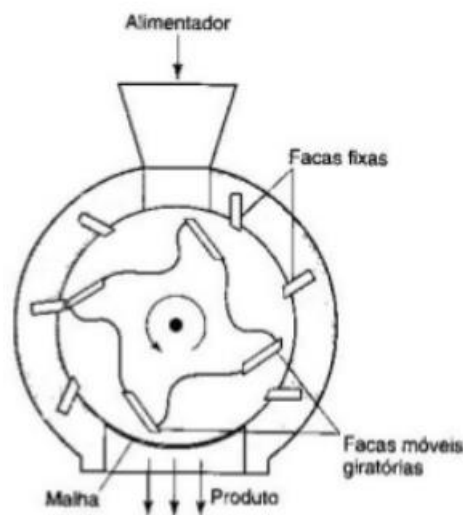
Fonte: Moreschi, 2013.

3.6.2.3 Moinho de facas

Um moinho de facas, representado na figura 35, é constituído por uma série de facas, variando entre 2 e 12, dispostas uniformemente sobre um motor horizontal, girando entre 200 e 900 rpm em uma câmara cilíndrica contendo outras lâminas estacionárias. No fundo da câmara, há uma malha que controla o tamanho do material a ser eliminado da zona de moagem (PRIEVE, 2018).

As elevadas velocidades de corte dos moinhos de facas são úteis na granulação por via seca, com a produção de partículas mais grosseiras (PRIEVE, 2018).

Figura 35 - Representação de um moinho de facas.



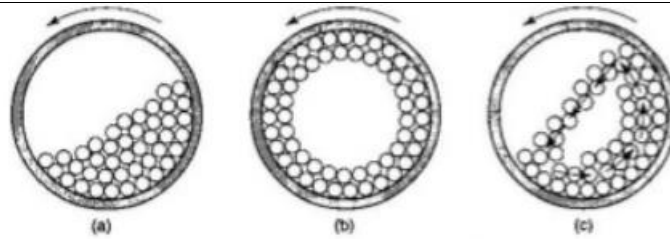
Fonte: Moreschi, 2013.

3.6.2.4 Moinho de bolas

O moinho de bolas, representado na figura 36, é constituído por um cilindro oco disposto horizontalmente de tal maneira que possa girar sobre seu eixo longitudinal. Tais cilindros podem ter até 3m de diâmetro, porém é comum seu emprego em tamanhos menores, ajudando sua eficiência. As esferas de aço ou porcelana ocupam de 30% a 50% do volume total da câmara de moagem e são de tamanhos variados, a

fim de facilitar o atrito. Possui aplicação mais generalizada, tendo como principal emprego a moagem fina, sendo ela a seco ou a úmido (PRIEVE, 2018).

Figura 36 - Representação de um moinho de bolas.

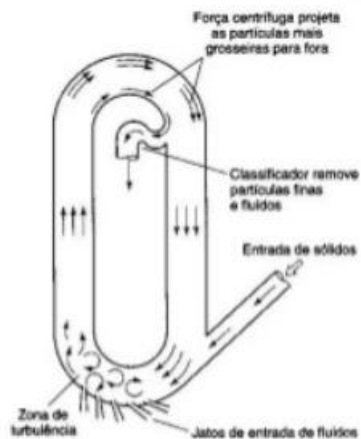


Fonte: Moreschi, 2013.

3.6.2.5 Moinho de energia fluida

O moinho de energia fluida, representado na figura 37, consiste em um equipamento de redução de tamanho de partículas pelo arraste. As partículas a serem pulverizadas são levadas por uma corrente de ar de alta velocidade e se chocam contra as paredes da câmara de moagem, e entre si mesmas. A velocidade do ar causa uma turbulência que assegura a redução substancial do tamanho das partículas por impacto e, em menor grau por atrito. Um ciclone é acoplado ao sistema, garantindo que o material de granulagem superior a desejada permaneça no moinho, sendo que posteriormente escapam pela corrente de ar que deixa o moinho (PRIEVE, 2018).

Figura 37 - Representação de um moinho de energia fluida.

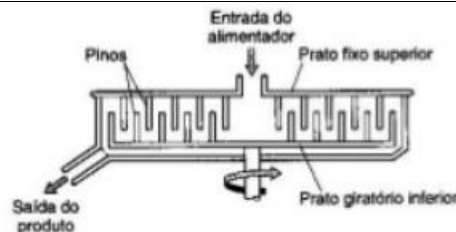


Fonte: Moreschi, 2013.

3.6.2.6 Moinho de pinos

O moinho de pinos, representado na figura 38, conhecido também como moinho de dentes ou moinho de pinos, promove a moagem do material pela sua passagem através de suas duas placas paralelas, sendo uma delas fixa (PRIEVE, 2018).

Figura 38 - Representação de um moinho de pinos.



Fonte: Moreschi, 2013.

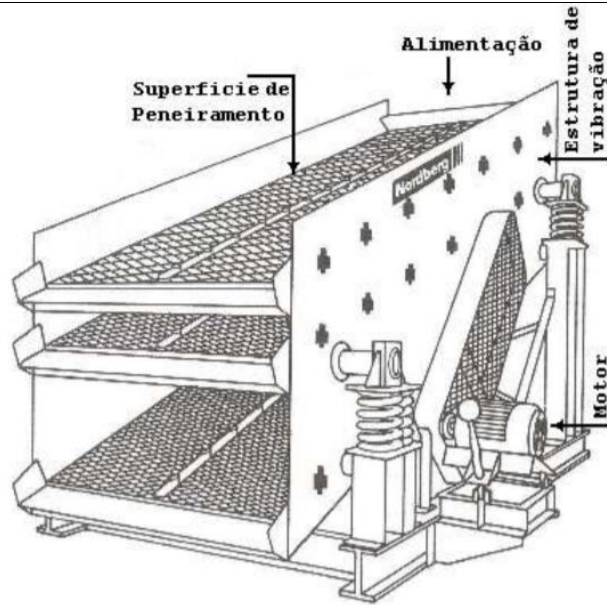
3.6.3 Separação granulométrica

A classificação granulométrica é uma técnica utilizada para separar as partículas de tamanhos diferentes através de peneiras, representada na figura 39. Esse processo separa o material apenas pelo tamanho da partícula e não identifica o material acerca de nenhuma outra propriedade (MARTINEZ, 2016).

Esta técnica, quando utilizada para resíduos eletroeletrônicos, é realizada em peneiras vibratórias horizontais por separar as partículas por tamanho e facilitar a etapa de caracterização dos materiais por análises químicas, possibilitando a identificação das frações que possuem metais, cerâmicas e polímeros (MARTINEZ, 2016).

Vários fatores podem influenciar na eficiência do peneiramento como: a densidade do material, a distribuição do tamanho, a forma e a superfície das partículas, a área da peneira, o tamanho e a forma dos orifícios, a espessura da peneira, a amplitude, a frequência e a direção do movimento do equipamento, o ângulo de inclinação e o método de alimentação da peneira (MARTINEZ, 2016).

Figura 39 - Representação de peneiras vibratórias horizontais.

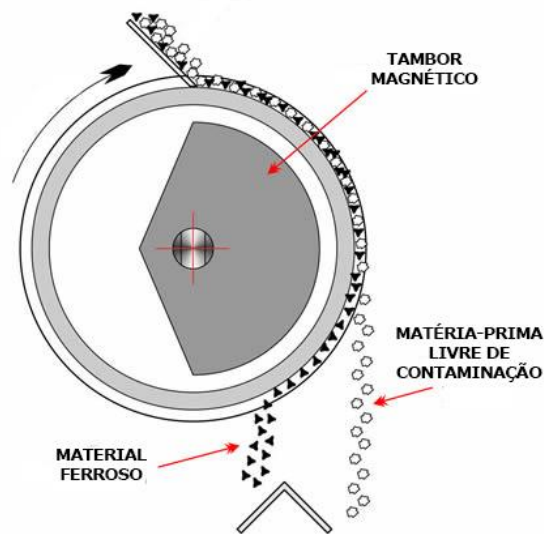


Fonte: Martinez, 2016.

3.6.4 Separação magnética

A separação magnética, representada na figura 40, é um método muito utilizado na concentração e purificação de diversos tipos de materiais. A propriedade de um material que determina sua resposta a um campo magnético é chamada de susceptibilidade magnética. Com base nessa propriedade, os materiais são classificados em três categorias: ferromagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos. Diferem em sua interação com o campo magnético, sendo fortemente atraídos, fracamente atraídos ou repelidos, respectivamente. O separador magnético consiste essencialmente de um transportador de correia plana que passa entre os polos paralelos de dois ímãs (CUI; FORSSBERG, 2003).

Figura 40 - Representação da separação magnética.



Fonte: Beneduce, 2007.

3.6.5 Separação eletrostática

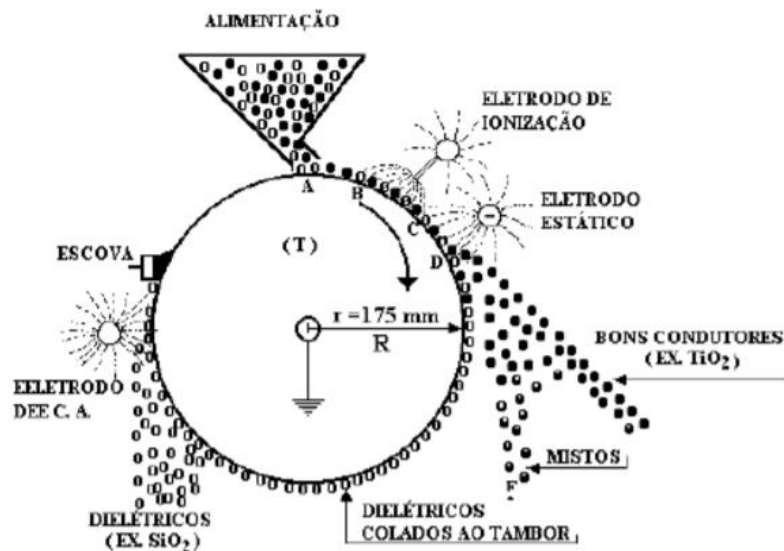
A separação eletrostática, representada na figura 41, é um processo de concentração de diversos tipos de materiais que se baseiam nas diferenças de algumas propriedades do mesmos: condutibilidade elétrica, suscetibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais, forma geométrica e densidade (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

Para promover a separação é necessária a existência de dois fatores elétricos que são: um campo elétrico de intensidade suficiente para desviar uma partícula eletricamente carregada, quando em movimento na região do campo; e carga elétrica superficial das partículas, ou polarização induzida, que lhes permitam sofrer a influência do campo elétrico (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

O separador eletrostático possui um tambor rotativo, eletrodos, escova de limpeza e várias trajetórias para as partículas. A alimentação é feita sobre a superfície do tambor onde recebe o bombardeamento iônico através do eletrodo de ionização. Os materiais sob intenso efeito carregam-se negativamente, aderindo a superfície do tambor. Ao entrarem em contato com a região de ação do eletrodo estático, este tem por função reverter as cargas das partículas condutoras, provocando um deslocamento lateral das partículas em relação à superfície do tambor, mudando sua

trajetória e coletadas como material condutor. O material dielétrico permanece com carga negativa e, portanto, colado à superfície do tambor até ser removido com auxílio da escova (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

Figura 41 - Representação da separação eletrostática.



