

MARCEL TOUMA

***Uso de operações unitárias de mineração para o
tratamento de sucata de baterias de celular íon-lítio***

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo

2002

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo a caracterização de sucata de baterias de Íons de Li usadas em telefones celulares. Será estudado o tratamento deste tipo de bateria utilizando operações unitárias de mineração a fim de prepará-las para um posterior processo de reciclagem.

As baterias recarregáveis de íons de lítio têm como catodo um óxido de lítio e cobalto (LiCoO_2) e como anodo grafita ou carbono. O eletrólito é um líquido orgânico como, por exemplo, o EC+DEC (etileno carbonato+dietil carbonato), onde são dissolvidas substâncias como LiClO_4 , LiBF_4 ou LiPF_6 .

A reciclagem de baterias secundárias de celular de lítio, diferentemente das baterias de níquel cádmio, tem um apelo financeiro, já que não são tóxicas como as de NiCd, que devem ser recicladas para evitar a contaminação do meio ambiente.

A recuperação dos metais da bateria de lítio tem muito valor, pois o lítio custa US\$ 95,44/kg enquanto que o cobalto custa US\$ 47,20/kg.

O tratamento da sucata se iniciou através do desmantelamento manual das baterias de íons de lítio. Deste, constatou-se que 70% do peso total das baterias de celular eram de acumuladores.

Após isso, os ensaios de difração de raios-X, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica e análise química foram realizados para a caracterização da sucata.

Depois do desmantelamento manual, dois processos foram definidos para o condicionamento das baterias usadas de íons de lítio. Os processos previam a passagem das baterias por algumas operações unitárias de mineração.

O processo 1 consistiu em passar as baterias de celular por: moinho de facas, separação magnética, separação eletrostática, moinho de bolas de baixa energia (por 3h) e ensaio granulométrico (por 0,5h).

Já o processo 2 consistiu em moinho de facas, separação magnética, separação eletrostática e ensaio granulométrico com anilhas (por 2h).

Realizou-se uma análise química por espectrometria de absorção atômica do material obtido ao final dos ensaios granulométricos a fim de descobrir se houve algum tipo de contaminação e se a concentração do óxido de lítio e cobalto ocorreu com sucesso.

As conclusões as quais pôde-se chegar após a análise dos resultados obtidos neste trabalho foram:

- As baterias de íons de Li usadas apresentam em sua composição cerca de 1,61% de Li e 10,1% de Co
- As perdas de massa dos processos estudados são referentes em sua maioria a perdas de eletrodo positivo ($\text{LiCoO}_2 + \text{C} + \text{PVDF}$), assim ao final dos processos não houve concentração de Li e Co em relação à composição inicial da bateria
- Em princípio o processo 2 gerou amostras melhores para o posterior tratamento pirometalúrgico, uma vez que estas apresentam uma menor contaminação com Cu que as amostras obtidas pelo processo 1.

As maiores perdas nos dois processos são causadas essencialmente pelo catodo, um pó que contém Co e Li que são o maior interesse neste projeto. Logo, uma mudança de processo seria necessária.

Uma primeira alternativa seria a mudança para procedimentos que fossem feitos em circuito fechado contendo coletores de pó e filtros, que eliminariam a perda do óxido de lítio e cobalto.

Outra alternativa seria a substituição de algum processo unitário que tivesse o mesmo resultado daqueles empregados neste projeto, mas que pudessem ser feitos por via aquosa, fazendo com que o LiCoO_2 não fosse perdido para a atmosfera.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas	v
1 Introdução	1
1.1 Moinho de facas	8
1.2 Moinho de bolas	9
1.3 Separação Magnética	10
1.4 Separação Eletrostática	11
2 Objetivos.....	13
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Caracterização da sucata	16
3.1.1 Desmantelamento manual das baterias	17
3.1.2 Difração de raios-X.....	19
3.1.3 Análise térmica	20
3.1.4 Análise química	21
3.2 Processo estudado.....	21
3.2.1 Moinho de facas.....	22
3.2.2 Separação magnética.....	23
3.2.3 Separação eletrostática.....	23
3.2.4 Moinho de bolas	23
3.2.5 Ensaio granulométrico	24
3.2.6 Análise química dos ensaios granulométricos do processo estudado.....	24
4 Resultados Experimentais e Discussões	25
4.1 Desmantelamento manual das baterias	25
4.2 Abertura manual dos acumuladores	26

4.2.1 Difração de raios-X.....	28
4.2.2 Análise térmica	31
4.2.3 Análise química por fluorescência de raios-X dos componentes provenientes do desmantelamento manual.....	36
4.3 Fluxograma do desmantelamento manual das baterias	37
4.4 Operações unitárias e processos utilizados no processo estudado	38
4.5 Resultados das operações unitárias	39
4.6 Análise química dos ensaios granulométricos do processo estudado.....	42
4.6.1 Quantidade de Cu	43
4.6.2 Quantidade de Co	44
4.6.3 Quantidade de Li	44
4.6.4 Quantidade de Al	45
4.7 Análise química por espectrometria de absorção atômica do eletrodo positivo ..	45
4.8 Comparação das análises químicas do catodo e dos ensaios granulométricos ...	46
4.8.1 Hipóteses de diminuição de perdas.....	48
5 Conclusões	49
Referências Bibliográficas	50

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Explicação de como a contaminação por pilhas ou baterias pode ocorrer. ⁰	2
Figura 1.2 – Leis e depósitos para as pilhas e baterias no mundo. ⁽⁵⁾	3
Figura 1.3 – Densidade de energia de vários tipos de baterias recarregáveis, presente (não hachurado) e futuro (hachurado) baseados nos eletrodos ⁽¹¹⁾	5
Figura 1.4 – Número de células vendidas mundialmente nos anos de 1995 e 1996 (dados de <i>Battery Association of Japan (1997)</i>) ⁽¹¹⁾	5
Figura 1.5 – Esquema do mecanismo de carga e descarga da bateria secundária de lítio ⁽¹¹⁾	7
Figura 1.6 – Corte do acumulador cilíndrico encontrado nas baterias escolhidas ⁽¹¹⁾	7
Figura 1.7 – Parte interna do moinho de facas utilizado para moer as baterias de celular de íons de lítio ⁰	9
Figura 1.8 – Desenho esquemático das lâminas do moinho de facas da Figura 1.7 ⁽¹⁸⁾	9
Figura 1.9 – Esquema de um moinho de bolas ⁰	10
Figura 1.10 – Diagrama esquemático de um separador magnético de correias cruzadas ⁽²¹⁾	11
Figura 1.11 – Esquema do separador eletrodinâmico ou de alta tensão ⁽²¹⁾	12
Figura 3.1 - Bateria de íon Li de extra capacidade para o MicroTAC®.....	14
Figura 3.2 – Bateria de íon Li utilizada no estudo sem parte da carcaça plástica mostrando um par de acumuladores e partes elétricas e eletrônicas.....	14
Figura 3.3 – (a) Foto do acumulador encontrado dentro das baterias de íon Li.....	14
Figura 3.4 - (a) Foto do acumulador sendo aberto com o auxílio de uma morsa.....	15
Figura 3.5 - (a) Foto do componente principal (bobina) encontrado dentro dos acumuladores ao se retirar a carcaça metálica.....	15
Figura 3.6 – (a) Foto da bobina desenrolada mostrando as lâminas metálicas recobertas e o polímero que as separam.....	16
Figura 3.7 – Retirada da carcaça plástica com o auxílio de um morsa.....	17
Figura 3.8 – Desenho esquemático de um acumulador cilíndrico encontrado dentro das baterias de íons de Li de extra capacidade para o celular MicroTAC® da Motorola®.....	18
Figura 3.9 – Esquema da abertura dos acumuladores.....	18
Figura 3.10 – Curva Típica de DTA ⁰	20
Figura 3.11 - Fluxograma das operações unitárias do processo estudado.....	22
Figura 4.1 – Porcentagem dos componentes das baterias desmanteladas.....	26
Figura 4.2 – Porcentagem em peso das partes dos acumuladores desmantelados.....	26
Figura 4.3 – Porcentagem em massa dos componentes da lâmina metálica anódica recoberta.....	27
Figura 4.4 – Porcentagem em massa dos componentes da lâmina metálica catódica recoberta.....	28
Figura 4.5 – Porcentagem em peso dos componentes do cátodo.....	28

