



REPROCESSAMENTO QUÍMICO DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO DE
APARELHOS CELULARES E SUA AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA

Rafael Gundim Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Claudio Fernando Mahler

Júlio Carlos Afonso

Rio de Janeiro

Março de 2018

REPROCESSAMENTO QUÍMICO DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO DE
APARELHOS CELULARES E SUA AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA

Rafael Gundim Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Claudio Fernando Mahler, DSc.

Prof. Julio Carlos Afonso, DSc.

Profa. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, DSc.

Profa. Marcia Marques Gomes, DSc.

Prof. Saulo Barbará de Oliveira, DSc.

Dr. Marcelo Guimarães Araújo, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ-BRASIL

MARÇO DE 2018

Silva, Rafael Gundim

Reprocessamento Químico de Baterias de Íon-Lítio de
Aparelhos Celulares e Sua Avaliação de Ciclo de Vida/
Rafael Gundim Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE,
2018.

XV, 102 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Claudio Fernando Mahler

Júlio Carlos Afonso

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Civil, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 95-101.

1. Lixiviação Ácida. 2. Baterias de Íon-Lítio de
Aparelhos Celulares. 3. Avaliação do Ciclo de Vida. I.
Mahler, Claudio Fernando. II. Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil.
III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus, Toda honra e glória a ti, senhor.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer a minha esposa linda, que ficou do meu lado em todos os momentos.

Aos meus pais, por todo amor e carinho.

Ao meu irmão pela grande amizade e ajuda em todos os momentos.

Aos meus orientadores Claudio Fernando Mahler e Julio Carlos Afonso pela orientação, dedicação, amizade e conselhos. Obrigado por tudo!

Ao professor Marcelo Guimarães pela grande ajuda e conselhos para elaboração dessa tese.

Aos membros da banca Elen Pacheco, Márcia Marques, Saulo Barbará, Marcelo Guimarães pelas sugestões e por aceitarem fazer parte desta banca examinadora.

Aos amigos Jonio, Flaviano, Rayane, Rosa, Julia, Juliana, Shirlei, Patrick, Ewerton, Natalia, Ana Claudia, Cristiano e Rodrigo pelo apoio durante o desenvolvimento da tese.

Ao CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa de estudo.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

REPROCESSAMENTO QUÍMICO DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO DE APARELHOS CELULARES E SUA AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA

Rafael Gundim Silva

Março/2018

Orientadores: Claudio Fernando Mahler

Júlio Carlos Afonso

Programa: Engenharia Civil

Esta pesquisa descreve uma rota para recuperação de cobalto (Co) e lítio (Li) a partir de baterias de íon-lítio usadas através de lixiviação ácida. Foram utilizados como lixiviantes os seguintes ácidos: sulfúrico, clorídrico, fluorídrico e fórmico. Adicionou-se peróxido de hidrogênio como redutor, com exceção do ácido fórmico, uma vez que ele próprio é um redutor. As experiências foram realizadas a 25-40 °C por 1-3 h. Nas melhores condições experimentais a ordem decrescente de eficiência de lixiviação foi $\text{HCl} \approx \text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCOOH}$. Mais de 90% em massa de cobalto e lítio foram lixiviados pelos ácidos inorgânicos. O resíduo insolúvel corresponde principalmente ao carbono presente no cátodo. Co(II) foi extraído com D2EHPA (ácido di-2-etilhexilfosfórico) 16 vol.% diluído em n-heptano em pH ~5 (razão FA/FO 1:1 vol/vol, um estágio, 25 °C). A reextração do Co(II) foi possível utilizando ácido diluído (1-2 mol L⁻¹ HCl ou H₂SO₄; 4-5 mol L⁻¹ HF ou HCOOH). O lítio foi isolado a partir do refinado por precipitação como carbonato ou fosfato. Empregou-se a avaliação do ciclo de vida (ACV) utilizando o software SimaPro para identificar entre os quatro ácidos aqueles com o menor impacto ambiental no processamento das baterias de íon-lítio por lixiviação ácida. Os resultados mostraram que os créditos ambientais da recuperação do cobalto e do lítio superam os impactos negativos da lixiviação ácida; o processamento com ácido clorídrico (HCl) foi o de menor impacto ambiental. Pode-se concluir que a ferramenta ACV se mostrou adequada à análise do processamento químico estudado.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CHEMICAL REPROCESSING OF LITHIUM-ION BATTERIES
AND ITS LIFE CYCLE ASSESSMENT

Rafael Gundim Silva

March/2018

Advisors: Claudio Fernando Mahler

Júlio Carlos Afonso

Department: Civil Engineering

This research describes a route for recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries through acid leaching. Sulfuric, hydrochloric, hydrofluoric and formic acids were used as leachants. Hydrogen peroxide was added as a reductant, with the exception of formic acid, since it is itself a reductant. Experiments were performed at 25-40 ° C for 1-3 h. Under the best optimum conditions, the leaching efficiency order was $\text{HCl} \approx \text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCOOH}$. More than 90 wt.% of cobalt and lithium were leached by inorganic acids. The insoluble matter corresponds mainly to the cathode carbon. Co(II) was extracted with D2EHPA 16 vol.% diluted in n-heptane at pH ~5 (1/1 A/O volume ratio, one stage, 25 °C). The loaded organic was stripped using a dilute leachant (1-2 mol.L⁻¹ HCl or H₂SO₄; 4-5 mol.L⁻¹ HF or HCOOH). Lithium was isolated from the raffinate by precipitation as carbonate or phosphate. A life cycle assessment (LCA) using the SimaPro software was employed to identify among the four acids those with the least environmental impact in the processing of lithium-ion batteries by acid leaching. The results indicated that the environmental credits of recovery of cobalt and lithium are higher than the impacts of the acid leaching process; leaching with hydrochloric acid (HCl) presented the lowest environmental impact. It can be concluded that the LCA tool was adequate to the analysis of acid leaching process studied.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. RELEVÂNCIA.....	3
1.2. OBJETIVO GERAL.....	3
1.2.1 Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO TEÓRICA.....	5
2.1. Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos.....	5
2.2. Gestão de Resíduos Eletroeletrônicos	9
2.3. Panorama dos Resíduos Eletroeletrônicos.....	11
2.4. Aspectos Legislativos dos Resíduos Eletroeletrônicos	13
2.4.1. Normativas Europeias.....	13
2.4.2. Normativas Brasileiras	15
2.5. As Baterias e seus Métodos de Reciclagem	19
2.6. Logística Reversa dos Resíduos Eletroeletrônicos.....	22
2.7. Características das Baterias	25
2.8. Cobalto.....	29
2.9. Lítio	30
2.10. Baterias de Íon-Lítio	32
2.11. Lixiviação de Baterias	36
2.12. Extração Líquido-Líquido	38
3. AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA	40
3.1. Históricos da ACV.....	40
3.2. Conceito de ACV.....	42
3.3. Metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida.....	44
3.3.1. Definição do Objetivo e Escopo.....	45
3.3.2. Unidade Funcional.....	46
3.3.3. Inventário do Ciclo de Vida.....	47
3.3.4. Avaliação dos Impactos Ambientais do Ciclo de Vida	47
3.3.5. Interpretação dos Resultados	49
3.4. Software e Base de Dados de ACV	49
3.5. SimaPro	51

3.6. Banco de Dados Ecoinvent.....	52
3.7. ACV Aplicada às Baterias Íon-Lítio	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1. Descrição deste Estudo.....	55
4.2. Caracterização da Amostra.....	56
4.3. Lixiviação Ácida.....	57
4.4. Procedimentos para Extração Líquido-Líquido de Co(II).....	59
4.5. Isolamento do Lítio.....	61
4.6. Métodos Analíticos.....	61
4.7. Aplicação da Avaliação de Ciclo de Vida no Reprocessamento.....	62
4.8. Processos de ACV	63
4.9. Definição das Diretrizes de ACV	63
4.10. Estudo de ACV no Reprocessamento Químico.....	65
4.11. Coleta de Dados.....	66
4.12. Análise das Categorias dos Impactos	66
4.13. Definição dos Cenários.....	67
4.14. Avaliação Ambiental Proposta	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1. Composição Geral das Baterias.....	69
5.2. Lixiviação do Cobalto e do Lítio.....	70
5.3. Comportamento da Lixiviação em Presença de Ácidos Fortes e Fracos.....	71
5.4. Análise do Resíduo Insolúvel da Lixiviação	73
5.5. Extração Líquido-Líquido do Cobalto.....	74
5.6. Precipitação do Lítio.....	77
5.7. Aplicação da ACV no Reprocessamento Químico.....	78
5.7.1. Inventários do Ciclo de Vida.....	78
5.7.2. Energia Elétrica do Reprocessamento	79
5.7.3. Sistemas de Transporte.....	80
5.7.4. Processo de Disposição dos Resíduos	81
5.7.5. Avaliação dos Impactos Ambientais no Ciclo de Vida	81
5.7.6. Potenciais Impactos Ambientais dos Ácidos na Lixiviação Ácida	82
5.7.7. Potenciais Impactos na Recuperação do Cobalto e Lítio	85
5.7.8. Comparação dos Potenciais Impactos Ambientais.....	88

5.7.9. Análise de Sensibilidade.....	90
6. CONCLUSÕES	93
6.1. Recomendações	94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Blocos do processo de Logística Reversa.....	23
Figura 2. Estrutura da Bateria de Íon-Lítio. Fonte: BATERIAS	32
Figura 3. Esquema de Extração Líquido-líquido.....	39
Figura 4. Estrutura da ACV	43
Figura 5. Componentes eletroativos isolados após eliminação do solvente não aquoso e raspagem manual	57
Figura 6. Fluxo de Lixiviação Ácida dos Componentes Eletroativos de Baterias Íon-Lítio.	58
Figura 7. Extração do Co(II) por D2EHPA 6% vol. em querosene. A cor azul corresponde a íons Co^{2+} sem água em sua esfera de coordenação.....	60
Figura 8. Etapas da avaliação do ciclo de vida aplicada ao processo de recuperação das baterias íon-lítio.....	62
Figura 9. Limite do Sistema	64
Figura 10. Influência do pH do lixiviado na extração do Co(II) por D2EHPA 16% vol. em n-heptano (25 °C, A/O = 1 v/v, um estágio)	75
Figura 11. Influência da concentração de D2EHPA em n-heptano na extração do Co(II) em pH 5 (25 °C, A/O = 1 v/v).....	76
Figura 12. Exemplo da influência da natureza do ácido de reextração (forte/fraco) na remoção do Co(II) da fase orgânica (A/O = 1 v/v, 25 °C, um estágio).....	76
Figura 13. Rota de lixiviação ácida	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição em porcentagem das baterias de íon lítio.....	70
Tabela 2. Lixiviação do cobalto e do lítio em função do ácido e do tempo	72
Tabela 3. Concentrações típicas de metais nos lixiviados (t = 3 h).....	73
Tabela 4. Massa de resíduo insolúvel após lixiviação de componentes eletroativos de baterias íon-lítio por 3 h.....	74
Tabela 5. Recuperação média do lítio mediante precipitação de carbonatos ou fosfatos nos diversos refinados após extração de Co(II) com D2EHPA.....	77
Tabela 6. Entradas das rotas 1, 2, 3 e 4 (H ₂ SO ₄ , HCl, HF e HCOOH)	78
Tabela 7. Saídas das rotas 1, 2, 3 e 4 (H ₂ SO ₄ , HCl, HF e HCOOH).....	79
Tabela 8. Oferta Brasileira de Energia	80
Tabela 9. Comparação entre os potenciais impactos ambientais dos ácidos utilizados na lixiviação ácida pelo método ILCD 2011 Midpoint.	83
Tabela 10. Potenciais impactos na recuperação do cobalto e lítio através da lixiviação ácida pelo método ILCD 2011 Midpoint.....	87
Tabela 11. Resultados das avaliações dos impactos ambientais potenciais para a rota hidrometalúrgica com ácido Clorídrico pelo método ILCD 2011 Midpoint+ V1.09 / EC-JRC Global.	88
Tabela 12. Avaliações dos impactos ambientais potenciais em Pontuação única pelo método ILCD 2011 Midpoint+ V1.09 / EC-JRC Global.	89
Tabela 13. Comparação das análises de sensibilidade dos potenciais impactos entre o Grid Brasileiro e global para a modelagem de ácido sulfúrico	91
Tabela 14. Resultados da avaliação do ciclo de vida para os diferentes ácidos na lixiviação de baterias de Co e Li pela metodologia ReCiPe Endpoint.	92

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação dos Equipamentos Eletroeletrônicos	8
Quadro 2. Componentes Perigosos de Resíduos de Equipamento Eletrônicos	11
Quadro 3. Legislação Internacional de REEE	15
Quadro 4. Legislação Nacional de REEE.....	18
Quadro 5. Porcentagem do uso do cobalto nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2012.....	30
Quadro 6. Porcentagem do uso do lítio nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2015	31
Quadro 7. Periculosidade dos metais encontrados nas pilhas	36
Quadro 8. Histórico Internacional do desenvolvimento da ACV	41
Quadro 9. Etapas de estruturação da pesquisa no reprocessamento químico e ACV	66
Quadro 10. Métodos de AICV Analisados para Diferentes Categorias	67
Quadro 11. Cenários e tipos de resíduos da lixiviação ácida no ACV	68
Quadro 12. Dados para modelagem e transporte dos resíduos de baterias íon-lítio.....	80

LISTA DE SIGLAS E TERMOS TÉCNICOS

ABINEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACV - Avaliação do Ciclo de Vida

AICV - Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTU - Unidade Toxicológica Comparativa

CYANEX 923 - Óxido de trietil-fosfina

D2EPHA - Ácido di-2-etilhexilfosfórico

DRX - Difração de Raios-X

EEE - Equipamentos Eletroeletrônicos

ELL - Extração Líquido-líquido

Eq - Equação

EUA - Estados Unidos da América

FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

ICV - Inventário do Ciclo de Vida

IQ - Instituto de Química

IQD - Índice de Qualidade do Desenvolvimento

ISO - Organização Internacional para Padronização (International Organization for Standardization)

NBR - Norma Brasileira

NMVOC - Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis sem Metano

pH - Potencial Hidrogeniônico

PM_{2,5} - Material Particulado

ONU - Organizações das Nações Unidas

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

REEE - Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos

SETAC - Sociedade de Toxicologia Ambiental e Química

TBP - Fosfato de tri-n-butila

UE - União Europeia

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), também conhecidos como sucatas eletrônicas, são bens que deixaram de funcionar ou se tornaram obsoletos. Eles representam todo o tipo de equipamento eletroeletrônico danificado ou em fim de vida, dentre eles computadores, televisores, telefones celulares e eletrodomésticos tradicionais (NEEDHIDASAN; SAMUEL; CHIDAMBARAM, 2014).

Nas últimas décadas, a utilização de aparelhos e dispositivos eletrônicos aumentou significativamente, de tal maneira que atingiu tanto as economias desenvolvidas, quanto aquelas em desenvolvimento, incentivada por um comércio de equipamentos eletroeletrônicos e pelo lançamento incessante de novas versões que atraem o consumidor. A quantidade de equipamentos obsoletos aumenta a cada ano; o lixo eletrônico é o resíduo com o maior fluxo de aumento na taxa de produção de resíduos sólidos na atualidade (MAGALINI; KUEHR; BALDÉ, 2015).

O Brasil apresenta a mesma característica mundial de rápido aumento no consumo de eletroeletrônicos ocasionando um crescimento na geração dos REEE, que são inseridos dentro do conceito de resíduos urbanos, porém, possuem atributos de resíduo industrial, devido à sua composição (PEREIRA; CURI, 2013).

As baterias de íon-lítio apresentam vantagens com relação a outros tipos de baterias, incluindo alto potencial, alta carga de energia, alta densidade potencial, armazenamento de energia por longos períodos e taxa de descarregamento baixa. As baterias são largamente usadas em laptops, câmeras de vídeo, telefones celulares e outros equipamentos de pequeno porte (CALGARO et al., 2012), ou seja, são componentes frequentes dos equipamentos eletroeletrônicos portáteis.

Os metais encontrados na composição das baterias de íon-lítio classificados como valiosos são o cobalto (Co) e o lítio (Li). A recuperação desses metais das baterias de íon-lítio cresceu muito nos últimos anos por razões econômicas e ambientais (BOYDEN ; SOO; DOOLAN, 2016).

O processamento hidrometalúrgico é considerado mais eficaz em relação ao pirometalúrgico na recuperação de metais de baterias de íon-lítio. A eficácia desse tratamento está na baixa geração de poeiras, condições simples de tratamento, baixo consumo de energia e alta taxa de recuperação de seus componentes. Entretanto, o processo hidrometalúrgico pode acarretar sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente por utilizar ácidos inorgânicos nesse tratamento. Uma alternativa é o uso dos ácidos orgânicos, pois, são reagentes menos agressivos e com resultados aceitáveis, e os pontos negativos são o alto consumo de reagentes e o aumento do custo da reciclagem (CALGARO et al., 2012).

A lixiviação das baterias de íon-lítio para recuperar cobalto e lítio ocorre com o emprego de soluções ácidas na presença de um agente redutor (comumente, H_2O_2). A extração com extratores catiônicos comerciais foi avaliada e apresentou resultados iniciais muito promissores (BOYDEN ; SOO; DOOLAN, 2016).

A avaliação do ciclo de vida (ACV) que abrange a gestão de resíduos eletroeletrônicos pode focar a gestão e escolha de alternativas de processar esses resíduos. A análise do ciclo de vida é utilizada como ferramenta para uma tomada de decisão. Os trabalhos que apresentam questões relacionadas aos resíduos de equipamento eletroeletrônicos compreendem muitos estudos. A avaliação da recuperação do cobalto e lítio por uma abordagem de ACV tem como meta avaliar os impactos ambientais associados à recuperação dos metais a partir das baterias descartadas (SILVA; AFONSO; MAHLER, 2018).

A reciclagem dessas baterias é uma solução para reduzir os riscos ambientais decorrentes de seu descarte inadequado. E, até o presente momento, o processamento dessas baterias esbarra em problemas de elevado consumo energético, emprego de reagentes tóxicos e/ou corrosivos e geração de grandes quantidades de resíduos finais. Porém, apresenta elevada recuperação dos metais de maior interesse nessas baterias – o cobalto e o lítio (SILVA; AFONSO; MAHLER, 2018).

1.1. RELEVÂNCIA

A relevância deste trabalho está em obter um embasamento dos impactos ambientais decorrentes da recuperação do lítio e cobalto no reprocessamento químico das baterias íon-lítio presentes em resíduos eletroeletrônicos, especificamente aparelhos celulares e ainda avaliar o ciclo de vida através da elaboração de um inventário e cenário na recuperação dos referidos metais.

1.2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho procurou avaliar novos processos hidrometalúrgicos na recuperação do cobalto e lítio pertencentes às baterias de aparelhos celulares descartados. Buscou-se utilizar a ferramenta de avaliação do Ciclo de Vida - ACV (ABNT NBR ISO 14040/44, 2009) para inferir os impactos ambientais relacionados à recuperação dos elementos supracitados dessas baterias.

1.2.1. Objetivos Específicos

- a. Realizar um processo simples de caracterização dos componentes das baterias de íon-lítio de aparelhos celulares e analisar quimicamente seus componentes eletroativos: metais, carbono, eletrólito.
- b. Realizar ensaios de lixiviação dos componentes eletroativos com ácidos clorídrico, sulfúrico, fluorídrico (+ peróxido de hidrogênio) e fórmico (este, sozinho) em condições experimentais brandas: efeito do tempo, da temperatura e da relação massa de amostra/volume de solução ácida. Viabilizar do ponto de vista ambiental a extração do cobalto e lítio dessas amostras eletroeletrônicas.
- c. Caracterizar o resíduo insolúvel após a lixiviação (análise gravimétrica e química, perdas de massa por calcinação e análise das cinzas) e quantificar os metais dissolvidos no lixiviado e determinar o pH dessas soluções.
- d. Verificar a extração seletiva do cobalto por extratante catiônico dissolvido em solvente orgânico (D2HEPA): avaliação do efeito da concentração do extratante, pH do lixiviado e ânion do lixiviante no rendimento e na seletividade de extração do cobalto.
- e. Avaliar os potenciais impactos do ciclo de vida na elaboração de processos químicos na recuperação e reciclagem do cobalto e do lítio das baterias de íon-lítio de aparelhos celulares, e verificar a eficiência ambiental em relação à produção primária.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) são objetos industrializados compostos por um conjunto de vários metais, puros ou ligas, plásticos, materiais vítreos e outros materiais. A composição dos equipamentos eletroeletrônicos pode variar dependendo da origem de fabricação do material, da metodologia utilizada para sua descoberta, de métodos analíticos que podem mudar com o passar do tempo, inovações tecnológicas e exigências de reciclagem (REIS, 2013).

Na composição química dos equipamentos eletroeletrônicos (EEE) modernos podem ser identificados aproximadamente até 60 elementos diferentes, sendo grande parte deles classificados como valiosos e/ou perigosos. Os equipamentos eletroeletrônicos comumente apresentam 40% de metais (cobre, níquel, ferro, estanho, chumbo, zinco, prata, ouro, paládio e alumínio). Dos metais citados, o ouro tem grande importância na produção de eletroeletrônicos, por apresentar uma característica quimicamente estável, ser resistente a corrosão e ótima condutora de eletricidade. O ouro apresenta outra particularidade acentuada nos EEE, que é ser incorporado puro, sem formação de ligas, uma vez que a liga tira as características do ouro descritas acima. Nos conectores elétricos, placas de circuito impresso, transistores e capacitores são encontrados os metais classificados como preciosos em sua composição (GERBASE; OLIVEIRA, 2012).

Há estudos que afirmam que são produzidas aproximadamente 25 milhões de toneladas por ano de resíduos de equipamento eletroeletrônico no planeta, que habitualmente noticia relatórios sobre impedimentos na transferência das tecnologias de

resíduos de equipamentos eletroeletrônicos visando uma evolução gradativa da reciclagem em países em desenvolvimento.

Alguns países como Brasil, Colômbia, México e África do sul possuem potencialidade tecnológica para desenvolver e adaptar o pré e pós-processamento dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (HOORNWEG; BHADA, 2012).

No Brasil a geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos é de aproximadamente 700 mil t/ano. Nesses equipamentos estão incluídos: aparelhos celulares, computadores, televisores, rádios, máquinas de lavar roupa, freezers e geladeiras. Avalia-se que entre os anos de 2011 a 2030 serão gerados em nosso país cerca de aproximadamente 23 milhões de toneladas de REEE. Estima-se que a geração global de resíduos de equipamento eletroeletrônico aumenta a cada ano de 20 a 50 milhões de toneladas. Nos Estados Unidos da América medisse em sua projeção que a quantidade de REEE gerados por ano chega a 2,26 milhões de toneladas. Os 27 países membros que fazem parte da União Europeia geram cerca de 8-9,5 milhões de toneladas por ano de REEE (IPEA, 2012).

As inovações tecnológicas transformaram as composições e as características dos resíduos gerados na atualidade; isso ocorre devido à evolução na escolha da matéria-prima e da construção desses equipamentos. Esse processo anteriormente citado serve para qualquer tipo de equipamento e especialmente para os EEE, esses equipamentos quando usados de maneira errada diminuem a sua vida útil e tornam esses equipamentos obsoletos rapidamente (PACHECO, 2013).

Os equipamentos eletroeletrônicos são considerados resíduos quando chegam ao fim de sua vida útil. Entretanto, esses aparelhos tornam-se obsoletos quando esgotadas todas as possibilidades de utilização, reuso e reparos. É notório que os aparelhos de telecomunicação têm um ciclo de vida mais curto, em virtude da entrada de novas

tecnologias ou dificuldade para encontrar peças de reposição, ocorrendo à substituição desses equipamentos, e assim o seu descarte ocorre com maior rapidez.

Esses resíduos possuem entre seus componentes materiais que podem ser reciclados, e que apresentam grande valor comercial; alguns componentes apresentam substâncias de caráter tóxico. O cádmio, chumbo e mercúrio são exemplos de metais tóxicos presentes nesses equipamentos. O descarte incorreto desses aparelhos eletroeletrônicos no lixo comum causa liberação de substâncias tóxicas que penetram no solo, contaminando o lençol freático e, a biota presente (SANTOS, 2016).