Fonte: Beneduce, 2007.

3.6.6 Separação em meio denso

Separação em meio denso é um processo aplicado na separação de materiais através da utilização de líquidos orgânicos, soluções de sais inorgânicos ou suspensão estável de densidade pré-determinada. O meio denso utilizado deve apresentar uma densidade intermediária entre os materiais a separar, de maneira que aqueles com densidade inferior flutuem e os que tiverem densidade superior afundem (LUZ; ALMEIDA, 1998).

3.6.7 Flotação

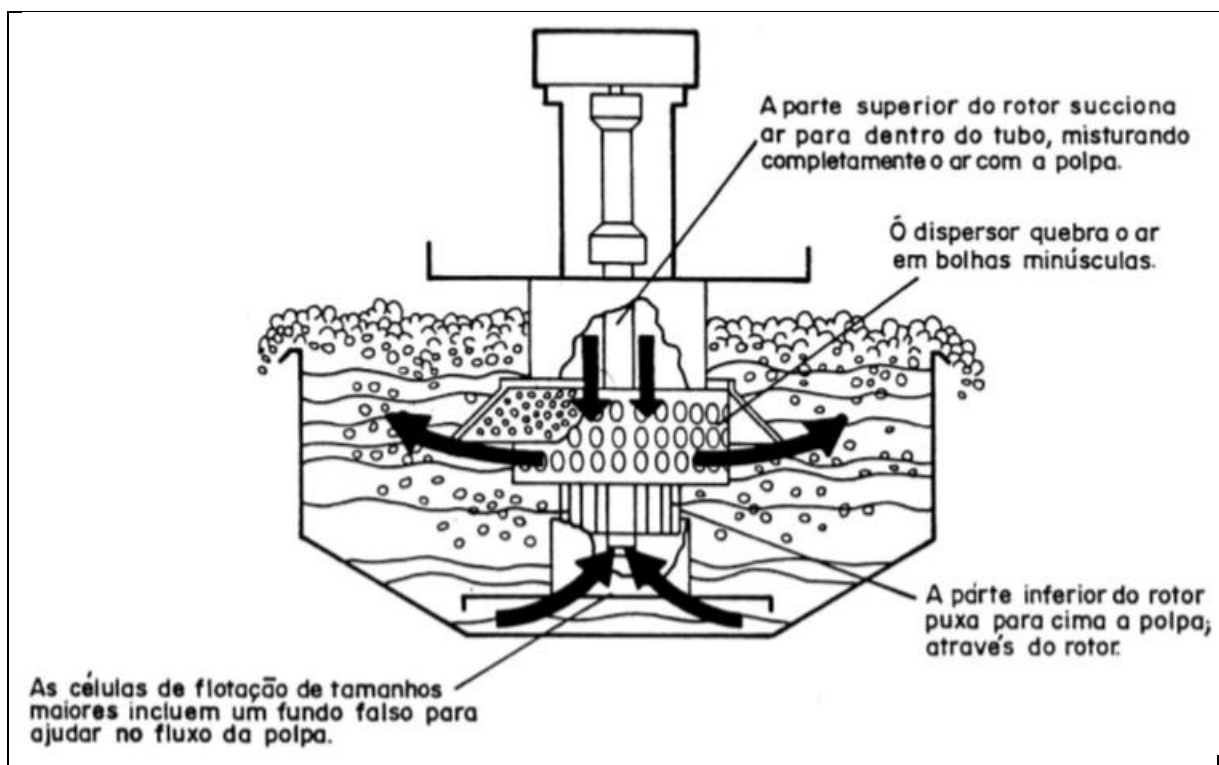
O processo de flotação se baseia na hidrofobicidade dos materiais, que tendem a flotar pela maior afinidade à fase gasosa. E os materiais hidrofílicos tendem a molhar sua superfície, devido a maior afinidade pela fase líquida (LUZ; ALMEIDA, 1998).

3.6.7.1 Máquina de flotação

As máquinas de flotação são constituídas de tanques projetados para receber a polpa, que caracteriza a suspensão em água. Cada unidade desses tanques é chamada célula e estão representados na figura 42 (LUZ; ALMEIDA, 1998).

Durante a flotação, a espuma criada sobe e é descarregada por transbordamento. O material deprimido permanece no fundo da célula de flotação. A máquina de flotação é instalada dentro da célula e consiste em um rotor, no fundo da célula, suspenso por um eixo conectado a um acionamento, girando dentro de um tubo. O rotor tem a função de manter a polpa agitada, e portanto, suspensa (LUZ; ALMEIDA, 1998).

Figura 42 – Representação da máquina de flotação.



Fonte: Luz; Almeida, 1998.

3.6.7.2 Coluna de flotação

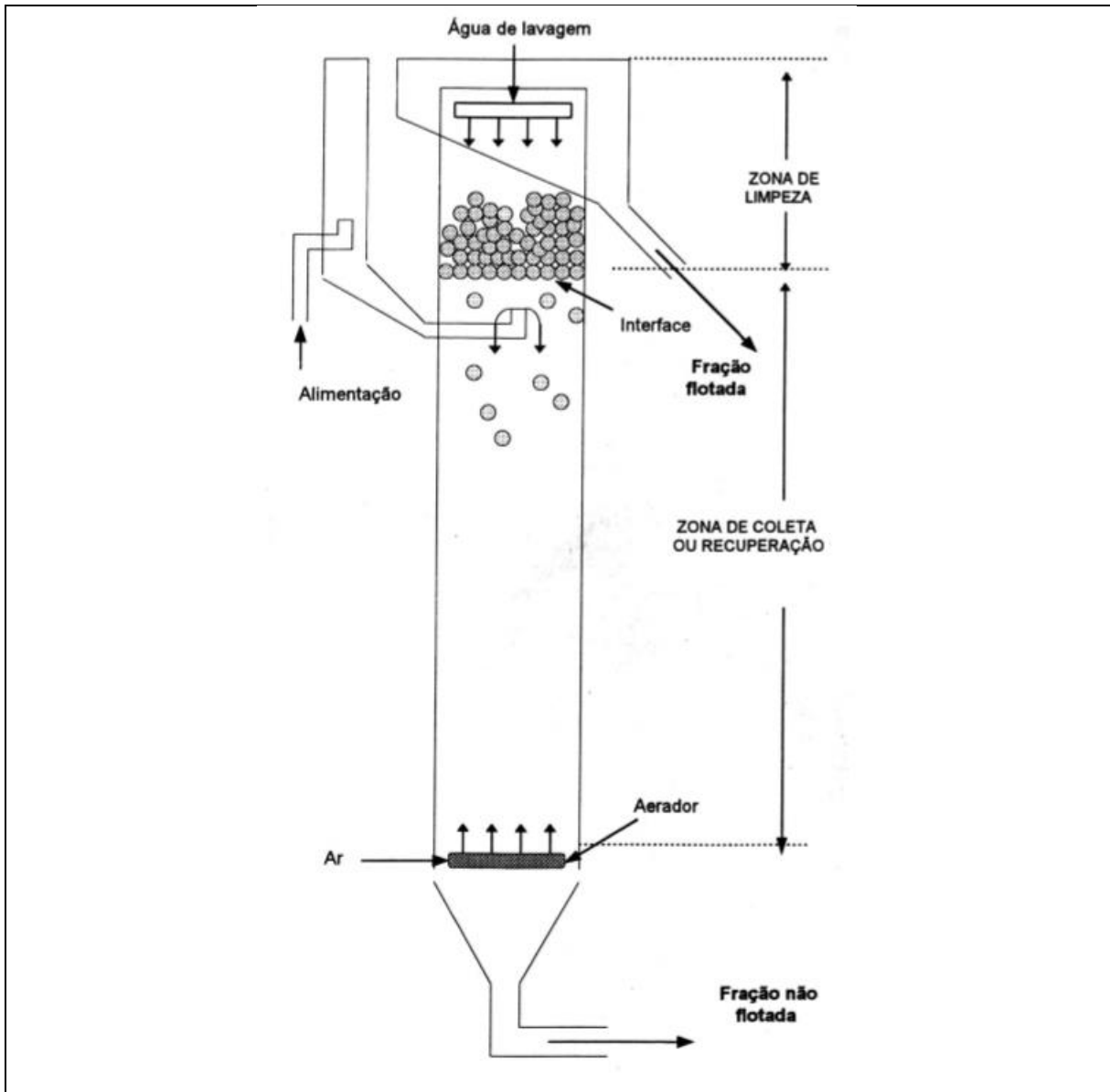
Nas colunas de flotação, representadas na figura 43, podemos identificar duas zonas distintas: a zona de coleta, entre a interface polpa/espuma e o sistema de

aeração; e a zona de limpeza, entre a interface polpa/espuma e o transbordo (LUZ; ALMEIDA, 1998).

A alimentação da polpa é feita a aproximadamente $2/3$ da altura da coluna a partir de sua base. Na zona de coleta, as partículas provenientes da alimentação da polpa são contatadas em contracorrentes com o fluxo de bolhas de ar produzido pelo aerador instalado na parte inferior da coluna. As partículas hidrofóbicas colidem e aderem às bolhas ascendentes, sendo então transportadas até a zona de limpeza, constituída por uma camada de espuma. Por outro lado, as partículas hidrofílicas ou pouco hidrofóbicas são removidas na base da coluna (LUZ; ALMEIDA, 1998).

Na parte superior da coluna é adicionada a água de lavagem a fim de adequar a distribuição de água no interior da camada de espuma. Essa água de lavagem desempenha um papel fundamental na eliminação de partículas arrastadas pelo fluxo ascendente e para a estabilização da espuma (LUZ; ALMEIDA, 1998).

Figura 43 – Representação da coluna de flotação.



Fonte: Luz; Almeida, 1998.