Figura 4.6 – Espectro de difração de raios-X da lâmina metálica anódica.....	29
Figura 4.7 - Espectro de difração de raios-X da lâmina metálica catódica.....	29
Figura 4.8 - Espectro de difração de raios-X do material que recobre a lâmina metálica anódica.....	30
Figura 4.9 - Espectro de difração de raios-X do material que recobre da lâmina metálica catódica	30
Figura 4.10 – Curva DTA do catodo, ensaio realizado com ar sintético.	31
Figura 4.11 – Curvas TG (linha contínua) e DTG (linha tracejada) do catodo, ensaio realizado com ar sintético.	32
Figura 4.12 – Curva DTA do catodo, ensaio realizado com atmosfera inerte (N ₂).....	33
Figura 4.13 – Curvas TG (linha contínua) e DTG (linha tracejada) do catodo, ensaio realizado com atmosfera inerte (N ₂).	33
Figura 4.14 – Curva DTA do anodo, ensaio realizado ar sintético.	34
Figura 4.15 – Curvas TG (linha contínua) e DTG (linha tracejada) do anodo, ensaio realizado ar sintético.	34
Figura 4.16 – Curva DTA do anodo, ensaio realizado com atmosfera inerte (N ₂).	35
Figura 4.17 – Curvas TG (linha contínua) e DTG (linha tracejada) do anodo, ensaio realizado com atmosfera inerte (N ₂).	36
Figura 4.18 – Fluxograma que mostra como foi feito o desmantelamento manual juntamente com a porcentagem em peso de cada componente.	38
Figura 4.19 - Fluxograma das operações unitárias do processo estudado com os rendimentos e massas de cada etapa.	39
Figura 4.20 - Fluxograma das operações unitárias do processo.	40
Figura 4.21 - Fluxograma das operações unitárias do processo supondo uma massa inicial de 100g.....	41

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Quadro comparativo entre as baterias recarregáveis portáteis disponíveis no mercado ⁽¹⁰⁾	4
Tabela 3.1 – Condições utilizadas na análise térmica	21
Tabela 4.1 - Pesagem inicial das baterias desmanteladas.....	25
Tabela 4.2 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios-X de diversos componentes dos acumuladores. Dados apresentados em % de elementos. Base calcinada, valores normalizados a 100%. (campos em branco indicam elementos não detectados).....	37
Tabela 4.3 – Resultado da análise química dos ensaios granulométrico dos processos 1 e 2.....	42
Tabela 4.4 – Resultado da análise química dos ensaios granulométrico dos processos 1 e 2 cujos valores foram multiplicados pela porcentagem em massa do ensaio granulométrico dando a quantidade de cada material presente em cada granulometria.....	43
Tabela 4.5 – Resultados das análises químicas por espectrometria de absorção atômica de amostras do catodo e do anodo.....	45
Tabela 4.6 – Cálculos da quantidade de Li e Co em cada bateria de celular.	45
Tabela 4.7 – Cálculos teóricos da concentração de Li e Co a serem encontrados ao final do processo estudado.	46
Tabela 4.8 – Concentração total de lítio e cobalto presente nas amostras dos ensaios granulométricos dos processos 1 e 2.	47
Tabela 4.9 – Cálculos da quantidade eletrodo positivo na bateria de celular inteira.....	47
Tabela 4.10 – Cálculo da quantidade de Li e Co final considerando uma perda não homogênea.....	48

1 Introdução

Desde o dia 22 de julho de 2000, a resolução 257/99 do Conselho Nacional de Meio ambiente (Conama), órgão do Ministério do Meio Ambiente, obriga os fabricantes e importadores de pilhas e baterias a recolhê-las e tratá-las de maneira ambientalmente correta. A lei de crimes ambientais 9605 prevê punição aos infratores flagrados jogando estes materiais no lixo comum: 1 a 4 anos de prisão e multa. O Brasil é o único país da América do Sul que já tem leis sobre o assunto.⁽¹⁾

Todos os tipos de baterias, que costumam durar até dois anos ou cerca de 400 cargas, podem ser entregues para serem recicladas ou inutilizadas. A maior preocupação, porém, é com as que contêm níquel-cádmio (NiCd), combinação prejudicial ao meio ambiente. A resolução também torna obrigatório o recolhimento de baterias veiculares e industriais.⁽²⁾

As pilhas comuns, alcalinas e tipo botão usadas em relógios, rádios, etc. podem ser jogadas em lixo doméstico, porque os fabricantes e os importadores brasileiros que comercializam seus produtos legalmente já atendem às determinações.⁽²⁾

Os programas de coleta não dão lucro financeiro para as empresas. Acredita-se que o ganho está em valorizar a imagem de empresa preocupada com o meio ambiente.⁽²⁾

A Resolução do Conama faz menção à sinalização nas embalagens do produto, mas em nenhum momento deixa claro quem deve informar a população, se é a indústria ou o governo.⁽³⁾

Segundo Luiz Antônio Coelho, coordenador do Grupo Setorial de Pilhas e Lanternas da Associação Brasileira da Indústria Eletroeletrônica (Abinee), o maior problema ainda é a conscientização do povo e o fato de a população ainda estar bastante desinformada sobre a questão.⁽³⁾

