

Área: Sustentabilidade | Tema: Produção, Cadeia de Suprimento e Logística Sustentável

**CARACTERIZAÇÃO E PRÉ TRATAMENTO DE BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO VISANDO
RECUPERAÇÃO DE METAIS NOBRES**

**CHARACTERIZATION AND PRE TREATMENT OF LITHIUM-ION BATTERIES AIMING THE
RECOVERY OF NOBLE METALS**

Estevan Dorneles Cruz, Henrique Gasparetto, Daniel Assumpção Bertuol e Eduardo Hiromitsu Tanabe

RESUMO

Frente demandas econômicas e ambientais, é crescente a necessidade de reciclagem de materiais até então descartados. As baterias íon-lítio (LIBs) são componentes presentes na grande maioria dos celulares utilizados atualmente. Estas baterias possuem em seus componentes metais como cobalto, manganês, níquel e lítio. Estes metais são matérias primas importantes que vem ganhando grande atenção visto a crescente produção de equipamentos eletrônicos e a limitação das reservas naturais destes compostos. O objetivo deste trabalho é caracterizar a bateria íon-lítio de modelo BL-5F no que tange aos seus constituintes, em especial, dos metais, a fim de preparar um pó calcinado oriundo da cominuição de 30 baterias. As técnicas de análise utilizadas foram a Difração de Raios X (DRX), a Microscopia Eletrônica de Varredura de Energia Dispersiva (MEV/EDS), a Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), a Termogravimetria (TGA) e a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). A técnica DRX garantiu a remoção completa por calcinação de materiais carbonáceos do pó de baterias cominuídas, sendo que, ao final do preparo obteve-se uma massa de 141,78 g de material calcinado. A análise por FRX constatou a presença de Mn, Co e Ni, enquanto que a análise por AAS constatou presente, em fração mássica no pó, 35,7% de Mn, 11,7% de Co, 5,48% de Ni e 4,89% de Li.

Palavras-Chave: LIBs; Reciclagem; Caracterização de baterias

ABSTRACT

The need for recycling materials formerly discarded is growing, given the economic and environmental demands. Lithium-ion batteries (LIB) are components present in the vast majority of nowadays mobile-phones. Those batteries have in their components metals such as cobalt, manganese, nickel and lithium. These metals are valuable raw materials which are receiving great attention since the production of electronic equipment is still growing and the reserves of such metals are limited. This paper objective is to characterize a model BL-5F LIB in reference of its constituents, especially its metallic components, as to prepare a calcined powder from the comminution of 30 batteries. The analysis techniques used were X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with Dispersive Energy Spectroscopy (SEM/EDS), Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF), Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). XRD technique secured the complete remotion through calcination of carbonic material from the comminuted batteries powder. 141,78 g of calcined powder were obtained through the process. FRX analysis showed the presence of Mn, Co and Ni. The AAS analysis gave a concentration, in weight percentage, of 35,7% Mn, 11,7% of Co, 5,48% of Ni and 4,89% of Li.

Keywords: LIBs; Recycling; Battery characterization

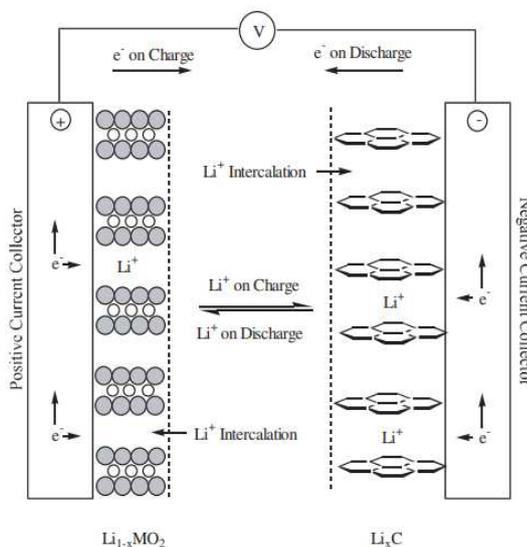
CARACTERIZAÇÃO E PRÉ TRATAMENTO DE BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO VISANDO RECUPERAÇÃO DE METAIS NOBRES