3.7 Processos Pirometalúrgicos

Os processos pirometalúrgicos são os mais usados mundialmente na recuperação de metais provenientes de sucata eletrônica e se caracterizam, principalmente, por não gerarem efluentes líquidos, uma vez que não são utilizados solventes nem soluções ácidas ou alcalinas. Além disso, são processos bastante flexíveis quanto aos materiais que podem ser processados, pois todo composto que contém, em sua composição, uma mistura de metais ou ligas metálicas pode ser tratado pelas diversas técnicas pirometalúrgicas existentes (CUI; ZHANG, 2008).

Entretanto, esses processos geram emissões gasosas, sendo necessária a instalação de um sistema de tratamento. O sistema de tratamento de gases, associado ao alto consumo de energia no processo, torna-o bastante caro em comparação aos processos hidrometalúrgicos. Outra desvantagem desse processo é a falta de seletividade para alguns grupos de metais, como os metais terras-raras e outros menos nobres. Isso se deve as técnicas pirometalúrgicas, que consistem na redução de óxidos metálicos em fornos a temperaturas próximas de 1500°C. Dessa forma, ao fornecermos calor a uma amostra homogênea contendo diversos óxidos metálicos, apenas o óxido cujo metal é o mais nobre sofrerá a redução e será recuperado. Os demais não serão reduzidos e farão parte da escória. Com isso, o processo torna-se ineficiente quando utilizado isoladamente, caso se deseje a recuperação de vários metais do processo (HUANG et al., 2013).

Os processos pirometalúrgicos são bastante difundidos em países da Europa e nos Estados Unidos, onde existem exemplos que apresentam bons resultados, como: o Snam, na França; o Sab Nife, na Suécia; e o Inmteco, nos EUA. Os processos pirometalúrgicos incluem; incineração, fusão, pirólise, sintetização, entre outros.

Os principais processos pirometalúrgicos são: incineração, fusão, pirólise e sinterização (THEMELIS, 1994).

3.7.1 Incineração

A incineração é um processo de destruição térmica, via oxidação, realizada sob alta temperatura, usualmente inferior a 900°C, porém em certas situações pode atingir 1250°C, com tempo de residência controlada. Tem como objetivo a destruição da fração orgânica do resíduo, reduzir o seu volume e torna-lo menos tóxico ou atóxico. Esse processo é utilizado para o tratamento de resíduos de alta periculosidade.

O processo de incineração é composto de 5 etapas: preparação e alimento do resíduo, combustão do resíduo, controle dos poluentes atmosféricos, controle dos efluentes líquidos e manuseio, acondicionamento e disposição final de resíduos.

A incineração é realizada em câmaras de combustão que são determinadas de acordo com o estado físico do resíduo e seu teor de cinzas. A tecnologia frequentemente utilizada é o forno rotativo, porém nos processos de incineração podem ser utilizadas: fornos de injeção líquida, incinerador de grade móvel ou fixa, leito fluidizado, múltiplos estágios e câmaras múltiplas (KHALAFALLA et al., 1979).

3.7.2 Fusão

Processo de aquecimento de metais até acima de seu ponto de fusão, ocorrendo a oxidação química de óxidos e produzindo um número de fases líquidas e gasosas alteradas. A posterior queima de carvão coque libera o oxigênio (O₂) do material na forma de dióxido de carbono (CO₂), promovendo um refino (KHALAFALLA et al., 1979).

3.7.3 Pirólise

Pirólise é uma reação de decomposição que ocorre pela ação de altas temperaturas, ocasionando uma ruptura da estrutura molecular original do composto pela ação do calor em um ambiente com pouco ou nenhum oxigênio. Por ser um processo endotérmico, requer muita energia (KHALAFALLA et al., 1979).

3.7.4 Sinterização

A sinterização, também denominada comumente de metalurgia do pó, consiste em um processo onde os pós, com preparação cristalina ou não, uma vez compactados, são submetidos a altas temperaturas, levemente inferiores a sua temperatura de fusão. Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base e sua função é criar um peça sólida coerente. Mesmo sendo necessário processos de usinagem para a adequação da peça, mais de 97% de sua matéria original é reaproveitada (KHALAFALLA et al., 1979).

3.8 *Processos hidrometalúrgicos*

Os processos hidrometalúrgicos consistem na dissolução de partes das baterias por ácidos ou bases. Envolvem operações unitárias de lixiviação em que ocorre a dissolução de metais pela ação de soluções aquosas ou agentes lixiviantes (CHEN et al., 2017).

Em condições naturais, o processo de lixiviação é lento e a concentração dos metais é baixa. Porém a taxa de extração pode ser acelerada pela variação dos fatores

que influenciam no processo, como: tempo, temperatura, razão líquido/sólido, agitação, presença de agente redutor, concentração e agente redutor, tipo e concentração de agente lixiviante, dentre outros (CHEN et al., 2017)

Esse processo é largamente empregado na extração de metais de rochas, e as técnicas mais utilizadas são a extração por solvente e variação de pH, onde são adicionados ácidos ou bases na solução lixiviada (SUM, 1991).

As principais vantagens da hidrometalurgia em relação a pirometalurgia estão associadas ao baixo custo de operação, devido a utilização de solventes comuns e baratos, menor poluição atmosférica e maior facilidade para a separação dos resíduos eletrônicos. Porém, o processo também apresenta suas desvantagens, como: a dificuldade em processar resíduos eletrônicos mais complexos, a necessidade de um pré-tratamento (sendo que o ataque químico só é realizado caso os metais estejam expostos), grande volume de soluções para a dissolução dos metais e geração de efluentes tóxicos (SUM, 1991).

Os principais processos hidrometalúrgicos são a lixiviação e a extração por solvente (GUPTA; MUKHERJEE, 1990).

3.8.1 Lixiviação

A lixiviação é uma técnica que visa a solubilização de metais utilizando uma base ou ácido, sob agitação constante e temperatura controlada. O processo extrai uma substância presente em uma matriz sólida através de sua dissolução por uma agente lixiviante, carregando assim, os materiais presentes no sólido para a solução. A escolha do agente lixiviante depende fundamentalmente da sua capacidade de dissolver o metal, ou seja, de sua seletividade. A cinética da reação aumenta com o aumento da taxa de difusão do reagente, da solução lixiviada, agitação constante, o aumento da temperatura e da razão entre líquido e sólido. As etapas controladoras do processo de lixiviação consistem em:

1. Difusão do agente lixiviante até a interface;
2. Adsorção do agente lixiviante na interface;
3. Reação química;
4. Dessorção dos produtos;
5. Difusão dos produtos para a solução.

Para o sucesso da etapa de lixiviação é muito importante o tratamento prévio do material sólido, pois pequenas partículas de material insolúvel podem envolver o material solúvel (VAN DER SLEET; HEASMAN; QUEVAUVILLER, 1997).

3.8.2 Extração por solvente

A extração por solvente, também denominada de extração líquido-líquido, é uma técnica de separação baseada na distribuição de um soluto entre dois líquidos imiscíveis. O processo envolve basicamente duas etapas: a extração e a re-extração. Na extração os metais de interesse na fase aquosa são extraídos por agitação com um solvente orgânico imiscível carregando a fase orgânica com o metal. Já na re-extração o metal de interesse carregado na fase orgânica é re-extraído sob agitação com um volume menor de solução aquosa. Dessa forma a solução contendo o metal requerido possui uma relativa pureza (FLETT, 2005).

No processo de extração por solvente para recuperação de metais presentes em soluções aquosas em geral, denomina-se extração a primeira etapa da operação, pois é a fase onde ocorre a transferência do metal da fase aquosa para a fase orgânica. Na próxima etapa efetua-se a lavagem, onde as impurezas co-extraídas na etapa de extração são removidas do extrato para a primeira fase do processo. E finalmente, a etapa de re-extração, onde o metal é re-extraído para uma nova fase aquosa, recuperando-se a fase orgânica que volta para o circuito de extração (FLETT, 2005).

Esse processo é muito utilizado nas indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias e metalúrgicas, para a separação e concentração de diversos produtos. Também é utilizado em tratamento de efluentes e em processos de reciclagem. Na metalurgia extrativa, é utilizado para recuperação e purificação dos metais obtidos a partir de pós, produtos de lixiviações; como pilhas e baterias (FLETT, 2005).

3.9 *Processos biometalúrgicos*

A biometalurgia, também conhecida como biolixiviação, pode ser definida como um processo de dissolução de sulfetos minerais que resulta da ação de um grupo de microrganismos. O uso desta tecnologia promove uma série de vantagens, como:

economia dos insumos utilizados em processos convencionais de hidrometalurgia, dentre os quais ácidos e agentes oxidantes, uma vez que os microrganismos podem produzir tais insumos a partir dos constituintes do minério; baixo requerimento de energia se comparado a um processo pirometalúrgico e até mesmo os hidrometalúrgicos, que dependem de reatores; baixo investimento de capital inicial e baixo custo operacional, devido à simplicidade da estrutura requerida (ZHUANG et al., 2015).

As principais técnicas utilizadas na operacionalização de processos de biolixiviação são: lixiviação em pilhas, lixiviação em montes e lixiviação em tanques agitados. A escolha da técnica deve considerar as características do minério, a sua susceptibilidade à biolixiviação, a quantidade a ser processada, sua granulometria e os custos operacionais (ZHUANG et al., 2015).

3.9.1 Lixiviação em pilhas

A lixiviação em pilhas consiste na deposição de grandes quantidades de minério sobre uma base impermeabilizada, com formação de uma pilha, em formato de tronco de pirâmide, cuja superfície é irrigada com uma solução ácida, às vezes com adição de micro-organismos lixiviantes. A solução percola através do leito mineral, e, ao chegar à base, é coletada em um tanque, de onde segue para a recuperação do metal de interesse. Em geral, a solução é recirculada pela pilha, quantas vezes forem necessárias, a fim de permitir a máxima extração do metal (WATLING, 2006).

3.9.2 Lixiviação em montes

A lixiviação em montes ocorre em material depositado como rejeito. A maioria dos montes é formado próximo às minas, geralmente aproveitando a conformação natural do terreno (WATLING, 2006).

3.9.3 Lixiviação em tanques agitados

Na biolixiviação em tanques agitados, a interação da solução ácida com o material é muito superior quando comparada a sistemas estáticos, como os já citados

pilha e montes, visto que ocorre maior contato entre o agente oxidantes e a superfície do mineral. Nesse sistema é utilizado um grande reator que pode ser agitado mecanicamente ou por meio de injeção de ar, que, além da agitação, pode suprir a demanda de oxigênio e de dióxido de carbono dos microrganismos. Em vista da condução do processo, distintamente dos dois referenciados, é possível controlar as variáveis do processo. Contudo, esta tecnologia é bastante limitada devido ao elevado custo de instalação, sendo reservada somente para a extração de minerais de alto valor agregado, como o ouro (WATLING, 2006).