Os materiais de equipamentos eletroeletrônicos, em sua maior parte, apresentam substâncias tóxicas inertes, significando que a manipulação desse material sem danificação não contamina o meio ambiente e nem o trabalhador. Os compressores de aparelhos de refrigeração, computadores, monitores de televisão e capacitores trazem um maior risco de contaminação para o meio ambiente quando desmontados. A variação na destinação final dos resíduos eletroeletrônicos após sua obsolescência está ligada à sua composição, ao fator cultural, poder econômico e às leis em vigor em cada país. Em países onde existem políticas de reciclagem e reuso de resíduos eletroeletrônicos já em vigor, observa-se uma abrangência em geral correta na destinação desses resíduos. Entretanto, em países defasados de uma política pública eficiente para os resíduos eletroeletrônicos, ocorre o armazenamento e troca desses produtos (NEEDHIDASAN; SAMUEL; CHIDAMBARAM, 2014). O Quadro 1 apresenta a classificação dos equipamentos eletroeletrônicos.

Quadro 1. Classificação dos Equipamentos Eletroeletrônicos

Categoria	Equipamentos Eletroeletrônicos	Exemplos
1	Grandes Eletrodomésticos	Grandes aparelhos de refrigeração, Frigoríficos, congeladores, outros aparelhos de grandes dimensões utilizados na refrigeração etc.
2	Pequenos Eletrodomésticos	Aspiradores, Aparelhos de limpeza. Outros aparelhos de limpeza, Aparelhos utilizados em costura etc.
3	Equipamentos Informáticos e de Telecomunicações	Processamento centralizado de dados (Macrocomputadores (mainframes), Minicomputadores, Unidades de impressão); Equipamentos informáticos pessoais, Computadores pessoais (CPU, Mouse) etc.
4	Equipamentos de consumo (entretenimento)	Aparelhos de rádio, Aparelhos de televisão, Câmaras de vídeo, Gravadores de vídeo, Gravadores de alta fidelidade etc.
5	Equipamentos de iluminação	Aparelhos de iluminação para lâmpadas fluorescentes, com exceção dos aparelhos de iluminação doméstica, Lâmpadas fluorescentes clássicas etc.
6	Ferramentas eletroeletrônicas (com exceção de ferramentas industriais fixas de grandes dimensões)	Brocas, Serras, Máquinas de costura, Equipamento para tornear, fresar, lixar, triturar, serrar, cortar, tosar, brocar etc.
7	Brinquedos e equipamento de desporto e lazer	Conjuntos de comboios elétricos ou de pistas de carros de corrida, consoles de jogos de vídeo portáteis, Jogos de vídeo, Computadores para ciclismo, mergulho, corrida, remo etc.
8	Aparelhos médicos (com exceção de todos os produtos implantados e infectados)	Equipamentos de radioterapia, Equipamentos de cardiologia, Equipamentos de diálise, Ventiladores pulmonares, Equipamentos de medicina nuclear etc.
9	Distribuidores automáticos	Distribuidores automáticos de bebidas quentes, Distribuidores automáticos de garrafas ou latas quentes ou frias, Distribuidores automáticos de produtos sólidos etc.

Fonte: Portal Resíduos Sólidos, 2015.

Disponível em: <https://portalresiduossolidos.com/residuos-de-equipamentos-eleto-eletronicos-reee/>

2.2. Gestão de Resíduos Eletroeletrônicos

Existem grupos de organizações em todo o mundo que participam dos processos de destinação final dos resíduos sólidos urbanos, entretanto, a maioria desses grupos está dando prioridade à gestão dos resíduos de equipamento eletroeletrônico. Isso ocorre devido ao aumento das vendas desses tipos de aparelhos e por apresentarem em sua composição substâncias tóxicas para meio ambiente e saúde humana. Por essa razão, a União Europeia aprovou uma legislação específica constituída pela Diretiva REEE 2002/96/CE, objetivando a extinguir e reprimir o encaminhamento de REEEs para aterros e direcionar o crescimento do reuso e reciclagem de materiais através da obrigatoriedade do produtor ser responsável pelo resíduo gerado. Em sequência foi desenvolvido o programa de logística reversa dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos e o encaminhamento desses resíduos para o tratamento adequado (KUNRATH; VEIT, 2015).

A Organização das Nações Unidas (ONU) elabora estudos que definem os resíduos eletroeletrônicos, sendo um dos principais fatores de medo para as gerações futuras. Isso está relacionado ao crescente aumento das vendas desses aparelhos, principalmente em países em desenvolvimento. Os aparelhos eletroeletrônicos apresentam em sua composição metais pesados e substâncias perigosas que levam riscos à saúde dos animais e ao meio ambiente. A complexidade de um sistema eletrônico abrange características não homogêneas e sua composição varia de um equipamento para outro e pode sofrer transformação se houver uma troca na geração desses equipamentos eletroeletrônicos (KUNRATH; VEIT, 2015).

A dificuldade na gestão dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos está ligada à composição dos aparelhos que contêm diferentes partes e materiais, e apresentam inúmeras substâncias (TORRES et al., 2016).

Alguns equipamentos apresentam em sua formação poucas peças, por exibirem um sistema mais simples. Outros aparelhos exibem mudanças em seus componentes manufaturados por geração e fabricante, resultando em até 60 elementos químicos distintos no interior dos equipamentos eletroeletrônicos. Em suma, existe uma grande dificuldade para reciclagem eficiente desses aparelhos, uma vez que a complexidade dos EEE torna difícil a efetividade na elaboração do tratamento de forma que impeça as perdas e contaminação entre elementos (ABINEE, 2017). O Quadro 2 apresenta os componentes perigosos nos REEE.

Quadro 2. Componentes Perigosos de Resíduos de Equipamento Eletrônicos

Materiais e Componentes	Descrição
Baterias	Metais como chumbo, mercúrio, cobalto, lítio e cádmio podem estar presentes nas baterias
Telas de tubas catódicos	Chumbo no cone de vidro e camada fluorescente que cobre o interior do painel de vidro
Componentes contendo mercúrio, por exemplo, interruptores	Mercúrio é usado em termostatos, sensores, relês e interruptores. Também é usado em equipamentos médicos, transmissores de dados, telecomunicação e celulares
Cartuchos de tinta, líquida ou pastosa, assim como cartuchos coloridos	Toners e cartuchos de tinta têm que ser removidos e coletados separadamente devido à tinta residual que pode conter metais como chumbo
Placas de circuito impresso	Nas placas de circuito impresso, ocorre cádmio em certos componentes, por exemplo, chips, detectores e semicondutores e chumbo nas soldas
Capacitores contendo bifenilas policloradas	Capacitores têm que ser removidos, pois caso venham a ser incinerados geram gases tóxicos (contendo dioxinas cloradas).
Plásticos contendo retardadores de chama halogenados	Durante a incineração/ combustão do plástico com retardadores de chama halogenados pode ocorrer a geração de gases tóxicos contendo dioxinas
Equipamentos contendo CFC, HCFC ou HFCS	CFC ou HCFC presentes na espuma e no circuito de refrigeração devem ser apropriadamente extraídos e destruídos

Fonte: ABINEE (2017)

2.3. Panorama dos Resíduos Eletroeletrônicos

Na Europa, os REEE sofreram um rápido aumento em comparação com os fluxos de resíduos sólidos urbanos gerados. Por exemplo, em 1998, foi estimado que aproximadamente 6 milhões de toneladas de resíduos seriam gerados em 2005, e a perspectiva futura da geração da quantidade resíduos entre 8,3 e 9,1 milhões de toneladas. Anualmente, estima-se que na Europa os REEE aumentem em 12 anos na proporção de 2,5 a 2,7%, e em 2020 os valores atinjam marcas maiores a 12 milhões de

toneladas. Calcula-se que o descarte de aproximadamente 8 toneladas de REEE é de responsabilidade de cada cidadão que vive na Inglaterra (GEERAERTS; ILLES; SCHWEIZER, 2015).

No Reino Unido, são fabricados cerca de 2 milhões de toneladas por ano de equipamentos eletroeletrônicos. O valor anteriormente citado fez parte de uma pesquisa recente envolvendo dados definidos pela Diretiva REEE2002/96/CE, sendo usados resultados das vendas no ano de 2003, anunciada em peso por unidade para cada categoria. Esses dados foram alcançados através de pesquisa realizadas com: fabricantes, varejistas, associações comerciais e organizações de pesquisa de mercado. Estima-se que no Reino Unido no ano de 2013 foram descartadas cerca de 940 mil toneladas de resíduos eletrônicos domésticos. Aproximadamente existe no Reino Unido um total de 93 milhões de unidades de equipamentos eletroeletrônicos (TORRES et al., 2016).

Na Austrália é gerado um número três vezes maior de lixo eletrônico do que lixo comum. O lixo eletrônico chega aproximadamente a 8% do lixo municipal, nos EUA. No século XXI, a taxa de lixo eletrônico nos países em desenvolvimento (incluindo o Brasil) aumentou mais do que nos países desenvolvidos (BAKAS; FISCHER; HARDING, 2014).

Os países Europeus são os que possuem a legislação mais completa em relação aos REEE; entretanto, pouco mais de um terço dos REEE é recolhido para tratamento, o restante dos resíduos é disposto em aterros, ou enviado para incineração ou vazadouros a céu aberto. Nos Estados Unidos a reciclagem chega a 14% para os resíduos eletrônicos, em controvérsia, são os maiores geradores de lixo eletrônico do mundo (BALDÉ et al., 2015).

A maior parte da população da Grã-Bretanha domina a informação sobre as ações públicas de coleta de REEE, porém, pequena parcela da população sabe das rotas de encaminhamento quando os resíduos estão com sua vida útil finalizada. Com base nestas situações constatou-se que o lixo eletrônico envolve uma problemática global comum, tanto em países desenvolvidos quanto em países em desenvolvimento, considerando pontos distintos. Essa dificuldade sugere novas soluções na elaboração de um plano para mitigação da produção e os possíveis impactos causados pela geração do lixo de REEE (BALDÉ et al., 2015).

2.4. Aspectos Legislativos dos Resíduos Eletroeletrônicos

2.4.1. Normativas Europeias

As gerações de resíduos de equipamento eletroeletrônicos aumentam com o passar dos anos na União Europeia, em consequência a esse fenômeno, a comunidade europeia criou uma cadeia de legislações que são responsáveis diretamente pelos problemas gerados através dos REEE. O desenvolvimento dessa legislação ocorreu após 10 anos de discussões, tornando a legislação de “Diretivas” uma peça fundamental na gestão de equipamentos eletroeletrônicos na Europa. A gestão de EEE gerou um forte impacto na fabricação desses produtos (SANTOS, 2012).

Diretiva de REEE-2002/96/CE tem como princípio político incluso na comunidade europeia responsabilizar o produtor. Sendo assim, a responsabilidade no final da vida útil, recuperação ou reciclagem dos equipamentos eletroeletrônicos passou a ser do próprio produtor. Após o surgimento desta Diretiva foram criadas uma série de diferentes partes legais que regulam a gestão de resíduos eletroeletrônicos. Em alguns países do mundo a legislação sobre os REEEs são ineficientes, em contrapartida, a

gestão de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos na União Europeia é vista como modelo na estruturação e implementação de novas políticas com distintas respostas entre seus países membros. Os países que têm destaque na gestão de resíduos de equipamento eletroeletrônicos são: Dinamarca, Finlândia, Islândia, Noruega, Alemanha e Suécia (CALLIAFAS et al., 2012).

Na Europa foi criada uma nova política no tratamento de resíduos perigosos no final do ano de 1980, o que contribuiu para mudanças no tratamento dos resíduos e o aumento dos custos nos países desenvolvidos. Essa transformação levou os fabricantes a praticarem a exportação dos seus resíduos para países com legislações menos restritivas (SANTOS, 2016).

Os países com leis mais brandas (ou inexistentes) para o tratamento dos resíduos perigosos são os da América Latina, Ásia e África. Por esse motivo foi estabelecida a chamada convenção da Basileia, que começou a vigorar em 1992. A maioria dos países que assinaram e ratificaram esse acordo multilateral, cujo principal objetivo desse acordo é evitar que os resíduos perigosos sejam comercializados e exportados ilegalmente (SOUZA; GRANADO; SCHRÁMM, 2015). O Quadro 3 apresenta a legislação internacional de REEE.

Quadro 3. Legislação Internacional de REEE

PAÍS	LEGISLAÇÃO	PRINCIPIO	DESDE
União Europeia	Diretiva ROHS	Restringe 6 substâncias tóxicas na fabricação de eletrônicos	2003
União Europeia	Diretiva REEE (WEEE)	Substituição de substâncias tóxicas; aumento da taxa de reciclagem; incentivo à reciclagem e proibição de depósito inadequado	2002
China	ROHS China	Restringe 6 substâncias tóxicas em eletrônicos	2006
EUA-Ca	Decreto de reciclagem de eletrônicos (baseado na WEEE e ROHS)	Responsabilidade produtor de logística reversa e reciclagem	2003
EUA-NY	Coleção de equipamentos eletrônicos	Responsabilidade produtor de logística reversa e reciclagem. Metas e prazos gradativos	2008
Japão	Lei de reciclagem de eletrodomésticos	Substituição de substâncias tóxicas; aumento da taxa de reciclagem; incentivo à reciclagem e proibição de depósito inadequado.	1998
Mundial	Convenção da Basileia	Regulamenta o movimento transfronteiriço de resíduos tóxicos entre os países signatários.	1989

Fonte: Lixo Eletrônico (2013)

Disponível em: <http://lixoeletronicoesuasleis.blogspot.com/2013/>

2.4.2. Normativas Brasileiras

A política ambiental brasileira progrediu de acordo com a evolução vista no contexto internacional e especialmente na legislação europeia. Em contrapartida, essa legislação surgiu em diferentes épocas a partir da primeira lei ambiental brasileira. No dia 31 de agosto de 1981 foi sancionada a Lei 6938, que foi a precursora para implementação de uma política ambiental no Brasil. Por meio dessa lei foram propostas a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei no. 9.433 de 8 de janeiro de 1987), a Lei

de Crimes Ambientais (Lei no. 9605 de 12 de fevereiro de 1998), a Política Nacional de Saneamento Básico (Lei no. 1.445 de 5 de janeiro de 2007), a Política Nacional de Mudanças Climáticas (Lei no. 12.187 de 29 de dezembro de 2009) e, mais recentemente, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei no. 12.305 de 2 de agosto de 2010).

Posteriormente, surgiu a Resolução CONAMA nº. 01-A, de 23 de janeiro de 1986, que dispõe sobre o transporte de produtos perigosos em seu território; ele deverá ser efetuado mediante avaliações efetivas integrantes às estabelecidas pelo Decreto nº 88.821, de 6 de outubro de 1983. A resolução CONAMA nº. 235, de 7 de janeiro de 1998 sofreu alteração no artigo 10, apresentando uma nova lista de resíduos com importação proibida incluindo resíduos contendo chumbo, desperdícios e resíduos de chumbo, cádmio, berílio e mercúrio (todas as classe de resíduos perigosos segundo NBR 10004/2004), dentre os metais que sobrevivem com frequência nos REEE. De modo recente, a Resolução CONAMA nº 452/2012 revoga as resoluções 08/91, 23/96, 235/98 e 244/98 e apresenta os procedimentos de controle para a importação de resíduos.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é o órgão responsável pela normalização técnica no Brasil, fornecendo a base necessária ao desenvolvimento tecnológico brasileiro. A norma ABNT NBR 10.004 de 2004 dispõe sobre os métodos e ensaios para caracterizar os resíduos. Para efeito dessa Norma, os resíduos são classificados em: a) resíduos classe I - Perigosos; b) resíduos classe II – Não perigosos; – resíduos classe II A – Não inertes – resíduos classe II B – Inertes.

Atualmente, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12305/2010), dispõe sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos. Essas diretrizes, que foram lançadas antes da PNRS (Política Nacional de Resíduos Sólidos),

não caracterizam a importância do produtor e sua responsabilidade sobre os resíduos gerados e os produtos manufaturados.

Com o desenvolvimento da política nacional de resíduos sólidos, deu-se início à consolidação da legislação sobre resíduos sólidos no Brasil, na qual a legislação europeia serviu de modelo para elaboração de novo paradigma voltado para visão de futuro. O Quadro 4 mostra a legislação nacional de REEE.

Quadro 4. Legislação Nacional de REEE

ESTADO	LEGISLAÇÃO	PRINCÍPIO	DESDE
União (Federal)	Política Nacional do meio ambiente	Atribuição de competência ao município para gerir o lixo doméstico	1981
União (Federal)	Política Nacional dos Resíduos sólidos (em projeto)	Regulamentam resíduos sólidos especiais (saúde, industriais, eletroeletrônicos, pneus, embalagens de agrotóxicos)	1991
União (Federal)	Resolução CONAMA de resíduos perigosos	Proibição e regulamentação de importação/ exportação de produtos com componentes tóxicos- descritos na Convenção de Basiléia	1996
União (Federal)	Resolução CONAMA de pilhas e baterias	Estabelece limites máximos de metais pesados em pilhas e baterias comercializadas no país	2008
São Paulo	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2006
São Paulo	Lei de eletrônicos	Fabricantes, importadores e comerciantes de equipamentos eletrônicos obrigados a fazer logística reversa, reciclagem e deposição adequada desses produtos.	2008
Minas Gerais	Política Estadual de resíduos sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2009
Rio Grande do Sul	Política Estadual de resíduos sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	1993
Ceará	Política Estadual de resíduos sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2001
Piauí	Política Estadual de resíduos sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2005
Rio de Janeiro	Política Estadual de resíduos sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2003
Pernambuco	Política Estadual de resíduos sólidos	Indústrias de eletrônicos deve apresentar plano de gerenciamento de resíduos sólidos da produção, mas não dos produtos comercializados.	2001
Pernambuco	Decreto de resíduos sólidos	Eletrônico como lixo especial	2002
Paraná	Política estadual de resíduos sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	1999

Fonte: Lixo Eletrônico (2013), Disponível em: <http://lixoeletronicoesuasleis.blogspot.com/2013/>

2.5. As Baterias e seus Métodos de Reciclagem

No Brasil, o processo de reciclagem e a destinação final das baterias esgotadas ainda são considerados um problema. Não se conhece uma cadeia completa que vai desde a coleta das baterias usadas até a disposição final dos resíduos dos processos de reciclagem. O planejamento principal para coleta de baterias no final da vida útil inclui exclusivamente a cooperação, distribuição, educação e o governo (OLIVEIRA, 2013).

A recuperação de metais de baterias esgotadas por meio do tratamento e reciclagem já ocorre em alguns países do chamado primeiro mundo. Os processos de reciclagem das baterias utilizadas podem seguir três linhas distintas: tratamento de mineiro, pirometalúrgico e hidrometalúrgico. Em operações de tratamento de minérios, que têm como principal meta de valorização do minério bruto tendo em vista a sua preparação para venda ou utilização. A pirometalurgia e a hidrometalurgia são os dois métodos mais utilizados no tratamento. A rota pirometalúrgica é utilizada para remoção de mercúrio e distintos materiais (plásticos, papéis etc.) no tratamento e pré-tratamento das baterias de íon-lítio e outros tipos (LI; LIU; HAN, 2016). É um processo que requer altas temperaturas tendo um controle rigoroso da atmosfera do ambiente, pois podem ser gerados durante o processo compostos de mercúrio e dioxinas.

A hidrometalurgia representa um conjunto de intervenções e procedimentos realizados em meio aquoso, visando à extração de metais a partir de minérios, concentrados e resíduos industriais. A aplicação dos processos hidrometalúrgicos é relativamente recente quando comparada aos processos pirometalúrgicos. Um ponto relevante dessa técnica é o desenvolvimento contínuo de novas tecnologias e equipamentos com maior viabilidade técnica. A recuperação de metais pela via hidrometalúrgica consiste basicamente em uma lixiviação ácida ou básica.

Posteriormente pode-se aplicar a técnica de extração líquido-líquido, que utiliza um solvente orgânico que forma uma ligação com o íon metálico separando-o da solução. Alguns desses métodos são citados para reciclagem de pilhas, outras vezes as pilhas são recicladas em conjunto com outros tipos de materiais. Existem alguns processos industriais para tratamento de baterias esgotadas que estão apresentados a seguir (JOULIÉ; LAUCOURNET; BILLY, 2014).

BATREC – A empresa que desenvolveu essa técnica chama-se SUMITOMO LTDA, e tem operação na Suíça. Esse processo é determinado como pirometalúrgico. Com a capacitação de reciclar cerca de 3000 t/ano de pilhas, entretanto tem um investimento alto. O procedimento é essencialmente combinado pelas fases de pirólise, diminuição da condensação dos gases de zinco e compostos metálicos. A cada parte por tonelada preparada gera 200 kg de zinco, 1,5 kg de mercúrio, e 20 kg de resíduo com um gasto energético de 3500 kWh/Ton. No tratamento das baterias de íons de lítio a técnica incide em alcançar uma categorização das próprias e, posteriormente, moê-las em 10 atmosferas controladas. O lítio liberado é neutralizado, oferecendo de tal modo continuidade ao procedimento sem poluição atmosférica. Os diferentes elementos como cobalto, metais não ferrosos e plásticos, são separados e voltam como matérias primas (PEDROSA, 2013).

RECYTEC – Idêntico ao método BATREC, no qual um processo térmico tem a finalidade de extinguir o mercúrio e os sais de cloreto. A alteração na técnica RECYTEC, quando comparado a técnica BATREC, é que este último apresenta um gasto de implantação menor, e o sólido resultante da evaporação é triturado, obtendo uma granulométrica total de 10 mm (PEDROSA, 2013).

SNAM-SAVAM – Essa metodologia é completamente pirometalúrgico, utilizada na recuperação de pilhas e baterias tipo Ni-Cd e íon-lítio. O procedimento junta as

consecutivas fases: é efetivada uma secção nas baterias para o isolamento do invólucro de plásticos, o catodo, o anodo e, ainda, drenagem do eletrólito; categorização em baterias que contêm exclusivamente cádmio, material que apresentam cádmio e níquel e para finalizar material que não exibem na sua estrutura nem cádmio nem níquel; o material que contém cádmio permite uma ação de pirólise para a remoção das substâncias orgânicas e, posteriormente dessa etapa o material é destilado a 850 °C, adquirindo cádmio com pureza máxima a 99,99%; O cádmio recuperado é comercializado para os produtores de baterias de Ni-Cd e para usinas de revestimento de superfícies e a liga ferro-níquel para siderúrgicas (PEDROSA, 2013).

SAB-NIFE – Esse é um método sueco e inicia utilizando a técnica de tratamento pirometalúrgico. Primeiramente foi criada para recuperação de baterias automotivas na metade dos anos 80 e se aproxima em comparação com o método SNAM-SAVAM. Basicamente acontece a retirada dos eletrólitos purificando e secando os eletrodos. Em seguida é movido para um reator que atua em três etapas. A primeira é para acabar com as substâncias orgânicas, a 400 e 500 °C aproximadamente por um período de 24 horas. Depois dessa etapa de pirólise, O gás de cádmio é movimentado para um condensador a 450 °C e recuperado. A etapa final equivale em aumentar a temperatura do reator para 1300 °C, onde é alcançada a liga de ferro-níquel (PEDROSA, 2013).

WAE LZ – Esse procedimento é realizado no tratamento de pilhas alcalinas que não apresentam mercúrio. Trata-se, também, de uma técnica pirometalúrgico que usa fornos rotativos. Nessa técnica combinam-se a sílica e carvão ao resíduo que vai sofrer tratamento, O forno rotativo é preparado a 1200 °C e tempo de 4 horas. Os óxidos determinados são diminuídos e oxidados produzindo óxido de ferro, que comumente não é tóxico, empregado no calçamento de ruas e estradas e no desenvolvimento de escórias das indústrias siderúrgicas. O artigo originado no forno rotativo é levado para

um forno secundário a uma temperatura entre 700 e 1000 °C, a obtenção do óxido de zinco de elevada qualidade não necessita do uso de nenhum redutor voltando como matéria-prima na fabricação de zinco (PEDROSA, 2013).

ACCUREC: É um método descoberto na Alemanha para reciclagem de baterias de Ni-Cd e que também é usado hoje, para o tratamento de diferentes tipos de baterias. O procedimento adotado incide em extrair o eletrólito, as carcaças plásticas e metálicas, que são encaminhadas para reciclagem e o material que apresenta cádmio na sua composição sofre uma destilação a vácuo. O resíduo restante de material plástico é queimado no forno a temperatura de 500 °C e o resto de água é evaporado, posteriormente é aumentada a temperatura para 850 °C para efetuar a destilação do cádmio (PEDROSA, 2013).