No entanto, nem a Abinee e nem o Ministério do Meio Ambiente, responsável pela fiscalização do recolhimento pelas empresas, possuem dados consolidados sobre a quantidade destas baterias ainda presente no mercado, tampouco um percentual do quanto já foi recolhido. Este tipo de bateria já não é utilizado na fabricação de celulares atualmente, que empregam as de íon-de-lítio ou de níquel metal hidreto, consideradas não poluentes pela lei brasileira.⁽³⁾

Quando a bateria de celular começa a apresentar falhas, a pessoa que a tem deve levá-la a uma autorizada para identificar o problema. Se o tempo útil dela se extinguiu, o

usuário deverá depositar a bateria em urnas de coleta nos pontos autorizados das fornecedoras, que fazem a reciclagem do material.⁽⁴⁾

Se a bateria não for depositada nos postos autorizados, pode ocorrer a contaminação (Figura 1.1) dos seres humanos ao entrar em contato com o cádmio.⁽³⁾



Figura 1.1 – Explicação de como a contaminação por pilhas ou baterias pode ocorrer.⁽⁵⁾

Nos pontos de coleta, as baterias são separadas de acordo com o modelo e enviadas para as fábricas, onde são armazenadas em contêineres e enviadas para reciclagem. É importante saber que esse material não pode ser reutilizado de modo caseiro.⁽⁴⁾

No Brasil ainda não existe uma empresa capaz de produzir uma pilha nova a partir da velha, como na Suíça (Figura 1.2). Contudo, há uma empresa (Indústria Química Suzaquim, que fica em Suzano, São Paulo) capaz de fabricar corantes usados em tintas, vidros, pisos e cerâmicas a partir de reciclagem de pilhas e baterias.

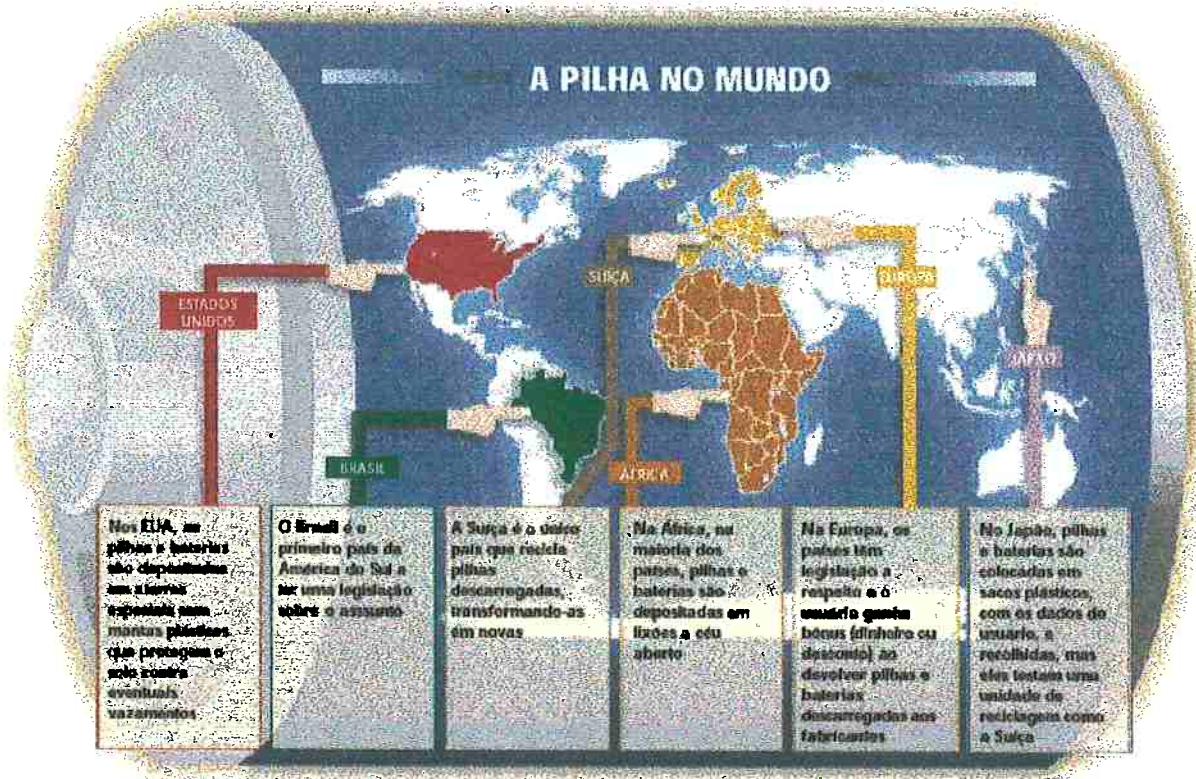


Figura 1.2 – Leis e depósitos para as pilhas e baterias no mundo.⁽⁵⁾

Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) cerca de 1% do lixo urbano é constituído por resíduos sólidos urbanos contendo elementos tóxicos⁽⁶⁾. Esses resíduos são provenientes de lâmpadas fluorescentes, termômetros, latas de inseticidas, pilhas, baterias, latas de tinta, entre outros produtos que a população joga no lixo, pois ela não sabe de que se trata de resíduos perigosos contendo metais pesados ou elementos tóxicos, ou não tem alternativa para descartar esses resíduos.

O encaminhamento das baterias a aterros urbanos deve-se ao fato deste tipo de resíduo ser decorrente da atividade de consumo da população. Assim, segundo a legislação vigente, o setor público é o responsável de sua coleta e posterior destinação. Como estes resíduos, outros tipos de resíduos urbanos são considerados igualmente "*perigosos*". A palavra *perigosos* citada aqui foi destacada, uma vez que não existe este tipo de classificação para resíduos urbanos. A classificação como resíduo sólido perigosos é utilizada apenas para resíduos sólidos industriais.

As pilhas e baterias apresentam em sua composição metais pesados considerados perigosos à saúde humana e ao meio ambiente.⁽⁷⁾

Uma maneira de reduzir o impacto ambiental do uso de pilhas e baterias, é a substituição de produtos antigos por novos que propiciem um maior tempo de uso, como

por exemplo o uso de pilhas alcalinas ou de baterias recarregáveis no lugar de pilhas comuns. Outra maneira, também, é a eliminação ou, pelo menos, a diminuição da quantidade de metais pesados na constituição das pilhas e baterias, que já está sendo feito com a eliminação das pilhas que apresentam mercúrio em sua composição.

As baterias recarregáveis representam hoje cerca de 8% do mercado europeu de pilhas e baterias. Dentre elas pode-se destacar a de níquel-cádmio (Ni-Cd) devido à sua grande representatividade. Atualmente, cerca de 70% das baterias recarregáveis são de Ni-Cd. O uso de baterias recarregáveis está aumentando a uma taxa de 15 a 20% ao ano e espera-se um aumento na profusão deste tipo de material devido à expansão da telefonia celular⁽⁸⁾.