3.9.4 Microrganismos envolvidos no processo

Várias espécies de microrganismos foram isolados em ambientes onde ocorre a lixiviação natural de sulfetos minerais, e a maioria foi identificada. Em geral, após o isolamento, as espécies microbianas são caracterizadas fisiologicamente e filogenicamente, e depositadas em coleções de culturas (ILYAS; LEE, 2014).

De um modo geral, os microrganismos capazes de promover a lixiviação de sulfetos minerais são acidófilas, quimiotróficas (obtem energia através da oxidação de compostos inorgânicos), autotróficos (executam a biossíntese de todos os constituintes celulares utilizando o dióxido de carbono (CO₂) como única fonte de carbono) e são classificados de acordo com a temperatura em que se desenvolvem, distinguindo-se em: mesófilos (até 40°C), termófilos moderados (entre 40°C e 55°C) e termófilos extremos (entre 55°C e 80°C) (ILYAS; LEE, 2014).

As bactérias mais frequentemente isoladas em ambientes de lixiviação são linhagens das espécies *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*. Em geral, devido às similaridades fisiológicas e ambientais, essas bactérias coexistem simultaneamente, intensificando a solubilização dos metais constituintes dos sulfetos minerais (ILYAS; LEE, 2014).

Experimentos de biolixiviação, em geral, têm sido realizados com culturas puras ou mistas, em condição de mesofilia e termofilia. Entretanto, em vista do exposto, o processo conduzido com consórcios microbianos é tecnicamente mais vantajoso, além de ser mais representativo das condições de campo (pilhas e montes) ou operacionais quando o processo é conduzido em tanques, dada à impossibilidade de se manter a pureza do cultivo nesse tipo de sistema (ILYAS; LEE, 2014).

3.10 Processos eletroquímicos

Os processos eletroquímicos consistem na utilização de corrente elétrica para provocar reações que não ocorreriam espontaneamente. Entre os processos de destaque estão: a eletrólise, que pode ocorrer com ou sem a presença de meio aquoso, e o eletrorefino, que tem a capacidade de separar componentes de interesse (PANIZZA; CERISOLA, 2005).

Os principais processos eletroquímicos são: eletrólise (ínea e aquosa) e eletrorefino.

3.10.1 Eletrólise

A eletrólise é um processo não espontâneo, no qual ocorre a passagem de uma corrente elétrica em um sistema em que existam íons que produzam reações químicas de oxirredução. Esse processo é realizado em células eletrolíticas, nas quais a corrente elétrica é estabelecida por um gerador. Através do processo de eletrólise é possível a recuperação de compostos de alta pureza a partir da BIL (SAMANTARA; RATHA, 2019).

3.10.1.1 Eletrólise ínea

A eletrólise ínea ocorre em uma célula eletrolítica e consiste na reação redox não espontânea provocada pela passagem de corrente elétrica através de um composto iônico fundido (SAMANTARA; RATHA, 2019).

3.10.1.2 Eletrólise aquosa

A eletrólise aquosa ocorre em uma célula eletrolítica e consiste na reação redox não espontânea provocada pela passagem de corrente elétrica através de uma solução aquosa de um eletrólito inerte (SAMANTARA; RATHA, 2019).

3.10.2 Eletrorrefino

O eletrorrefino envolve a purificação de um metal obtido de algum processo extrativo anterior. É tipicamente empregado para o cobre. Numa célula eletroquímica o material a purificar é utilizado como ânodo enquanto um cátodo é usado para depositar o metal puro. A diferença de potencial aplicada na célula faz, portanto, que o metal em questão se dissolva no ânodo, juntamente com as impurezas que forem menos nobres que ele. No cátodo controla-se o potencial de tal modo a permitir somente a deposição do metal puro. Os metais menos nobres ficarão dissolvidos, uma vez que o potencial do cátodo é controlado de modo a que fique em um valor acima do potencial de equilíbrio dessas impurezas não permitindo sua redução. Caso o metal a purificar possuir também como impurezas elementos mais nobres que ele, o correto controle do potencial do ânodo não permitira a sua dissolução. Esses elementos ficarão portanto sob a forma metálica, caindo no fundo da célula sob a forma de uma “lama anódica” de onde poderão posteriormente ser retirados (HAIT; JANA; SANYAL, 2009).

3.11 *Processos híbridos*

Os processos híbridos de recuperação de metais ocorre empregando mais de uma técnica visando combinar as vantagens que cada uma oferece. A partir desses sistemas, é possível obter um melhor rendimento, aumentar a cinética de alguns processos, reduzir os impactos ambientais pela diminuição de emissões gasosas ou de soluções tóxicas (URIAS, 2017).

3.12 *Processos comerciais de reciclagem de BIL*

Do ponto de vista industrial, pode-se dizer que a reciclagem mundial de BIL encontra-se ainda em fase inicial, apesar de sua crescente relevância econômica e ambiental. Várias empresas se dedicam a recuperação do conteúdo metálico presente nas baterias, se destacando na utilização de processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos (LAIN, 2001). Abaixo estão listados alguns dos principais processos comerciais vigentes para reciclagem de BIL.

3.12.1 ACCUREC (Alemanha)

Pré-tratamento mecânico seguido de pirometalurgia. Pirólise à vácuo. Separação prévia de componentes de valor seguido pela recuperação de Li_2O concentrado, além de Co, Ni e Mn obtidos na forma de ligas metálicas (ACCUREC, 2020).

3.12.2 BATREC (Suíça)

Classificação das baterias seguida de moagem em atmosfera controlada. O lítio liberado é neutralizado e assim dando prosseguimento ao processo sem poluição atmosférica e outros componentes como cobalto, metais não-ferrosos e plástico, que são separados e retornam como matéria prima (BATREC, 2020).

3.12.3 RECUPYL (Estados Unidos)

Classificação manual das baterias. Após triagem, as BIL são submetidas a processamento mecânico, e a fração fina contendo Co e Li purificada por hidrometalurgia, a partir da qual são obtidos sais de Li e Co (RECUPYL, 2020).

3.12.4 RETRIEV (Estados Unidos)

Desmontagem manual das baterias seguido de processamento mecânico à baixa temperatura e posterior recuperação hidrometalúrgica dos metais de valor (RETRIEV, 2020).

3.12.5 UMICORE, S.A (Bélgica)

Fusão direta (forno de cuba) seguido de hidrometalurgia. Processo aplicável também para baterias NiMH. A escória proveniente da fusão das BIL é totalmente inerte e não apresenta periculosidade, podendo ser utilizada como material de construção (UMICORE, 2020).

3.13 Técnicas de Caracterização

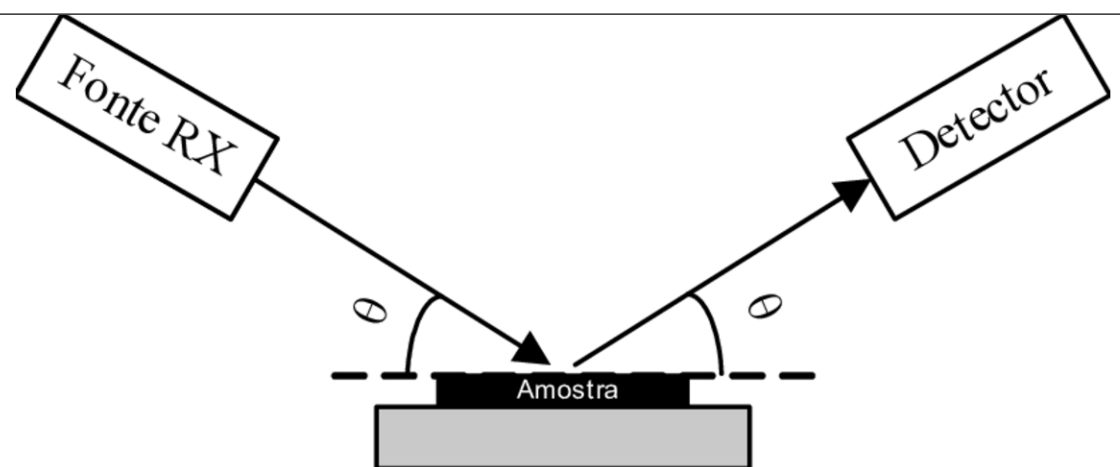
3.13.1 Difração de raios-x (DRX)

A técnica de difração de raios x, representada na figura 44, é uma técnica que não prejudica a amostra analisada, que se baseia na característica que todos os corpos tem de desviar um feixe de energia que incida sobre sua superfície, neste caso, um feixe de raios x provenientes de uma fonte definida. Os raios x são gerados em um tubo de vácuo mediante a estimulação elétrica de um filamento de tungstênio, onde os elétrons gerados se aceleram para impactar uma placa de metal, geralmente de molibdênio ou cobre, produzindo os raios x que irão incidir sobre a amostra (HANAWALT; RINN; FREVEL, 1938).

A análise consiste em medir o ângulo em que um detector colocado em uma posição definida capta as ondas de raio x depois impactar a superfície da amostra, traduzindo a leitura em um valor de intensidade elétrica. A intensidade que o detector recebe dependerá do grau de cristalinidade que possui as substâncias da amostra, mostrando que materiais pouco cristalinos ou uma mescla de vários materiais podem gerar no interior das amostras interações destrutivas que fazem com que o valor da onda resultante seja menor do que a que inicia (HANAWALT; RINN; FREVEL, 1938)..

O resultado será um gráfico do ângulo versus a intensidade do sinal, que é conhecido como difratograma de raios x que é comparado com bases de dados padronizados para associar a estrutura da amostra em questão e poder concluir sobre o material analisado. Cada estrutura tem uma resposta de sinal específica, fazendo com que seja extremamente útil para a determinação, em amostras sólidas, estruturas cristalinas e compostos presentes em baixa concentração, inferiores a 10%, podendo inclusive chegar a uma medição semi-quantitativa dos mesmos (HANAWALT; RINN; FREVEL, 1938).

Figura 44 - Princípio de funcionamento da difração sobre a incidência de raios-x.