RECUPYL – É um método hidrometalúrgico usado para todas as diferentes espécies de pilhas. Inicialmente é feito um ataque químico nas pilhas empregando ácido a temperatura de 100 °C, os metais em número reduzido de massa viram sais e os metais em maior número de massa são enviados para um procedimento de eletrolise, recuperando-os e podendo reaproveitá-los (PEDROSA, 2013).

2.6. Logística Reversa dos Resíduos Eletroeletrônicos

A logística reversa é definida como o conjunto de ações que trata o retorno dos resíduos sólidos ao setor de produção, sendo também relevante no reaproveitamento em seu ciclo produtivo e destinação final adequada. Apoiar o desenvolvimento econômico e social das regiões que praticam essa atividade. É conceituado fundamental atualmente, preparado para reutilização de produtos recicláveis em geral, ajudando na diminuição dos custos na produção, redução das implicações no meio ambiente e se sobressai entre

as empresas, embora sejam ainda poucas as empresas que aplicam essa estratégia (ABRELPE, 2016). A Figura 1 apresenta o processo de logística reversa.

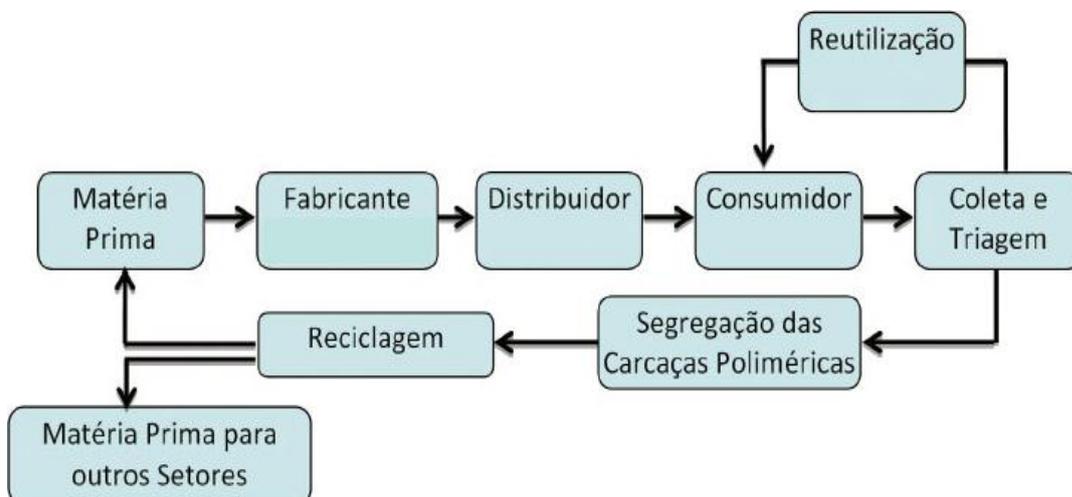


Figura 1. Diagrama de Blocos do processo de Logística Reversa.

Fonte: GABRIEL *et al* (2013).

Uma das características principais da logística reversa é reduzir os custos e o impacto na área ambiental do produto após o final de sua vida útil, por meio da reciclagem, reutilização e da degradação ambiental dos resíduos. Os resíduos industrializados são os causadores de vários problemas ambientais por proporcionarem máxima periculosidade para ao meio ambiente. A logística reversa tem essencial valor nas áreas econômicas e ambiental, devido à ênfase de aproximar consumidores mais conscientes e exigentes (ABRELPE, 2016).

A preparação de leis ambientais nacionais e internacionais mais rigorosas contribuiu para que as industriais alcançassem a habilidade de perceber a importância de está em dia e comprometidos com as questões ambientais. Posteriormente surge a elaboração de normais que visam à obrigação de seguir a trajetória dos resíduos de

equipamento eletroeletrônico. Após esses processos a logística reversa passou a ser vista como uma ferramenta estratégica para o tratamento dos REEE no final da sua vida útil (ABRELPE, 2016). Conforme observam Silva e seus colaboradores (2015):

A função básica da logística reversa é classificada em cinco de suas funções que são interligadas: (1) o planejamento, a implantação e o controle do fluxo de materiais e do fluxo de informações do ponto de consumo ao ponto de origem; (2) a movimentação de produtos na cadeia produtiva, na direção do consumidor para o produtor; (3) a tentativa de um melhor consumo de energia, seja diminuindo a quantidade de materiais empregada, seja reaproveitando, reutilizando ou reciclando resíduos; (4) a recuperação de valor; (5) a segurança na destinação após sua utilização (ABINEE, 2017).

Com o desenvolvimento de novas leis as empresas passaram a ser responsáveis pela produção, geração e descarte dos produtos em seu fim de vida útil e obsolescência, por esse motivo as empresas transformaram seus métodos de destinação final dos resíduos eletroeletrônicos. A importância da implantação de medidas legais está em diminuir a quantidade de resíduos na geração, sendo que, esses resíduos são encaminhados e descartados para o aterro, reciclagem e recuperação. Com isso, a empresa torna-se responsável pelos custos de cada tratamento. No âmbito da união europeia, a gestão desses resíduos teve como característica a nova legislação que foi dedicada aos resíduos de embalagens, veículos em final de vida e produtos de equipamentos eletroeletrônicos. A criação de um moderno sistema de logística reversa com valor reduzido admite o transporte dos REEE do ponto de coleta até a implantação da recuperação e reciclagem dos resíduos eletroeletrônicos (ABINEE, 2017).

2.7. Características das Baterias

As pilhas e baterias são utilizadas sem qualquer distinção, já que são representados por aparelho desenvolvido por dois eletrodos metálicos, mergulhados em eletrólito de base aquosa. Na maior parte, as baterias atuais são chamadas “células ou pilhas secas”, já que o meio condutor (eletrólito) encontrar-se em uma massa pastosa, usualmente nomeada pasta eletrolítica. O funcionamento e a vida útil das pilhas e baterias necessitam dos materiais e produtos químicos empregados em sua estrutura (CARNEIRO et al., 2017).

As baterias são aparelhos que alteram a energia química utilizada em uma reação. As baterias são caracterizadas de diversos tipos e maneiras, concordando com sua forma, tamanho, sistema eletroquímico, se são abertas ou fechadas, removíveis ou fixadas no aparelho. Além disso, podem ser classificadas em primárias (baterias descartáveis, de uso único) e secundárias (baterias recarregáveis, chamadas baterias ou acumuladores). As baterias ainda podem ser chamadas de dois tipos distintos: secas e úmidas (SUAREZ et al., 2017).

As baterias secas são comumente utilizadas na geração de energia para pequenos aparelhos, em trabalhos sucessivos ou quando precisa de energia regulada e serviço intermitente. São utilizados em rádios portáteis, controle remoto e lanternas. E as pilhas úmidas são usadas em disposições estacionárias para indicação, galvanoplastia, veículos e para alimentação de medidores elétricos. Seu serviço é bastante comum em laboratório. A seguir são apresentados exemplos de baterias comumente utilizadas (CARNEIRO et al., 2017).

Zinco-carbono (Zn-C): (“baterias comuns ou de Leclanché”). Forma cilíndrica. Sob o formato de HgCl_2 que correspondem em média, 0,01% m/m de Hg (mercúrio), esse

elemento reage com o invólucro de Zn, e além disso em sua composição encontrasse 0,01% m/m de Cd (cádmio), MnO_2 e NH_4Cl . Este último elemento do eletrólito dessas baterias atribui característica ácida às mesmas (SUAREZ et al., 2017).

Zinco-cloreto (Zn-Cl): (“Heavy Duty”, ou de alto desempenho): Forma cilíndrica, São semelhantes às baterias citadas anteriormente em sua constituição, apresentam elevada durabilidade (até 40% mais), toleram uma variação na temperatura e apresentam resistência a vazamentos. Contêm em média 0,01% m/m de Hg e de Cd, e o eletrólito contém $ZnCl_2$ no lugar do cloreto de amônio (SUAREZ et al., 2017).

Alcalinas de manganês (Mn): (“baterias de longa duração”). Apresentam formas cilíndricas, retangulares e botão. Possui um desempenho superior, atributos elétricos elevados, suportam elevadas temperaturas e apresenta alta segurança contra vazamentos. Uma única bateria alcalina pode substituir 3,5 pilhas comuns, ou 2,5 pilhas do tipo “Heavy Duty”, são mais caras. Necessitam de maior quantidade de Hg que as pilhas de Zn-C e de Zn-Cl (0,5 a 1,0% em massa). Dependendo dos padrões estabelecidos pelo país, as baterias alcalinas contêm de 0,5 a 1% m/m de Hg (SUAREZ et al., 2017).

Óxido de mercúrio (HgO): (“Ruben-mallory”). Distintas formas e tamanhos: cilíndricos, retangulares e, principalmente, botão. Possui 30% de mercúrio na sua massa total. Proporcionam benefícios como: vida longa; alta densidade de energia (por unidade de massa ou volume); boa duração e liberação imediata de ampla intensidade de energia. Para contaminar o meio ambiente basta uma única bateria de HgO, em 6 toneladas de resíduos, para extrapolar o limite do teor de Hg no resíduo sólido urbano (SUAREZ et al., 2017).

Óxido de prata (Ag_2O): (“baterias de prata”). Semelhantes as baterias de HgO, apresentam cerca de 1% (em massa) de Hg. Possuem apenas uma vantagem sobre as

baterias de HgO em termos de vida útil (de 10% a 15% a mais). Geram tensões mais altas que dos aparelhos de HgO, Zn-C e Zn-Cl. Só existem no formato de botão e apresentam preços elevados. Precisam ser recolhidas, descartadas, tratadas e dispostas adequadamente, por causa da quantidade de mercúrio em sua composição, entretanto podem ser recicladas para recuperação da prata (SUAREZ et al., 2017).

Zinco-ar (Zn-ar): Foram desenvolvidas para substituindo as baterias de HgO, em formato de botão. Têm máxima capacidade energética e poucos poluentes. Mas, o aparelho expõe uma sequência de dificuldades: as impurezas no ar, de acordo com as condições climáticas e o local, podem interferir em seu funcionamento; precisa ficar lacrada até seu uso, para não descarregar. apresenta cerca de 1% (em massa) de Hg. Devem ser dispostas adequadamente, devido a presença do mercúrio (SUAREZ et al., 2017).

Lítio-manganês (Li/MnO₂): forma cilíndrica e de botão. Sem Hg e Cd em sua composição e se caracteriza pela sua longa duração. Apresentam o dobro de voltagem em comparação aos outros tipos. O Li tem alto potencial eletroquímico (~3,0 V) e as suas pilhas ou baterias são mais leves do que as clássicas. Usa solvente não aquoso, pois o lítio reage com a água, produzindo gás inflamável (H₂) e muito calor. Devem ser dispostas adequadamente, devido a substâncias tóxicas presentes em seu sistema (SUAREZ et al., 2017).

Níquel-cádmio (Ni-Cd): São apresentadas como dois tipos: baterias abertas – amplas integrações industriais - e baterias de Ni-Cd recarregáveis, lacradas. São produzidas nos formas botão e cilíndrico. A percentualidade de Cd é reduzida em relação ao Ni e caracteriza cerca de 15 % da massa total. Apresentam fantásticas especialidades técnicas e trabalham mesmo em condições extremadas de temperatura. Boas e seguras, não precisam de manutenção. Possuem menor valor comercial do que as de Ni-MH e as de

íons lítio. Para carregá-las, deve-se antes descarregá-las inteiramente para não diminuir sua vida útil, por apresentarem um efeito memória. Têm longa vida útil, sendo muito econômicas, porém quando esgotadas, se decompõem em resíduos perigosos, necessitando ser separadas, acondicionadas, tratadas e dispostas adequadamente (SUAREZ et al., 2017).

Chumbo-ácido (Pb-ácido): forma cilíndrica e prismática. As matérias-primas funcionais são o Pb metálico e o PbO_2 . Contém características parecidas às de Ni-Cd e, embora de mínima eficácia, proporcionam o benefício do baixo custo. Ambientalmente o Pb é tão danoso quanto o Cd. Quando exauridas, precisam ser separadas, acondicionadas, tratadas e dispostas adequadamente ou então recicladas para recuperação do chumbo (SUAREZ et al., 2017).

Níquel-metal hidreto (Ni-MH): formato prismático e cilíndrico, de amplo uso no comércio atual, especialmente na telefonia celular. Têm quase o dobro da densidade de energia e uma voltagem de intervenção idêntica a da bateria de Ni-Cd (capacidade cerca de 30% maior). O eletrodo de Ni é bem mais robusto. A liga MH é caracterizada fundamentalmente por metais da série lantanídea (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y), os quais desenvolvem hidretos superficiais transitórios, que representam o desempenho do Cd na tradicional bateria de Ni-Cd. Diferentes baterias usam como elementos da liga MH, metais suavemente ou mesmo muito tóxicos, como: cromo; estanho; antimônio; alumínio; cobalto; zircônio; germânio, nióbio e seus elementos, são mais caras do que as de Ni-Cd. Têm extensa vida útil e são praticamente isentas de Hg. De acordo com a teoria, são avaliadas menos invasivas ao ambiente que as baterias de Ni-Cd, porém devido à sua alta fabricação estabelecem problema para o gerenciamento dos resíduos sólidos, devido à elevada concentração de níquel que oferecem, sendo este componente cancerígeno ao homem (SUAREZ et al., 2017).

Íons lítio (Li-íon): bateria recarregável que proporciona uma maior densidade de energia e supre as obrigações de aparelhos cada vez menores e mais leves. São menos poluentes, pois não contêm metais como mercúrio, e cádmio. Exibem as seguintes formas: cilíndrica, prismática em forma de concha ou com cantos arredondados. São amplamente usadas para aplicações como: computadores pessoais, telefones celulares, equipamentos eletrônicos portáteis, câmeras de vídeo etc. Precisa-se impedir: altas temperaturas, ondas eletromagnéticas, impactos mecânicos, incineração e outras condições anormais de segurança, já que pode passar por risco de explosão ou de vazamento. O metal de maior importância presente nessa bateria é o cobalto (SUAREZ et al., 2017).

A criação de corrente elétrica em pilhas eletroquímicas é determinada pela instalação de componentes que abrangem sistemas de reação de oxidação e redução; o desempenho de qualquer pilha é definido pelo fluxo de elétrons entre os eletrodos. Os elétrons são desenvolvidos no ânodo a partir de uma reação de oxidação, e anda o circuito completo externo até o cátodo, sendo transferido na semirreação de redução. O número de elétrons fabricados no ânodo deve ser parecido à quantidade consumida no cátodo (BRYNER et al., 2013).

2.8. Cobalto

No passado o cobalto tinha o papel de colorir vidros e esmaltes. As culturas ancestrais de 100 a.C. Utilizavam a arte de colorir com cobalto para a sobrevivência comercial da região. O cobalto localizado na crosta terrestre é de aproximadamente 0,001 % em massa. Esse metal tem grande influência para utilização em aplicações comerciais, industriais e militares. A maior utilização do cobalto está na fabricação das superligas, que são usadas na produção de peças das turbinas de gás para motores de

aviões. Também é usado na indústria química; ligas anticorrosão, ferramentas de diamante; catalisadores para indústrias petroquímicas, fabricação de imãs; agentes de secagem para pinturas; vernizes e tintas; esmaltes para porcelana; pigmentos; eletrodos de baterias; pneus radiais e meios magnéticos de gravação. China, Zâmbia, Rússia e Austrália são os maiores produtores de cobalto do mundo. Há no mundo como recurso natural cerca de 15 milhões de toneladas de cobalto. Estudos hipotéticos apontam a existência de cobalto em partículas de manganês e nódulos no fundo dos oceanos (CALGARO et al., 2012). O Quadro 5 mostra a porcentagem do uso do cobalto nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2012.

Quadro 5. Porcentagem do uso do cobalto nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2012

CATEGORIA	PRODUTOS	PORCENTAGEM (%)
1	Indústrias químicas	25
2	Ligas e outros	16
3	Carbeto para cimentação	8
4	Superligas	51

Fonte: CALGARO (2012)

2.9. Lítio

O lítio é um metal presente em algumas rochas, na água do mar e águas minerais. Não é encontrado livre na natureza devido à sua elevada reatividade com o oxigênio. Esse metal é escasso na crosta terrestre. Após a Segunda Guerra Mundial, a produção de lítio cresceu consideravelmente. A aquisição do lítio ocorre por meio de procedimentos de eletrolise, processo mais usual para sua extração. Em 2005, o líder na

produção do lítio no mundo foi o Chile. Os grandes consumidores de compostos de lítio e minerais foram os EUA; a utilização do lítio na composição de cerâmica e fabricação de alumínio representou mais de 60% do consumo estimado em 2015. O lítio pode ser usado na produção de lubrificantes, borrachas sintéticas e baterias recarregáveis (BRADBERRY, 2016). O Quadro 6 mostra a porcentagem do uso do lítio nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2015.

Quadro 6. Porcentagem do uso do lítio nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2015

CATEGORIA	PRODUTOS	PORCENTAGEM (%)
1	Cerâmicas e vidros	32
2	Produção primária de alumínio	1
3	Ar condicionado	10
4	Polímeros e produtos farmacêuticos	4
5	Óleos lubrificantes	9
6	Baterias	35
7	Outros usos	9

Fonte: BRADBERRY (2016)

O crescimento significativo nos últimos anos da utilização do lítio em baterias é explicado pelo aumento cada vez maior do seu uso em aparelhos portáteis e ferramentas elétricas (BRADBERRY, 2016).

2.10. Baterias de Íon-Lítio

O pesquisador Johan Arfvedson, descobriu o lítio em 1817 quando analisava uma rocha do tipo petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). O estudioso nomeou a rocha com a palavra grega “Lithos”, que significa pedra. Em 1855, uma dupla de cientistas, Robert Bunsen e Augustus Matthiessen, ao mesmo tempo determinaram lítio metálico por meio da eletrólise ígnea do sal cloreto de lítio (ANDRE et al., 2011). Contudo, sua potencialidade para o sistema de acondicionamento de energia só foi averiguada aproximadamente um século e meio após seu descobrimento. O lítio é um metal leve com alta potencialidade eletroquímica é o metal que apresenta maior densidade energética, propriedades muito utilizadas em aparelhos de armazenamento de energia, que precisam de altas densidades de potência e energia (LAMB; ORENDORFF, 2014). A principal publicação sobre a uso do lítio em baterias se deu em 1958. As primeiras baterias primárias (não recarregáveis), que usavam lítio como ânodo iniciou sua comercialização no final da década de 1970. A Figura 2 representa a estrutura da bateria de íon-lítio.

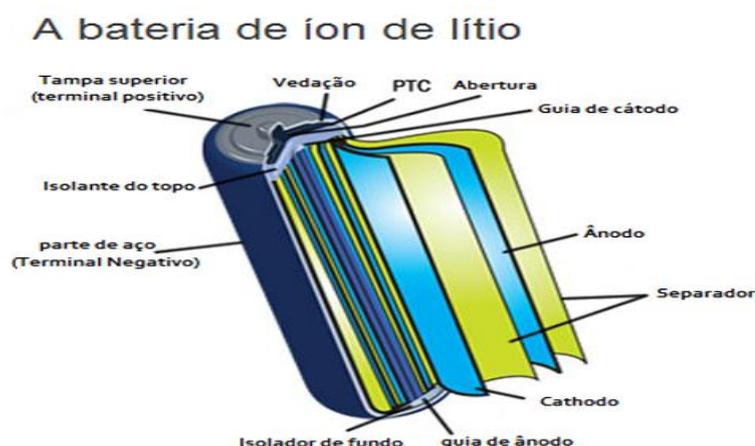


Figura 2. Estrutura da Bateria de Íon-Lítio. Fonte: BATERIAS (2012), disponível em: <http://bbaterias.com.br/bateria-notebook/artigos-bateria/o-que-e-uma-bateria-de-ion-de-litio>.

A bateria recarregável de lítio foi criada em 1980, e usava o ânodo de lítio metálico. Contudo, quando o lítio é usado como ânodo no formato metálico em uma bateria recarregável, ocorre intensa dificuldade relacionada à segurança, uma vez que a elevada reatividade do lítio metálico, causado por reações violentas, pode originar explosões e chamas. Uma opção a esse problema foi o emprego de lítio no formato iônico, por meio do uso de ânodo à base de grafita e de composição de lítio com propriedades de inserção iônica como cátodo (PRAMANIK; ANWAR, 2016).

A empresa Sony exibiu a primeira bateria recarregável de lítio-íon, fundamentada no ânodo de grafita (C) e cátodo de óxido de cobalto e lítio (LiCoO_2), no ano de 1991. Esse aparelho apresenta uma tensão nominal de 3,6 V. Então, pelas propriedades encantadoras da bateria de lítio-íon (acumulador de energia que apresentam altas densidades de energia e de potência) e da demanda do mercado por aparelhos portáteis (tablets, telefones celulares, computadores, etc.), bem como da elevada importância na viabilização do veículo elétrico, essa técnica de armazenamento de energia tem sido frequentemente estudado e aplicado em distintos países, por meio de consórcios mundiais entre empresas, universidades e centros de pesquisas (PRAMANIK; ANWAR, 2016).

Uma bateria recarregável é um aparelho que contém energia no formato de compostos eletroquímicos ativos (energia química) e, vice-versa, converte energia química em elétrica. É, portanto, um aparelho adequado para acumular e gerar energia elétrica através de reações eletroquímicas de oxidação (perda de elétrons) e de redução (ganho de elétrons). Nas reações citadas anteriormente, a passagem dos elétrons acontece no circuito elétrico externo, gerando corrente elétrica. Quando a bateria é usada na descarga, a energia química contida nos eletrodos se converte direta e facilmente em energia elétrica. Fisicamente, a bateria é composta basicamente por uma

célula, também chamada elemento. Um conjunto de dois ou mais componentes, em série e/ou em paralelo, forma uma bateria. Cada célula eletroquímica é desenvolvida por dois eletrodos (placas positiva e negativa) afastados fisicamente por material isolante elétrico, entretanto, condutor iônico (separador), e mergulhados ou envolvidos por um eletrólito (meio condutor) (LAMB et al., 2015).

O eletrodo positivo (cátodo) é composto pelo componente ativo com máximo potencial de oxirredução (redox). Agora o eletrodo negativo (ânodo) é formado pelo componente ativo com reduzido potencial redox. O separador na maioria das vezes é uma película microporoso de fibra ou polímero, e o eletrólito pode ser líquido, sólido ou gasoso. Através do procedimento de descarga, a energia química acumulada nos eletrodos se converte espontaneamente em energia elétrica por intermédio das reações de oxidação/redução dos elementos ativos das placas. Durante o método de carga é indispensável gerar energia elétrica para converter os materiais desenvolvidos na descarga nos produtos eletroquimicamente ativos originais (LAMB et al., 2015). O comportamento de uma bateria está relacionado às características de fabricação de seus componentes. As características eletroquímicas mais usadas para descrever uma célula ou bateria são apresentadas a seguir.

- **Bateria de lítio-íon convencional de C/LiCoO₂:** em 1991 a Sony desenvolveu e comercializou a primeira bateria recarregável de lítio. Sua estrutura básica é a grafita (C) como componente do ânodo e um óxido laminar de cobalto(III) e lítio como cátodo (LiCoO₂). A potencialidade do eletrodo de grafita em comparação a um eletrodo de referência de lítio é 0,05 V, e deste em relação ao óxido de cobalto(III) e lítio é 4 V, exibindo uma capacidade de carga específica elevada, cerca de 137 Ah/kg (ROSOLEM et al., 2012).

● **Bateria de C/LiNiO₂:** a bateria de lítio-íon à base de óxido de níquel – LiNiO₂ – é na atualidade muito estudada, uma vez que esse componente oferece uma composição cristalográfica laminar plana idêntica à estrutura da bateria de LiCoO₂. O óxido de níquel possui valor reduzido e apresenta uma densidade energética em torno de 20% (em massa) superior ao LiCoO₂. Contudo, é pouco estável, sua composição cristalina é pouco ordenada do que a do cobalto. A ordenação de baixo grau dos íons de níquel evita que as reações de carga e descarga da bateria aconteçam de forma eficiente (ROSOLEM et al., 2012).

