

RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO: UM ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO E COBRE¹

*Fernando Kameoka²
Denise Croce Romano Espinosa³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴*

Resumo

A indústria de eletrônicos tem crescentemente expandido suas fronteiras ao redor do planeta. Mais especificamente, o mercado de telefonia móvel no Brasil registrou um crescimento de 21% em 2007, atingindo a notável marca de 120 milhões de aparelhos registrados. Os modelos mais novos utilizam baterias de íons de lítio, substituindo as baterias de níquel-cádmio com muitas vantagens: menos peso, menores dimensões, maior capacidade de carga e o mais relevante que é a ausência de chumbo ou cádmio em sua composição. Preocupados com os malefícios destes metais pesados para o meio ambiente, as autoridades criaram regulamentações para o uso e descarte destas baterias. As baterias de íons de lítio, entretanto, não são tão nocivas à saúde quanto as baterias de níquel-cádmio, e podem ser jogadas em lixo doméstico. Logo, o problema torna-se o volume de lixo urbano criado por estes produtos. Uma solução tecnicamente viável é a reciclagem e recuperação de alguns metais como o cobalto, alumínio e cobre destas baterias esgotadas. Apesar deste processo não ser atualmente rentável, este fator depende muito de regulamentações sobre o tema. Através de Operações Unitárias de Tratamento de Minérios, este trabalho mostra como recuperar alumínio e cobre de baterias de íons de lítio. Ao final do processo, boa parte do metal é recuperada, confirmando a eficiência dos processos escolhidos.

Palavras-chave: Reciclagem; Baterias; Íons de Lítio; Recuperação.

ION-LITHIUM BATTERIES RECYCLING: A STUDY OF ALUMINIUM AND COPPER RECOVERY

Abstract

The electronic industry has increasingly expanded its boundaries beyond the world. More specifically, the Brazilian cell-phones market registered a 21 percent growth in 2007, achieving remarkable 120 million mobile phones registered along the country. Newer models use lithium-ion batteries replacing older nickel-cadmium batteries, with lots of advantages: less weight, smaller dimensions, higher charge capacity and yet the more relevant pro that it does not contain plumb nor cadmium in its composition. Concerned about the damages these elements may cause to the environment, authorities created regulations over the use and disposal of batteries containing plumb or cadmium. Lithium-ions batteries, however, are not as hazardous as nickel-cadmium ones, and can be disposed in domestic bins (according to most legislations). The problem is therefore the volume of waste created by these products. One technically feasible solution is recycling them, recovering metals such as cobalt, aluminum and copper from empty batteries. Although this process is not profitable yet, this mostly depends on regulations over the theme to become economically feasible. Through Mineral Processing Unit Operations, this work demonstrates how to recover aluminum and copper from lithium ions batteries. By the end of the whole process, a large amount of metal is recovered, confirming the efficiency of the chosen processes.

Key words: Recycling; Batteries; Lithium Ions; Recovery.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Aluno de graduação em Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica da USP*

³ *Profª. Drª. do Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP*

⁴ *Prof. Titular do Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP*

1 INTRODUÇÃO

Com o advento de novas tecnologias, novos modelos de aparelhos de telefonia móvel são lançados a todo momento, atraindo consumidores ao redor do mundo de todas as classes sociais. No Brasil, o panorama do setor de telefonia móvel é bastante favorável ao crescimento. Segundo dados da Agência Nacional de Telecomunicações – a ANATEL – em 2007 o Brasil ultrapassou a marca de 120 milhões de habilitações na telefonia móvel.⁽¹⁾ Em relação ao ano anterior, houve um crescimento de 21,08%. Para o ano de 2008, analistas da área têm perspectivas positivas e especulam um crescimento de mais de 10%. Estima-se, em nível global, que até o final de 2008 metade da população mundial faça uso deste tipo de comunicação.

Há alguns anos, as baterias mais comuns eram as de níquel-cádmio (NiCd). Caíram em desuso pela presença de metais pesados como o cádmio, que podem causar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Em seu lugar, vieram as baterias de níquel-metal-hidretos (NiMH) com maior capacidade de carga e menor susceptibilidade ao chamado “efeito-memória”.