Fonte: Skoog; Holler; Crouch, 2007

3.13.2 Fluorescência de raios-x (FRX)

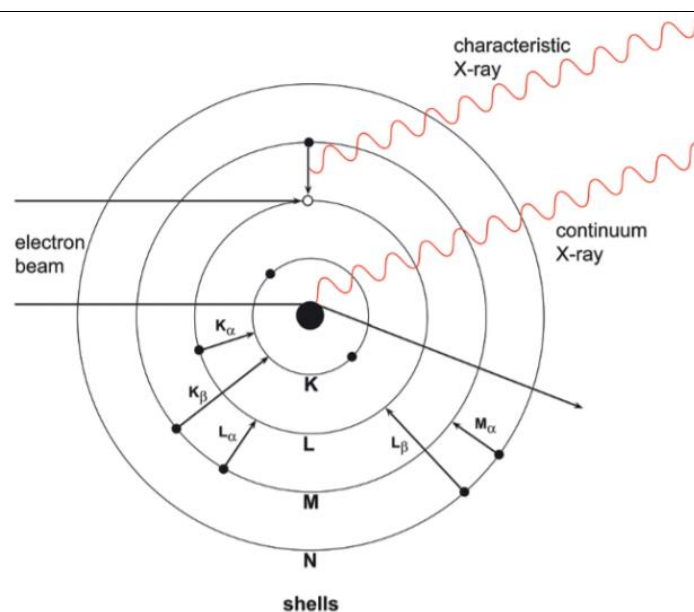
A fluorescência de raios x, representada na figura 45, é uma técnica não destrutiva de análise de materiais que consiste em observar a resposta de uma amostra à estimulação em nível atômico dos elementos que a constituem, sendo esta estimulação promovida através de raio x, gerando um desprendimento de elétrons dos níveis mais internos de cada um destes elementos. Este desprendimento de elétrons gera uma instabilidade dentro de cada átomo, que se equilibra com a migração de elétrons dos níveis mais externos deixando um rastro em forma de fótons, que se conhece como fluorescência (ARAI et al., 2006).

Os raios x são gerados de maneira similar a técnica de difração de raios x, a diferença é que nesta técnica se varia a intensidade do feixe de raios x e se compara com a intensidade de fluorescência detectada na amostra que se está analisando. Dado que os elétrons de um elemento são estimulados por certos níveis energéticos, a resposta é única para cada um e a intensidade se associa a quantidade presente de tal elemento na amostra (ARAI et al., 2006).

A técnica resulta na medição de intensidade de energia incidente versus intensidade da fluorescência, onde se pode associar cada um dos picos obtidos a um elemento em particular, sendo que depois pode se determinar a quantidade do material de acordo com a intensidade do pico em questão. Esta técnica, ao permitir uma análise quantitativa dos elementos da amostra, é muito utilizada para a

caracterização de materiais em estado sólido, sendo recorrentes na investigação de metais, vidros, cerâmicos e materiais de construção, também podendo destacar seu uso nas ciências forenses e arqueologia (ARAI et al., 2006).

Figura 45 - Princípio de funcionamento da fluorescência sobre a incidência de raios-x.



Fonte: Skoog; Holler; Crouch, 2007.

3.13.3 Voltametria cíclica

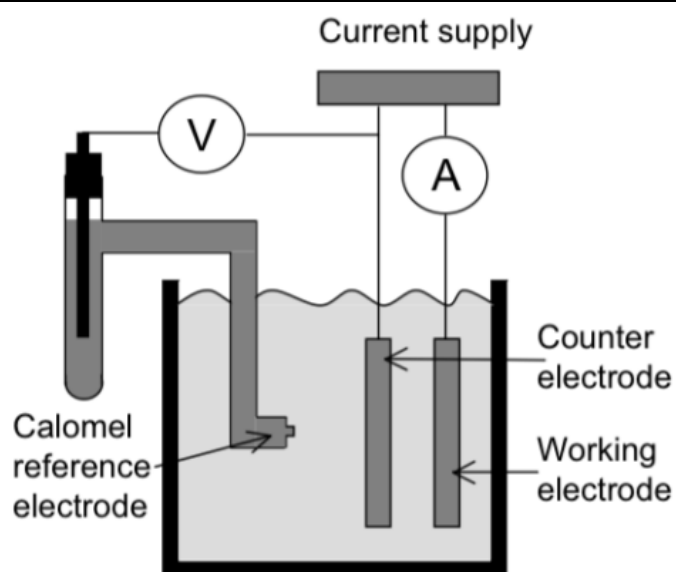
A voltametria cíclica, representada na figura 46, é uma técnica que mede a resposta de uma corrente em um meio ou material, que contém um elemento eletricamente ativo, ao estímulo aplicado em função do potencial que varia em função do tempo. A variação de potencial se estabelece de modo que vá de um valor inicial a um valor final a uma taxa de cambio constante, e uma vez alcançado o valor final, repete-se o procedimento em sentido inverso, até chegar ao potencial inicial (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

As voltametrias cíclicas se realizam em um meio sem agitação e características como concentração de íons e temperatura afetam os resultados da medição, por parâmetros que devem ser fixados no início do experimento. O resultado das análises podem se dar em dois tipos, um gráfico de potencial versus corrente e outro de tempo

versus corrente, sendo ambos utilizados de acordo com o que se quer medir da amostra em questão (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

Dado que esta técnica engloba resultados tanto qualitativos como quantitativos, é extremamente utilizada em ensaios de cinética química e eletroquímica assim como o estudo de comportamentos óxido-redutivos e propriedades eletrolíticas de certos meios (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

Figura 46 - Representação esquemática de um sistema de voltametria cíclica.



Fonte: Skoog; Holler; Crouch, 2007.

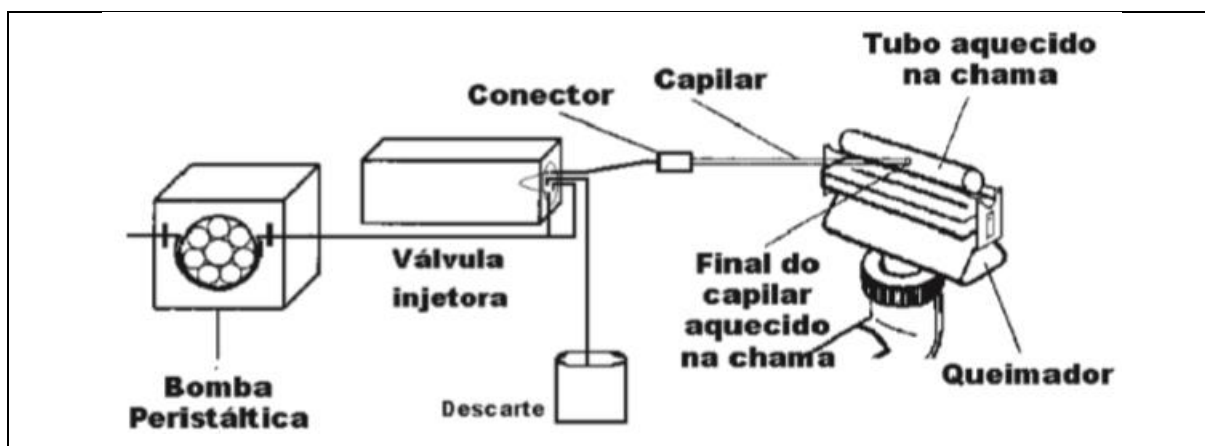
3.13.4 Espectroscopia de absorção atômica (ASS)

Como seu nome indica, esta técnica avalia a absorção do estímulo de radiação eletromagnética a que é induzida uma amostra. Compara-se a intensidade inicial de radiação incidente com a que atravessa a amostra para determinar qualitativamente e quantitativamente a composição da mesma (VAN LOON, 1980).

Esta técnica, representada na figura 47, é destrutiva dado que a amostra deve atomizar-se para permitir que o feixe de radiação passe através da amostra e pode obter-se uma leitura adequada do resultado. A forma de atomização pode variar de acordo com o material que se quer analisar e a quantidade desde, mas o objetivo é sempre o mesmo: induzir a quantidade de energia suficiente à amostra para deixar cada elemento presente em seu estado fundamental e que a absorção da radiação

seja específica. As técnicas de atomização mais comuns são: através da chama (que pode atingir temperaturas entre 1700°C e 3500°C) e em forno com eletrodo de grafite (VAN LOON, 1980).

Figura 47 – Representação esquemática de um sistema de espectroscopia de absorção atômica.



Fonte: Lobo et al., 2005.

4 DISCUSSÃO

4.1 Métodos pirometalúrgicos

Paulino, Busnardo e Afonso (2008) fazem uma calcinação conjunta do ânodo, cátodo e eletrólito das baterias íon-lítio a 500°C durante uma hora. Posteriormente, se trata o conjunto com uma mistura de ácido sulfúrico e peróxido de oxigênio, e a fase líquida é submetida a evaporação, recuperando o cobalto e o manganês presentes como sulfato. Os vapores gerados também são recuperados para reutilização no processo de lixiviação. A eficiência é relevante, com uma recuperação de 94% do cobalto e 92% de manganês, sem se detectar impurezas de lítio, cobre ou ferro.

No mesmo trabalho funde-se o ânodo, cátodo e eletrólito com hidrogenosulfato de potássio (KHSO₄), a 500°C durante 5 horas. O material resultante é lavado com água e o cobalto e o manganês são recuperados por precipitação como hidróxidos, ao adicionar-se a solda caustica a solução. Por esta via, a eficiência foi maior que reportada pelo método anterior, obtendo uma recuperação de 99% para ambos os metais, se detectando pequenas impurezas, sendo estas: 0,8% de ferro e fosfatos no manganês; e 3% de cobre no cobalto. Para a retirada das impurezas, é necessário a

implementação de outros métodos. É importante ressaltar que em ambas as vias, o lítio foi recuperado por precipitação como fluoreto ou fosfato.

SUN e QIU (2011) apresentam um processo pirolítico à vácuo, cujo objetivo é retirar toda a fase orgânica e materiais que não sejam constituintes do cátodo da bateria. Os cátodos foram colocados em um forno à vácuo de 1,0kPa e temperaturas de 450°C a 700°C. Os materiais mais voláteis evaporaram e foram separados para posterior análise. O material que se manteve presente pós-pirólise foi submetido a um processo de lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de oxigênio para retirar o cobalto e lítio presentes, com uma eficiência de recuperação de 99%, tanto para o cobalto como para o lítio; deixando a lâmina de alumínio livre.

4.2 Métodos hidrometalúrgicos

Chen *et al* (2017) propuseram um processo hidrometalúrgico para explorar a possibilidade de recuperação de metais valiosos a partir dos materiais catódicos (LiCoO_2) das BIL obsoletas utilizando ácido fosfórico como agente de lixiviação. De acordo com os resultados da lixiviação, mais de 99% de Co pôde ser separado e recuperado como $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ sob condições otimizadas de 40°C, 60 min, 4% em volume de H_2O_2 , 50g/L e 0,7 mol/L de H_3PO_4 .

Li *et al* (2009) propuseram mediante a aplicação de ultrassom, que os eletrodos se desprendam dos substratos em que se encontram, de forma a minimizar a contaminação por outros metais constituintes da bateria. Em seguida, se lixivia o cobalto e lítio com ácido clorídrico, os precipitando mediante a adição de hidróxido de sódio, mantendo o pH da solução entre 4,5 e 6. Os resultados obtidos compreendem 99% de recuperação do cobalto por lixiviação, seguida de 94% de sua recuperação por precipitação, com mínimas impurezas como alumínio, cobre e ferro.