● **Bateria de C/LiMnO₄:** um dos elementos considerados mais promissores como eletrodo positivo é o manganês, em componentes com composição molecular tipo espinelo – Li₂Mn₃O₄. A fundamental alteração em relação à bateria de lítio à base de cobalto é a mudança do material do cátodo (eletrodo positivo – LiCoO₂) por outro óxido metálico da família do manganês (ROSOLEM et al., 2012).

● **Bateria de C/LiFePO₄:** os óxidos de lítio com composição morfológica do grupo das olivinas, em separado o fosfato de ferro e lítio, são modernos componentes aplicados como eletrodo positivo. Esse composto tem importância em benefício de suas excelentes características eletroquímicas (ROSOLEM et al., 2012).

● **Bateria de lítio-íon com eletrólito polimérico:** uma das escolhas para mudança do eletrólito líquido orgânico (e o separador microporoso de fibra ou polímero) é o eletrólito sólido polimérico, que é usado nas baterias chamadas lítio-polímero. Os eletrólitos poliméricos se dividem em dois tipos categorias: o eletrólito seco (tipo *dry*) e o eletrólito gelificado (tipo gel) (ROSOLEM et al., 2012). Com base nos metais presentes nos sistemas eletroquímicos mais comuns, existem os seguintes riscos associados, listados no Quadro 7.

Quadro 7. Periculosidade dos metais encontrados nas pilhas

Elemento	Tipo de contaminação	Quantidade	Efeito
Mercúrio	Toque e inalação	Extremamente tóxico mesmo em pequenas quantidades	Congestão; inapetência; indigestão; dermatite; distúrbios gastrointestinais (com hemorragia); elevação da pressão arterial; lesões renais; inflamações na boca e aparelho digestivo; distúrbios cerebrais e neurológicos; teratogênico; mutagênico; possível carcinogênico;
Cádmio	Toque e inalação	Extremamente tóxico mesmo em pequenas quantidades	Efeito cumulativo, câncer; disfunções digestivas e renais; problemas pulmonares e no sistema respiratório
Cobalto	Inalação	Extremamente tóxico	Os efeitos tóxicos observados nas exposições a diferentes compostos de cobalto são mais pronunciados nos pulmões, na forma de asma brônquica e fibrose
Zinco	Inalação	Perigoso apenas em grandes quantidades	Alterações hematológicas; lesões pulmonares e no sistema respiratório; distúrbios gastrointestinais; lesões no pâncreas.
Manganês	Inalação	Perigoso mesmo em pequenas quantidades	Afeta o sistema neurológico, provoca gagueira e insônia; disfunções renais e hepáticas.
Lítio	Toque e inalação	Perigoso mesmo em pequenas quantidades	Causam tremores, sensação de fraqueza, náuseas, dor abdominal eventual, fezes muito moles ou diarreicas.
Níquel	Inalação	Muito tóxico em pequenas quantidades	Câncer; lesões no sistema respiratório; teratogênico; genotóxico; mutagênico; distúrbios gastrointestinais; dermatites; alterações no sistema imunológico

Fonte: adaptado ROSOLEM *et al.*, (2012)

2.11. Lixiviação de Baterias

A lixiviação é um método que tem em vista a solubilização de metais por meio da adição de um ácido ou uma base na solução com controle da temperatura e agitação mecânica constante. O procedimento remove os metais pertencentes à massa sólida da amostra para a solução através de sua dissolução por um agente lixiviante. A seleção do agente lixiviante está principalmente ligada a capacidade do agente em dissolver o metal. A taxa de difusão do reagente está diretamente ligada à cinética da reação, pois

quando ocorre um aumento da taxa de difusão do reagente, a cinética da reação também aumenta, e conseqüentemente, há o aumento da solução lixiviada, agitação constante e aumento da temperatura e relação sólido/líquido. As etapas monitoradas da tecnologia de lixiviação consistem em: difusão do agente lixiviante até a interface; adsorção do agente lixiviante na interface; reação química; dessorção dos produtos; difusão dos produtos para a solução (JADHAV; HOCHENG, 2015).

O tratamento prévio do material sólido é muito importante para a efetivação completa da etapa de lixiviação, pois menores frações de material insolúvel, por exemplo, carbono, que podem se agrupar ao material solúvel (GUMISIRIZA et al., 2017).

Na lixiviação de baterias de íon-lítio foram testados alguns agentes lixiviantes como H_2SO_4 , $NH_2OH.HCl$ (cloridrato de hidroxilamina) e HCl . Após a lixiviação foi concluído que quanto maior a concentração dos agentes lixiviantes maior a lixiviação do cobalto e do lítio. A concentração empregada para o $NH_2OH.HCl$ foi $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ que lixiviou cerca de 95% do cobalto, e no caso do HCl a concentração usada foi $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ que lixiviou aproximadamente 97% do cobalto presente na amostra. Concluiu-se que, o HCl é o agente lixiviante mais indicado na lixiviação ácida do ponto de vista econômico, por apresentar menor custo com relação a outros ácidos (CALGARO et al., 2012).

Distintas pesquisas foram desenvolvidas para lixiviação de baterias de íon-lítio com utilização do HNO_3 com concentração variando entre 0,1 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os estudos demonstraram que a eficiência da lixiviação cresce com o aumento da concentração do ácido. Nessas concentrações 75% do cobalto foi recuperado. A temperatura também influencia na lixiviação dessas baterias, pois quando maior a temperatura, maior a

dissolução do cobalto; assim, a recuperação se aproximou de 99% em um tempo de 30 min a temperatura entre 30 e 40 °C (CALGARO et al., 2012).

Testou-se a efetivação da lixiviação de baterias de íon-lítio com uma solução de ácido nítrico (HNO₃), com concentrações alterando entre 0,5 a 5,0 mol L⁻¹ e sem uso de agente redutor. Obteve como resultado uma recuperação de aproximadamente 100% de lítio, atuando com temperatura em torno de 80°C por um período de residência de 2 h nas concentrações entre 1,0 e 2,0 mol L⁻¹ de ácido nítrico (MASCHLER et al., 2012).

2.12 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido (ELL), é igualmente chamada de extração por solventes orgânicos, é um procedimento que divide o soluto em duas fases imiscíveis (GIBAS; RABIEGA; OCHROMOWICZ, 2017).

Na extração por solventes existem duas etapas: a extração e a reextração. Na extração os metais de interesse na fase aquosa são removidos por agitação com a utilização de um solvente orgânico imiscível, que transfere os metais da fase aquosa para a fase orgânica. Já na reextração os metais na fase orgânica são reextraídos com agitação mecânica para uma nova solução aquosa com menor volume (GIBAS; RABIEGA; OCHROMOWICZ, 2017).

As indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias e metalúrgicas para separação e/ou concentrações de diversos produtos utilizam muito esse procedimento de extração e reextração de metais. E, além disso, é empregada em tratamento de efluentes e métodos de reciclagem. Na extração hidrometalúrgica, o funcionamento da extração líquido-líquido visa a recuperação e purificação dos metais alcançados a partir de pós-tratamentos de produtos de lixiviações como pilhas e baterias de celular (GIBAS; RABIEGA; OCHROMOWICZ, 2017).

Na tecnologia de extração líquido-líquido a recuperação de metais ocorre nas soluções aquosas geralmente, nomeando-se extração primária na fase do tratamento, pois é a etapa que transfere o metal da fase aquosa para a fase orgânica. Na etapa posterior realiza-se a limpeza, onde as impurezas coextraídas são transferidas do extrato para a fase inicial do procedimento. E por fim, a etapa de reextração, onde o metal é transferido para uma nova fase aquosa, e a fase orgânica retorna a etapa que apresentava na etapa de extração voltando assim para o circuito da extração (GIBAS; RABIEGA; OCHROMOWICZ, 2017).

A Figura 3 mostra o formato esquemático no tratamento de extração no procedimento hidrometalúrgico para recuperação de metais presentes em soluções aquosas.

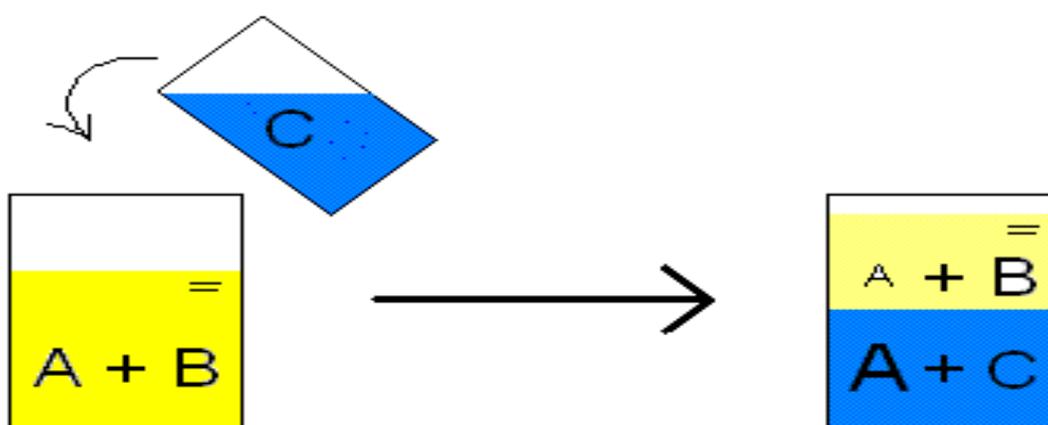


Figura 3. Esquema de Extração Líquido-líquido

Fonte: COMMONS (2006)

Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Extracao_liquido-liquido.gif

A literatura registra a investigação da eficiência no uso de ácido fraco em comparação a um ácido forte com auxílio de um agente redutor no processamento de componentes de baterias íon-lítio de aparelhos celulares. Após a separação do resíduo

insolúvel do lixiviado, este foi submetido ao processo de extração líquido-líquido para recuperação do cobalto e precipitação do lítio. O cobalto foi recuperado por meio da extração com D2EHPA em pH levemente ácido sem nenhum interferente, e o lítio foi efetivamente precipitado com pouco gasto energético na forma de fosfato (SILVA, AFONSO, MAHLER, 2018).

3. AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA

3.1. Históricos da ACV

A ACV foi criada em meados da década de 60 apresentando como critério a análise dos impactos ambientais de objetos, tendo como base o cenário comparativo de materiais. Nas décadas de 70 à 90 foi concretizada o desenvolvimento inicial da ACV, no qual foram abordadas distintas terminologias com resultados conflitantes, ocasionando uma restrição provisória a aplicação da metodologia de ACV. A partir de 1988 houve uma grande evolução na metodologia de ACV, Devido aos problemas de caráter emergencial atribuídos à gestão de resíduos sólidos (ABNT NBR ISO 14040, 2009).

A partir de 1990 teve um evidente aumento dos trabalhos utilizando a ACV como ferramenta de análise de impactos ambientais na Europa e nos EUA, fato observado pelo elevado número de pesquisas desenvolvidas e organizadas especialmente pela "Society of Environmental Toxicology and Chemistry" (SETAC). Por meio das suas partes espalhadas pela Europa e EUA, a SETAC realiza uma função essencial em reunir profissionais, especialistas e investigadores para contribuírem na evolução sucessiva da metodologia ACV. Destaca-se a Avaliação do Ciclo de Vida de

Produtos e Serviços – ACV, normatizada no Brasil pela série NBR ISO 14040 (ABNT NBR ISO 14040, 2009).

O desenvolvimento do Plano Brasileiro de Inventário do Ciclo de Vida tem como finalidade elaborar um sistema de banco de dados apresentando elementos básicos característicos para cada caso de insumos indispensáveis para a verificação dos inventários de ciclo de vida de produtos relevantes para a Concorrência da Indústria Brasileira coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia em união com o departamento industrial e universidades (HEIJUNGS et al., 2002).

Nas décadas de 70 a 90 foi o período de criação do ACV (GUINÈE *et al.*, 2011). No Quadro 8 a seguir apresenta um retrato histórico internacional do desenvolvimento da ACV.

Quadro 8. Histórico Internacional do desenvolvimento da ACV

Exposição	Ano
O Midwest Research Institute (MRI) desenvolveu o estudo – Análise do Ciclo de Vida, ao que se chamou “Resources and Environmental Profile Analysis (REPA)”, onde se analisaram diferentes embalagens para a Coca Cola Company	1970
Publicaram-se várias bases de dados e se descreve a metodologia “Resources and Environmental Profile Analysis (REPA)”	1972-1976
No Reino Unido, Lan Boustead calcula a energia total utilizada na produção de engarrafado de garrafas de leite.	1972
"A Agência de Proteção Ambiental dos EUA publicam o Resource and Environmental Profile Analysis of Nine Beverage Container Alternatives" que marca a entrada dos “Resources and Environmental Profile Analysis (REPA)”	1974
No Reino Unido, Lan Boustead publica o “Handbook of Industrial Energy Analysis”	1979
Criação da diretiva europeia sobre monitoramento de embalagens de alimentos/ recursos de informática.	1985
SETAC (Sociedade de Toxicologia e Química Ambiental) – organização científica que começou a tratar de ACV. Realiza-se o primeiro workshop, mostrando-se as escolas de ACV dos EUA e EU.	1989
A EPA – EUA publica um documento guia para o inventário	1993
Publicação da serie de normas ISO 14040 referente a ACV.	1997
Inclusão de ACV em diretivas de resíduos, diretivas de desenvolvimento de produtos, eco-design, criação de institutos, desenvolvimento softwares e banco de dados.	00/10
ISO 14045 Avaliação de Eco-eficiência	2012
TR 14047 ACV- Exemplos de como aplicar a ISO 14044 a avaliação de impacto.	2012
TR 14049 ACV- Exemplos de aplicação da ISO 14044 a escopo e inventario	2012

Fonte: GUINÈE (2011)

3.2. Conceito de ACV

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é um instrumento que tem o foco de avaliar os potenciais impactos ambientais ligados a uma atividade ou produto durante o seu ciclo de vida. A ACV pode estabelecer quais partes do ciclo de vida podem sofrer um estudo apontando os possíveis impactos potenciais dos procedimentos ou produtos pesquisados. A avaliação do ciclo de vida pode ser utilizada como possível aplicador de melhorias ou alternativas na atividade produtiva, tecnologias ou serviços (ABNT NBR ISO 14040, 2009).

A elaboração de trabalhos voltados para ACV tiveram início na década de 60, com o surgimento da crise do petróleo, que conduziu a sociedade num pensamento questionador sobre os limites da extração dos recursos da natureza, principalmente de combustíveis fósseis e de fontes minerais. O estudo inicial tinha como objetivo determinar o consumo de energia e, a partir disso chamado de “análise de energia”. Estas pesquisas abrangiam a implantação de um fluxograma de método com balança de massa e de energia. Portanto, informação sobre consumo de matérias-primas e de combustíveis e sobre os resíduos gerados são somados automaticamente. Por esse motivo, uma parte dos analistas chamavam estes trabalhos de “análise de recursos” ou “análise do perfil ambiental” (ABNT NBR ISO 14040, 2009).

O estudo de ACV teve um declínio após a crise do petróleo. Entretanto, a ACV retorna na década de 1980 em conjunto com o aumento da importância pelo meio ambiente. Em 1990, as pesquisas de ACV cresceram e foram impulsionadas pela normalização elaborada pela série de normas ISO 14040, e através disso houve um crescimento do número de trabalhos, periódicos, cursos e reuniões, os quais ainda se observam um crescimento.

De acordo com a Norma ABNT NBR ISO 14040 / 2009, a ACV é formada por quatro etapas: definição de objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impactos ambientais e interpretação (Figura 4).

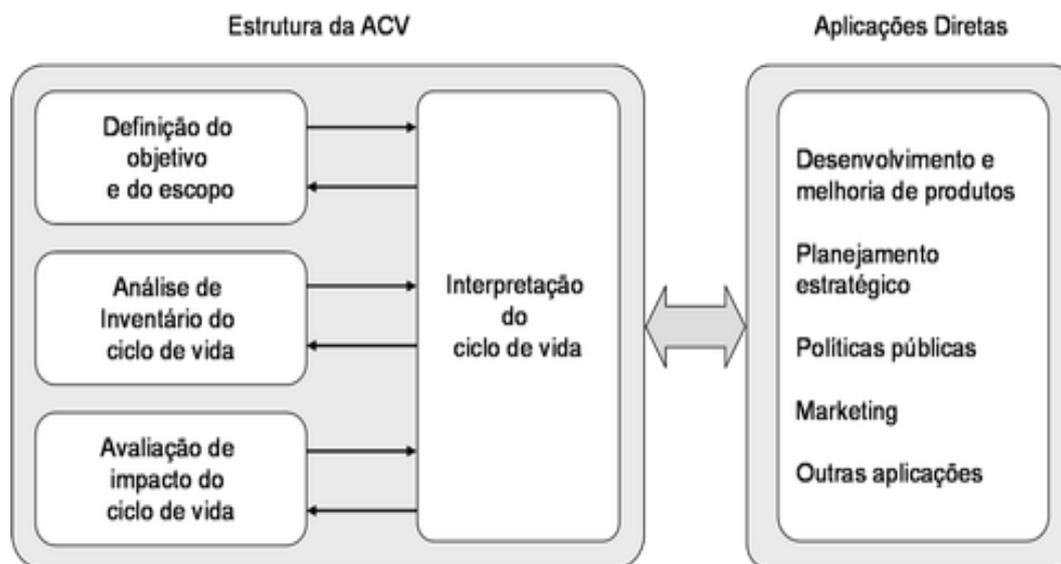


Figura 4. Estrutura da ACV. Fonte: ABNT NBR ISO 14040, 2009

Deste modo, um trabalho de ACV começa com a Definição do Objetivo e Escopo, sendo bem determinada nesta etapa a unidade funcional, as fronteiras do estudo, as limitações e os processos de alocação adotados, e as categorias de impacto que serão analisadas no estudo. O objetivo e escopo abrangem a significação da totalidade do estudo ao qual estão ligados, e a comunicação dos resultados. A unidade funcional é a unidade que aborda quantitativa os fluxos de entradas e saídas na ACV que se encontram associadas. A alocação é o procedimento usado para decompor a carga ambiental de um método em meio a diferentes produtos nele gerados (ABNT NBR ISO 14044, 2009).

Na Análise de Inventário é organizado um fluxograma do processo em estudo, de maneira que as atividades ou métodos que foram analisados sejam bem concluídos,

assim como suas fronteiras técnicas. Então, é realizado um levantamento de dados de entradas e saídas, como por exemplo, gasto de recursos naturais e energia, emissões para o ar, água e solo, para todas as fases introduzidas nas fronteiras da pesquisa de ACV. Os dados são agrupados e as demandas ambientais do sistema são mensuradas e associadas à unidade funcional (ABNT NBR ISO 14044, 2009).

A fase de Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida – AICV é definida como a interpretação dos dados em relação aos seus potenciais impactos ambientais. Como exemplo são citadas algumas categorias de impactos: acidificação, eutrofização, mudanças climáticas (aquecimento global), etc. No início da etapa da AICV, os dados do inventário são classificados, escolhidos e impostos a categorias de impacto específicas. Os parâmetros introduzidos na categoria de impacto são adicionados e é obtido o resultado da categoria de impacto. Essa fase de caracterização finaliza a etapa de AICV em muitos estudos de ACV. Segundo a norma (ABNT NBR ISO 14042, 2000), esta é a etapa final dos dados indispensáveis desta fase.

A Interpretação dos dados da ACV é realizada através de uma síntese os resultados na avaliação de inventário e da análise dos potenciais impactos alcançados no estudo. Os resultados desta fase são conclusões e recomendações. Segundo a norma ANBT NBR ISO 14043 (2000), a interpretação necessita compreender a identificação dos potenciais impactos ambientais; análise do trabalho em consideração a sua completeza, sensibilidade e consistência; e sua finalidade de diminuir os impactos ambientais significativos.

3.3. Metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida

A ACV é um instrumento empregado para medir os resultados de um produto ou sistema criado para atender um definido cargo. Os impactos avaliados compreendem

completos aprendizados da vida deste produto, iniciando com o consumo dos recursos naturais até a destinação final ou então como repetidamente é designada, análise do “berço ao túmulo” (HELLWEG; CANALS, 2014).

As normas se apresentam da seguinte forma:

- ABNT NBR ISO 14040:2009 - Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura.
- ABNT NBR ISO 14044:2009 - Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e orientações.
- ISO/TR 14047:2012 – Exemplos da norma 14042. (cancelada).
- ISO/TR 14048:2002 – Formatos de dados.
- ISO/TR 14049:2014 – Exemplos da norma 14041. (cancelada)

A ACV dispõe de um método exclusivo regularizado pela ISO e internalizada pela ABNT (a associação Brasileira de normas técnicas), o Comitê Brasileiro de Gestão Ambiental - ABNT/CB-38 normalizou no Brasil a norma NBR ISO 14040 de 2001.

3.3.1. Definição do Objetivo e Escopo

A definição do objetivo e do escopo é a inicial etapa do ACV, e é decisiva para que o conhecimento definido do produto ou sistema avalie o material desejável. Portanto o objetivo precisa afirmar a causa fundamental para efetivação do estudo de maneira clara. Destaca-se uma alternativa de estudo comparativo de materiais ou estudo de um determinado sistema. O objetivo deste estudo necessita compreender uma intensa e evidente afirmação das razões para direção do estudo e o modo desejado do resultado. Determinar qual resolução o estudo irá abordar fundamentada no resultado, quais dados

são solicitados, em qual grau de especificidade e para qual intuito. O objetivo precisa mencionar, além disso, as limitações da ACV e a obrigação e a utilização de diferentes instrumentos como Análise de Riscos, Análise Multicritério, e outros (ABNT NBR ISO 14040, 2009).

O escopo precisa determinar em um sistema sua limitação e abrangência, correlacionados com a unidade funcional, tipos e metodologias de impactos, suposições, qualidade de dados, tipo de análise crítica e tipo de relatório e os procedimentos avaliados imprescindíveis para a garantia da validação do estudo (ABNT NBR ISO 14040, 2009).

3.3.2. Unidade Funcional

A unidade funcional é um parâmetro que analisa o comportamento das saídas funcionais na cadeia do produto, que estabelece para quais sistemas as entradas e as saídas são relacionadas. Este sistema é indispensável para garantir a comparabilidade dos resultados da ACV seja efetuado em um alicerce comum, sendo individualmente analisados, assim como, distintos sistemas são avaliados. A unidade funcional serve a base de cálculos para a ACV e precisa retratar os sistemas primário efetivado pela cadeia de produtiva. Não pode ser representada exclusivamente pelo produto final, como por exemplo, em um ACV para secagem de mãos, o número em kWh de energia gasto e o número em quilos de papel utilizados. Inicialmente deve-se quantificar o sistema e o desempenho técnica/funcional da cadeia de produção (ABNT NBR ISO 14040, 2009).

3.3.3. Inventário do Ciclo de Vida

A fase secundária de uma ACV é a elaboração do Inventário do Ciclo de Vida (ICV), incide na estruturação e medição dos inputs e outputs de uma cadeia produtiva durante o seu ciclo de vida. Ou seja, é o procedimento de seleção de dados e do cálculo da matéria-prima e energia, materiais acessórios, emissões atmosféricas, contaminação da água e do solo e resíduos sólidos. O ICV tem a característica específica o levantamento de dados. É um método iterativo, salvo-conduto que segundo são avaliados os dados, mais conhecimento sobre o sistema produtivo é adquirido (HELLWEG; CANALS, 2014).

3.3.4 Avaliação dos Impactos Ambientais do Ciclo de Vida

A avaliação de impactos do ciclo de vida – AICV é a fase seguinte à determinação do inventário, por essa razão a sua verificação abrange um estudo completo de ACV. A avaliação dos impactos ambientais é feita pela definição das categorias de impactos ambientais (ABNT NBR ISO 14040, 2009).

As categorias de impactos ambientais usuais na análise de ACV são: saúde humana, as consequências ecológicas e uso de recursos. A técnica do ACV admite avaliar diversas categoria inferior ou subcategorias de impacto, tais como: mudança climática, eutrofização, eco toxicidade, toxicidade humana, bi acumulação, depleção da camada de ozônio, acidificação, uso da terra, oxidantes fotoquímicos e outros (HEIJUNGS et al., 2002).