Estas baterias podem ser potencialmente consideradas como materiais economicamente recicláveis devido aos seus teores de níquel, cádmio e lítio, que são metais com alto valor agregado, em contraste com as pilhas secas e alcalinas cuja reciclagem não é economicamente viável. Porém, em alguns países da Europa, notadamente na Suíça, as autoridades ambientais obrigam os fabricantes a custearem programas e processos de reciclagem.

As baterias recarregáveis de níquel metal hidreto (NiMH) são aceitáveis em termos ambientais e tecnicamente podem substituir as de Ni-Cd em muitas de suas aplicações, mas o preço da produção daquelas ainda é elevado quando comparado ao destas⁽⁹⁾.

O tipo de bateria recarregável mais recentemente colocado no mercado visando dar uma opção à utilização da bateria de Ni-Cd é a bateria de íons de lítio. A Tabela 1.1 mostra algumas características dos 3 tipos de baterias recarregáveis citados anteriormente⁽¹⁰⁾.

Tabela 1.1 - Quadro comparativo entre as baterias recarregáveis portáteis disponíveis no mercado⁽¹⁰⁾.

	Ni-Cd	NiMH	Íons de Lítio
Densidade de Energia (Wh/kg)	40-60	60-80	100
Ciclo de Vida	1500	500	500-1000
Tempo de carga rápida	1h	2-4h	8-15h
Tolerância à sobrecarga	moderada	Baixa	muito baixa
Custo típico (US\$) [†]	50	70	100
Uso comercial desde	1950	1990	1991

* quantidade de ciclos de carga/descarga para a capacidade da bateria decair de 100% para 80%

[†] Preço em US\$ com referência nos Estados Unidos em maio/98

A bateria de íons de lítio recarregável tem uma capacidade de armazenamento 40% maior do que uma bateria de Ni-Cd de tamanho equivalente.

Por causa disso, as baterias recarregáveis de íons de Li são consideradas como a melhor opção de armazenamento de energia para os aparelhos eletrônicos atuais. Outro motivo que destaca esse tipo de bateria é a sua alta densidade de energia⁽¹¹⁾ (Figura 1.3).

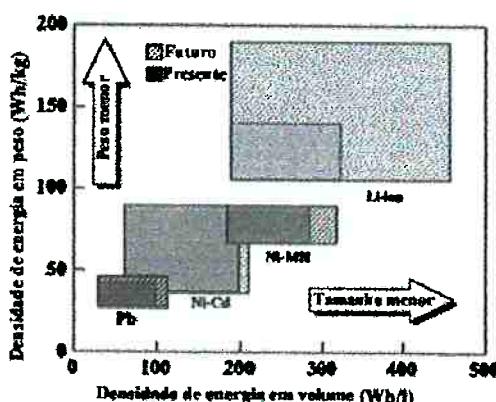


Figura 1.3 – Densidade de energia de vários tipos de baterias recarregáveis, presente (não hachurado) e futuro (hachurado) baseados nos eletrodos⁽¹¹⁾.

Como se pode ver na Figura 1.3, as baterias recarregáveis de íons de Li tem a vantagem de ter 1,5 vezes o volume, 1,5 a 2 vezes a densidade de energia em peso, e aproximadamente 3 vezes a voltagem (~3,6V) de uma bateria de Ni-Cd, por exemplo. As altas performances desta bateria têm levado a vários desenvolvimentos recentes em telefones celulares, computadores pessoais com monitores de cristal líquido (LCD) e computadores de alta velocidade (Figura 1.4). Por exemplo, uma bateria de celular, do tipo em questão, pesando 95g e contendo uma célula de Li com as dimensões de 46mm de largura, 22mm de comprimento e 11mm de grossura, pode operar durante 6h de conversação e 600h em espera⁽¹¹⁾.

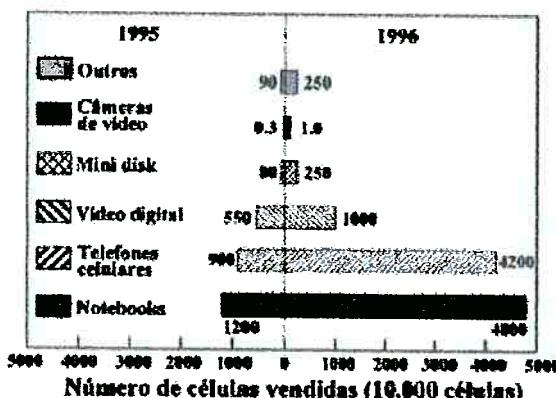


Figura 1.4 – Número de células vendidas mundialmente nos anos de 1995 e 1996 (dados de *Battery Association of Japan (1997)*)⁽¹¹⁾.

Por causa da grande demanda do mercado consumidor de eletrônicos e, também, de veículos elétricos, vem sendo realizado um desenvolvimento na densidade de energia, corrente de saída, segurança e custo das baterias de íons de Li.

Quanto aos aspectos químicos e físicos das baterias secundárias de íons de Li, é necessário entender porque as baterias primárias de Li evoluíram para as baterias recarregáveis de íon Li. Na década de 1970, as baterias primárias de Li começaram a ser comercializadas. Este tipo pode ser encontrado em várias conformações e os exemplos mais comuns são as baterias em forma de botão, usadas amplamente em relógios e agendas eletrônicas, e aquelas em forma cilíndrica, amplamente difundida no mercado brasileiro.

Na década de 80 foi feito um esforço no sentido de se desenvolver uma bateria recarregável de lítio, mas devido a problemas de superaquecimento durante a carga da bateria esta não pôde ser comercializada. Outro problema encontrado foi o fato deste tipo de bateria não ter um ciclo de vida longo o suficiente comparado com os outros tipos de baterias secundárias no mercado.

No intuito de se resolver esse problema, o lítio metálico utilizado nas baterias primárias foi substituído por LiCoO_2 , um material não metálico. Contudo, essas baterias não deixaram de usar os íons de lítio nas reações.

Essa substituição ocorreu por motivos de segurança, já que as baterias de Li metálico apresentam uma densidade de energia mais elevada que as baterias não metálicas de lítio e não haveria motivo para tal mudança. Essa troca de material metálico por não metálico viabilizou a comercialização dessas baterias⁽¹⁰⁾.

Temos, na bateria, dois eletrodos. O positivo é formado por Li, enquanto o negativo pode ser feito de diversos tipos de materiais, como SO_2 , FeS_2 , monofluoreto de carbono, e, principalmente, MnO_2 ^(12, 13).

Existe uma diferença entre as baterias de íons de Li recarregáveis e as não recarregáveis. O cátodo utilizado na primeira difere da da segunda. Enquanto as baterias primárias usam o lítio metálico, as secundárias utilizam um material do tipo Li_xMA_2 no eletrodo positivo, grafite no eletrodo negativo e LiPF_6 como eletrólito. Alguns exemplos de materiais usados no cátodo são LiCoO_2 , LiNiO_2 e LiMn_2O_4 (Figura 1.5). Estes materiais, quando no eletrodo positivo, estão juntamente com carbono e com um polímero cuja função é de grudar o óxido de lítio e o C à lâmina metálica deste eletrodo. Esse polímero é o PVDF ($[\text{CH}_2\text{CF}_2]_n$) - *Poli(vinylidene fluoride)*⁽¹¹⁾.