Atualmente, são características desejáveis em uma bateria para telefones celulares: baixo peso, vida útil longa com algumas centenas de ciclos de recarga, ausência de efeito-memória, alta capacidade de carga, tamanho reduzido e formatos variados, baixo custo e mínimo impacto ambiental. Hoje existem as baterias de íons de lítio (Li-Ion), que atendem a todos os requisitos de uma boa bateria. (novas tecnologias de baterias de Li-Polymer já existem, porém sua utilização ainda é restrita pelo seu alto custo).

As baterias de Li-Ion contêm grande quantidade de metais com alto valor de mercado como o cobalto e o cobre. O cobalto se encontra na forma de pó; o cobre e o alumínio estão na forma metálica. A recuperação e reciclagem destes, enfim, será o foco deste trabalho, devido à popularidade destas baterias e ao volume de material descartado que elas geram e sem destino adequado.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), considerando os impactos que o descarte incorreto de pilhas e baterias usadas causa ao meio ambiente e à saúde humana, estabeleceu, através da Resolução nº 257 de 30 de Junho de 1999, regras para o gerenciamento ambientalmente correto dos resíduos gerados após o consumo destes produtos.⁽²⁾

Entretanto, Pedro⁽³⁾ ressalta que não existe, dentro dos termos da Resolução, a obrigação do consumidor final em devolver os produtos após o uso, o que pode acarretar dificuldade aos que estão obrigados a coletá-los para posterior tratamento. “Vale lembrar que esta omissão justifica-se pelo Princípio da Reserva Legal supra explicitado, uma vez que a Lei somente trata de obrigações que deverão ser impostas aos entes potencialmente poluidores, os quais, no presente caso, são os fabricantes ou importadores, excluindo-se os consumidores.”

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado com base em um modelo específico de bateria de íons de lítio para aparelhos de telefonia móvel, no caso o SNN5588A da empresa multinacional Motorola®.⁽⁴⁾

A massa média das baterias analisadas é de 22,6g e suas dimensões são 52 x 34 x 7 mm de altura, largura e profundidade, nesta ordem, ocupando assim o volume aproximado de 12,4 cm³, conforme Figura 1:



Figura 1 - Dimensões do material escolhido

Primeiramente foi feito um desmonte de três baterias para possibilitar uma análise estrutural e química, assim como quantificar os elementos que a compõem. O desmonte foi feito manualmente com o auxílio de ferramentas simples, de uso doméstico, tais como chave de fenda, alicate, faca e martelo.

É importante ressaltar que houve uma grande preocupação em relação ao manuseio dos materiais que compõem a bateria. Luvas de látex, máscara de gás e avental de laboratório foram utilizados para prevenir o contato com o eletrólito, pois o contato prolongado destes elementos com a pele pode causar irritações. Definitivamente mais nocivo, porém, é o desprendimento de gases prejudiciais à saúde quando do rompimento do invólucro metálico que protege a bateria. Além de possuir uma coloração esverdeada, estes gases possuem um odor muito forte que rapidamente irritam as vias respiratórias. Por este motivo, é necessário realizar a operação de desmontelamento dentro de uma capela, onde os gases desprendidos são sugados pelo sistema de exaustão.

Feito isso, retira-se todo o conteúdo. Nota-se uma espécie de rocambole: uma fita de plástico de aproximadamente 4 cm de largura por 60 cm de comprimento enrolada em uma fina lâmina de cobre e outra de alumínio com as mesmas larguras e metade do comprimento da fita de plástico. Desenrolam-se facilmente estas lâminas, revelando materiais de coloração negra impregnados nas lâminas de cobre e de alumínio: são soluções de carbono (ânodo) e LiCoO₂ (catodo), respectivamente. A Figura 2 mostra os componentes da bateria, com as duas lâminas supracitadas à direita da imagem.