Portanto, os padrões ambientais são incorporados em métodos de impacto ambiental criadas para a AICV como, por exemplo: CML 2001, EDIP 2003, Reequipe, Eco indicador 99, conforme apresentado:

a) **CML 2001**: O método CML 2001 (ou CML 01) apareceu através de estudos de um conjunto de pesquisadores unidos ao Centro de Ciências Ambientais da Universidade de Leiden, Holanda. O grupo desenvolveu um guia funcional para as normas ISO, chamado Ducha Handebol no LCA (CML). O guia descreve uma distinção no enfoque dos impactos ambientais. Neste aspecto, o procedimento holandês CML 2001 foi desenvolvido com distintas características ambientais (categorias de impactos) comparados à abordagem dirigida ao problema (midpoint) (ARROJA; DIAS; QUINTEIRO, 2011);

b) **EDIP 2003**: A sigla EDIP significa à “Environmental Design of Industrial Products”. É chamado UMIP na Dinamarca. O método EDIP 2003 foi desenvolvido na Dinamarca, sendo uma melhora do EDIP 97, contudo não houve troca. O EDIP 2003 tem um enfoque característico midpoint, compreendendo a maior parte dos impactos associados a emissões, uso de recursos e impactos no meio ambiente de trabalho. São abordadas as seguintes categorias de impacto: acidificação, eutrofização terrestre, exposição fotoquímica do ozônio em plantas e seres humanos, eutrofização aquática, toxicidade humana e ecotoxicidade (ARROJA; DIAS; QUINTEIRO, 2011);

c) **ReCiPe 2008**: ReCiPe 2008 é um procedimento de estilo relacionados em meio a aproximação entre midpoint e endpoint para o cálculo de impactos do ciclo de vida. O seu método é ajustado em característica de modelagem e escolhas, proporcionando resultados guiados a problemas e a danos (HEIJUNGS et al., 2002);

d) **Eco-indicador 99**: O Eco-indicator 99 foi criado na região da Holanda por estudiosos peritos em estudos de ACV, com ajuda do Ministério Holandês do Meio Ambiente. Esta metodologia é uma exposição evoluída do método Eco-Indicator 95. Essa técnica é modelada até seus pontos finais, os danos (HEIJUNGS et al., 2002).

3.3.5. Interpretação dos Resultados

Na etapa de interpretação de resultados, as comprovações obtidas na análise do inventário e na avaliação de impacto são combinadas com a veracidade de informações abordadas no objetivo e escopo definidos, desejando obter conclusões e recomendações para os tomadores de decisão (HEIJUNGS et al., 2002).

3.4. Software e Base de Dados de ACV

A ACV é um instrumento que usa uma grande quantidade de dados que precisam de manipulação para alcançar os resultados. Essa manipulação demanda consumo de tempo e de recursos que, em grande parte, não se encontram disponíveis. Os programas EASETECH; GaBi e Umberto foram implantados nessa conjuntura para preencher essa necessidade, viabilizando e otimizando vários estudos (CAMPOLINA; SIGRIST; MORIS, 2015).

A seguir é feita uma breve descrição sobre os atributos e aplicação dos programas de maior importância para o desenvolvimento da ACV (CAMPOLINA; SIGRIST; MORIS, 2015).

- **EASETECH:** O EASETECH foi desenvolvido pela Universidade Técnica da Dinamarca para o aprimoramento do modelo anterior que se chama EASEWASTE, ambos focados no estudo de ACV. É um instrumento criado especificamente para avaliação ambiental da gestão de resíduos. O principal objetivo do *EASETECH* é a avaliação do ciclo de vida de sistemas complexo e a manipulação de fluxos de materiais heterogêneos. As principais inovações em relação com outros softwares de ACV estão no enfoque sobre a modelagem do fluxo de materiais, pois a caracterização de cada fluxo é uma mistura das frações de materiais com distintas propriedades de fluxos e as

composições são mensuradas como a base para cálculos de ACV. Em contrapartida, o instrumento foi projetado para facilitar a criação de cenários utilizando uma caixa de ferramentas, os procedimentos podem ser realizados com material heterogêneo e fluxos de diferentes maneiras apresentando distintos cálculos de emissões. O também recurso para a realização de análises de incerteza, admitindo que o usuário parametrize o sistema total (ZHAO et al., 2015).

O EASETECH tem a capacidade de abordar diferentes métodos de avaliação de impacto que possibilita analisar as seguintes categorias de impacto ambiental:

- a) Aquecimento Global: emissões de gases de efeito estufa em CO₂-equivalências (kg CO₂);
 - b) Enriquecimento de nutrientes: os nutrientes enriquecendo emissões em NO₃-equivalências (kg NO₃);
 - c) Acidificação: as emissões que levam à acidificação em SO₂-equivalências (kg SO₂);
 - d) Ecotoxicidade em Solos e Água: as emissões tóxicas potencialmente impactantes no meio ambiente em m³ solo ou na água (m³);
 - e) Toxicidade humana através do solo, ar e água: as emissões tóxicas potencialmente impactando a saúde humana em m³ de solo, ar ou água (m³);
 - f) Redução de Ozônio estratosférico: as emissões que levam à destruição do ozônio estratosférico em CFC11-equivalências (kg CFC11);
 - g) Fotoquímica formação de ozônio: as emissões que levam à formação fotoquímica de ozônio em C₂H₄-equivalências (kg C₂H₄).
- Gabi – É um instrumento para desenvolvimento de cálculos de ciclo de vida que suporta a manipulação de alta quantidade de dados e com o ciclo de vida do produto modelado. Este programa avalia o balanço de vários tipos e auxílio à junção dos resultados. As principais características desse software são:

- a) Apresenta um conceito modular. Denota que todas suas funcionalidades formam unidades modulares;
- b) Alguns dados modulares são espontaneamente manipulados e a seguir integrados para o cálculo ACV;
- c) Diversas etapas do ciclo de vida podem ser agrupadas em módulos e em seguida alteradas separadamente;
- d) Uma particularidade da composição modular é que o programa e a base de dados são integrados individualmente.

Todas as informações são preservadas nas bases de dados, por exemplo, perfis ecológicos e modelos de produto. A estrutura básica foi estabelecida pela base de dados do software GaBi. O próprio programa apresenta ao utilizador a interconexão para a base de dados. Através do utilizador, os dados registrados podem ser interpretados e alterados (CAMPOLINA; SIGRIST; MORIS, 2015).

- Umberto – É frequentemente usado na análise de fluxo de materiais (AFM), e é um Software com característica versátil. O Umberto auxilia na tomada de decisão, continuamente relacionadas a ganhos de eficiência econômica e ambientais. Tendo sido desenvolvido em 1994, pela empresa alemã IFU (Institut für Umweltanalysen) o programa tem diferentes pesquisas em indústrias e universidades (CAMPOLINA; SIGRIST; MORIS, 2015).

3.5. SimaPro

É um programa desenvolvido pela Pre-consultants da Holanda, e é marcado por um conjunto com diferentes modelos de "software". Esse software se destaca por ser o mais utilizado para avaliação ambiental dos produtos, tomada de decisão na criação de produtos e política de produção desde que surgiu em 1990. O SIMAPRO (2010) dispõe

dos seguintes procedimentos de análise dos de impactos: CML 1991; CML 2 baseline 2000; Eco-indicator 95; Eco-indicator 99 (E); Eco-indicator 99 (H); Eco-indicator 99 (I); Ecopoints 97 (CH); EDIP/UMIP 96; EDIP/UMIP 96 (resources only); EPS 2000 entre outros (CAMPOLINA; SIGRIST; MORIS, 2015).

O SIMAPRO é um software que atende as normas série ISO 14040, e permitindo determinadas formas que vão além das citadas nas normas. O software dá continuidade as versões EcoSpol para os bancos de dados, que contam com o acesso a dados gratuitos, permitindo carregar diversos bancos de dados comerciais, como o Ecoinvent, além de possibilitar criar datasets próprios. Permite agrupar os dados dos Índices de Qualidade de Dados (IQD) com diversas distribuições: triangular, normal, log-normal, e outras. Também realiza checagem dos balanços de massa, cálculos do inventário e da caracterização dos indicadores de categoria de impactos. Admite, ainda, a elaboração de vários ciclos de vida dos sistemas de produto (CLAVREUL et al., 2014).

O SimaPro apresenta diferentes métodos de análise dos impactos ambientais, como EcoIndicator 99, CML 2001, EcoPoints, TRACI, e outros, possibilitando a comparação entre cenários, avaliação por diferentes visões, com o emprego do método de Monte Carlo para análise de incertezas. Aceita realizar o cálculo de impactos de cada substância por compartimentos e subcompartimentos, por exemplo, dentro do compartimento “água” pode-se criar o subcompartimento “oceano” (CLAVREUL et al., 2014).

3.6. Banco de Dados Ecoinvent

O Ecoinvent é uma base de dados que foi desenvolvida pelo Centro Suíço de Inventários de Ciclo de Vida do EMPA (Laboratórios Federais Suíços de Ensaios e

Pesquisas de Materiais) e outros centros de Pesquisas Suíças comissionadas pelos Ministérios Suíços do Meio Ambiente, Energia e Agricultura. O Ecoinvent é uma base que conecta diferentes bancos de dados de diversas instituições, que por não utilizar uma tecnologia apropriada determinavam resultados distintos de um mesmo produto, em compensação aos procedimentos usados anteriormente pelos diferentes bancos de dados. Passou a existir em 2003 como proposta de harmonizar os bancos de dados disponíveis de acordo com as exigências do mercado e das autoridades para atender a política integrada de produtos, planejamento para o meio ambiente ou avaliação tecnológica (CAMPOLINA; SIGRIST; MORIS, 2015).

O Ecoinvent oferece uma totalidade de aproximadamente 4.000 processos de diversos campos; localizada na: gestão de resíduos, químicos, materiais, energia, transporte, materiais renováveis, engenharia mecânica, agricultura e eletrônica. A padronização dos dados no Ecoinvent é exibida no formato EcoSpold em conformidade com ABNT NBR ISO 14040, 2009. Por meio dessa padronização os dados podem ser carregados em distintos softwares encontrados no mercado (CAMPOLINA; SIGRIST; MORIS, 2015).

No Ecoinvent os processos são avaliados temporalmente e geograficamente. Ao mesmo tempo procedimentos avaliados como globalmente representativos são rotulados como “GLO”, os representativos das categorias média da Europa: “RER”, e assim sendo por diversos países inclusive o Brasil: “BR”, para o qual existem os “datasets” de eletricidade de produção e de fornecimento ao mercado (mix grid). Boa parte dos processos disponíveis no Ecoinvent são representativos das categorias tecnológicas e de comércio da Europa (RER) ou Suíça (CH) (CLAVREUL et al., 2014).

3.7. ACV Aplicada às Baterias Íon-Lítio

O ciclo de vida do produto eletroeletrônico precisa compreender a definição de todas as etapas de produção de baterias, passando pelo transporte e montagem do mesmo até as fabricas de celulares. Ao chegar ao fim de vida do produto, após alguns anos de uso, o descarte do aparelho eletrônico de celular precisa ser rejeitado de forma ambientalmente adequada, obedecendo, assim, as exigências sociais, ambientais e econômicas, e algumas e legais (TRIGO; ANTUNES; BALTER, 2013).

Pode-se constatar que a tecnologia de ACV é um ótimo instrumento para ampliação de métodos químicos de baterias, visto que auxilia nas definições dos processos e matérias primas (reagentes) de modo a obter-se uma redução do menor impacto ambiental possível dentro da finalidade considerada, neste caso, para sua reciclagem (TRIGO; ANTUNES; BALTER, 2013).

A realização de estudos de viabilidade econômica de cada processo desenvolvido para reciclagem de baterias tem como objetivo principal utilizar esse procedimento como aspectos recomendados para a determinação de perspectivas futuras. E, adicionalmente, para desenvolver tecnologias para recuperação dos demais metais presentes na bateria (tais como o lítio, alumínio e o cobre) e elaborar uma proposta de “quimiorrefinaria” ou “reciclorrefinaria” de baterias (ALMEIDA, 2015).

Com os parâmetros ambientais adotados, a taxa excelente de recuperação de baterias de íon-lítio tem a tendência de estar perto de 100%. Apesar destas baterias atualmente sofrerem campanhas de recuperação e reciclagem de seus resíduos, elas ainda podem ser encontradas em aterros sanitários, em domicílios, etc. (ALMEIDA, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Descrição deste estudo

Nesta parte, relatou-se o desenvolvimento sequencial das etapas utilizadas no processo recuperação do Li e Co por meio da lixiviação ácida das baterias de íon-lítio de aparelhos celulares e sua avaliação do ciclo de vida. Cada etapa do estudo foi detalhada de acordo com a linha analítica experimental adotada para o processamento das baterias, o qual orientou os passos seguintes da pesquisa, até o emprego da técnica de avaliação de ciclo de vida com criação dos cenários que finalizou o referido estudo.

Na primeira etapa do estudo realizou-se uma caracterização dos componentes pertencentes às baterias íon-lítio e a identificação de cada elemento de sua estrutura, que por sua vez foram desmontadas manualmente em capela. A composição dessas baterias foi determinada por fluorescência de raios-x (FRX) com referência RIGAKU K-1800, 20 mA e 40 kV e absorção atômica (Perkin Elmer AAS 3300). Foram analisados nessas etapas: os metais, o carbono e o eletrólito.

Ao término dessa etapa, a massa insolúvel da parte eletroativa foi lixiviada com ácidos (clorídrico, sulfúrico, fluorídrico “+ peróxido de hidrogênio”) e fórmico (este, sozinho) em condição normal. Após esse procedimento procedeu-se à separação da partes líquida e sólida por meio de filtração; na parte líquida foram identificados os metais lixiviados, enquanto que o resíduo insolúvel foi calcinado e avaliado quanto às suas perdas.

Na etapa subsequente foi realizada uma extração seletiva do cobalto no lixiviado com uso do extratante catiônico mais largamente usado em extração líquido-líquido de cátions de metais de transição (D2HEPA) diluído em n-heptano. Após esse procedimento determinou-se eficiência de extração do cobalto.

Na etapa seguinte, utilizou-se a ferramenta de avaliação do ciclo de vida (ACV) para analisar os possíveis impactos ambientais gerados nas fases descritas antes de recuperação do cobalto e lítio de baterias de íon-lítio de aparelhos celulares. A avaliação do ciclo de vida foi realizada usando o software SimaPro.

4.2. Caracterização da Amostra

Para este trabalho foram utilizadas 50 baterias de íon-lítio empregadas em telefones celulares de três fabricantes distintos, produzidos entre 2010 e 2014. As baterias foram descarregadas e colocadas em uma câmara de refrigeração a 5 °C. Após esse procedimento as baterias foram abertas manualmente em uma capela sob exaustão. A blindagem de aço foi retirada e colocada em sistema de vácuo por 20 min para remoção e condensação do solvente não aquoso presente. Após esse procedimento procedeu-se à separação do catodo e do anodo das lâminas, realizada por vibração mecânica e raspagem cuidadosa do pó. As massas dos componentes eletroativos combinados (catodo, anodo e eletrólito) foram determinadas por meio de uma balança analítica. A Figura 5 ilustra a massa de componentes eletroativos após eliminação do solvente e separação manual.



Figura 5. Componentes eletroativos isolados após eliminação do solvente não aquoso e raspagem manual. Fonte: autor (2016).

4.3. Lixiviação Ácida

Os procedimentos foram realizados em batelada em béqueres de teflon providos de agitador magnético. A razão volume de solução/massa de componentes eletroativos (mL g^{-1}) foi fixada em 10 mL g^{-1} nos experimentos. As lixiviações foram realizadas com um dos ácidos a seguir: H_2SO_4 , (49% m/m, $\sim 9 \text{ mol L}^{-1}$) HCl (37% m/m, $\sim 12 \text{ mol L}^{-1}$), HF (40% m/m, $\sim 20 \text{ mol L}^{-1}$) e HCOOH (88% m/m, $\sim 20 \text{ mol L}^{-1}$), todos *pro analysi*, e usados sem purificação adicional. Os ácidos foram diluídos com igual volume de H_2O_2 30% m/m ($\sim 10 \text{ mol L}^{-1}$). No caso do ácido fórmico, também agente redutor, a diluição foi feita com água destilada. O manuseio dos ácidos (especialmente HF) e do H_2O_2 foi realizado usando equipamentos de proteção pessoal adequados em uma capela com exaustão. A Figura 6 ilustra o fluxo analítico da lixiviação ácida.

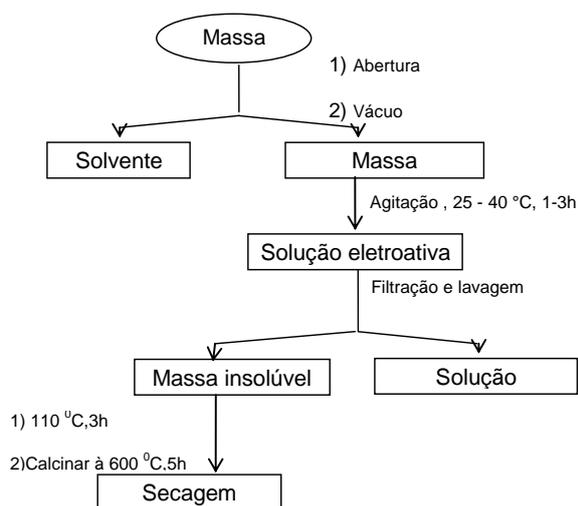
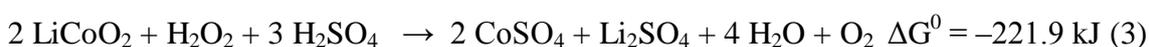


Figura 6. Fluxo de Lixiviação Ácida dos Componentes Eletroativos de Baterias Íon-Lítio. Fonte: autor (2016).

A temperatura inicial foi 25 °C. Após a adição da massa componentes eletroativos, a temperatura aumentou 10-15 °C após ~ 1h na presença de H₂O₂. A temperatura diminuiu para 28-30 °C no final dos experimentos. Nenhum efeito térmico foi observado quando o ácido fórmico era o lixiviante. Nesse caso, seus experimentos foram paulatinamente aquecidos em placa agitadora-aquecedora durante 1 h até ~ 40 °C, após o que a temperatura foi reduzida gradativamente para ~30 °C ao final da experiência.

As seguintes equações descrevem as possíveis reações envolvendo o cobalto e o lítio, com valores de ΔG^0 a 30 °C (303 K) de acordo com os cálculos usando o programa HSC Chemistry 6.1 (Roine, 2010).





$$\Delta G^0 = -391.7 \text{ kJ (4)}$$



Todos os valores de ΔG^0 são negativos. Segue-se que as reações ocorrem com elevada probabilidade na direção do produto previsto na faixa de temperatura deste trabalho.

O tempo da reação foi variado (1-3 h). A agitação foi fixada em 200 rpm. A massa insolúvel foi separada do lixiviado por filtração sob vácuo. Depois de lavada com água destilada (10 mL g^{-1}) até teste negativo para Co (II), foi seca em estufa a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3h, resfriada em dessecador, pesada em balança analítica e calcinada em mufla com acesso de ar a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5h para eliminação de carbono e demais componentes voláteis. A cinza foi resfriada na própria mufla e depois pesada. A reprodutibilidade da lixiviação foi determinada como sendo de cerca de $\pm 4\%$.

4.4. Procedimentos para extração líquido-líquido do Co(II)

Todos os experimentos foram conduzidos (em triplicata) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A razão entre as fases aquosa (lixiviado) e orgânica (A/O) foi estabelecida em 1 vol/vol. Ácido bis-2-etil-hexilfosfórico (D2EHPA) foi empregado como extratante para Co (II). A concentração variou de 3 a 25% vol. e o diluente foi o n-heptano. O pH do lixiviado foi ajustado mediante adição de $\text{NaOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi agitado por 10 min e depois deixado em repouso para a separação das fases. Um aspecto da fase orgânica após a

extração do cobalto pode ser observado na Figura 7. A forte coloração azul da fase orgânica facilita o controle visual e o andamento da extração do Co(II).

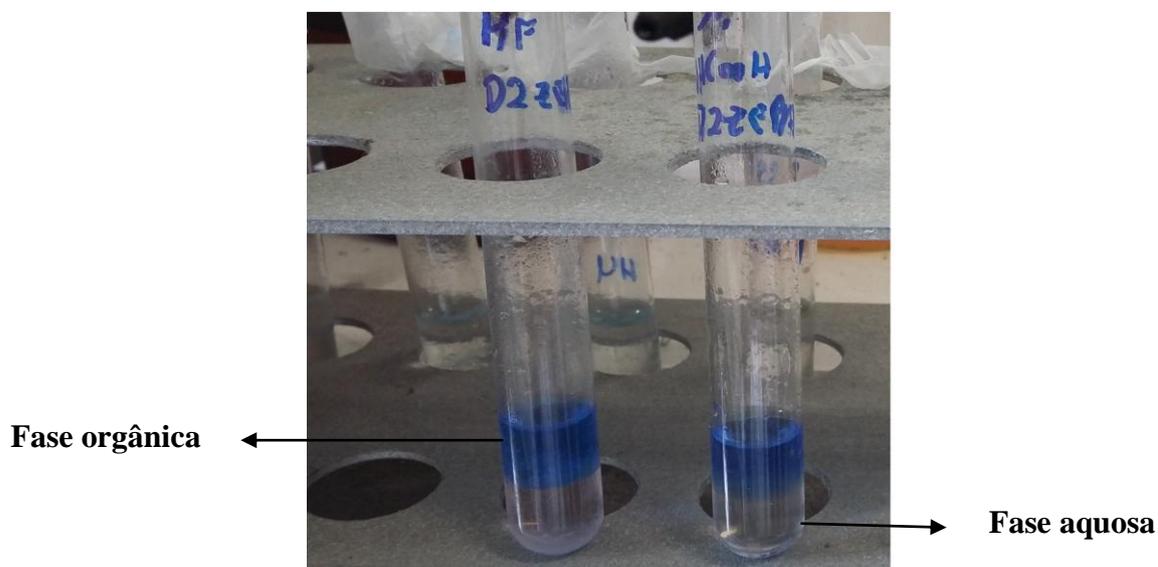


Figura 7. Extração do Co(II) por D2EHPA 6% vol. em querosene. A cor azul corresponde a íons Co^{2+} sem água em sua esfera de coordenação. Fonte: autor (2016).

A eficiência da extração pode ser calculada com base na concentração de Co(II) no lixiviado e no refinado (supondo que não haja contração ou expansão dessa fase líquida), conforme a equação (6):

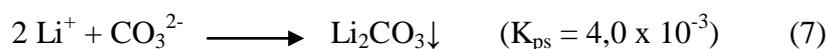
$$E = (1 - (C_1 - C_2/C_1)) \times 100 \quad (6)$$

onde E é a eficiência de lixiviação, C_1 é a concentração do metal no lixiviado, e C_2 é a concentração do metal no refinado.

A remoção do cobalto da fase orgânica foi ensaiada com o mesmo ácido da lixívia correspondente em concentrações variadas. As condições experimentais foram às mesmas aplicadas ao processo de extração do metal do lixiviado.

4.5. Isolamento do lítio

Ao refinado, incolor, ajustou-se o pH em ~7 mediante adição de solução de NaOH 6 mol L⁻¹. Formou-se um precipitado gelatinoso esverdeado, que foi filtrado sob vácuo. Ao filtrado foi adicionada uma solução de um ânion precipitante do cátion Li⁺: Na₂CO₃ (3 mol L⁻¹) ou K₃PO₄ (1 mol L⁻¹). A adição foi feita gota a gota, sob agitação (200 rpm), à temperatura ambiente (K₃PO₄) ou a temperaturas próximas de 100 °C (Na₂CO₃), pois a solubilidade do sal Li₂CO₃ em água é mínima em temperaturas mais elevadas, conforme as equações (7) e (8) (NATALY CHEN et al., 2012; SILVA, SILVA, AFONSO, 2010).



Os precipitados foram filtrados e lavados com solução diluída de carbonato de amônio (0,01 mol L⁻¹) ou fosfato de amônio (0,05 mol L⁻¹), secos a 150 °C por 3 h e pesados.

4.6. Métodos analíticos

As medidas de pH foram feitas com um eletrodo de vidro combinado a um eletrodo de referência Ag/AgCl (Orion 2AI3-JG). Os metais em solução foram analisados por absorção atômica (Perkin Elmer AAS 3300). A técnica de fluorescência de raios-X (FRX) foi empregada no caso de amostras sólidas (RIGAKU K-1800, 20 mA e 40 kV). Curvas de calibração foram estabelecidas para cobre, níquel, alumínio, fósforo, cobalto e lítio, onde as concentrações das soluções-padrão variaram de 0,1 a 10 g L⁻¹.