4.3 Métodos biometalúrgicos

Mishra *et al* (2008) realizaram ensaios com a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, cultivada em um meio enriquecido com enxofre e livre de ferro. As culturas foram adaptadas adicionando-se pó de cátodo de baterias íon-lítio em uma concentração de 10g/L a 30°C e uma velocidade de mistura de 200 rpm. Estas bactérias mostraram uma capacidade de produzir ácido sulfúrico e promover a

lixiviação indireta dos metais, sendo mais resposiva no cobalto do que no lítio. Pode se determinar que concentrações muito altas de metais para serem lixiviados se tornaram um agente tóxico para as bactérias.

Zeng *et al* (2012) experimentaram também com a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, porém verificaram a influência dos íons de cobre em uma processo de lixiviação de cobalto. Nos ensaios foi possível observar que a presença do cobre na solução aumentava a dissolução de cobalto. Para efeito de comparação, 43% do cobalto era dissolvido em 10 dias sem a presença de cobre, fator que aumentava para 99% em apenas 6 dias com a adição de 0,75g/L de sulfato de cobre. O valor de 0,75g/L era o ponto onde se observava a máxima lixiviação.

4.4 Métodos eletroquímicos

Myoung *et al* (2002) em sua pesquisa, considera a extração de íons cobalto de resíduos de LiCoO_2 por uma solução lixivante de ácido nítrico (HNO_3), são transformadas em hidróxido de cobalto em um eletrodo de titânio, e posteriormente transformado em óxido de cobalto por um procedimento de desidratação. Sob condições adequadas de pH, hidróxido de cobalto é depositado no substrato de cobalto, e através de tratamento térmico, o hidróxido também pode ser transformado em óxido de cobalto.

No processo de recuperação de cobalto de BIL por lixiviação em ácido sulfúrica e eletro-obtenção, à temperatura de 70°C e $[\text{H}_2\text{SO}_4]=10\text{mol.L}^{-1}$, quase 100% do cobalto presente no material encontra-se dissolvido após 1h de operação. O cátodo de cobalto, então, é produzido via eletro-obtenção. A recuperação geral de cobalto ao final do processo é de cerca de 93%. Esse processo mostrou-se factível para aplicação em escala industrial (XU *et al.*, 2008).

Lupi e Pasquali (2003) desenvolveram um método hidrometalúrgico para reciclar BIL e BLMP de matérias catódicos compostos de óxidos de lítio/cobalto/níquel, na qual o níquel é recuperado por eletro-obtenção.

4.5 Métodos Híbridos

4.5.1 Processos hidro-pirametalúrgicos

Granata *et al* (2012) desenvolveu um processo hidro-pirometalúrgico para reciclar BIL no qual primeiramente as baterias são moídas e peneiradas à 1mm. A fração mais grosseira foi termicamente tratada a 300°C e então submetida a uma separação por correntes parasitas a fim de se separar metais ferrosos, não ferrosas e não-metais. A fração fina, de granulometria inferior a 1mm, foi lixiviada por uma mistura de ácido sulfúrico com ácido clorídrico. O ferro e o alumínio foram removidos por precipitação, enquanto cobalto e níquel foram separados via extração por solvente por Cyanex 272.

O processo hidro-pirometalúrgico Cirimat inclui a digestão dos materiais do eletrodo com ácidos nítrico e sulfúrico à alta temperatura seguida de precipitação seletiva de hidróxidos metálicos de lítio e manganês. O material sólido remanescente é então incinerado em um forno mufla a 500°C para a remoção do carbono e matéria orgânica, tendo como produto uma liga metálica N-metil-2-pirrolidona (NMP) aquecido à 100°C foi utilizada durante 1h para dissolver o adesivo que une os materiais anódico e catódico aos coletores de corrente de Al e Cu (CASTILLO *et al.*, 2002).

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

Dorella e Mansur (2007) investigaram uma rota hidrometalúrgica consistindo nas seguintes etapas:

1. Desmontagem manual para separar a sucata de ferro e plástico dos materiais catódicos;
2. Separação manual de cátodo e ânodo;
3. Lixiviação ácida com H₂SO₄ e H₂O₂ para transferir os metais do resíduo sólido para a solução aquosa;
4. Precipitação química de alumínio pela adição de NH₄OH, escolhido como agente de precipitação a fim de evitar a adição de demais metais ao sistema;
5. Extração líquido-líquido utilizando Cyanex 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) como agente extrator, visando separar cobalto de lítio, resultando em uma solução concentrada em metais suficientemente adequada para operação de eletrodeposição.

Os resultados mostraram que cerca de 55% do alumínio, 80% de cobalto e 95% de lítio foram lixiviados do material catódico em H₂SO₄ e H₂O₂. Na etapa de precipitação, o alumínio foi parcialmente separado do cobalto e do lítio em pH 5. Após

a filtração, a solução aquosa foi submetida a purificação através de extração por solvente com Cyanex 272, atingindo separação de cobalto da ordem de 85%.

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

Lain (2001) desenvolveu um processo visando a recuperação de todos os componentes presentes nas BIL à temperatura ambiente, com o objetivo de se obter a maior rentabilidade possível no processo. A técnica consiste em seis etapas principais:

1. O eletrólito líquido da bateria encontra-se disperso nos poros do eletrodo e do separador, sendo extraído através de contato com um solvente adequado por algumas horas;
2. Após separação do material sólido residual, o solvente pode ser recuperado por evaporação à pressão reduzida, deixando o eletrólito puro;
3. Os demais componentes da célula são imersos em solvente, sendo este agitado e aquecido até aproximadamente 50°C;
4. O ligante se dissolve, separando as partículas do eletrodo do cobre, alumínio, aço e plástico residual;
5. As partículas provenientes do eletrodo são filtradas da solução contendo o ligante, que é então concentrada para a recuperação do solvente para reutilização.
6. A redução eletroquímica foi escolhida para recuperar os metais presentes, evitando assim a adição de outros produtos químicos ao sistema. Como eletrólito, é utilizado hidróxido de lítio aquoso, e grafite foi adotado como o coletor de corrente.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As baterias se mostraram uma invenção com a capacidade de mudar o curso das inovações consequentes. Sua habilidade de armazenar energia para ser posteriormente usada possibilitou a criação de diversas tecnologias e a adaptação de tecnologias existentes a se tornarem mais úteis, que também ajudou a gerar um problema que enfrentamos hoje: o excesso de resíduos eletroeletrônicos.

Tais resíduos apresentam grandes perigos as pessoas e ao meio ambiente, sendo essencial seu tratamento de forma adequada. Países como Alemanha, Suécia e

Estados Unidos se destacam no processamento e tratamento do lixo eletrônico, e podemos observar uma preferência por métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

Estudos nos mostram que os métodos híbridos se tornam as melhores opções, pela possibilidade de se aproveitar os pontos positivos de cada método e aplica-los conjuntamente, e que no futuro os métodos biometalúrgicos tendem a se tornarem mais populares, muito devido a seu baixo custo de implementação.

No contexto geral, podemos concluir que o reaproveitamento de baterias íon-lítio tem muito a evoluir e se expandir como uma prática intrínseca ao funcionamento da sociedade. No entanto, a cadeia necessária para que isto seja possível envolve a conscientização dos consumidores, lojistas e produtores, a implementação e evolução de tecnologias, e o desenvolvimento de uma economia baseada na reutilização dos resíduos obtidos, incluindo metais extremamente relevantes.

6 REFERENCIAS

- ABAL. **Bauxita no Brasil, Mineração Responsável e Competitividade**São Paulo, 2017. Disponível em: http://www.abal.org.br/downloads/ABAL_Relatorio_Bauxita_2017_1.pdf.
- ACCUREC. **No Title**. 2020. Disponível em: <https://accurec.de/lithium>. Acesso em: 15 maio. 2020.
- ALECRIM, José Duarte. **Recursos minerais do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Metamig, 1982.
- ARAI, T. et al. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. [s.l: s.n.].
- ATKINSON, Philip. **Electricity for everybody: its nature and uses explained**New YorkCentury Co., , 1895. Disponível em: <http://ncco.galegroup.com/gdc/ncco/MonographsDetailsPage/MonographsDetailsWindow?disableHighlighting=false&prodId=NCCO&action=1&activityType=BasicSearch&javax.portlet.action=viewPortletAction&documentId=GALE%7CBCCTLP697755947&dviSelectedPage=1&userGroupNa>.
- BALDE, Cornelis P.; WANG, Feng; KUEHR, Ruediger; HUISMAN, Jaco. **The Global E-waste Monitor 2014: Quantities, flows and resources**. [s.l.] : United Nations University, 2015.
- BATREC. **No Title**. 2020. Disponível em: <https://batrec.ch/recycling-services/#batteries>. Acesso em: 15 maio. 2020.
- BENEDUCE, Flávio. **Metalurgia Extrativa dos Não Ferrosos**. 2007. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3437406/mod_resource/content/0/PMT3409_12.pdf. Acesso em: 15 maio. 2020.
- BENSON, John Lossing. **The New Popular Educator**. London: Cassell & Company Limited, 1891.
- BERNDT, D. VRLA batteries, advances and limitations. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 154, n. 2, p. 509–517, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.083>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305014230>.
- BODEY, Isaac; CURTIS, Franklin; TRAVIS, Adam; ARIMILLI, Rao; EKICI, Kivanc; FREELS, James. **Research and Development of Multiphysics Models in Support of the Conversion of the High Flux Isotope Reactor to Low Enriched Uranium Fuel**. [s.l: s.n.]. DOI: 10.13140/RG.2.2.21493.68328.
- BOTTOMLEY, James Thomson; THOMSON, William. XV. On a gravity Daniell's cell of very small internal resistance. **Proceedings of the Royal Society of London**, [S. l.], v. 37, n. 232–234, p. 173–177, 1884. DOI: 10.1098/rspl.1884.0031. Disponível em:

<https://doi.org/10.1098/rspl.1884.0031>.

BRAGA, Paulo Fernando Almeida; FRANÇA, Silvia Cristina Alves. **Lítio: um mineral estratégico** Rio de Janeiro CETEM/MCTI, , 2013.

BRAGA, Paulo Fernando Almeida; SAMPAIO, João Alves Sampaio. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

BRESSER, Dominic; PASSERINI, Stefano. Handbook of Battery Materials. Second Edition; Edited by Claus Daniel and Jürgen O. Besenhard. **Energy Technology**, [S. l.], v. 1, n. 10, p. 617–618, 2013. DOI: 10.1002/ente.201305013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ente.201305013>.