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o avanço da sociedade tecnológica tem causado um forte crescimento em determinadas atividades econômicas. No Brasil, segundo dados da ABINEE, está previsto um aumento no faturamento do setor eletroeletrônico de 8 % para o final de 2019, podendo alcançar a marca dos 157,3 bilhões de reais (ABINEE, 2019). Soma-se a este o fato de o número de linhas móveis em dezembro de 2018 já ser superior em quase 10% ao número de habitantes do país, atingindo 229 milhões de linhas (ANATEL, 2019). O fato de que os equipamentos eletrônicos estejam constantemente recebendo modificações, juntamente com um exacerbado marketing, faz com que os consumidores sintam vontade de trocar seu aparelho antigo e “obsoleto” por outro mais novo. Segundo Hilty et al. (2005), o aumento da produção desses equipamentos, acompanhado da queda de preço, desencadeou uma crescente taxa de descarte. Em tempos em que temas relacionados à sustentabilidade estão muito em voga, é necessário atentar-se ao fato de que o consumo exagerado destes dispositivos eletrônicos ser um problema que deve ser avaliado. Dentre os resíduos gerados por essa atividade encontram-se as baterias de lítio-íon (LIB), muito utilizadas em aparelhos como telefones celulares e computadores, além de veículos elétricos.

A inserção das LIBs no segmento das baterias recarregáveis se deu a partir de 1990. Este tipo de bateria emprega íons de lítio, Li^+ , presente no eletrólito na forma de sais dissolvidos em solventes não aquosos. No cátodo está presente um óxido misto de metal com estrutura cristalina em camadas como, por exemplo, a lítio cobalita (LiCoO_2), enquanto no ânodo utiliza-se carbono grafite. No processo de descarga, os íons lítio migram do ânodo para o cátodo, sendo a distância dos polos tão pequena (na ordem de 0,05 mm) que deve ser separada por uma folha de material polimérico para evitar o contato direto entre eles. Na recarga ocorre o inverso, havendo movimentação dos íons do ânodo de volta para o cátodo. Estes processos estão esquematizados na Figura 1, na qual LiMO_2 representa o material óxido de metal positivo e Li_xC representa o material grafítico negativo.

Figura 1 - Esquema do processo de carga/descarga em uma bateria íon-lítio.



Nas baterias do tipo LIBs o lítio metálico não está presente, o que as confere menores reatividades, maior segurança, e disponibilidade de ciclos de vida maiores. Segundo David (2001), as baterias íon-lítio apresentam alta densidade de energia e altos ciclos de carga/descarga, podendo ser usadas em uma ampla faixa de temperatura. Estas características combinadas a um custo de produção relativamente baixo possibilitam o seu uso em uma grande quantidade de aplicações.

Segundo Nazri (2004), em função de vantagens econômicas e ambientais, óxidos de manganês em estrutura de espinela tem se mostrado os materiais promissores para cátodos de baterias. Em uma de suas possibilidades, encontra-se um material na forma $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ como material positivo em baterias íon-lítio (LIU *et al.*, 2019).

Uma bateria íon-lítio possui vários componentes. A porção positiva da bateria é uma folha de alumínio coberta por uma fina camada de uma material presente na forma genérica “ LiMO_2 ”, na qual M pode ser cobalto, níquel, magnésio ou até um material na forma $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$. Este material se encontra aderido à fita de alumínio por um aderente, comumente fluoreto de polivinilideno (PVDF). Já a parte negativa é composta por uma folha de cobre coberta por uma camada de carbono grafite. A composição típica de baterias íon-lítio que utilizam a lítio cobalita (LiCoO_2) como material positivo, segundo Li *et al.* (2013), encontra-se na Tabela 1. Ainda, estima-se que as quantidades de lítio e cobalto presentes em resíduos de baterias usadas sejam, respectivamente, 2 a 7% e 5 a 20% em massa (PAULINO *et al.*, 2008).

Tabela 1 - Composição típica de LIBs que utilizam LiCoO_2 no cátodo.