4.7. Aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida no Reprocessamento

O método adotado para a realização desse trabalho de ACV foi fundamentado e orientado pelas normas ABNT NBR ISO 14040:2009 e ABNT NBR ISO 14044:2009, padrões responsáveis pela aplicação da Avaliação do ciclo de vida no Brasil. A Figura 8 representa as etapas da avaliação do ciclo de vida no reprocessamento químico das baterias íon-lítio.

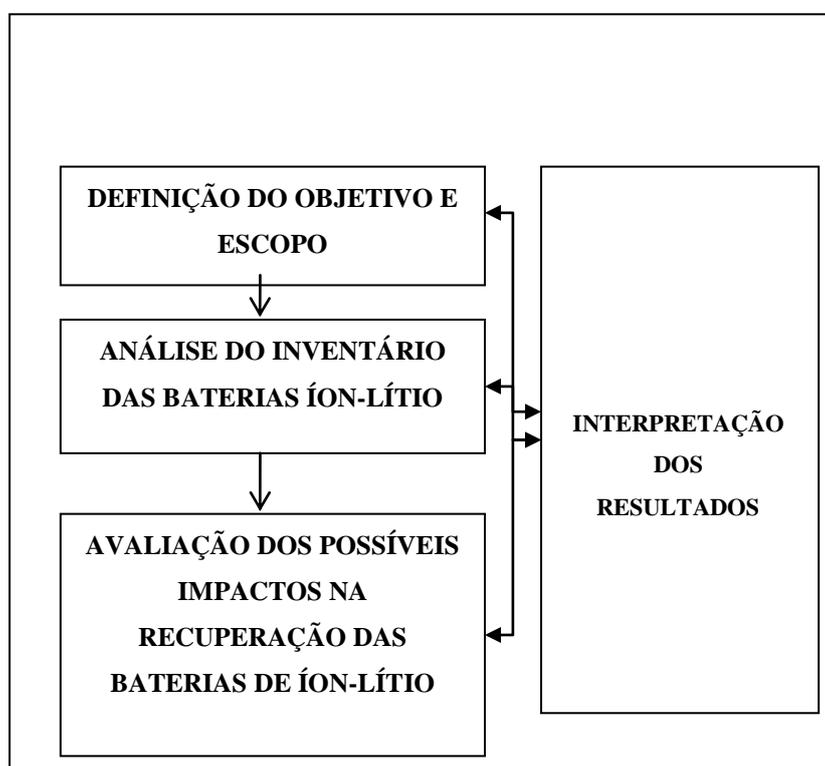


Figura 8. Etapas da avaliação do ciclo de vida aplicada ao processo de recuperação das baterias íon-lítio. Fonte: autor (2016).

Nesta parte, estão detalhadas as divisões em cada etapa do estudo. Os elementos seguiram uma sequência lógica em acordo com as normas ABNT NBR ISO 14040:2009 e ABNT NBR ISO 14044:2009. As fases apresentadas estão distribuídas para aplicação do modelo estudado.

4.8. Processos de ACV

A partir do trabalho de reprocessamento químico desenvolvido, avaliou-se o desempenho ambiental por meio do uso do processo de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV – ABNT NBR ISO 14040/44, 2009). Utilizou-se como unidade funcional 1 kg dos componentes eletroativos. Com auxílio do software SimaPro, modelou-se a recuperação dos metais na lixiviação ácida das baterias íon-lítio (Co e Li) e a criação do cenário de aterro industrial para descarte dos resíduos. Os dados de produção dos ácidos e criação de cenários foram retirados da base de dados Ecoinvent v.3.

4.9. Definições das Diretrizes de ACV

Em consulta as normas ABNT NBR ISO 14040:2009 e ABNT NBR ISO 14044:2009 foram elaborados o objetivo e escopo, análise do inventário, os possíveis impactos de uma ACV no reprocessamento químico das baterias de íon-lítio de aparelhos celulares e a interpretação dos resultados, seguindo regras especificamente relacionadas com os processos estudados.

- **OBJETIVO DA ACV**: Avaliar os impactos ambientais dos cenários das lixiviações ácidas envolvendo as baterias de íon-lítio de aparelhos celulares.
- **FRONTEIRA DO SISTEMA**: Delimita os processos que foram incluídos e excluídos no presente estudo. Observa-se o limite do sistema na Figura 9:

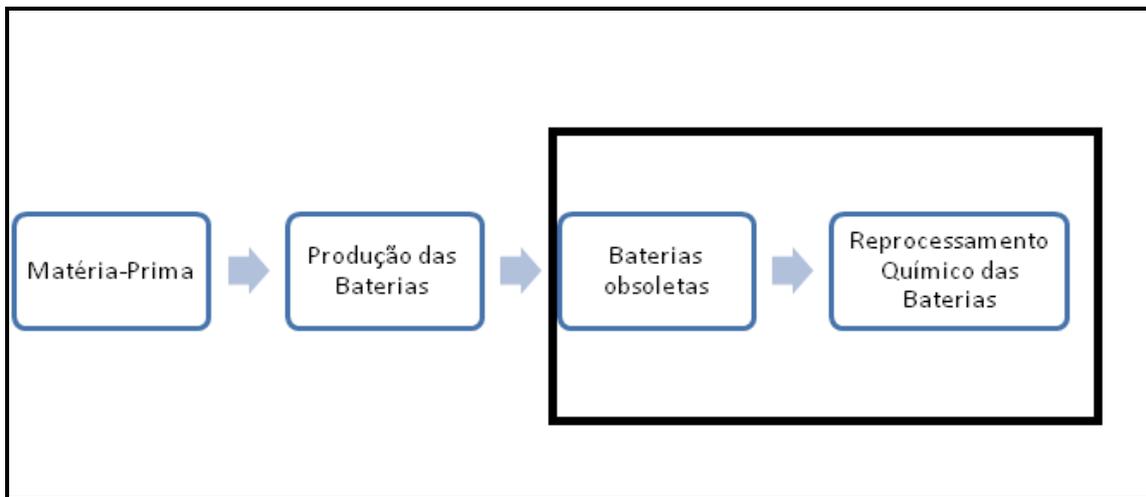


Figura 9. Limite do Sistema

Fonte: autor (2017)

- INVENTÁRIO : Abrange a coleta e quantificação das entradas e saídas de um processo de produto ao longo do seu ciclo de vida. A seguir são escritos pontos para formação do inventário.

- Comprovação laboratorial dos dados;

- Correspondência dos dados nas análises de lixiviação, extração líquido-líquido;

- Conexão dos dados com a unidade funcional;

- Agregar os dados;

- Aprimoramento da fronteira do sistema.

- AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS: avalia os potenciais impactos ambientais em relação ao ciclo de vida do produto. A seguir são apresentados exemplos::

- Seleção das categorias de impacto no reprocessamento químico, como: Aquecimento global, destruição do ozônio, cancerígenas, não cancerígenas, radiação ionizante,

oxidantes fotoquímicos, ecotoxicidade e acidificação terrestre. foi utilizada a metodologia ecoindicator 99.

- Correspondência entre os resultados do ICV das baterias íon-lítio e as categorias de impacto escolhidas (classificação);
- Avaliar os resultados dos potenciais impactos no presente estudo;
- Interpretar os resultados dos possíveis impactos.
- **INTERPRETAÇÃO:** As comprovações do inventário ou dos potenciais impactos, ou de ambas, são analisadas com relação ao objetivo e escopo. Em seguida são apresentados exemplos para elaborar a interpretação:
 - Identificar os resultados das fases de ICV e AICV da ACV do reprocessamento químico;
 - Uma estimativa do trabalho, analisando verificações de completeza, sensibilidade e consistência;
 - Conclusões e recomendações.

4.10. Estudo de ACV no Reprocessamento Químico

A estruturação da ACV no processo químico estudado permitiu um maior entendimento das etapas desenvolvidas segundo o exposto no Quadro 9. Esse trabalho seguiu um roteiro estrutural, em congruência com o trabalho realizado no laboratório. A seguir são apresentadas as sequências das etapas realizadas nessa pesquisa.

Quadro 9. Etapas de estruturação da pesquisa no reprocessamento químico e ACV

ETAPA 1	
PREPARAÇÃO	<ul style="list-style-type: none"> • Separação do material para análise (vidrarias, reagentes e aparelhos elétricos) • Abertura das baterias ion-lítio (raspagem pasta eletroativa) • Descartar os resíduos das baterias e reagentes (não usado no estudo)
ETAPA 2	
ANALISE EXPERIMENTAL DOS DADOS 1	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviação ácida da pasta eletroativa (H₂SO₄, HCl, HF, HCOOH) • Descartar resíduos da lixiviação
ETAPA 3	
ANALISE EXPERIMENTAL DOS DADOS 2	<ul style="list-style-type: none"> • Após a lixiviação ácida ocorreu a extração do cobalto • Descartar os resíduos da extração
ETAPA 4	
ANALISE EXPERIMENTAL DOS DADOS 3	<ul style="list-style-type: none"> • Avaliar os potenciais impactos da lixiviação ácida.

Fonte: autor (2016).

4.11. Coleta de Dados

Nesse estudo foi elaborado um roteiro sequencial para coletar dados laboratoriais definidos por: uma pesquisa com técnicas de lixiviação extração dos metais (Co e Li) das baterias, montagem do ICV (Inventário do Ciclo de Vida) com as entradas e saídas do processo. Esse projeto seguiu os princípios das normais de Avaliação do Ciclo de Vida (ABNT NBR ISO 14040/44:2009). Os dados coletados nas análises foram realizados em batelada dentro do laboratório de resíduos sólidos do instituto de química da UFRJ.

4.12. Analise das Categorias dos Impactos

O programa escolhido para o presente trabalho foi o SimaPro. Nesse programa as categorias de impacto são unidas por uma sequencia de características para medir os

possíveis impactos de um sistema, que por sua vez são modelados através de processos de AICV (Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida). Nesta pesquisa usou-se uma base de resultados fornecidos através das categorias de impactos destacadas abaixo no Quadro 10.

Quadro 10. Métodos de AICV Analisados para Diferentes Categorias

CATEGORIA DE IMPACTOS	MÉTODOS DE AICV	UNIDADE
Aquecimento Global	IPCC 2007	Kg CO ₂ -Eq
Destruição do Ozônio	EDIP w/o LT	Kg CFC-11-Eq
Carcinogênicos	USEtox	CTU
Não Carcinogênicos	USEtox	CTU
Radiação Ionizante	ReCiPe Midpoint (H) w/o LT	Kg U ²³⁵ Eq
Oxidantes Fotoquímicos	ReCiPe Midpoint (H) w/o LT	Kg NMVOC
Ecotoxicidade	USEtox	CTU
Acidificação Terrestre	Accumulated Exceedance	AE

Fonte: autor (2016).

4.13. Definição dos Cenários

No estudo aqui proposto, quatro cenários foram considerados e exemplificados no Quadro 11; os cenários A, B, C e D representam a recuperação dos metais de lítio e cobalto pertencentes as baterias íon-lítio, cada cenário corresponde a lixiviação com diferentes ácidos (H₂SO₄, HCl, HF e HCOOH), sendo seus resíduos transportados para o descarte no aterro industrial com a distância de 52 km do local de coleta.

Quadro 11. Cenários e tipos de resíduos da lixiviação ácida no ACV

CENÁRIOS	TIPO DE TRATAMENTO	TRANSPORTE PARA O ATERRO INDUSTRIAL
A	Lixiviação com Ácido Sulfúrico	Resíduos (Componente eletroativo + ácido sulfúrico (H_2SO_4) + peróxido de hidrogênio (H_2O_2))
B	Lixiviação com Ácido Clorídrico	Resíduos (Componente eletroativo + ácido clorídrico (HCl) + peróxido de hidrogênio (H_2O_2))
C	Lixiviação com Ácido Fluorídrico	Resíduos (Componente eletroativo + ácido fluorídrico (HF) + peróxido de hidrogênio (H_2O_2))
D	Lixiviação com Ácido Fórmico	Resíduos (Componente eletroativo + ácido fórmico (HCOOH))

Fonte: autor (2016).

No Software SimPro, o parâmetro de veículo (Collection Vehicle 10t Euro3, urban traffic, 1 liter diesel, 2006) foi selecionado para modelar o transporte dos resíduos gerados no reprocessamento químico em análise no laboratório do IQ/UFRJ, sendo por sua vez escolhido por apresentar características parecidas com os caminhões que transportam resíduos em nosso país como: capacidade máxima do caminhão, semelhança na tecnologia e utilização do diesel como combustível.

4.14. Avaliação Ambiental Proposta

No desenvolvimento dos processos químicos avaliou-se o desempenho ambiental de cada um dos ácidos utilizados nesse estudo pelo método de Avaliação do Ciclo de Vida (ABNT NBR ISO 14040/44, 2009). A partir do ponto de vista ambiental no início foram selecionados os melhores ácidos para realização da lixiviação ácida. Com assistência do SimaPro foram modelados os cenários de lixiviação ácida (H_2SO_4 , HCl,

HF e HCOOH). Os dados de energia foram adquiridos com o cálculo da energia gasta por cada aparelho por hora utilizada no reprocessamento químico, os dados de produção dos ácidos e os dados de aterro industrial foram obtidos da base de dados Ecoinvent v.3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição Geral das Baterias

A Tabela 1 apresenta a composição em porcentagem das baterias de íon-lítio estudadas. A massa eletroativa (anodo, catodo e eletrólito) corresponde a 40% da massa total da bateria. Os dados de FRX (espectrômetro de fluorescência de raios x) dessa massa assinalam a presença de cobalto (40%) e lítio (12%) como os metais mais abundantes. Isso fornece um teor médio de 16% m/m de cobalto e 4.8% m/m de lítio nas baterias em estudo. Outros elementos identificados em pequenas quantidades foram alumínio, cobre (ambos decorrentes da esfoliação das lâminas), cálcio, níquel e fósforo; este último dado sugere que o eletrólito é o hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6). O solvente não aquoso condensado após remoção à vácuo representa aproximadamente 4,5% m/m da composição da pilha. Os dados de composição apresentados estão de acordo com os valores relatados na literatura (NATALY CHEN et al., 2012; VARELA et al., 2002).

Tabela 1. Composição em porcentagem das baterias de íon lítio

Componentes	Percentuais (m/m)
Catodo + anodo + eletrólito*	40%
Carcaça plástica externa	23%
Blindagem de aço	10,5%
Solvente não aquoso	4,5%
Lâmina de cobre	8,2%
Lâmina de alumínio	6,1%
Separador polimérico	5,1%
Contatos elétricos	2,6%

*O carbono corresponde a 30-32% m/m destes componentes (12-13% m/m da amostra total).

5.2. Lixiviação do Cobalto e do Lítio

A lixiviação ácida do óxido de lítio-cobalto é complexa. Para assegurar a solubilização do cobalto é preciso reduzi-lo do estado de oxidação +3 para +2. Quando o peróxido de hidrogênio é acrescentado ocorre o favorecimento da reação redox entre o cobalto e o oxigênio (SHIN *et al*, 2005, XU *et al*, 2008). As reações de lixiviação dos ácidos com o catodo (LiCoO₂) podem ser representadas a seguir, exemplificada para o ácido sulfúrico:



A eficiência da lixiviação em meio sulfúrico se deve à elevada solubilidade dos sulfatos de cobalto (II) e de lítio em água, conforme observado por SWAIN *et al*, (2007). A solução é rosa devido aos íons $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

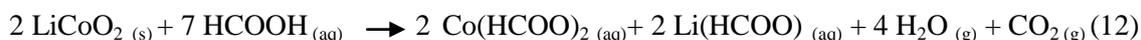
Na Reação (10) na presença de ácido clorídrico forma-se o cloreto de cobalto(II) e de lítio, ambos deliquescentes e muitos solúveis em água.



Na Reação (11) observou-se que o ácido fluorídrico apresentou o mesmo comportamento reacional das reações com os dois ácidos fortes normalmente usados nos estudos da literatura. A adição do peróxido de hidrogênio nesse meio também possibilitou a redução do Co(III) para Co(II). O fluoreto de cobalto é um sólido cristalino de coloração rosa, solúvel em água. O fluoreto de lítio é uma substância de coloração branca, cristalina, e que precipita facilmente por ser pouco solúvel em água (2,7 g L⁻¹ a 25 °C).



A Reação (12) demonstra que o ácido fórmico possui uma reatividade especial, pois tem um duplo papel. Ele age como meio ácido lixiviante e agente redutor (Li *et al.*, 2011 e 2012). O dióxigênio (O₂) não é o produto de oxidação, mas sim o CO₂.



Em todos os casos, as reações descritas acima são termodinamicamente favoráveis à solubilização do cobalto e do lítio ($\Delta G^0_{298\text{K}} < 0$) de acordo com os cálculos usando o programa HSC Chemistry 6.1 (Roine, 2010).

Após filtração e lavagem do resíduo insolúvel com água, o pH do lixiviado mais as águas de lavagem era em todos os casos em torno de 2.

5.3. Comportamento da lixiviação em presença de ácidos fortes e fracos

Os dados da Tabela 2 indicam que os ácidos fluorídrico e clorídrico apresentaram eficiências similares, enquanto os resultados com o ácido sulfúrico foram superiores aos obtidos com ácido fórmico. Para todos eles, o aumento do tempo teve um efeito positivo na lixiviação até 3h. A lixiviação dos componentes eletroativos das baterias de íon-lítio atingiu o equilíbrio em tempo comparável aos estudos com as pilhas ZnMnO₂ (MAGALINI; KUEHR; BALDÉ, 2015).

Tabela 2. Lixiviação do cobalto e do lítio em função do ácido e do tempo

Lixiviante	Tempo (h)	Co lixiviado (% m/m)	Li lixiviado (% m/m)
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	1	42.5	40.0
	2	79.0	77.0
	2.5	88.5	86.0
	3	92.0	90.5
HCl + H ₂ O ₂	1	54.0	52.0
	2	83.0	81.0
	2.5	95.0	96.0
	3	99.0	99.5
HF + H ₂ O ₂	1	57.0	55.0
	2	85.0	83.0
	2.5	95.5	95.0
	3	98.0	97.0
HCOOH + H ₂ O	1	39.0	37.0
	2	76.0	75.5
	2.5	83.0	82.0
	3	85.0	83.0

Os ácidos apresentaram o seguinte desempenho para a lixiviação do cobalto e do lítio: HCl \approx HF > H₂SO₄ > HCOOH. O desempenho dos ácidos fortes é comparável aos dados da literatura (MASCHLER et al., 2012) em condições experimentais similares àquelas deste trabalho. Quanto aos ácidos fracos, o fluorídrico teve eficiência comparável ao HCl quanto à lixiviação dos dois elementos. Porém, há uma ressalva a ser feita, no caso do lítio. O percentual alto de lixiviação desse metal nos lixiviados em presença de HF deve ser atribuído à solubilidade do LiF em presença de excesso de HF devido à formação do composto LiHF₂. (GÜNZLER; WILLIAMS, 2008) O ácido fórmico, apesar de seu caráter redutor, foi o de pior desempenho entre todos.

A Tabela 3 apresenta as concentrações relativas das espécies lixiviadas (após adição das águas de lavagem ao lixiviado). As soluções têm cor avermelhada devido ao íon [Co(H₂O)₆]²⁺, exceto no caso do ácido fórmico, cuja cor é azul devido ao íon Co²⁺ sem água em sua esfera de coordenação (SWAIN et al., 2007). Afora cobalto e lítio, os

outros elementos identificados são ($< 1 \text{ g L}^{-1}$) alumínio, níquel, cálcio e cobre. Isso explica o precipitado formado quando se ajusta o pH antes da precipitação do lítio. As concentrações mostradas na Tabela 3 variaram principalmente em função do rendimento da lixiviação, pois a quantidade de água usada na lavagem foi muito parecida em todos os casos. A presença do níquel sugere uma substituição parcial do cobalto por este elemento no óxido duplo com lítio (LI et al., 2015; QADIR; GULSHAN, 2018; SA et al., 2015).

Tabela 3. Concentrações típicas de metais nos lixiviados (t = 3 h)

Lixiviante	Co(II) (g L^{-1})	Li ⁺ (g L^{-1})	Ni(II) (g L^{-1})	Al(III) (mg L^{-1})	Ca(II) (mg L^{-1})	Cu(II) (mg L^{-1})
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	17.9	5.3	0.9	50	20	30
HCl + H ₂ O ₂	19.6	6.0	1.1	50	20	45
HF + H ₂ O ₂	19.1	5.7	1.0	45	n.d.	30
HCOOH + H ₂ O	17.1	4.9	0.9	45	15	n.d.

n.d. - não detectado

5.4. Análise do Resíduo Insolúvel da Lixiviação

A quantidade de resíduo insolúvel (Tabela 4) aumentou na ordem: HCl $<$ H₂SO₄ $<$ HF $<$ HCOOH. Se levarmos em conta que o carbono seria o resíduo insolúvel esperado caso os metais fossem totalmente lixiviados ($\sim 310 \text{ mg g}^{-1}$), os pequenos aumentos verificados para os ácidos fortes e o fluorídrico decorrem da presença de cobalto e lítio não lixiviados. Isso se verifica de forma mais intensa para o ácido fórmico por conta de sua menor eficiência de lixiviação (Tabela 3).

Tabela 4. Massa de resíduo insolúvel após lixiviação de componentes eletroativos de baterias íon-lítio por 3 h

Lixiviante	Massa de insolúveis (mg g ⁻¹)
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	370
HCl + H ₂ O ₂	320
HF + H ₂ O ₂	345
HCOOH + H ₂ O	415

Após calcinação resultou uma cinza de cor azul decorrente da presença de cobalto. Tal como esperado, a massa de cinza aumentou na ordem HCl < H₂SO₄ < HF < HCOOH. A massa perdida se situou em 320 ± 10 mg, o que concorda com a massa de carbono presente na massa de componentes eletroativos processada (Tabela 1).

5.5. Extração Líquido-líquido do Cobalto

A Figura 10 apresenta as curvas de extração do Co(II) por D2EHPA em função do pH do lixiviado. A acidez tem papel marcante na extração do Co(II) por esse extratante. A fase orgânica somente começou a ficar azul (Figura 11) em pH a partir de 4. Mais de 99.5 % m/m do elemento foi extraído a partir de pH 5. O Ni(II) não foi praticamente extraído (< 0.5 %); de fato, a ordem de extração preferencial do Co(II) sobre Ni(II) é conhecida na literatura. Os traços de Cu(II) existentes nos lixiviados também foram extraídos juntamente com o cobalto. Assim, este elemento pode se constituir num interferente caso presente no lixiviado em concentrações consideráveis. Isso pode exigir uma etapa prévia de remoção deste elemento por extração por

extratantes do tipo oxima, altamente seletivos para Cu(II) em meio mais ácido do que para a extração do Co(II).

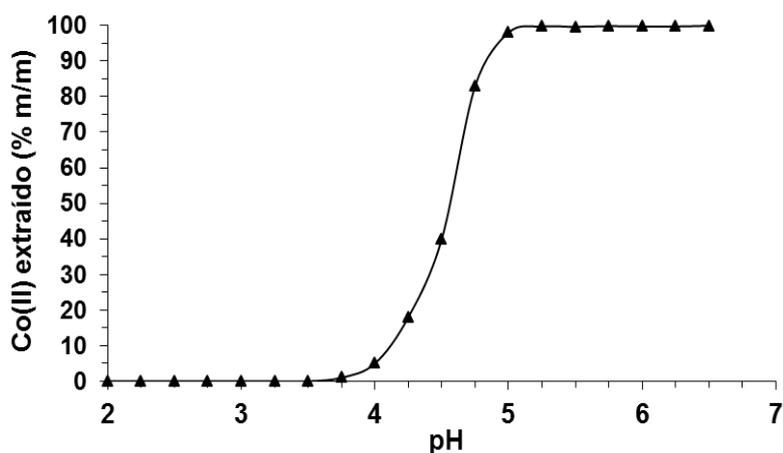


Figura 10. Influência do pH do lixiviado na extração do Co(II) por D2EHPA 16% vol. em n-heptano (25 °C, A/O = 1 v/v, um estágio)

A extração do Co(II) segue a reação:



Uma solução de D2EHPA 16 % vol. em n-heptano foi suficiente para realização da extração em um único estágio (Figura 11). Um resultado decorrente da reação 13 é o aumento da acidez do refinado. Os dados experimentais indicam uma acidez mais elevada (pH ~4) em relação àquela do lixiviado quando o pH foi ajustado para ~5.