CASTILLO, S.; ANSART, F.; LABERTY-ROBERT, C.; PORTAL, J. Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 112, n. 1, p. 247–254, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00361-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00361-0). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775302003610>.

CECCHINI, R.; PELOSI, G. Alessandro Volta and his battery. **IEEE Antennas and Propagation Magazine**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 30–37, 1992. DOI: 10.1109/74.134307.

CHAVES, Arthur Pinto; PERES, Antonio Eduardo Clark. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios - Britagem, Peneiramento e Moagem**. [s.l: s.n.].

CHEN, Xiangping; MA, Hongrui; LUO, Chuanbao; ZHOU, Tao. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 326, p. 77–86, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.021>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389416311530>.

CHEN, Xiangping; XU, Bao; ZHOU, Tao; LIU, Depei; HU, Hang; FAN, Shaoyun. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 144, p. 197–205, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.006>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661500088X>.

CREW, Henry. Bibliographical History of Electricity and Magnetism. **Science**, [S. l.], v. 59, n. 1524, p. 258 LP – 260, 1924. DOI: 10.1126/science.59.1524.258-a. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/content/59/1524/258.2.abstract>.

CROCE, F.; D’EPIFANIO, A.; HASSOUN, J.; REALE, P.; SCROSATI, B. Advanced electrolyte and electrode materials for lithium polymer batteries. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 119–121, p. 399–402, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00260-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00260-X). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530300260X>.

- CUCCHIELLA, Federica; D'ADAMO, Idiano; LENNY KOH, S. C.; ROSA, Paolo. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 51, p. 263–272, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115005808>.
- CUI, Jirang; FORSSBERG, Eric. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 99, n. 3, p. 243–263, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940300061X>.
- CUI, Jirang; ZHANG, Lifeng. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 158, n. 2, p. 228–256, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408002161>.
- DA COSTA, A.J. Obtenção de solução concentrada em lítio e cobalto a partir de baterias de íons de lítio através da combinação de processos hidrometalúrgicos de baixo impacto ambiental. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- DELL, R. M.; RAND, D. A. J. **Understanding Batteries**. [s.l.] : The Royal Society of Chemistry, 2001. DOI: [10.1039/9781847552228](https://doi.org/10.1039/9781847552228). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/9781847552228>.
- DEMAJOROVIC, Jacques; BRASIL MIGLIANO, João Ernesto. POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SUAS IMPLICAÇÕES NA CADEIA DA LOGÍSTICA REVERSA DE MICROCOMPUTADORES NO BRASIL. **Gestão & Regionalidade**, [S. l.], v. 29, 2013.
- DEMAJOROVIC, Jacques; PHONES, Cell. LOGÍSTICA REVERSA: COMO AS EMPRESAS COMUNICAM O DESCARTE DE BATERIAS E CELULARES? [S. l.], p. 165–178, 2011.
- DORELLA, Germano; MANSUR, Marcelo Borges. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 170, n. 1, p. 210–215, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.025>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307007446>.
- DUARTE, Hélio. Ferro – Um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. **Química Nova**, [S. l.], v. 42, 2019. DOI: [10.21577/0100-4042.20170443](https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170443).
- DUNLOP, J. D.; GOPALAKRISHNA, M. R.; YI, T. Y. **NASA handbook for nickel-hydrogen batteries**. United States. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/5384479>.

FLETT, Douglas S. Principles and practices of solvent extraction. Second Edition, Revised and Expanded. Edited by J Rydberg, M Cox, C Musikas and GR Choppin. Marcel Dekker, New York, 2004. 760 pp, ISBN 0 8247 5053 2. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [S. l.], v. 80, n. 3, p. 359–360, 2005. DOI: 10.1002/jctb.1219. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.1219>.

FONSECA, David Siqueira. **Sumário Mineral 2016**. Brasília. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2016/view>.

FONTE-BOA, Tobias. Níquel e Cobalto. *In*: [s.l: s.n.].

GARCIA, Ivan Jorge. **Lítio**. [s.l: s.n.].

GEORGI-MASCHLER, T.; FRIEDRICH, B.; WEYHE, R.; HEEGN, H.; RUTZ, M. Development of a recycling process for Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 207, p. 173–182, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.152>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312002984>.

GLAIZE, Christian; GENIES, Sylvie. **Definitions and Methods of Measurement Lead and Nickel Electrochemical Batteries**: Wiley Online Books., 2012. DOI: doi:10.1002/9781118562659.ch1. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781118562659.ch1>.

GOLEV, Artem; SCHMEDA-LOPEZ, Diego R.; SMART, Simon K.; CORDER, Glen D.; MCFARLAND, Eric W. Where next on e-waste in Australia? **Waste Management**, [S. l.], v. 58, p. 348–358, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.025>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16305281>.

GRIMM, Michel. Chapter 11 - Miscellaneous applications. I. Metering, Power Tools, Alarm/Security, Medical Equipments, etc. *In*: BROUSSELY, M.; PISTOIA, G. B. T. **Industrial Applications of Batteries** (org.). Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 573–615. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044452160-6/50012-7>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444521606500127>.

GUNGOR, Askiner; GUPTA, Surendra M. Issues in environmentally conscious manufacturing and product recovery: a survey. **Computers & Industrial Engineering**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 811–853, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-8352\(99\)00167-9](https://doi.org/10.1016/S0360-8352(99)00167-9). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360835299001679>.

GUPTA, Chiranjib Kumar; MUKHERJEE, T. .. **Hydrometallurgy in extraction processes**. [s.l.] : CRC press, 1990.

HAIT, J.; JANA, R. K.; SANYAL, S. K. Processing of copper electrorefining anode slime: a

- review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, [S. l.], v. 118, n. 4, p. 240–252, 2009. DOI: 10.1179/174328509X431463. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/174328509X431463>.
- HALLETT, Michael. John Benjamin Dancer 1812–1887: A perspective. **History of Photography**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 237–255, 1986. DOI: 10.1080/03087298.1986.10443115. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03087298.1986.10443115>.
- HANAWALT, J. D.; RINN, H. W.; FREVEL, L. K. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, [S. l.], v. 10, n. 9, p. 457–512, 1938. DOI: 10.1021/ac50125a001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac50125a001>.
- HEACOCK, Michelle et al. E-Waste and Harm to Vulnerable Populations: A Growing Global Problem. **Environmental health perspectives**, [S. l.], v. 124, 2015. DOI: 10.1289/ehp.1509699.
- HOREH, N. Bahaloo; MOUSAVI, S. M.; SHOJAOSADATI, S. A. Biorecovery of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 320, p. 257–266, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.104>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775316304773>.
- HUANG, Liping; LI, Tianchi; LIU, Chuan; QUAN, Xie; CHEN, Lijie; WANG, Aijie; CHEN, Guohua. Synergetic interactions improve cobalt leaching from lithium cobalt oxide in microbial fuel cells. **Bioresour. Technol.**, [S. l.], v. 128, p. 539–546, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.011>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412016847>.
- HYMEL, Shaw. **What is a Battery?** 2017. Disponível em: <https://learn.sparkfun.com/tutorials/what-is-a-battery#introduction%0D>. Acesso em: 5 out. 2020.
- ILYAS, Sadia; LEE, Jae-chun. Biometallurgical Recovery of Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment: a Review. **ChemBioEng Reviews**, [S. l.], v. 1, n. 4, p. 148–169, 2014. DOI: 10.1002/cben.201400001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cben.201400001>.
- JAYARAMAN, Vaidyanathan; LUO, Yadong. Creating Competitive Advantages Through New Value Creation: A Reverse Logistics Perspective. **Academy of Management Perspectives**, [S. l.], v. 21, p. 56–73, 2007. DOI: 10.5465/AMP.2007.25356512.
- JENSEN, William B. The Grove and Bunsen Cells. **Museum Notes**, [S. l.], 2013.
- JENSEN, William B. The Dichromate Cell. **Museum Notes**, [S. l.], v. 2, 2014. a.
- JENSEN, William B. The Leclanché Cell. [S. l.], n. February, p. 2–5, 2014. b.

KHALAFALLA, S. E.; EVANS, J. W.; KOO, C. H.; SOHN, H. Y.; TURKDOGAN, E. T.; CUTLER, I. B.; PITT, C. H. Pyrometallurgical Processes. *In*: SOHN, Hong Yong; WADSWORTH, Milton E. (org.). **Rate Processes of Extractive Metallurgy**. Boston, MA: Springer US, 1979. p. 245–428. DOI: 10.1007/978-1-4684-9117-3_5. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9117-3_5.

KIEHNE. Battery Technology Handbook. [*S. l.*], 2003. DOI: 10.1201/9780203911853.

KIMBERLY, Emerson Edward. **Electrical engineering**. Scranton, Pa.: International textbook Company, 1951.

KISSINGER, Peter T.; HEINEMAN, William R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, [*S. l.*], v. 60, n. 9, p. 702, 1983. DOI: 10.1021/ed060p702. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed060p702>.

KÖHLER, Uwe; ANTONIUS, Christina; BÄUERLEIN, Peter. Advances in alkaline batteries. **Journal of Power Sources**, [*S. l.*], v. 127, n. 1, p. 45–52, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.006>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303009352>.

KOKKINAKI, Angelika; DEKKER, Rommert. An Exploratory Study on Electronic Commerce for Reverse Logistics. [*S. l.*], 2001.

KUMAR, Amit; HOLUSZKO, Maria; ESPINOSA, Denise Croce Romano. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. **Resources, Conservation and Recycling**, [*S. l.*], v. 122, p. 32–42, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.018>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344917300290>.

KURZWEIL, P. Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery. **Journal of Power Sources**, [*S. l.*], v. 195, n. 14, p. 4424–4434, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.126>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310000546>.

LAIN, Michael J. Recycling of lithium ion cells and batteries. [*S. l.*], v. 98, n. June 2000, p. 2000–2002, 2001.

LAU, Charles; WANG, Yiming. Reverse logistics in the electronic industry of China: A case study. **Supply Chain Management: An International Journal**, [*S. l.*], v. 14, p. 447–465, 2009. DOI: 10.1108/13598540910995228.

LÈBRE, Eléonore; CORDER, Glen. Integrating Industrial Ecology Thinking into the Management of Mining Waste. **Resources**, [*S. l.*], v. 4, p. 765–786, 2015. DOI: 10.3390/resources4040765.