Componente	Porcentagem (%)
LiCoO_2	27,5
Aço/Ni	24,5
Cu/Al	14,5
Carbono	16
Eletrólito	3,5
Polímero	14

Fonte: Li *et al.*, 2003.

Estima-se que em 2020 serão produzidas 500 mil toneladas de LIB no mundo, correspondendo a um número de aproximadamente 25 bilhões de unidades. Também está previsto que em 2025 a quantidade de lítio necessária para produção de LIB será maior que a reserva mundial deste metal, tal fato decorre pelo incremento causado pelas baterias de carros elétricos, que vem ganhando espaço em âmbito mundial (Golmohammadzadeh, Faraji, & Rashchi, 2018). O consumo de lítio para baterias apresenta um crescimento em torno de 20% ao ano desde 2000, tendo chegado a 35% do consumo geral de lítio em 2015 (GIL-ALANA; MONGE, 2019). O consumo de cobalto para o mesmo fim já alcança os 25% da produção mundial (Golmohammadzadeh *et al.*, 2018). Uma forma de se mitigar o efeito do uso dessas reservas naturais seria a reciclagem dos metais contidos nessas baterias. Estudos apontam que até 51% desses recursos naturais poderiam ser poupados na fabricação de novas baterias quando se é utilizada matéria prima reciclada (DEWULF *et al.*, 2010). Neste contexto, o desenvolvimento de um sistema de reciclagem para recuperação destes metais torna-se interessante visto que estes valores são superiores aos encontrados em minérios naturais, além de questões ambientais correlatas.

Em vista dos fatos apresentados, este trabalho busca caracterizar a bateria íon-lítio de modelo Nokia BL-5F, a fim de obter informações sobre seus constituintes e poder encaminhar um processo de reciclagem por via hidrometalúrgica. Foi realizada a caracterização mássica

das baterias além de análises térmicas do seu material eletrodico. Também foi preparado e caracterizado um pó calcinado para posterior recuperação dos metais contidos no material catódico da bateria.

2 METODOLOGIA

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA BATERIA

Um lote contendo 33 baterias do modelo BL 5F da Nokia, adquiridas em lojas de reparo de celular, foram descarregadas utilizando uma solução de NaCl 5% massa/volume de solução. As baterias foram imersas nesta solução até sua completa descarga, averiguada com uso de multímetro. Depois de descarregadas, três baterias foram abertas com a ajuda de serras e tiveram seus componentes separados e pesados. Os materiais catódico e o anódico foram raspados de suas folhas, a fim de se obter a massa desses materiais, respectivamente.

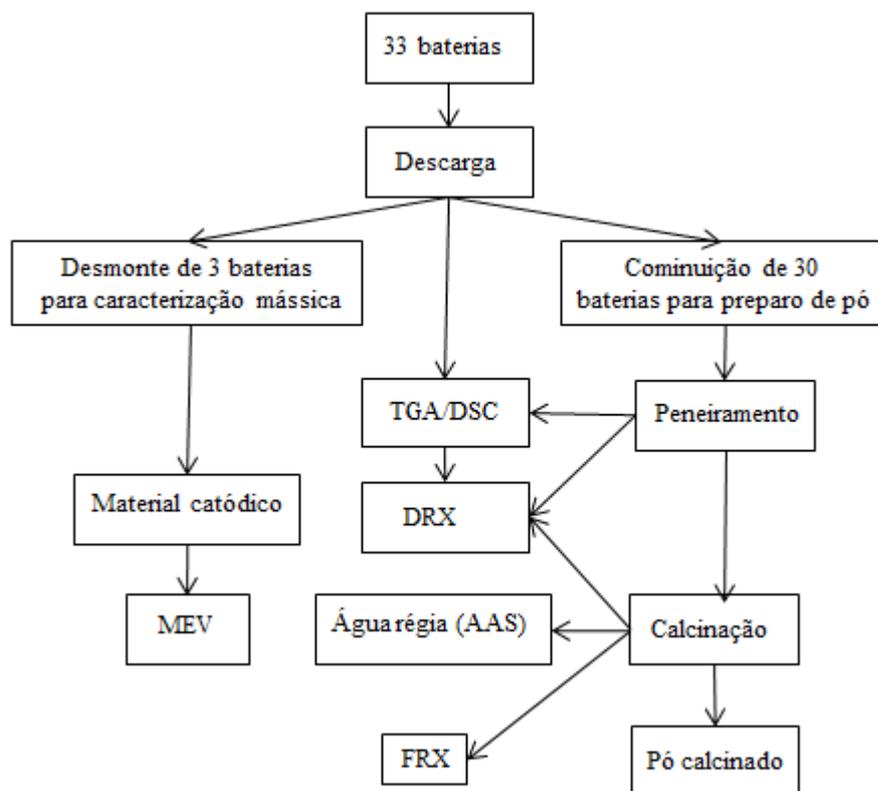
30 baterias, com massa de 561,93 gramas sem seus invólucros poliméricos, foram cominuídas através de um moinho de martelos (Tiger, modelo A4), com grelha de 5mm. O material oriundo da cominuição, pesando 415,9 gramas, foi peneirado e a porção particulada passante pela peneira de 65 Tyler foi coletada, sendo seca em forno a 60°C por um dia a fim de evaporar o eletrólito. Após quarteamento, uma amostra foi submetida à análise termogravimétrica (TGA, TGA-50 Shimadzu) e escaneamento calorimétrico diferencial (DSC, DSC-60 Plus Shimadzu), a fim de estudar suas características e poder avaliar uma temperatura para calcinação do material.