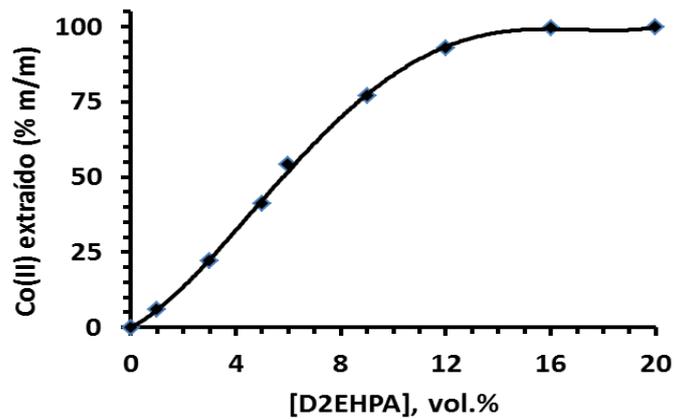


Figura 11. Influência da concentração de D2EHPA em n-heptano na extração do Co(II) em pH 5 (25 °C, A/O = 1 v/v)

A remoção do cobalto da fase orgânica foi conduzida com o ácido do lixiviante (Figura 12). De fato, Co(II) foi facilmente removido (> 99.5 %) em um estágio com solução diluída de todos os ácidos, sendo que os ácidos fortes exigiram concentrações mais baixas (1-2 mol L⁻¹) do que os ácidos fracos (4-5 mol L⁻¹). Concentrações mais elevadas devem ser evitadas para que não ocorra emulsificação.

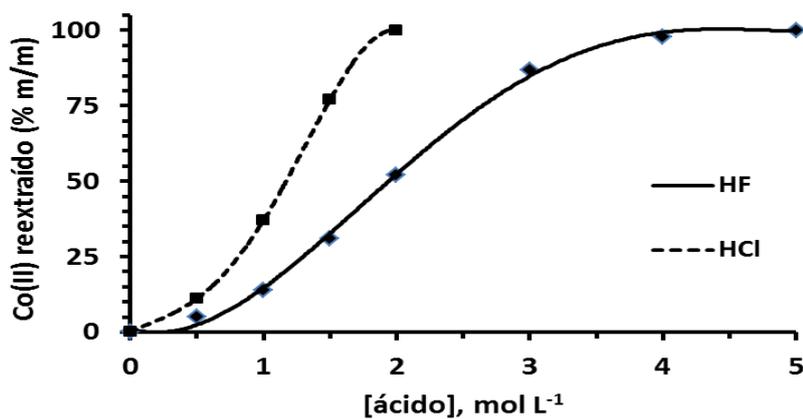


Figura 12. Exemplo da influência da natureza do ácido de reextração (forte/fraco) na remoção do Co(II) da fase orgânica (A/O = 1 v/v, 25 °C, um estágio)

5.6. Precipitação do lítio

A Tabela 5 apresenta os dados comparativos aos dois métodos de precipitação testados. A base foi a determinação do lítio remanescente em solução, confrontando os resultados com a concentração nos lixiviados de origem (Tabela 3). Independentemente do ácido usado na lixívia, a precipitação do lítio como fosfato é mais efetiva por conta de sua menor solubilidade molar em relação ao carbonato. Mesmo este precipitado a ~100 °C teve uma recuperação de lítio inferior à do fosfato à temperatura do laboratório, apesar da lixiviação desse metal alcalino ter variado com o ácido (Tabelas 2 e 3). De qualquer modo, os rendimentos verificados são bastante elevados; a vantagem de isolar o lítio como carbonato reside na labilidade deste, sendo facilmente convertido em outros sais por simples adição do ácido correspondente, sendo o carbonato eliminado como CO₂. Os dados de FRX (espectrômetro de fluorescência de raio-X) mostram, como esperado, que o cálcio é o principal contaminante (0.2 % m/m, visto que este elemento também precipita como carbonato ou fosfato).

Tabela 5. Recuperação média do lítio mediante precipitação de carbonatos ou fosfatos nos diversos refinados após extração de Co(II) com D2EHPA

Lixivante	% m/m Li recuperado como Li ₂ CO ₃	% m/m Li recuperado como Li ₃ PO ₄
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	95.0	99.7
HCl + H ₂ O ₂	95.5	99.8
HF + H ₂ O ₂	95.3	99.6
HCOOH + H ₂ O	94.9	99.6

A solução final contém, basicamente, o sal de sódio do ácido lixivante. Mediante ajuste do pH correspondente à solução saturada do sal (NaCl, Na₂SO₄,

HCOONa ou NaF) seguido de evaporação lenta, é possível isolar tais sais com pureza elevada, (IBIAPINAA et al., 2018) reduzindo com isso a geração de resíduos finais.

5.7. Aplicação da ACV no Reprocessamento Químico

5.7.1 Inventários do Ciclo de Vida

A compilação do inventário do ciclo de vida está diretamente ligada na formulação do estudo que define os objetivos e escopo das rotas ácidas constituídas por dados primários e secundários da ACV estudados sobre a lixiviação ácida das baterias de íon-lítio. Essa análise do inventário apresentou coleta de dados primários no laboratório de química para mensurar as entradas e saídas pertencentes ao sistema de reprocessamento químico.

As Tabelas 6 e 7 apresentam, respectivamente, os valores de entradas e saídas das rotas de lixiviação ácida.

Tabela 6. Entradas das rotas 1, 2, 3 e 4 (H₂SO₄, HCl, HF e HCOOH)

Entradas	Peso (kg)
Baterias	1
Cobalto	0,48
Lítio	0,48
Ácidos de lixiviação	0,02
Peróxido de hidrogênio	0,02

Tabela 7. Saídas das rotas 1, 2, 3 e 4 (H₂SO₄, HCl, HF e HCOOH)

Saídas (kg)	H ₂ SO ₄	HCl	HF	HCOOH
Cobalto	2,46E-02	3,96E-02	3,83E-02	1,28E-03
Lítio	2,80E-03	4,80E-03	4,30E-03	1,56E-04
Outros (metais)	1.70E-04	1.90E-04	1.90E-04	1.40E-04

Esse processo teve início com a modelagem de dados primários retirados das baterias de íon-lítio (tabela 6a) e com os resultados obtidos no processo de lixiviação ácida foram o ácido clorídrico e fluorídrico considerado os melhores por apresentarem elevada taxa de recuperação do cobalto e lítio com baixas concentrações de ácidos (tabela 6b). O ácido clorídrico foi selecionado o melhor ácido entre as quatro rotas apresentadas permitindo as maiores recuperações de cobalto e lítio, enquanto o ácido fórmico apresentou a menor recuperação para ambos os metais.

5.7.2 Energia Elétrica do Reprocessamento

O consumo de energia elétrica estimado nas análises de reprocessamento químico das baterias de íon-lítio foi baseado no grid energético brasileiro, sendo assim, A matriz energética existente no SimaPro 8.3 foi ajustada para realidade energética do Brasil. Os dados secundários para as fontes de energia foram obtidos do banco Ecoinvent (2013-2014). A Tabela 8 mostra as principais fontes de energia segundo balanço energético nacional de 2014.

Tabela 8. Oferta Brasileira de Energia

Matriz Energética	Porcentagem (%)
Hydroelétrica	70,6
Gás natural	11,3
Biomassa	7,6
Derivados de petróleo	4,4
Carvão e derivados	2,6
Energia Nuclear	2,4
Energia Eólica	1,1

Fonte: EPE (2014)

A energia elétrica usada no reprocessamento químico das baterias de íon-lítio é de 0,21 kWh para os equipamentos (balança eletrônica, mufla, estufa e capela de exaustão). Esse valor foi determinado através do somatório do quilowatt gasto por cada aparelho durante o período de 1 hora.

5.7.3 Sistemas de Transporte

Para o cálculo de emissão foi considerada a distância média 52 km da UFRJ até o aterro industrial mais próximo, levando em consideração ida e volta. O Quadro 12 apresenta a modelagem e transporte dos resíduos de baterias íon-lítio considerando a distância do ponto de coleta até o ponto de destinação final dos resíduos.

Quadro 12. Dados para modelagem e transporte dos resíduos de baterias íon-lítio

Origem	Destino	Distância km (Ida e Volta)	Meio de transporte
Laboratório de resíduos sólidos IQ/UFRJ	Aterro industrial de Belford Roxo	52 km	Veículo comercial leve

Fonte: autor (2016)

Depois da coleta de dados no laboratório de resíduos sólidos do IQ/UFRJ (Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro), utilizou-se o software SimaPro 8.3 na modelagem dos dados.

5.7.4 Processo de Disposição dos Resíduos

Nesse cenário os resíduos do reprocessamento químico foram descartados diretamente no aterro industrial e encaminhado para a reciclagem. Os materiais descartados no aterro industrial são: solvente não aquoso, separador polimérico e contatos elétricos. Os direcionados para a reciclagem são: carcaça plástica externa, blindagem de aço, Lâmina de cobre e lâmina de alumínio.

5.7.5 Avaliação dos Impactos Ambientais no Ciclo de Vida

Com base nos resultados obtidos na lixiviação ácida escolheu-se o procedimento mais eficaz do ponto de vista ambiental para recuperação do cobalto e lítio originário das baterias de aparelhos celulares obsoletos. É importante destacar que quanto mais reduzido o impacto ambiental em analogia aos cenários, melhor é o procedimento desenvolvido para recuperação do cobalto e lítio.

De acordo com os dados obtidos, os ácidos nomeados para o método de avaliação dos impactos potenciais no ciclo de vida na lixiviação foram os ácidos sulfúrico, clorídrico, fluorídrico e fórmico por proporcionarem um elevado percentual de extração de cobalto e do lítio na lixiviação ácida utilizando-se menores concentrações. De modo a eleger o melhor ácido dentre os quatro do ponto de vista ambiental foi realizada uma avaliação ambiental baseada na metodologia de ACV dos quatro ácidos adotando-se a metodologia de avaliação de impacto ambiental ILCD 2011

“Midpoint+ V1.09 / EC-JRC Global, equal weighting” no programa SimaPro 8.3, onde são avaliados os impactos ambientais de 9 diferentes categorias.

Na Figura 13 foi demonstrada a estruturação do sistema de lixiviação ácida no ciclo de vida através do programa SimaPro 8.3, por meio da geração de um fluxograma. Assim, para a formação de todos os ciclos foram utilizados os dados obtidos no laboratório de resíduos sólidos no IQ/UFRJ, através de análises químicas. Os impactos ambientais foram separados por ácidos (H_2SO_4 , HCl , HF , $HCOOH$) e cada ácido gerou um cenário diferente.



Figura 13. Rota de lixiviação ácida

5.7.6 Potenciais Impactos Ambientais dos Ácidos na Lixiviação Ácida

Inicialmente, os dados de cada ácido foram utilizados para comparar as rotas de tratamento no processo de lixiviação ácida, com base na avaliação dos impactos no ciclo de vida das baterias íon-lítio. Os dados utilizados para a avaliação de impacto foram obtidos através do item 4.3 que representa o processo de lixiviação ácida na recuperação do cobalto e lítio no reprocessamento químico das baterias, com isso, calcularam-se os potenciais impactos dos ácidos utilizados no respectivo tratamento

químico. A Tabela 9 apresenta as rotas ácidas que determina os potenciais impactos de cada ácido através de suas categorias.

Tabela 9. Comparação entre os potenciais impactos ambientais dos ácidos utilizados na lixiviação ácida pelo método ILCD 2011 Midpoint.

Categoria de Impacto	Rota 1		Rota 2		Rota 3		Rota 4	Unidade
	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	HCl	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O ₂	HCOOH	
Mudanças climáticas	7.8E-04	5.8E-03	8.1E-03	5.8E-03	1.7E-02	5.8E-03	3.3E-02	kg CO ₂ eq
Depleção de ozônio	3.3E-10	5.5E-10	3.5E-09	5.5E-10	2.6E-09	5.5E-10	4.2E-09	kg CFC-11 eq
não-carcinogênicos	2.0E-09	1.7E-09	3.2E-09	1.7E-09	1.5E-08	1.7E-09	6.1E-09	CTUh
carcinogênicos	1.1E-10	1.7E-09	5.0E-10	1.7E-09	1.4E-09	1.7E-09	1.1E-09	CTUh
Radiação ionizante	8.5E-10	1.9E-09	3.1E-09	1.9E-09	1.0E-08	1.9E-09	1.3E-08	CTUe
Formação fotoquímica de ozônio	9.0E-06	1.7E-05	2.2E-05	1.7E-05	8.9E-05	1.7E-05	8.9E-05	kg NMVOC eq
Acidificação	4.2E-05	3.2E-05	5.3E-05	3.2E-05	3.3E-04	3.2E-05	2.1E-04	mol H ⁺ eq
Eutrofização terrestre	2.5E-05	4.8E-05	8.1E-05	4.8E-05	2.8E-04	4.8E-05	2.8E-04	mol N eq
Eutrofização de água doce	1.0E-06	2.2E-06	4.5E-06	2.2E-06	1.2E-05	2.2E-06	1.0E-05	kg P eq
Eutrofização marinha	2.3E-06	5.0E-06	8.4E-06	5.0E-06	2.7E-05	5.0E-06	2.7E-05	kg N eq
Ecotoxicidade de água doce	3.7E-02	6.9E-02	7.7E-02	6.9E-02	3.2E-01	6.9E-02	1.5E-01	CTUe
Uso da terra	5.4E-03	6.1E-03	8.5E-03	6.1E-03	4.3E-02	6.1E-03	6.4E-02	kg C deficit
Depleção de recursos hídricos	1.6E-05	3.2E-05	-1.4E-06	3.2E-05	5.5E-05	3.2E-05	1.8E-05	m ³ água eq
Depleção dos recursos minerais e fósseis	4.3E-06	3.0E-07	5.0E-07	3.0E-07	5.2E-05	3.0E-07	7.8E-07	kg Sb eq

Deve-se notar que os valores nas categorias de impacto para o peróxido de hidrogênio são iguais em todas as rotas observadas na Tabela 9, exceto para o ácido fórmico (Rota 4) que já apresenta característica redutora e não necessita do peróxido. O motivo principal do peróxido de hidrogênio apresentar valores de potenciais impactos

semelhantes se explica por ser utilizado na mesma quantidade para as três rotas ácidas, sendo apenas um auxiliador na redução e recuperação dos metais utilizados na lixiviação ácida.

As rotas de reprocessamento químico podem ser comparadas entre si. O resultado indica que a categoria mais relevante é ecotoxicidade de água doce por apresentar o maior valor se comparada com todas as categorias de impacto presente na tabela citada acima. Esse resultado expressa que o reprocessamento das baterias causa um aumento no impacto ambiental dessa categoria. Na rota 1 os valores expressos para categoria de impacto mudanças climáticas na análise com ácido sulfúrico é o responsável por gerar $7.8E-04$ kg CO₂ eq. Nas rotas 2 e 3, nos processos com ácidos clorídrico e fluorídricos apresentam valores de $8.1E-03$ e $1.7E-02$ kg CO₂ eq, sendo observado que a rota 3 apresenta valor maior que a rota 2, gerando um maior impacto ambiental. A rota 4 que representa a lixiviação com ácido fórmico foi apresentado na categoria de mudança climática o valor de $3.30E-02$ kg CO₂ eq sendo observado como o maior valor em relação aos outros ácidos estudados nessa categoria de impacto no reprocessamento químico das baterias. A depleção do ozônio no ácido fórmico apresenta o maior valor nessa categoria de impacto de $2,6E-09$ kg CFC-11 eq, enquanto o ácido sulfúrico apresenta o menor valor de $5,5E-10$ kg CFC-11 que é inferior se comparado com as outras rotas, sendo considerado o menor valor entre os ácidos utilizados. Esta categoria está relacionada com os impactos associados à diminuição dos níveis de ozônio na camada estratosférica da atmosfera, consequência das emissões de substâncias como CFC.

Nas rotas 3 e 4 que representam os ácidos fluorídrico e fórmico foram observadas que suas respectivas categorias de impactos apresentam elevados valores se comparadas com as outras rotas utilizadas nessa pesquisa de lixiviação ácida. A rota 3

apresenta dez categorias com valores maiores que a rota 4, que por sua vez apresenta 6 categorias de impacto maiores que a rota 3. O baixo valor representado na categoria de depleção dos recursos minerais está relacionado com exaustão de recursos naturais minerais. Na categoria de depleção de recursos hídricos o valor observado na tabela foi de $-1,4E-06 \text{ m}^3$ água eq. Indica que essa categoria apresentou crédito ambiental. A rota 3 apresenta os maiores valores em grande parte das suas categorias de impactos. A ordem crescente dos potenciais impactos dos ácidos com relação às rotas acima: $\text{HF} > \text{HCOOH} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$.

Comparando-se o comportamento das rotas onde a única diferença é a utilização de peróxido de hidrogênio como agente precipitante (oxidante) nas rotas 1, 2 e 3, e na rota 4 que representa o ácido fórmico utilizou água destilada como agente precipitante, nota-se que não existe diferença expressiva em termos de impactos ambientais pela troca do uso do peróxido de hidrogênio pela água destilada. De acordo com a literatura vale ressaltar que no procedimento com peróxido, a reação de precipitação acontece bem mais rápida, praticamente instantânea, enquanto a precipitação com água demora de uma a duas horas para finalizar sua precipitação (HELLWEG; CANALS, 2014).

5.7.7 Potenciais Impactos na Recuperação do Cobalto e Lítio

A recuperação do cobalto e lítio foi calculada usando o SimaPro 8.3 (Tabela 10), em que, também, avaliou-se as categorias de impactos ambientais geradas nessa recuperação. A avaliação dos impactos no ciclo de vida do reprocessamento químico serve para medir se o tratamento utilizado é vantajoso ou não na recuperação do cobalto e lítio contidos nas baterias de íon-lítio.

De modo a escolher a categoria que apresenta do ponto de vista ambiental o menor impacto ambiental, preparou-se uma análise baseada no método ILCD 2001 de avaliação de impactos de ACV.

A interpretação dos resultados da caracterização dos impactos ambientais pelo método ILCD 2011 Midpoint não permite visualizar quais são os processos mais importantes em termos dos diferentes impactos ambientais. Isso pode ser feito com a ponderação dos impactos no método ILCD Midpoint+ V1.09 / EC-JRC Global, que converte através de fatores de ponderação os impactos em uma mesma unidade - μPt .

Na Tabela 10 foi observado que a maioria das categorias de potenciais impactos ambientais apresentaram valores negativos que correspondem ao crédito ambiental na recuperação desses dois metais em cada rota tecnológica. A categoria de impacto de depleção de recursos hídricos apresentou impacto positivo na recuperação do lítio, isso significa que houve um gasto maior de água no reprocessamento químico para recuperação do lítio.

Tabela 10. Potenciais impactos na recuperação do cobalto e lítio através da lixiviação ácida pelo método ILCD 2011 Midpoint.

Categoria de impacto	H ₂ SO ₄		HCl		HF		HCOOH		Unidade
	Cobalto	Lítio	Cobalto	Lítio	Cobalto	Lítio	Cobalto	Lítio	
Mudanças climáticas	-1.34E-01	-9.16E-02	-1.66E-01	-1.13E-01	-1.60E-01	-1.01E-01	-1.03E-01	-6.58E-02	kg CO ₂ eq
Depleção de ozônio não-carcinogênicos	-1.24E-08	-1.15E-08	-1.53E-08	-1.41E-08	-1.48E-08	-1.26E-08	-9.50E-09	-8.22E-09	kg CFC-11 eq
carcinogênicos	-5.89E-08	-3.20E-08	-7.27E-08	-3.94E-08	-7.04E-08	-3.53E-08	-4.53E-08	-2.30E-08	CTUh
Radiação ionizante	-7.71E-09	-7.87E-09	-9.51E-09	-9.68E-09	-9.21E-09	-8.67E-09	-5.92E-09	-5.65E-09	CTUh
Formação fotoquímica de ozônio	-4.87E-08	-3.71E-08	-6.01E-08	-4.57E-08	-5.82E-08	-4.09E-08	-3.74E-08	-2.67E-08	CTUe
Acidificação	-1.36E-03	-2.65E-04	-1.68E-03	-3.26E-04	-1.63E-03	-2.92E-04	-1.05E-03	-1.90E-04	kg NMVOC eq
Eutrofização terrestre	-1.77E-03	-6.25E-04	-2.19E-03	-7.70E-04	-2.12E-03	-6.89E-04	-1.36E-03	-4.49E-04	mol H ⁺ eq
Eutrofização de água doce	-6.68E-03	-1.16E-03	-8.24E-03	-1.43E-03	-7.98E-03	-1.28E-03	-5.13E-03	-8.32E-04	mol N eq
Eutrofização marinha	-5.58E-05	-5.68E-05	-6.89E-05	-6.99E-05	-6.67E-05	-6.26E-05	-4.29E-05	-4.08E-05	kg P eq
Ecotoxicidade de água doce	-5.34E-04	-1.45E-04	-6.59E-04	-1.79E-04	-6.38E-04	-1.60E-04	-4.10E-04	-1.04E-04	kg N eq
Uso da terra	-1.30E+00	-7.30E-01	-1.61E+00	-8.99E-01	-1.55E+00	-8.05E-01	-1.00E+00	-5.24E-01	CTUe
Depleção de recursos hídricos	-6.30E-01	-2.08E-01	-7.78E-01	-2.56E-01	-7.53E-01	-2.30E-01	-4.84E-01	-1.50E-01	kg C deficit
Depleção dos recursos minerais e fósseis	-1.83E-05	7.61E-05	-2.25E-05	9.36E-05	-2.18E-05	8.39E-05	-1.40E-05	5.46E-05	m ³ water eq
	-4.38E-04	-3.91E-05	-5.40E-04	-4.82E-05	-5.23E-04	-4.32E-05	-3.37E-04	-2.81E-05	kg Sb eq

5.7.8 Comparação dos potenciais impactos ambientais

A Tabela 11 apresenta os resultados ponderados por processos para a rota do ácido clorídrico. Esse resultado mostra que o transporte para o aterro gera impactos ambientais na ordem de 10 do total da rota do ácido sulfúrico para a distância de 52 km. Entretanto, praticamente anularia o crédito ambiental da reciclagem se a distância for aumentada para 520 km, ressaltando a relevância dos impactos ambientais dos processos logísticos na reciclagem.

Tabela 11. Resultados das avaliações dos impactos ambientais potenciais para a rota hidrometalúrgica com ácido Clorídrico pelo método ILCD 2011 Midpoint+ V1.09 / EC-JRC Global.

Insumos/Processos	μPt	Impacto
Água	6.27E-02	-0.1
Outros insumos químicos	2.04E+00	-2.5
Ácido clorídrico	6.32E+00	-7.9
Peróxido de Hidrogênio	1.18E+01	-14.7
Transporte	7.92E+00	-9.9
Eletricidade	2.22E+01	-27.7
Cobalto	-3.17E+02	395.3
Lítio	-1.11E+02	138.5
Aterro industrial	2.97E+02	-370.9
Total	-8.01E+01	100.0

A tabela mostra que os impactos ambientais mais relevantes são os referentes à recuperação do Co e Li (créditos de 395,3 e 138,5) e a disposição em aterro industrial dos resíduos e efluentes da reciclagem (impacto de 370,9).

Na Tabela 12 são apresentados os resultados para as quatro rotas ácidas pela metodologia ILCD Midpoint em pontuação única Pt. Os resultados da avaliação dos impactos ambientais potenciais dos processos de recuperação de Cobalto e Lítio pelas rotas hidrometalúrgicas pelos diferentes ácidos com ponderação permite ser analisada por diferentes formas.

Tabela 12. Avaliações dos impactos ambientais potenciais em Pontuação única pelo método ILCD 2011 Midpoint+ V1.09 / EC-JRC Global.