A primeira etapa do processo de reciclagem das baterias se dá pelo processo de cominuição. Chaves e Peres⁽⁵⁾ definem cominuição como o “conjunto de operações de redução de tamanhos de partículas minerais, executado de maneira controlada e de modo a cumprir um objetivo pré-determinado.” O intuito desta primeira etapa é somente condicionar as amostras para o tratamento hidrometalúrgico de separação das partes plásticas e metálicas das baterias.



Figura 2 - Componentes de uma bateria desmontada

As baterias, depois de selecionadas e pesadas, foram levadas ao britador de mandíbulas marca Furlan, modelo BM-2010 de 7,5 CV @ 380 rpm, do LTM (Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais), localizado nas dependências do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP, São Paulo. Com a abertura das mandíbulas na posição fechada (APF) regulada para aproximadamente 10 mm, foi dado início à britagem.

Foi adicionada água destilada na proporção sólido/líquido de 4:3 kg/NL e assim deixados por uma hora para que as baterias britadas absorvessem parte da água. Chaves e Peres⁽⁵⁾ explicam que a água é um excelente meio de transporte e dissipação de calor, e ainda reduz a perda de material dos eletrodos no processo de cominuição pelo abatimento das poeiras. Takahashi⁽⁶⁾ enfatiza que “a introdução do moinho de mandíbulas foi feita com o objetivo de apenas fazer-se uma abertura na carcaça de plástico e nos acumuladores, sem haver a moagem propriamente dita”.

O material, úmido, foi então levado ao Laboratório de Tratamento de Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, onde se encontra o moinho de facas da marca Rone, modelo FA-2305 da linha F de moinhos granuladores. A grelha utilizada foi a grelha com abertura de 9 mm, pois segundo Takahashi,⁽⁶⁾ as grelhas com aberturas 3 mm e 6 mm disponíveis no laboratório causavam aquecimento demasiado da carga, com o aparecimento de eventuais fagulhas durante o processo de moagem. Colocada toda a carga de material dentro do moinho, este permaneceu ligado durante aproximadamente 30 minutos, tempo o suficiente para que toda a carga fosse processada.

Todo o material proveniente da moagem, tanto o moído quanto o retido na grelha (mantidos em recipientes separados), foi levado à estufa do Laboratório de Hidrometalurgia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP e lá permaneceu pelo período de 72 horas à temperatura constante de 65°C.

Depois de seco, fez-se necessário tomar uma parte do material para tratamento e análise. O método de homogeneização e quarteamento escolhido para este trabalho foi o método das pilhas alongadas por ser o mais adequado a situações laboratoriais. Luz et al (2004) descrevem o procedimento correto de preparação da amostra, no qual se faz uma pilha longitudinal com o material a ser quarteado e a separa em quatro

partes aproximadamente iguais. Em seguida, pega-se as porções diametralmente opostas desta pilha e as misturam, obtendo-se duas porções distintas, que devem ser colocadas em sentido contrário sob velocidade constante com o intuito de formar uma nova pilha. O material constituinte das extremidades desta nova pilha deve ser retomado, sendo novamente distribuído na nova pilha. Para o quarteamento, formam-se duas pilhas com as porções diametralmente opostas da pilha original. Repete-se este procedimento até obter a quantidade desejada de material.⁽⁷⁾

Esta amostra foi então posta em um béquer com água destilada e submetida ao aparelho de ultra-som marca Maxi Clean, modelo USC-750 do Laboratório de Tratamento de Resíduos Sólidos pelo período de 30 minutos. A utilização de ultra-som tem o intuito de promover a liberação das partículas impregnadas nos eletrodos de cobre e alumínio, uma vez que estas partículas são indesejáveis no processo de recuperação dos metais em questão.

Com a ajuda de um equipamento de filtração a vácuo e utilizando filtros de papel quantitativo, o produto do ultra-som foi filtrado e então levado à etapa de peneiramento.

Para este trabalho, a etapa de peneiramento foi feita com o intuito de descobrir qual a melhor faixa de corte para a obtenção da maior fração em massa de cobre e alumínio metálicos com a menor quantidade possível de outros elementos como carbono, cobalto e lítio. Sabe-se, entretanto, que o plástico presente na amostra possui dimensões tão grandes quanto as partículas de cobre e de alumínio; por outro lado sua densidade é baixa, resultando em baixa fração mássica do todo. Dois métodos distintos de peneiramento foram feitos a título de comparação de eficiência do processo: a seco e a úmido.