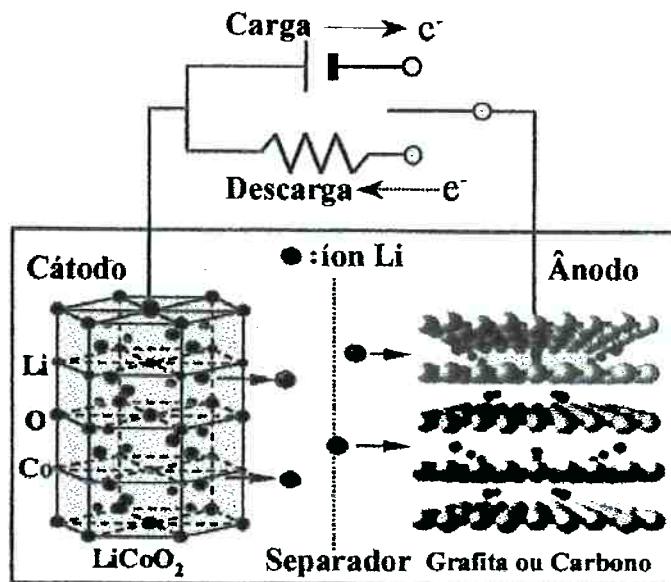


Figura 1.5 – Esquema do mecanismo de carga e descarga da bateria secundária de lítio⁽¹¹⁾.

Entre os dois eletrodos é colocado um separador de polietileno (PE) e de polipropileno (PP). Este separador tem cerca de $25\mu\text{m}$ de espessura (Figura 1.6).⁽¹¹⁾

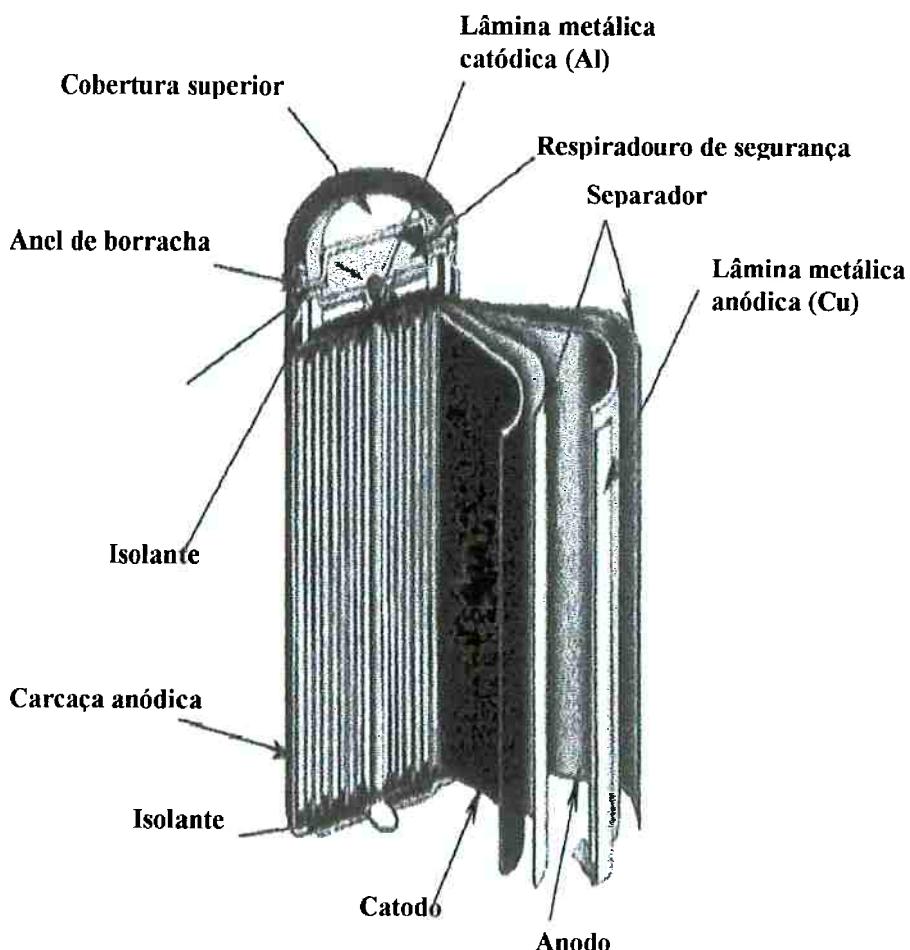
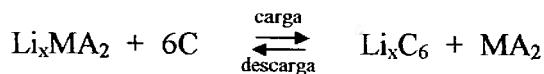


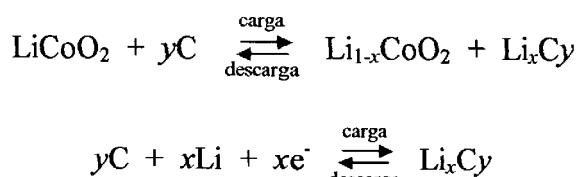
Figura 1.6 – Corte do acumulador cilíndrico encontrado nas baterias escolhidas⁽¹¹⁾.

O eletrólito é um líquido orgânico como o EC+DEC (EC é etileno carbonato e DEC é dietil carbonato^(14,15)) ou outro tipo de polímero estável a altas voltagens. No eletrólito de sal de lítio são dissolvidas substâncias como LiClO_4 e LiBF_4 , além do LiPF_6 já citado⁽¹⁶⁾.

As reações de carga e descarga da célula de lítio podem ser vistas pelo equacionamento a seguir:



Num exemplo mais específico tendo LiCoO_2 como cátodo, tem-se⁽¹¹⁾:



A presença de lítio metálico não é observada em nenhuma etapa do ciclo de carga e descarga. Isso mostra que ao usar este tipo de bateria haverá uma maior segurança do que trabalhar com o lítio metálico.

A recuperação dos metais tem muito valor pois o lítio custa US\$ 95,44/kg enquanto que o cobalto custa US\$ 47,20/kg⁽¹⁷⁾. O Li custa duas vezes mais que o Co, porém este está presente (em massa) na bateria 8,5 vezes mais que o lítio, porque a fórmula estrutural do óxido de lítio e cobalto é LiCoO_2 ⁽¹¹⁾.

Como neste projeto muitas operações unitárias de mineração foram utilizadas, decidiu-se explicar o funcionamento destas e seus princípios de operação. Já que para utilizar as máquinas, foi necessário estudar o funcionamento delas e, principalmente, o produto obtido ao final de cada procedimento.

1.1 Moinho de facas

O moinho de facas trabalha pela passagem do material entre duas facas que se deslocam com uma velocidade constante.