2.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DA CALCINAÇÃO

O material foi submetido à calcinação a uma temperatura de 700°C, a fim de decompor termicamente o grafite presente e evaporar água que esteja ligada ao sólido. Amostras do material calcinado foram destinadas a análise por difração de raio X (DRX, Rigaku - Miniflex 300), com o objetivo de verificar o grau de degradação do material grafitico.

A fim de se obter as concentrações dos metais contidos no material particulado utilizou-se a técnica de fluorescência de raio X (FRX, Bruker-S2 Puma) para análise semiquantitativa e espectrometria de absorção atômica (AAS, Agilent 240 FS) para análise quantitativa. Para a análise em AAS a amostra foi digerida em água régia (solução 3:1 de ácido clorídrico e ácido nítrico, respectivamente) a 95 °C durante três horas. Os ensaios foram realizados em triplicata. A Figura 2 apresenta um fluxograma geral do processo utilizado para obtenção do material particulado que continha os metais de interesse, bem como das análises realizadas para caracterização da bateria em cada etapa.

Figura 2 - Fluxograma geral dos procedimentos.



Fonte: autores.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 BALANÇO DE MASSA DAS BATERIAS

Após abrir cada uma das 3 baterias os componentes foram separado. Os materiais que se encontravam nas folhas de alumínio e cobre foram raspados manualmente com o auxílio de espátulas de metal, visto que encontravam-se fortemente aderidos devido ao aderente. Por fim, cada componente foi pesado em balança analítica, sendo que as massas e frações mássicas (% massa/massa) obtidas para cada bateria estão presentes na Tabela 4. A Figura 3 apresenta os constituintes da bateria de modelo BL-5F analisada (A). Nota-se a presença de uma carcaça de alumínio (B), um conector (C), um separador polimérico(D), a fita de cobre coberta com o material anódico (E), a fita de alumínio coberta com material catódico (F), o material catódico após raspagem da fita de alumínio (G) e o material anódico após raspagem da fita de cobre(H).

Tabela 4 - Porções mássicas de cada bateria em relação ao seu componente.