As peneiras utilizadas em ambos os processos são da marca Granutest, da empresa Telastem Peneiras para Análises Ltda. As aberturas das peneiras escolhidas foram: 4,76; 2,38; 1,00; 0,250; 0,106; 0,053 mm. O equipamento utilizado para o peneiramento a seco foi uma das peneiras vibratórias do Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais. Devidamente montado, o material foi colocado na primeira peneira e o equipamento foi então programado para permanecer em funcionamento pelo tempo de 15 minutos. Já para o peneiramento a úmido são necessárias três bacias com água e três baldes grandes vazios. Adicionalmente, um picete com água pode ser bastante útil no manuseio das peneiras, uma vez que o material molhado se torna difícil de trabalhar.

De todas as frações resultantes do peneiramento a úmido foram retiradas alíquotas de 5 gramas, armazenadas em frascos separados e levados para uma análise química. A análise química foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, e as espécies analisadas foram carbono, lítio, cobalto, alumínio, cobre e materiais inertes. A empresa responsável por tal análise foi a CELQA – Laboratório de Química Analítica, localizada na cidade de Sorocaba, interior paulista.

Com os resultados da análise química, foi possível definir as duas melhores malhas das peneiras para maior eficiência no processo de obtenção de cobre e alumínio metálicos.

Para o ensaio de elutriação, foi utilizado o oversize da peneira maior, de 1,00 mm. O equipamento utilizado foi o elutriador de vidro do Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais, customizado para utilização laboratorial. Com o equipamento devidamente montado, suspenso por garras em suportes de ferro e ligado à rede de água através de mangueiras, define-se uma vazão inicial baixa de água para

que se possa analisar o comportamento da amostra ao longo da coluna do elutriador. As impurezas do produto da elutriação foram separados por catação manual, com o auxílio de uma pinça.

Por fim, foi escolhido o método de separação por meio denso com a finalidade de separar as partículas de alumínio das de cobre. Araújo (2006) em sua tese utilizou bromofórmio com sucesso na separação de cobre e alumínio metálicos.⁽⁸⁾ Com densidade de $2,890 \text{ g/cm}^3 @ 20^\circ\text{C}$, o bromofórmio, um líquido orgânico, volatiliza-se com facilidade e, portanto, deve ser manuseado em capela. O produto da separação que flutuou deve ser removido com o auxílio do pescador, como ilustra a figura 3, e colocado no filtro para remoção do excesso de bromofórmio. A parte do produto que afundou deve ser mantida no recipiente; o bromofórmio utilizado, porém, deve ser transferido para o outro béquer, vazio, para que o processo seja refeito com uma outra fração da amostra.



Figura 3 - Agitação com vareta de aço inoxidável

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os componentes encontrados foram classificados segundo relevância para a análise deste trabalho. A saber: carcaça plástica, acumulador prismático de alumínio, contatos elétricos e placa de circuito integrado, isolante de filme polimérico, etiqueta auto-adesiva, eletrodo de cobre, eletrodo de alumínio, lâmina de copolímero, pó de LiCoO_2 e pó de grafite. A massa total foi calculada algebricamente. O resultado pode ser visto na Figura 4:

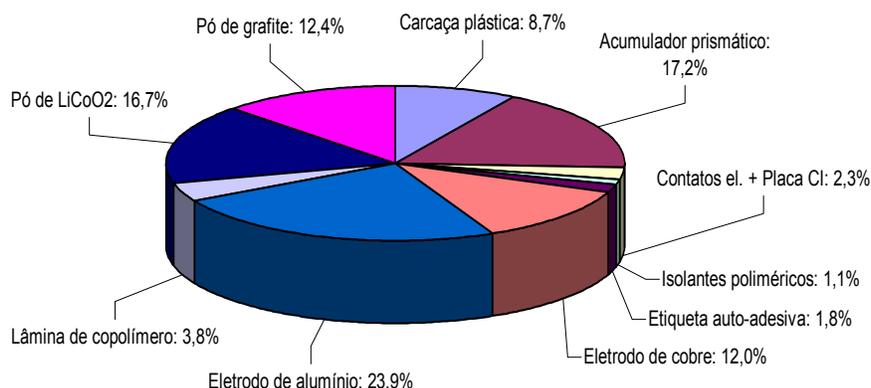


Figura 4 – Percentual dos componentes na bateria

A perda de massa durante os processos de britagem e moagem são, respectivamente, da ordem de 1% e 14%, e pode ser devida à aderência da solução do eletrólito nas paredes dos equipamentos e, principalmente, ao desprendimento de finos.

A baixa eficiência do processo de bombardeamento por ultra-som utilizando potência e frequência específicas (próprias do equipamento utilizado e não parametrizáveis), apesar de ter sido visualmente confirmada, não foi quantificada. O que se pode notar é que existe uma relação entre a quantidade de material a ser processada e o tempo de processamento: quanto mais material, maior o tempo. Além disso, é facilmente notável que as partículas de material ativo se desprendem com mais facilidade dos eletrodos de cobre do que os de alumínio. Ao final dos 60 minutos do procedimento, era possível notar visualmente material ainda impregnado nas partículas de alumínio.

E devido a esta baixa eficiência, o processo de separação por elutriação e por meio denso foram comprometidos, uma vez que os finos encontravam-se impregnados nas lâminas metálicas, principalmente as de alumínio.

4 CONCLUSÕES

É primordial a britagem e imersão em água das amostras, pois o processo de moagem libera grande quantidade de finos. Uma alternativa ao método utilizado seria o uso de coifas para exaustão e tratamento dos finos gerados na moagem.

O aparelho de ultra-som utilizado é inadequado ao propósito, pois o processo de separação dos pós impregnados nas lâminas de materiais metálicos mostrou-se ineficiente. Mesmo aplicando o bombardeamento de ultra-som pelo extenso período de 60 minutos, não foi possível liberar todo o pó impregnado nas partículas metálicas, principalmente das partículas de alumínio.

A elutriação é uma forma bastante eficiente de separar plástico dos materiais metálicos (alumínio e cobre, mais especificamente). Utiliza como fluido água de torneira e é um equipamento relativamente fácil de ser manipulado. Seus produtos não exigem maiores tratamentos além da secagem.

A separação por meio denso utilizando bromofórmio também se mostrou uma forma bastante eficiente de separar alumínio do cobre. Apesar do considerável percentual de impurezas encontrado na fração de cobre, o processo mostrou-se bastante eficiente; a causa dos altos índices de impurezas encontrados são reflexo da baixa eficiência do processo de bombardeamento por ultra-som.

REFERÊNCIAS

- 1 Portal da Agência Nacional de Telecomunicações. Acesso em Dezembro de 2007. Disponível em <www.anatel.gov.br>
- 2 Diário Oficial da União. "Resolução CONAMA nº257 de 30 de Junho de 1999. Brasil, 1999.
- 3 PEDRO, A.F.P. "Comentários sobre a Resolução CONAMA Nº 257, de 30 de junho de 1999". Artigos e Publicações de Pinheiro Pedro Advogados. São Paulo, 2005.
- 4 Site na internet da Motorola do Brasil Ltda. Acesso em Novembro de 2007. Disponível em <www.motorola.com.br>

- 5 CHAVES, A.P. e PERES, A.E.C. "Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Britagem, Peneiramento e Moagem". Volume 3. São Paulo. Signus Editora, 2006.
- 6 TAKAHASHI, V.C.I. "Reciclagem de baterias de íons de lítio: condicionamento físico e extração do cobalto". Dissertação de Mestrado em Engenharia. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007.
- 7 LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A. e ALMEIDA, S.L.M. "Tratamento de Minérios". 4ª Edição. CETEM-MCT, Rio de Janeiro, 2004.
- 8 ARAÚJO, M.C.P.B. "Reciclagem de fios e cabos elétricos." Dissertação de Mestrado em Engenharia. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2006.