Normalmente, o que se quer como produto é um material particionado. Isto é conseguido devido à existência da peneira que não permite a passagem de partículas maiores que seus furos. Assim, todo material que não tem a medida necessária para passar

por eles, volta para a posição de moagem garantindo, desta forma, a eficiência dos processos subseqüentes.

A parte interna do moinho pode ser vista na Figura 1.7 e na Figura 1.8 é mostrado um esquema das lâminas.

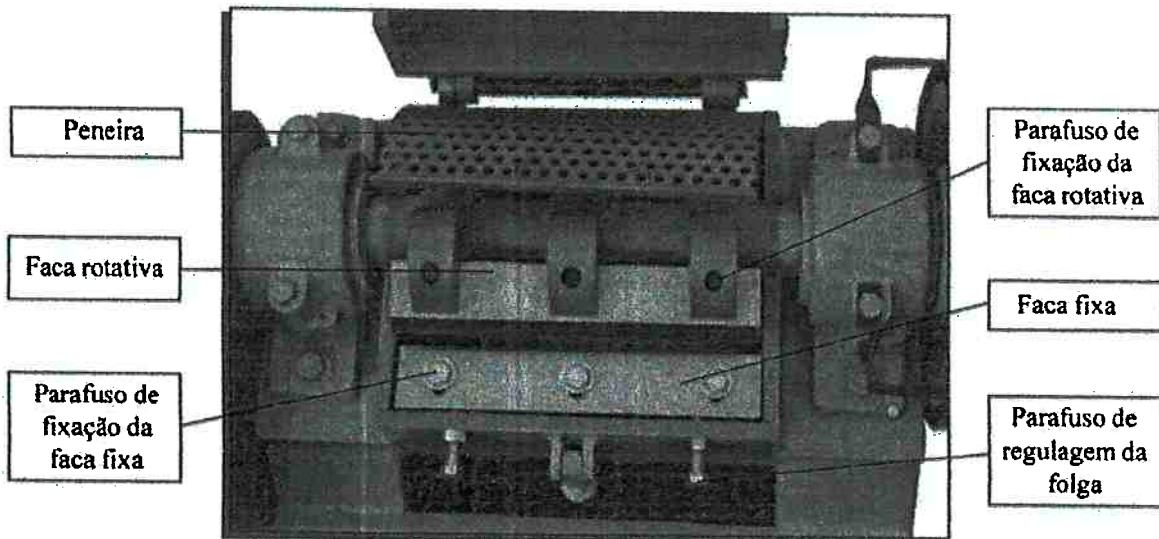


Figura 1.7 – Parte interna do moinho de facas utilizado para moer as baterias de celular de íons de lítio⁽¹⁸⁾.

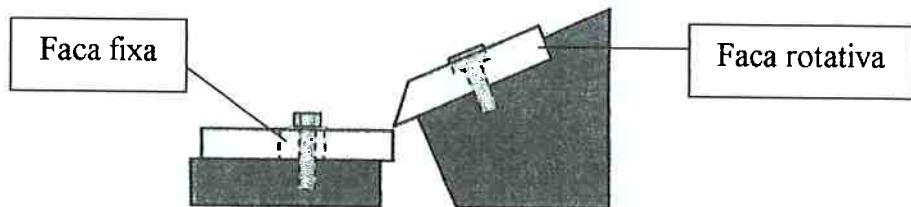


Figura 1.8 – Desenho esquemático das lâminas do moinho de facas da Figura 1.7⁽¹⁸⁾.

1.2 Moinho de bolas

O moinho de bolas (Figura 1.9) é o moinho de aplicação mais generalizada, tendo, como principal emprego a moagem fina (a seco ou a úmido).

A eficiência deste tipo de moinho é muito boa e são bastante usados em moagem a seco e parecem não apresentar limitações de tamanho⁽¹⁹⁾.

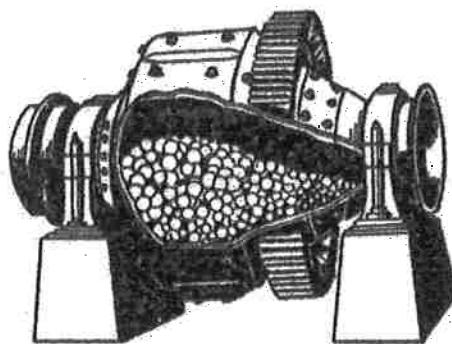


Figura 1.9 – Esquema de um moinho de bolas⁽²⁰⁾.

1.3 Separação Magnética

A separação magnética é um método muito utilizado na concentração e/ou purificação de diversos tipos de materiais.

A propriedade de um material que determina sua resposta a um campo magnético é chamada de susceptibilidade magnética. Com base nessa propriedade, os materiais são classificados em três categorias⁽²¹⁾:

- Ferromagnéticos – materiais que são atraídos fortemente pelo campo magnético;
- Paramagnéticos – materiais que são atraídos fracamente pelo campo magnético;
- Diamagnéticos – materiais que são repelidos pelo campo magnético;

O separador magnético utilizado foi o de correias cruzadas (Figura 1.10) que consiste essencialmente de um transportador de correia plana (correia principal) que passa entre os pólos paralelos de dois imãs e outro transportador de correia plana perpendicular à principal (correia secundária). O primeiro um imã permanente que é de menor intensidade que o segundo (eletroímã).

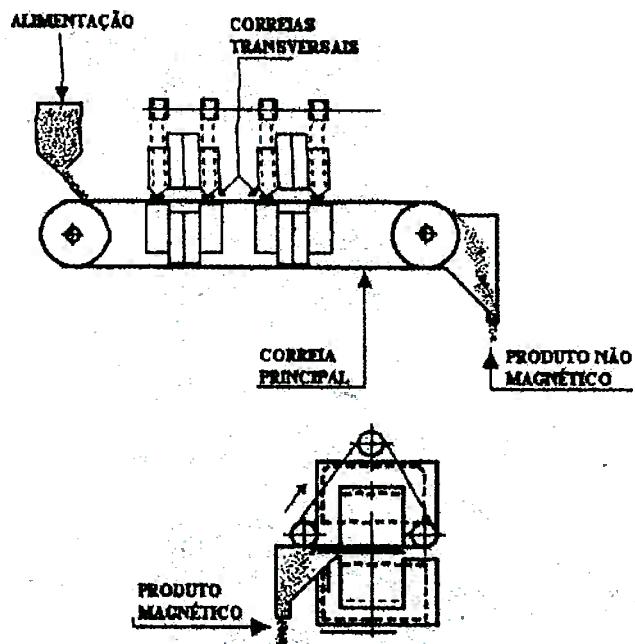


Figura 1.10 – Diagrama esquemático de um separador magnético de correias cruzadas⁽²¹⁾.