- LI, Jinhui; ZENG, Xianlai; CHEN, Mengjun; OGUNSEITAN, Oladele A.; STEVELS, Ab. “Control-Alt-Delete”: Rebooting Solutions for the E-Waste Problem. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 49, n. 12, p. 7095–7108, 2015. DOI: 10.1021/acs.est.5b00449. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00449>.
- LIN, Sheng-Lun; HUANG, Kuo-Lin; WANG, I. Ching; CHOU, I. Cheng; KUO, Yi-Ming; HUNG, Chung-Hsien; LIN, Chitsan. Characterization of Spent Nickel-Metal Hydride Batteries and a Preliminary Economic Evaluation of the Recovery Processes. **Journal of the Air & Waste Management Association (1995)**, [S. l.], v. 66, 2015. DOI: 10.1080/10962247.2015.1131206.
- LOBO, F. A.; VILLAFRANCA, A. C.; DE OLIVEIRA, A. P.; DE MORAES, M. Sistema TS-FF-AAS com chama acetileno-ar como alternativa em relação à chama acetileno-óxido nitroso em FAAS na determinação de estanho. **Ecletica Quimica**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 61–68, 2005. DOI: 10.1590/s0100-46702005000200008.
- LUZ, Adão Benvindo Da; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos De. **Tratamento de Minérios**. 2. ed. Rio de Janeiro.
- LUZ, Adão Benvindo Da; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro.
- LUZ, Adão Benvindo Da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Sílvia Cristina Alves. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro. Disponível em: mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/476%0D.
- MARTINEZ, Camila Ortiz. **Peneiramento Apostila**. 2016. Disponível em: http://paginapessoal.utfpr.edu.br/camilamartinez/operacoes-unitarias-na-industria-de-alimentos-2o-semester-2016/Peneiramento_Apostila.pdf/view. Acesso em: 15 maio. 2020.
- MARTINS, George F. Why the Daniell cell works! **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 67, n. 6, p. 482, 1990. DOI: 10.1021/ed067p482. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed067p482>.
- MIZUSHIMA, K.; JONES, P. C.; WISEMAN, P. J.; GOODENOUGH, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 15, n. 6, p. 783–789, 1980. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540880900124>.
- MORESCHI, Silvânia Mendes. **Apostila de Operações Unitárias I**. 2013. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/silvaniemdesmoreschi/apostila-operaes-i>. Acesso em: 15 maio. 2020.
- NAMIAS, Jennifer. **THE FUTURE OF ELECTRONIC WASTE RECYCLING IN THE**

- UNITED STATES : Obstacles and Domestic Solutions.** 2013. Columbia University, [S. l.], 2013.
- NASCIMENTO, Marisa. **Cobalto no Brasil: metalurgia extrativa, ocorrências e projetos**Rio de JaneiroCETEM/MCTIC, , 2019.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 51, n. 2, p. 191–199, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.023>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346860500397X>.
- PAULINO, Frontino; BUSNARDO, Giovanini; AFONSO, Julio Carlos. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. [S. l.], v. 150, p. 843–849, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.048.
- PERA, Marcello. **The Ambiguous Frog: the Galvani-Volta Controversy on Animal Electricity**, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/9781400862498>.
- PICCOLINO, Marco. Animal electricity and the birth of electrophysiology: the legacy of Luigi Galvani. **Brain Research Bulletin**, [S. l.], v. 46, n. 5, p. 381–407, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0361-9230\(98\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0361-9230(98)00026-4). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0361923098000264>.
- PRIEVE, Dennis. **Unit Operations of Chemical Engineering**. [s.l: s.n.].
- RECUPYL. **No Title**. 2020. Disponível em: <http://www.recupyl.com/105-lithium-ion-battery-recycling.html>. Acesso em: 15 maio. 2020.
- REDDY, Thomas B.; LINDEN, David. **Linden's handbook of batteries**. New York: McGraw-Hill, 2011.
- RETRIEV. **No Title**. 2020. Disponível em: <https://www.retrievtech.com/lithiumion>. Acesso em: 15 maio. 2020.
- RIBEIRO, Helena; JACOBI, Pedro Roberto; BESEN, Gina Rizpah; GÜNTHER, Wanda Maria Risso; DEMAJOROVIC, Jacques; VIVEIROS, Mariana P. P. São Paulo. **Coleta seletiva com inclusão social: cooperativismo e sustentabilidade**Annablume, , 2009.
- ROBINSON, Brett H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 408, n. 2, p. 183–191, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.044>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709009073>.
- RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. **Cobre. Química nova na escola**, [S. l.], 2012.
- ROGERS, Dale S.; TIBBEN-LEMBKE, Ronald S.; UNIVERSITY OF NEVADA, Reno.;

- MANAGEMENT., Center for Logistics. **Going backwards : reverse logistics trends and practices**. [Reno]: University of Nevada, Reno, Center for Logistics Management, 1999.
- SAMANTARA, Aneeya Kumar; RATHA, Satyajit. Types of Electrolysis and Electrochemical Cell. *In: Metal Oxides/Chalcogenides and Composites: Emerging Materials for Electrochemical Water Splitting*. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 5–9. DOI: 10.1007/978-3-030-24861-1_2. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-030-24861-1_2.
- SARMA, D. D.; SHUKLA, A. K. Building Better Batteries: A Travel Back in Time. **ACS Energy Letters**, [S. l.], v. 3, n. 11, p. 2841–2845, 2018. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b01966. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01966>.
- SILVA, Sérgio; JUNIOR, Sergio. LOGÍSTICA REVERSA COMO ALTERNATIVA DE GANHO PARA O VAREJO: UM ESTUDO DE CASO EM UM SUPERMERCADO DE MÉDIO PORTE. [S. l.], 2006.
- SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James.; CROUCH, Stanley R. **Principles of instrumental analysis**. Australia: Brooks/Cole : Thomson Learning, 2007.
- SONG, Qingbin; LI, Jinhui. Environmental effects of heavy metals derived from the e-waste recycling activities in China: A systematic review. **Waste Management**, [S. l.], v. 34, n. 12, p. 2587–2594, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.012>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X14003675>.
- STANLEY, M. Prêmio Nobel de Química de 2019 Láurea pelo Desenvolvimento das Baterias de Íons Lítio. [S. l.], v. 41, p. 320–326, 2019.
- SUM, Elaine Y. L. The recovery of metals from electronic scrap. **JOM**, [S. l.], v. 43, n. 4, p. 53–61, 1991. DOI: 10.1007/BF03220549. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF03220549>.
- SUN, Liang; QIU, Keqiang. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 194, p. 378–384, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.114. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>.
- TAMADA, Daiki; NAKAMURA, Takashi; KOSE, Katsumi. A gradient coil design for a high-temperature superconducting bulk magnet using the finite-difference method. **Superconductor Science and Technology**, [S. l.], v. 28, p. 95010, 2015. DOI: 10.1088/0953-2048/28/9/095010.
- THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019 Lithium-Ion Batteries. **The Royal Swedish Academy of Sciences**, [S. l.], v. 50005, p. 0–13, 2019.

THEMELIS, Nickolas J. Pyrometallurgy near the end of the 20th century. **JOM**, [S. l.], v. 46, n. 8, p. 51–57, 1994. DOI: 10.1007/BF03220778. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF03220778>.

THIERRY, Martijn; SALOMON, Marc; VAN NUNEN, Jo; VAN WASSENHOVE, Luk. Strategic Issues in Product Recovery Management. **California Management Review**, [S. l.], v. 37, n. 2, p. 114–136, 1995. DOI: 10.2307/41165792. Disponível em: <https://doi.org/10.2307/41165792>.

TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 25, n. 1, p. 28–37, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687511003669>.

UMICORE. **No Title.** 2020. Disponível em: <https://www.umicore.com.br/pt/industrias/reciclagem/cobalt-specialty-materials/>. Acesso em: 15 maio. 2020.

URIAS, P.M. Processos de recuperação de cobalto e de lítio de baterias de íons de lítio. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Uberlândia, Uberlândia.

VAN DER SLEET, H. A.; HEASMAN, L.; QUEVAUVILLER, Ph. (ORG.). Chapter 2: General principles for the leaching and extraction of materials. *In: Harmonization of Leaching/Extraction tests*. Studies in Environmental Science[s.l.]: Elsevier, 1997. v. 70p. 13–39. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(97\)80111-2](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(97)80111-2). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166111697801112>.

VAN EYGEN, Emile; DE MEESTER, Steven; TRAN, Ha Phuong; DEWULF, Jo. Resource savings by urban mining: The case of desktop and laptop computers in Belgium. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 107, p. 53–64, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.10.032>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344915301269>.

VAN LOON, Jon C. 1 - General Principles. *In: VAN LOON, Jon C. B. T. Analytical Atomic Absorption Spectroscopy* (org.). [s.l.]: Academic Press, 1980. p. 1–76. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-714050-6.50006-1>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780127140506500061>.

VOLTA, Alessandro. XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P. R.

Philosophical Transactions of the Royal Society of London, [*S. l.*], v. 90, p. 403–431, 1800.

DOI: 10.1098/rstl.1800.0018. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rstl.1800.0018>.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides —

A review. **Hydrometallurgy**, [*S. l.*], v. 84, n. 1, p. 81–108, 2006. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.001>. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X06001125>.

WHITTINGHAM, M. Stanley; GAMBLE, Fred R. The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. **Materials Research Bulletin**, [*S. l.*], v. 10, n. 5, p. 363–371, 1975.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90006-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90006-9). Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540875900069>.

WHITTINGHAM, M. Stanley. Lithium Batteries and Cathode Materials. **Chemical Reviews**,

[*S. l.*], v. 104, n. 10, p. 4271–4302, 2004. DOI: 10.1021/cr020731c. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/cr020731c>.

XU, Jinqiu; THOMAS, H. R.; FRANCIS, Rob W.; LUM, Ken R.; WANG, Jingwei; LIANG,

Bo. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries.

Journal of Power Sources, [*S. l.*], v. 177, n. 2, p. 512–527, 2008. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307026195>.

YANG, Congren; CHIANG, Joseph; LI, Jinhui. Innovating e-waste management: From

macroscopic to microscopic scales. **Science of The Total Environment**, [*S. l.*], v. 575, p. 1–5,

2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.078.

ZHANG, Pingwei; YOKOYAMA, Toshiro; ITABASHI, Osamu; WAKUI, Yoshito; SUZUKI,

Toshishige M.; INOUE, Katsutoshi. Hydrometallurgical process for recovery of metal values

from spent nickel-metal hydride secondary batteries. **Hydrometallurgy**, [*S. l.*], v. 50, n. 1, p.

61–75, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00046-2). Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X98000462>.

ZHUANG, Wei-Qin; FITTS, Jeffrey P.; AJO-FRANKLIN, Caroline M.; MAES, Synthia;

ALVAREZ-COHEN, Lisa; HENNEBEL, Tom. Recovery of critical metals using

biometallurgy. **Current Opinion in Biotechnology**, [*S. l.*], v. 33, p. 327–335, 2015. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.03.019>. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958166915000634>.