Componentes	Massa da bateria 1 (g)	Fração mássica bateria 1 (%)	Massa da bateria 2 (g)	Fração mássica bateria 2 (%)	Massa da bateria 3 (g)	Fração mássica bateria 3 (%)
Invólucro de plástico	0,4731	0,2608	0,4529	0,2499	0,4791	0,2571
Conectores	0,1449	0,0799	0,2145	0,1184	0,1965	0,1054
Cátodo	6,724	3,7071	6,9902	38,5739	7,0262	37,6994
Ânodo	4,112	2,2670	3,9284	2,1678	5,4429	29,2042
Separador	0,6652	0,3667	0,5132	0,2832	0,6185	0,3319

Casca metálica	2,7675	1,5258	3,4827	1,9218	3,1737	17,0287
Contato	0,8376	0,46179	0,2108	0,1163	0,2002	0,1074
Material anódico	2,7205	1,4998	4,1324	2,2803	3,5396	1,8992
Material catódico	4,1765	2,3026	4,432	2,4457	4,5732	2,4538
Eletrólito	2,3479	1,2945	2,3289	1,2851	1,5003	8,0499
Total	18,1379	100	18,1216	100	18,6374	100

Fonte: autores.

Figura 3 - Componentes da bateria de modelo BL-5F.



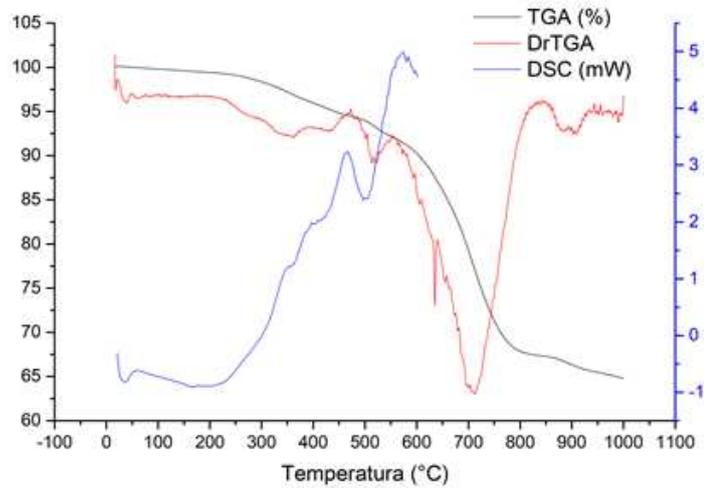
Fonte: autores.

Desta análise constata-se que em torno de 7 g da massa (40% do seu peso mássico) está contido entre os materiais anódico e catódico. O material catódico, constituído por óxidos do tipo $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, representa em torno de 2,4% em massa das baterias analisadas.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DA CALCINAÇÃO

O pó peneirado foi analisado termogravimetricamente utilizando-se técnicas de DSC e TGA. A Figura 3 ilustra o resultado das análises e indica uma perda de massa entre as temperaturas ambiente e de 285°C em torno de 1,3%, correspondente a perdas de água ligada ao material (LI et al., 2012; ZHENG et al., 2018). A partir dessa temperatura e até 700°C há uma segunda perda de massa da ordem de 20%. Li et al. (2012) e Zheng (2018) relatam a possibilidade dessa perda de massa representar à queima de pó de carvão e da decomposição do PVDF, aderente que mantém o material catódico aderido ao cátodo. A partir dos 840°C há uma terceira perda de massa, possivelmente relacionado à decomposição dos óxidos do material catódico a estado de óxido, como por exemplo, LiCoO_2 para Co_3O_4 . Desta forma foi selecionada a temperatura de 700°C para a calcinação, já que o objetivo desta é a queima do material grafítico e do aderente PVDF.

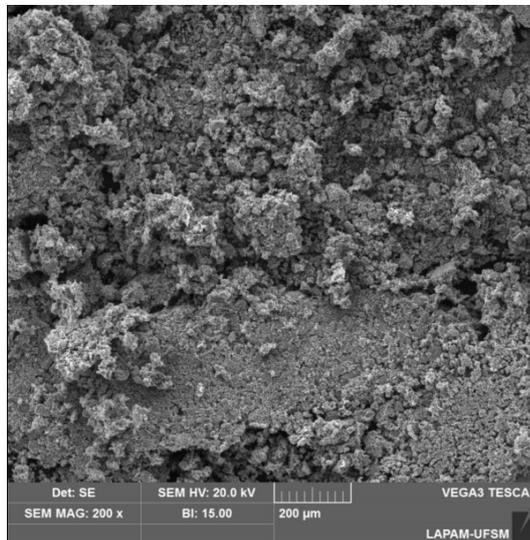
Figura 3- Análise termogravimétrica (TGA) e Escaneamento Calorimétrico Digital (DSC)



Fonte: autores.