1.4 Separação Eletrostática

A separação eletrostática é um processo de concentração de diversos tipos de materiais que se baseia nas diferenças de algumas propriedades dos mesmos, tais como:

- Condutibilidade elétrica;
- Suscetibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais;
- Forma geométrica;
- Densidade, dentre outras.

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

O separador eletrostático usado neste projeto foi o separador eletrodinâmico, cujo diagrama esquemático pode ser visto na Figura 1.11, onde se observa o tambor rotativo (T) e aterrado, os eletrodos, escova de limpeza e as várias trajetórias das partículas. A alimentação é feita em A sobre a superfície do tambor onde recebe o bombardeamento iônico (trecho BC) através do eletrodo de ionização. Os materiais sob intenso efeito corona carregam-se negativamente, permanecendo aderidos à superfície até entrarem na região de ação do eletrodo estático (trecho CD). Este eletrodo tem a função de reverter, por indução,

as cargas das partículas condutoras, provocando o deslocamento lateral das partículas em relação à superfície do tambor, mudando a sua trajetória e coletadas como material condutor. O material dielétrico permanece com carga negativa e, portanto, colado à superfície do tambor até ser removido com auxílio da escova.⁽²¹⁾

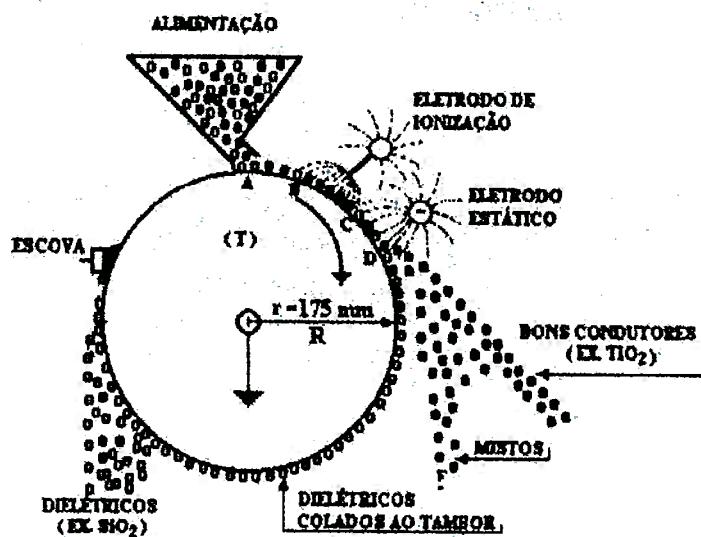


Figura 1.11 – Esquema do separador eletrodinâmico ou de alta tensão⁽²¹⁾.

2 Objetivos

O objetivo deste projeto é a caracterização de sucata de baterias de Íons de Li usadas em telefones celulares e o estudo do tratamento deste tipo de bateria utilizando operações unitárias de mineração.

3 Materiais e Métodos

Neste trabalho foram estudadas baterias de íons de lítio de extra capacidade para o MicroTAC®. Esta pode ser vista na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Bateria de íon Li de extra capacidade para o MicroTAC®

Este modelo de bateria contém dois acumuladores cilíndricos. A Figura 3.2 mostra uma foto dos acumuladores antes de serem retirados de dentro da carcaça plástica e a Figura 3.3 mostra a foto de um acumulador isoladamente.



Figura 3.2 – Bateria de íon Li utilizada no estudo sem parte da carcaça plástica mostrando um par de acumuladores e partes elétricas e eletrônicas.



Figura 3.3 – (a) Foto do acumulador encontrado dentro das baterias de íon Li.
(b) Desenho esquemático do acumulador encontrado dentro das baterias de íons de Li.

Uma foto do início do processo de abertura dos acumuladores pode ser observada na Figura 3.4 (a). Na Figura 3.4 (b) pode-se ver um desenho para melhor compreensão da foto.

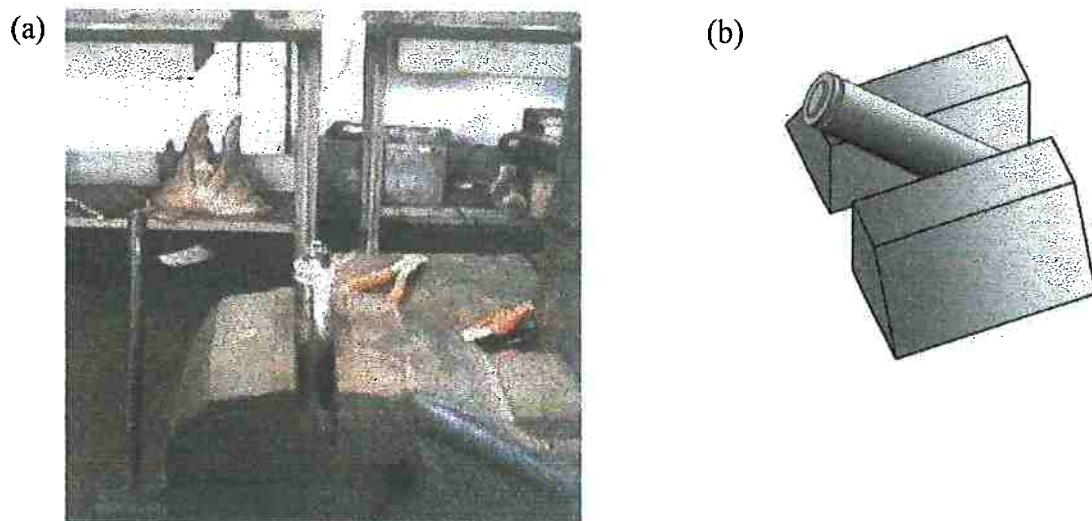


Figura 3.4 - (a) Foto do acumulador sendo aberto com o auxílio de uma morsa.
 (b) Desenho do acumulador sendo aberto com o auxílio de uma morsa.

Após a retirada da carcaça metálica, o que se encontra é a bobina. Esta pode ser vista fotografada e desenhada na Figura 3.5.



Figura 3.5 - (a) Foto do componente principal (bobina) encontrado dentro dos acumuladores ao se retirar a carcaça metálica.
 (b) Desenho do componente principal (bobina) encontrado dentro dos acumuladores ao se retirar a carcaça metálica.

Quando se desenrolou a bobina, encontrou-se o que está retratado na Figura 3.6 (a). A Figura 3.6 (b) mostra a bobina desenrolada porém com parte do eletrodo retirado mostrando um pedaço das lâminas metálicas.

Um esquema da composição das bobinas pode ser visto na Figura 3.6 (c).