Impactos ambientais (μPt)	Sulfúrico	Fórmico	Clorídrico	Fluorídrico
Mudanças climáticas	-1.65E-01	8.54E-01	-3.20E-01	-1.11E-01
Depleção de ozônio não-carcinogênicos	-3.47E-02	4.59E-02	-1.61E-02	-1.25E-02
carcinogênicos	-1.30E+01	3.94E-01	-1.85E+01	-1.09E+01
Material particulado	1.68E+02	1.85E+02	1.55E+02	1.62E+02
Radiação ionizante	2.64E-02	1.41E+00	-3.75E-01	5.84E-02
Formação fotoquímica de ozônio	-2.55E+00	2.62E-01	-3.07E+00	-2.16E+00
Acidificação	-9.81E-01	-2.75E-03	-1.18E+00	-9.81E-01
Eutrofização terrestre	-1.15E+00	-2.38E-02	-1.51E+00	-1.04E+00
Eutrofização de água doce	-2.09E+00	-9.16E-01	-2.46E+00	-2.23E+00
Eutrofização marinha	-1.25E-01	2.57E-01	-3.26E-01	-1.63E-01
Ecotoxicidade de água doce	-9.31E-01	-3.66E-01	-1.09E+00	-9.77E-01
Uso da terra	-1.71E+00	1.05E+01	-6.62E+00	-2.30E-01
Depleção de recursos hídricos	-2.85E-05	4.56E-03	-1.00E-03	-1.05E-04
Depleção dos recursos minerais e fósseis	3.40E-01	2.87E-01	3.31E-01	3.75E-01
TOTAL	-1.60E+02	-1.22E+02	-2.00E+02	-1.74E+02
	-1.45E+01	7.55E+01	-8.01E+01	-3.07E+01

Inicialmente se compararmos os valores totais constata-se que a rota com ácido clorídrico tem maior crédito ambiental (valores negativos), portanto é a que permite maior redução de impactos ambientais com a recuperação do cobalto e do lítio. Percebe-se que a categoria toxicidade humana carcinogênica apresenta os maiores valores de impactos para todas as quatro rotas dos ácidos quase igualando os valores dos créditos ambientais (negativos na categoria depleção de recursos minerais) referentes à recuperação dos dois metais. A rota com ácido fórmico não apresenta impacto ambiental negativo (crédito ambiental), o que significa que esse processo de recuperação não é ambientalmente indicado. Ressalte-se que a rota pelo ácido sulfúrico representa 18 da rota pelo ácido clorídrico e o ácido fluorídrico 38, o que não são diferenças muito relevantes comparados com os resultados obtidos por (HELLWEG; CANALS, 2014).

Comparando-se os resultados analisados acima podemos concluir que o ácido clorídrico (40%) é responsável pela maior parte dos impactos ambientais gerados no reprocessamento químico de baterias íon-lítio. O ácido sulfúrico (5%) é o que apresenta menor impacto se comparados com os outros ácidos relacionados nessa pesquisa.

5.7.9 Análise de Sensibilidade

Objetivo deste estudo foi realizar uma análise de sensibilidade para avaliar a veracidade dos resultados obtidos no estudo. Em revisão a avaliação já realizada foi decidida abordar apenas os parâmetros de energia nas etapas do reprocessamento químico simulados na análise de sensibilidade. Compararam-se o Grid Brasileiro e o Grid global e suas respectivas categorias de impactos através da sua ponderação.

Conforme se pode observar, na Tabela 13, as diferenças com relação às categorias de impactos dependendo do tipo de energia elétrica utilizada. Comparando-se

o Grid Brasileiro com o Grid Global, pode-se notar que as categorias de impactos apresentam variação de 25 com relação ao gasto de energia.

O Grid de eletricidade europeu apresenta em todas suas categorias valores maiores em comparação ao Grid brasileiro. Essa variação ocorre devido à diferença nas fontes energéticas dessas regiões. No Brasil ocorre uma grande participação de fontes energéticas renováveis como hidrelétricas.

Tabela 13. Comparação das análises de sensibilidade dos potenciais impactos entre o Grid Brasileiro e global para a modelagem de ácido sulfúrico

Impacto Ambientais Potenciais		Ácido Clorídrico	
		Brasil	Europa
Mudanças climáticas	kg CO ₂ eq	-3.40E-02	2.53E+00
Depleção de ozônio não-carcinogênicos	kg CFC-11 eq	-2.94E-09	1.41E-07
Carcinogênicos	CTUh	-4.30E-08	7.88E-07
Radiação ionizante	CTUe	2.87E-08	1.32E-07
Formação fotoquímica de ozônio	kg NMVOC eq	-3.67E-08	1.31E-06
Acidificação	mol H ⁺ eq	-7.99E-04	5.17E-03
Eutrofização terrestre	mol N eq	-1.27E-03	1.47E-02
Eutrofização de água doce	mol P eq	-6.04E-03	1.60E-02
Eutrofização marinha	kg N eq	-3.20E-05	1.51E-03
Ecotoxicidade de água doce	kg N eq	-4.98E-04	1.80E-03
Uso da terra	CTUe	-3.71E-01	3.66E+02
Depleção de recursos hídricos	kg C deficit	-7.81E-02	1.42E+00
Depleção dos recursos minerais e fósseis	m ³ aqua eq	3.42E-04	-2.29E-3
	kg Sb eq	-5.78E-04	1.47E-04

Portanto, ocorre relevância da eletricidade para a decisão da reciclagem para recuperação de Co e Li de baterias de celulares em rotas hidrometalúrgicas com os ácidos utilizados, dependendo da especificidade do grid local.

Para analisar o resultado com uma diferente metodologia as quatro rotas de lixiviação ácida foram modeladas com a aplicação da metodologia Metodologia ReCiPe End Point. Trata-se de uma metodologia de avaliação de impactos voltada diretamente aos danos, o que pode ter resultados diferentes da metodologia ILCD MidPOInt que é voltada aos problemas. Os resultados pela metodologia ReCiPe confirmam a interpretação do item anterior pela metodologia ILCD, conforme pode ser visto na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados da avaliação do ciclo de vida para os diferentes ácidos na lixiviação de baterias de Co e Li pela metodologia ReCiPe Endpoint.

Categoria de danos (uPt)	Ac.Sulfúrico	Ac.Fórmico	Ac.Clorídrico	Ac.Fluorídrico
Saúde humana	-4.84E-01	5.70E+00	-2.09E+00	-5.26E-01
Ecosistemas	1.02E+00	1.47E+00	9.18E-01	9.98E-01
Recursos	8.63E+00	1.60E+01	7.88E+00	9.61E+00
Total	9.16E+00	2.32E+01	6.72E+00	1.01E+01

Pode-se notar que a rota de ácido clorídrico é a que gera menor impacto ambiental. Também se observa que os créditos ambientais da recuperação do cobalto e do lítio são suplantados por outros impactos de depleção de recursos dos processos necessários para esse tratamento em todas as quatro rotas. Finalmente, como todas as rotas têm impactos ambientais totais positivos, não há créditos ambientais na

recuperação suficientes para recomendar o tratamento hidrometalúrgico por essas rotas (HELLWEG; CANALS, 2014).

6. CONCLUSÕES

A lixiviação de lítio e de cobalto de baterias de íon-lítio em meio ácido mostrou que os ácidos fracos testados (HF e HCOOH) tiveram desempenho comparável (HF) ou inferior àqueles obtidos com os ácidos fortes tradicionais nos estudos da literatura (HCl e H₂SO₄). A presença de H₂O₂ é essencial para a boa condução do processo, sendo nesse aspecto um melhor redutor do Co(III) do que o ácido fórmico.

A elevação do tempo e da temperatura favoreceu a lixiviação, atingindo com pouco gasto energético (~40 °C) um patamar constante após 3 h de reação para todos os ácidos. A fração insolúvel após a lixiviação é majoritariamente composta por carbono (grafita) oriunda do catodo das baterias. Em termos de resíduos sólidos gerados, os quatro processos testados são comparáveis entre si.

Nas melhores condições experimentais, a recuperação máxima do cobalto e do lítio foi, respectivamente, 81 e 83% m/m na presença de ácido sulfúrico; 99 e 100 % m/m para o ácido clorídrico; 95 e 90 % m/m na presença de ácido fluorídrico; 61 e 58 % m/m para o ácido fórmico.

O processo de recuperação de cobalto e lítio originário de baterias íon-lítio de aparelhos celulares obsoletos foi submetido à metodologia de ACV; os diversos cenários de lixiviações com diferentes ácidos foram tomados como referência para se determinar o procedimento de menor impacto ambiental.

Os resultados indicam que o cenário da lixiviação com ácido clorídrico teve o menor impacto ambiental dentre todos para recuperação de cobalto e lítio. Os ácidos fluorídrico e sulfúrico apresentam desempenho ambiental algo inferior ao ácido

clorídrico na lixiviação das baterias, enquanto o ácido fórmico não apresentou créditos ambientais.

Os cenários de lixiviação ácida produziram dados em procedimentos desenvolvidos em laboratório, e espera-se através dessa pesquisa uma provável diminuição dos impactos ambientais referentes à recuperação de metais em relação aos cenários de referência em escalas maiores.

O estudo realizado permite inferir que o método de ACV utilizando o software SimaPro demonstrou ser uma ótima ferramenta para pesquisas envolvendo processos químicos, colaborando para obtenção do menor impacto ambiental possível, neste caso, para recuperação de cobalto e lítio.

6.1. Recomendações

As recomendações desse estudo são: reforçar a rede logística reversa de baterias de íon-lítio no Brasil, principalmente nas regiões com pouco incentivo para o tratamento e reciclagem de resíduos eletroeletrônicos, aperfeiçoar o sistema de reprocessamento químico das baterias de íon-lítio utilizando outros tipos de ácidos para a lixiviação de metais e para extração líquido-líquido com novos extratantes e aplicar o reprocessamento químico com outros tipos de baterias.

Quanto ao desenvolvimento de pesquisas futuras propõe-se aplicação da Avaliação de Ciclo de Vida em outro sistema de tratamento e reciclagem de baterias com a finalidade de realizar um diagnóstico comparativo entre duas tecnologias, e a utilização de outro software para a avaliação dos impactos do ciclo de vida das baterias. Recomenda-se ainda uma análise minuciosa de um cenário da destinação das baterias de íon-lítio de aparelhos celulares.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. **A Indústria Elétrica e Eletrônica Impulsionando a Economia Verde e a Sustentabilidade 2017.** www.abinee.org.br. Acesso em 10/06/2017.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004: Classificação de Resíduos Sólidos, 2004.**

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 14040: Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Princípios e estrutura.** Rio de Janeiro, 2009.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 14044: Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Requisitos e orientações.** Rio de Janeiro, 2009.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 14047: Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Situação de Avaliação de Impacto.** Rio de Janeiro, 2012.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 14048: Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Análise do Ciclo de Vida.** Rio de Janeiro, 2002.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 14049: Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Definição do Objetivo e Escopo e à análise de Inventário.** Rio de Janeiro, 2014.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2016.**

ALMEIDA, S. R.S., 2015, **A Percepção do Usuário na Avaliação do Ciclo de Vida das Baterias de Telefone Celular.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil.

ANDRE, D. et al. "Characterization of high-power Lithium-ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy. II: Modelling". **Journal of Power Sources**, v. 196, n° 12, p. 5349–5356, 2011.

BAKAS, I. et al. "Present and potential future recycling of critical metals in WEEE". **Copenhagen Resource Institute**, v. 1, p. 10-100, Nov, 2014.

BALDÉ, C. P. et al. "The Global E-Waste Monitor 2014". **United Nations University, IAS – SCYCLE**, 1-80 p. Bonn, Germany, 2015.

BATERIAS (2012), Disponível em: <http://bbaterias.com.br/bateria-notebook/artigos-bateria/o-que-e-uma-bateria-de-ion-de-litio>. Acesso em: 15 Abr 2017.

BOYDEN, A.; SOO, K., V.; DOOLAN, M., "The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries". **23 rd CIRP Conferece on life Cycle Engineering**, v. 48, p. 188–193, Nov. 2016.

BRADBERRY, S. "Lithium". **Medicine (United Kingdom)**, v. 44, n° 3, p. 180–181, 2016.

BRYNER, M. et al. "Special Section: Energy Lithium-Ion Batteries". **American Institute of Chemical Engineers**, p. 35–57, out. 2013.

CALGARO, O.C. et al. "Recuperação de Cobalto de Baterias Íon-Lítio Através de Lixiviação Ácida e Eletro-Obtenção". **Revista Eletrônica em Gestão Educação e Tecnologia Ambiental REGET/UFSM**, v. 5, n° 5, p. 867–874, 2012.

CALLIAFAS, P. et al. "Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) regulations: individual producer responsibility (IPR) in a UK context". **IPR Working group**, p. 1-181, Jul, 2012.

CAMPOLINA, J. M.; SIGRIST, C. S. L.; MORIS, V. A. S. "A review of the literature on software used in studies life cycle assessment". **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET/UFSM)**, v. 19, n° 2, p. 735–750, ago. 2015.

CARNEIRO, R. L. et al. "Aspectos Essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios

Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento". **Revista Virtual de Quimica**, v. 9, n° 3, p. 889–911, jun. 2017.

CHEN, N, Q. et al. "Delineating local electromigration for nanoscale probing of lithium ion intercalation and extraction by electrochemical strain microscopy". **Applied Physics Letters**, v. 101, n° 6, p. 1–10, 2012.

CLAVREUL, J. et al. "An Environmental Assessment System for Environmental Technologies". **Environmental Modelling and Software**, v. 60, p. 18–30, jun. 2014.

COMMONS (2006) Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Extracao_liquido-liquido.gif. Acesso em 25 nov. 2017.

EC (European Commission). **Summaries of EU legislation. Directive n.º 2002/96** Brussels, Belgium: EC, 2002. Disponível em: http://europa.eu/legislation_summaries/other/121206_en.htm>. Acessado em 05 mar.2015.

GABRIEL, et al "Reciclagem de Carcaças de Monitores: Propriedades mecânicas e morfológicas". **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 6, p. 823–831, 2013.

GEERAERTS, K.; ILLES, A.; SCHWEIZER, J.P." Illegal Shipment of e-waste from the EU: A Case Study on Illegal e-waste Export from the EU to China". **European Union Action to Fight Environmental Crime**, n° 320276, p. 1–53, jan. 2015.

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. "Reciclagem do lixo de informática: Uma oportunidade para a química". **Quimica Nova**, v. 35, n° 7, p. 1486–1492, abr. 2012.

GIBAS, W, K.; RABIEGA, P,M.; OCHROMOWICZ, K. "Solvent extraction of zinc(Ii) from ammonia leaching solution by lix 54-100, lix 84 I and toa". **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 53, n° 1, p. 202–211, mai. 2017.

GUINÉE, et al.. Life Cycle Assessment: Past, Present, and Future. **Environmental Science and Technology** v. 45, n. 1, pp. 90-96, 2011.

GUMISIRIZA, R. et al. "Biomass waste-to-energy valorisation technologies: A review case for banana processing in Uganda". **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n° 1, p. 1–

29, 2017.

GÜNZLER, H.; WILLIAMS, A. "Handbook of Analytical Techniques". **Wiley-Vch**. v. 1-2, p. 1-1182. jan. 2008.

HEIJUNGS, R. et al. "H a n d b o o k on Life Cycle Assessment Operational Guide to the ISO Standards". **The Second Dutch LCA- Guide**, v. 6, n° 5, p. 311–313, mai. 2002.

HELLWEG, S.; CANALS, L. M. L. "Emerging approaches, challenges and opportunities in life cycle assessment". **Science**, v. 344, n° 6188, p. 1109–1113, jun. 2014.

HOORNWEG, D.; TATA, B. P. "What a Waste. A Global Review of Solid Waste Management". **Urban development series knowledge papers**, v. 281, n° 15, p. 1- 116., mar, 2012.

IBIAPINAA, V. F. et al. "Processing of spent zinc-MnO₂ dry cells in various acidic media". **Química Nova**, v. 41, n° 2, p. 176–183, 2018.

IPEA, **Diagnóstico Resíduos Sólidos de Logística Reversa Obrigatória**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada-IPEA, p. 1- 42, Brasília, 2012.

JADHAV, U.; HOCHENG, H. "Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces". **Scientific Reports**, v. 5, n° 101, p. 1–10, set. 2015.

JOULIÉ, M.; LAUCOURNET, R.; BILLY, E. "Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries". **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 551–555, 2014.

KUNRATH, J. L.; VEIT, H. M. "Resíduos eletroeletrônicos : materiais reaproveitados dentro da cadeia de processamento". **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n 2, p. 68–72, out. 2015.

LAMB, J. et al. "Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries". **Journal of Power Sources**, v. 283, p. 517–523, 2015.

LAMB, J.; ORENDORFF, C. J. "Evaluation of mechanical abuse techniques in lithium ion batteries". **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 189–196, 2014.

LI, M; LIU, J.; HAN, W. "Recycling and management of waste lead-acid batteries: A mini-review". **Waste Management and Research**, v. 34, n° 4, p. 298–306, jul. 2016.

LI, J. et al. "control-Alt-Delete": Rebooting Solutions for the E-Waste Problem". **Environmental Science and Technology**, v. 49, n° 12, p. 7095–7108, jun. 2015.

LIXOELETRÔNICO(2013).Disponível em:<http://lixoeletronicoesuasleis.blogspot.com/2013/> Acesso em: 20 mar 2017

MAGALINI, F; KUEHR, R; BALDÉ, C. P. "Statistical analysis and Policy recommendations". **eWaste in Latin America** , p.1- 37, nov. 2015.

MASCHLER, G, T. et al. "Development of a recycling process for Li-ion batteries". **Journal of Power Sources**, v. 207, p. 173–182, fev. 2012.

NATALY CHEN, Q.; LIU, Y.; LIU, Y.; XIE, S.; CAO, G.; LI, J. Delineating local electromigration for nanoscale probing of lithium ion intercalation and extraction by electrochemical strain microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 6, p. 1–10, 2012.

NEEDHIDASAN, S.; SAMUEL, M.; CHIDAMBARAM, R. "Electronic waste - An emerging threat to the environment of urban India". **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n° 1, p. 1–9, 2014.

OLIVEIRA, R.C. 2013, *Metodologia de Análise da Logística Reversa de Pós-Consumo: uma aplicação ao caso de pilhas e baterias*. Tese de D.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

PACHECO, G. J. 2013, *Gerenciamento de Resíduos Eletro-Eletrônicos: Uma Proposta para Resíduos de Equipamentos de Informática no Município do Rio de Janeiro*. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

PEDROSA, F. M. L. 2013, *A HIDROMETALURGIA NA RECUPERAÇÃO DE METAIS CONTIDOS EM RESÍDUOS RICOS EM ZINCO*. Tese de D.Sc Universidade Técnica de Lisboa Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal.

PEREIRA, S. S.; CURI, C.R. "Modelos de gestão integrada dos resíduos sólidos

urbanos - a importância dos catadores no processo de gestão ambiental". **Gestão sustentável dos recursos naturais: uma abordagem participativa**, p. 149–172, 2013.

PORTAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS 2015. Disponível em: <https://portalresiduossolidos.com/residuos-de-equipamentos-eleto-eletronicos-reee/>. Acesso em: 17 dez 2016.

PRAMANIK, S.; ANWAR, S. "Electrochemical model based charge optimization for lithium-ion batteries". **Journal of Power Sources**, v. 313, p. 164–177, mar. 2016.

QADIR, R.; GULSHAN, F. Reclamation of Lithium Cobalt Oxide from Waste Lithium Ion Batteries to Be Used as Recycled Active Cathode Materials. **Materials Sciences and Applications**, v. 09, n° 01, p. 142–154, jan. 2018.

REIS, P, R. 2013, *GESTÃO DOS RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS NO MUNICÍPIO DE SANTA MARIA-RS: PROPOSTA DE POLÍTICA PÚBLICA*. Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil.

ROINE, A.; HSC Chemistry® ver. 6.1, Outotec Research Oy: Helsinki, 2010.

ROSOLEM, C. N. F. M. et al. "Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e potencialidades". **Cad. CPqD Tecnologia**, v. 8, n° 2, p. 59–72, dez. 2012.

SA, Q. 2015 *Synthesis and Impurity Study of high performance $LiNi_xMnyCozO_2$ Cathode Materials from lithium ion battery recovery stream*. Dissertação de Mestrado Worcester Polytechnic Institute.

SANTOS, F.A.C. 2012, *A Gestão dos Resíduos Sólidos Eletroeletrônicos e Suas Consequências para a Sustentabilidade: Um Estudo de Múltiplos Casos na Região Metropolitana de Porto Alegre*. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.

SANTOS, L. C. P. 2016, *RESÍDUO ELETRÔNICO: PERSPECTIVA AMBIENTAL DAS AÇÕES NA FORMAÇÃO PROFISSIONAL NO INSTITUTO FEDERAL DE SERGIPE*. Tese D.Sc Universidade Federal de Sergipe, Brasil.

SILVA,G,R; SILVA,N,C; AFONSO, C,J. "Recovery of manganese and zinc from spent zn-c and alkaline batteries in acidic medium". **Química Nova**, v. 40, n° 33, p. 1957–1961, ago.2010.

SILVA,G,R; AFONSO,C,J; MAHLER,F,C. "Lixiviação ácida de baterias íon-lítio". **Química Nova**, v. 41, nº 5, p. 1–4, fev. 2018.

SIMAPRO. SimaPro Global Partner Network (2010) SIMAPRO (versão 7).

SOUZA, M,C,S,A. "Sustentabilidade meio ambiente e sociedade". **Universidade paranaense-UNIPAR**, E-book, p. 1-303 . 2015.

TRIGO, A. G. M.; ANTUNES, T. R.; BALTER, R. S. "Uma Visão sustentável dos Resíduos Eletroeletrônicos de Aparelhos de celular." **IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental- Intituto Brasileiro de Estudos Ambientais e de Saneamento**, p. 1–9, nov. 2013.

VARELA, H. et al. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. *Química Nova*, v. 25, nº 2, p. 287–299, jul. 2002.

ZHAO, Y. et al. "Assessment of co-composting of sludge and woodchips in the perspective of environmental impacts (EASETECH)". **Waste Management**, v. 42, p. 55–60, abr. 2015.

ANEXO- LEGISLAÇÃO E NORMAS TÉCNICAS USADAS NESTE TRABALHO

Política Nacional do Meio Ambiente (Lei no. 6.938 de 31 de Agosto de 1981)

Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei no. 9.433 de 8 de Janeiro de 1987),

Política Nacional de Saneamento Básico (Lei no. 1.445 de 5 de Janeiro de 2007)

Política Nacional de Mudanças Climáticas (Lei no. 12.187 de 29 de Dezembro de 2009)

Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei no. 12.305 de 2 de Agosto de 2010)

Decreto nº 7.404/2010, que regulamenta a Lei no 12.305/2010.

Decreto nº 7405/2010 - Programa Pró-Catador.

Resolução CONAMA 1-A de janeiro de 1986 – Transporte de produtos perigosos em território nacional.

Resolução CONAMA Nº 010 de 06/12/ - Estabelece critérios específicos para o Licenciamento Ambiental de extração mineral da Classe II.

Resolução CONAMA 023 de 12/12/1996 – Importação e uso de resíduos perigosos.

Resolução CONAMA 235 de 7/01/1998 – Nova lista de resíduos com importação proibida.

Resolução CONAMA 313 DE 29/10/2002 – Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais

Resolução CONAMA 307 de 5/07/2002 - resíduos de construção civil

Resolução CONAMA 416 de 30/09/2009 – resíduos de pneus

Resolução CONAMA 362 de 23/06/2005 e 258/1999 – resíduos de óleos lubrificantes.

Resolução CONAMA 334/2003 e Lei nº 9.974/2000 – resíduos de embalagens de agrotóxicos.

NBR 10.004 – Classificação de Resíduos

NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos

NBR 10.006 – Solubilização de Resíduos

NBR 10.007 – Amostragem de Resíduos

NBR 11.174 – Armazenamento de Resíduos

NBR 11.174 – Armazenamento de Resíduos Sólidos Classe II (não inertes) e inertes

NBR 12.235 – Armazenamento de Resíduos Sólidos Perigosos

NBR 7.500 – Símbolos de Risco e Manuseio para o Tratamento e Armazenagem de Materiais

NBR 7.501 – Transporte de carga perigosa – Terminologia

NBR 7.502 – Transporte de carga perigosa – Classificação

NBR 7.503 – Ficha de Emergência para o Transporte de Cargas Perigosas

NBR 8.418 – Apresentação de Aterros de Resíduos Industriais Perigosos.

NBR 8.419 – Apresentação de Aterros de Resíduos Sólidos Urbanos.

NBR 10.157 – Aterros de Resíduos Perigosos – Critério para Projeto, Construção e Operação.