O uso da Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS) trouxe uma estimativa dos componentes presentes no material catódico da bateria que foi obtido através de raspagem manual. A Figura 4 apresenta a Microscopia Eletrônica de Varredura obtida para o material catódico raspado.

Figura 4 - Imagem obtida através do MEV.



Fonte: autores.

Através da análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) obteve-se a porcentagem dos elementos presentes no material catódico obtido por raspagem, como mostrado na Tabela 2. A presença de flúor e fósforo na amostra indica a presença de hexafluorofosfato de lítio (LiPF₆) como eletrólito da bateria (SILVA et al. 2018).

Tabela 2 - Análise da porção particulada por EDS.

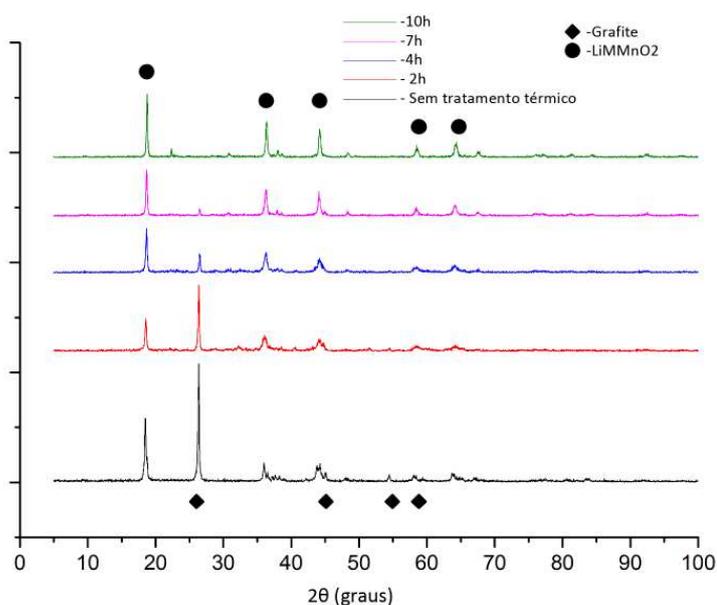
Elementos	Fração mássica (%)
C	19,17
O	27,68
F	10,76
P	0,21
S	0,24
Mn	38,70
Co	1,04
Ni	2,19

Fonte: autores.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CALCINADO

Utilizou-se a técnica de Difração por Raios X (DRX) para assegurar a calcinação completa dos componentes carbonáceos presentes, tendo como base o pico presente em aproximadamente 26 graus, característico do grafite (SILVEIRA et al. 2017). Nota-se na Figura 5 que o pico diminui gradualmente até desaparecer por completo, quanto maior o tempo de calcinação.

Figura 5 - Difratoograma de Raios X para as 5 calcinações subsequentes.



Fonte: autores.

Após a calcinação do material cominuído e peneirado, com massa total de 214,242g, observou-se uma perda de massa de 72,4634 g (33,82%), sendo que este valor está relacionado, principalmente, à porção de hidratos, material grafitico e aderente (PVDF) presentes no pó. A massa de pó produzida a partir da cominuição e da calcinação das baterias foi de 141,7786g.

Os resultados da técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) estão contidos na Tabela 3. Nota-se a presença de alumínio no pó calcinado, provavelmente originado da cominuição da carcaça das baterias pelo moinho. A presença de fósforo se justifica pela presença do eletrólito utilizado nesse tipo de bateria, LiPF_6 (SILVA et al., 2018). As concentrações de manganês, cobalto e níquel foram utilizadas como base para as dissoluções das soluções que

foram analisada por AAS e indicam que o material catódico da bateria deve ser do tipo $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$.

Tabela 3 - Análise da porção particulada por FRX.

Elementos	Fração mássica (%)
Al	1,72
P	1,7
Si	0,14
S	0,312
K	0,11
Ca	0,084
Mn	62,95
Co	19,59
Ni	10,65
Cu	1,58

Fonte: autores.

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) foi realizada após a lixiviação do pó calcinado com água régia, em triplicata. Os valores apresentados na segunda coluna da Tabela 4 são as médias das triplicatas e representam o percentual mássico de cada metal no pó calcinado. Estes valores serão utilizados como referência principal na quantificação da concentração dos metais, dado o caráter quantitativo da análise. Ao retornar os valores do pó calcinado para a massa total das baterias chegamos aos valores da terceira coluna da Tabela 4.

Tabela 4 - Análise da porção particulada por AAS.

Elementos	Fração mássica do metal no pó calcinado (%)	Fração mássica do metal na bateria (%)
Mn	35,704	9,793
Co	11,699	3,208
Ni	5,479	1,503
Li	4,894	1,342

Fonte: autores.

4 CONCLUSÃO

A caracterização mássica da bateria BL-5F mostra que em média 2,4% de sua massa é composta de material catódico. Após cominuição e peneiração do lote de baterias procedeu-se a calcinação da parcela mais fina (passante de 65 tyler), onde encontram-se os materiais catódicos e anódicos. A análise de TGA e DSC indicou a temperatura de 700°C como suficiente para queima de material grafitico e aderente contidos no pó, o que foi posteriormente confirmado pelas análises de DRX. A análise elementar prévia do pó calcinado foi realizada por FRX, a fim de se saber quais elementos estariam presentes neste. Notou-se concentrações elevadas de manganês, seguidas por cobalto e níquel. O pó foi então digerido por água régia e submetido a análise por AAS, já com os metais alvo selecionados. Ao se retornar os valores obtidos por absorção atômica à base da bateria notou-se que esta contém em torno 12% em massa de manganês, 4% de cobalto, 2% de níquel e 1,5% de lítio.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABINEE. **No Title**. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/noticias/com456.htm>>.

Acesso em: 3 abr. 2019.

ANATEL. **No Title**. Disponível em: <<http://www.anatel.gov.br/dados/acessos-telefoniamovel>>. Acesso em: 3 abr. 2019.

DEWULF, J. et al. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 4, p. 229–234, 1 fev. 2010.

GIL-ALANA, L. A.; MONGE, M. Lithium: Production and estimated consumption. Evidence of persistence ☆. 2019.

GOLMOHAMMADZADEH, R.; FARAJI, F.; RASHCHI, F. Resources , Conservation & Recycling Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents : A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 136, n. April 2018, p. 418–435, 2018.

HILTY, L. M. **Electronic Waste—an Emerging Risk?** Environmental Impact Assessment Review, vol. 25, no. 5, 2005, p. 431–435.

LI, L. et al. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 21–27, 15 nov. 2012.

LINDEN, D. **Handbook of Batteries**. McGraw-Hill, 2001.

LIU, P., *et al.* **Recovering Valuable Metals from $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ Cathode Materials of Spent Lithium Ion Batteries via a Combination of Reduction Roasting and Stepwise Leaching**. Journal of Alloys and Compounds, vol. 783, 2019, p. 743–752

NAZRI, G. A.; PISTOIA, G. **Lithium Batteries: Science and Technology**. Springer, 2009.

PAULINO, J. F., *et al.* **Recovery of Valuable Elements from Spent Li-Batteries**. Journal of Hazardous Materials, vol. 150, no. 3, 2008, p. 843–849.

SILVA R., *et al.* **Lixiviação Ácida De Baterias Íon-Lítio**. Química Nova, 2018.

SILVEIRA, A., *et al.* **Recovery of Valuable Materials from Spent Lithium Ion Batteries Using Electrostatic Separation.** International Journal of Mineral Processing, vol. 169, 2017, p. 91–98.

ZHANG, T., *et al.* **Chemical and Process Mineralogical Characterizations of Spent Lithium-Ion Batteries: An Approach by Multi-Analytical Techniques.** Waste Management, vol. 34, no. 6, 2014, p. 1051–1058.

ZHENG, Y. *et al.* Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery. **RSC Advances**, v. 8, n. 16, p. 8990–8998, 2018.