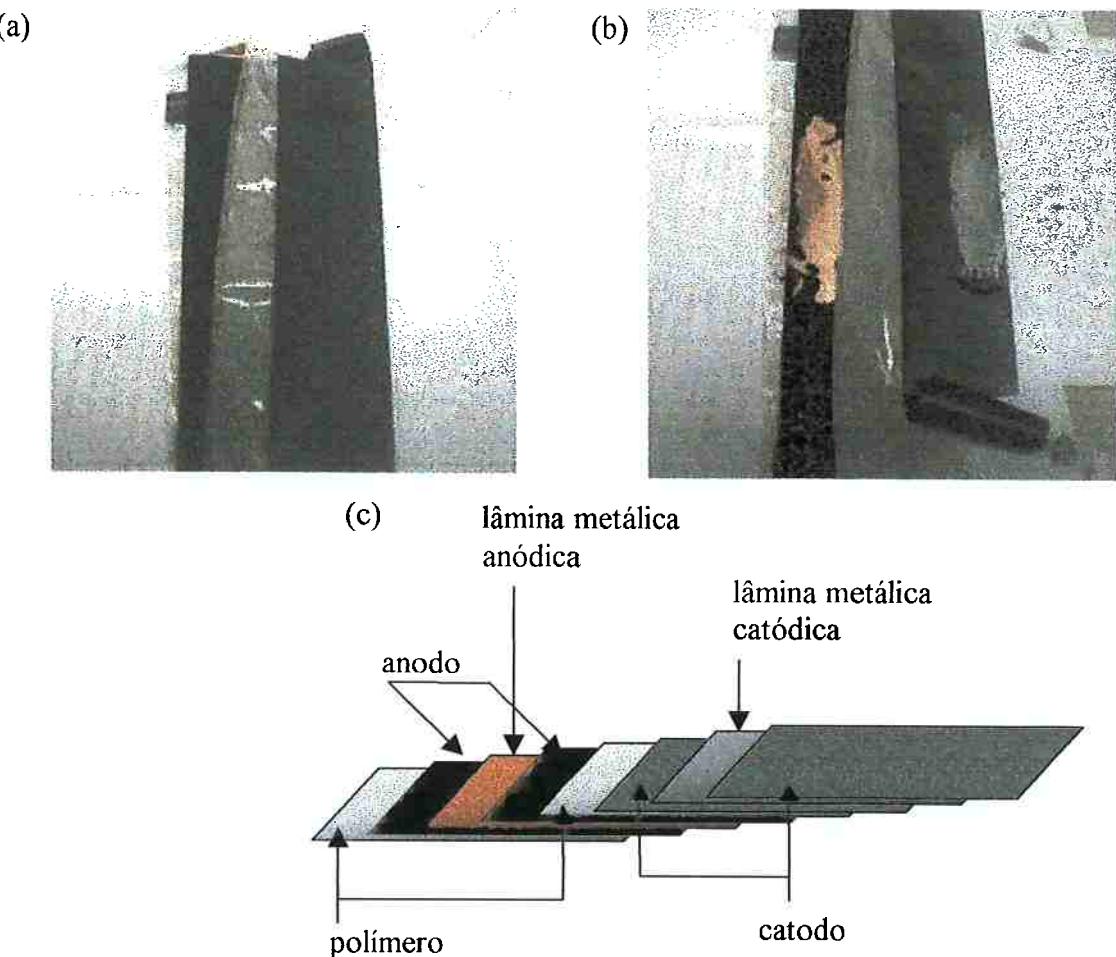


Figura 3.6 – (a) Foto da bobina desenrolada mostrando as lâminas metálicas recobertas e o polímero que as separam.
 (b) Foto da bobina desenrolada mostrando as lâminas metálicas recobertas, com o eletrodo parcialmente retirado e o polímero que as separam.
 (c) Desenho esquemático da bobina mostrando todas as partes da mesma.

3.1 Caracterização da sucata

Nesta fase fez-se o desmantelamento manual das baterias de íons de lítio e os seguintes ensaios foram utilizados para a caracterização da sucata:

- Difração de raios-X,*
- Análise térmica,*
- Análise química.*

3.1.1 Desmantelamento manual das baterias

A abertura manual das baterias foi feita com o auxílio de chaves de fenda, alicates, um formão e uma morsa.

Retirada da carcaça plástica externa

A carcaça plástica foi retirada com o auxílio de uma morsa. Primeiro colocou-se a bateria como representado na Figura 3.7 (item a.) e forçou-se a bateria até perceber que a carcaça plástica havia se soltado um pouco. Colocou-se a bateria no outro sentido Figura 3.7 (item b.) e repetiu-se o procedimento.

Pôde-se constatar dois pontos menos resistentes nas carcaças: o contato e a trava da bateria com o aparelho celular. Utilizando-se dessas 2 aberturas, pode-se abri-las sem causar qualquer dano interno.

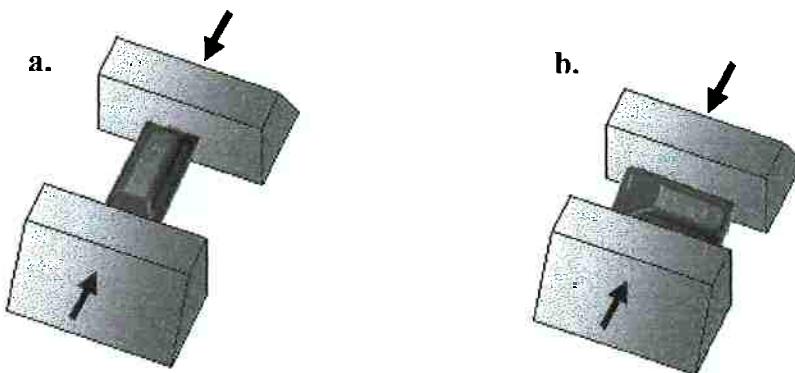


Figura 3.7 – Retirada da carcaça plástica com o auxílio de um morsa.

Todos os elementos desmantelados foram separados, pesados e estudados. A separação foi feita em quatro grupos: acumuladores; carcaças; papel, isolantes e plásticos; e, material eletrônico.

Escolha do tipo de bateria a ser utilizado

Optou-se pelas baterias do tipo *extra capacidade para o MicroTAC®*, pois estas tinham dois acumuladores cilíndricos que eram maiores e de mais fácil manuseio. E também pelo fato de tê-las em maior quantidade. A Figura 3.8 representa um esquema dos acumuladores encontrados dentro das baterias.



Figura 3.8 – Desenho esquemático de um acumulador cilíndrico encontrado dentro das baterias de íons de Li de extra capacidade para o celular MicroTAC® da Motorola®.

Estes acumuladores estavam em pares dentro das baterias, porém ao abrir algumas baterias do mesmo tipo (Figura 3.1), encontrou-se cinco acumuladores menores ao invés de dois de tamanho maior. Essas baterias não foram utilizadas por serem diferentes do tipo escolhido para efetuar os ensaios.

Abertura dos acumuladores

Com o tipo de bateria optado, abriram-se os acumuladores. O procedimento adotado foi o seguinte: prendia-se o acumulador no morsa e, com um martelo e um pequeno formão, o acumulador era aberto (Figura 3.9). A abertura começava no topo do acumulador e descia longitudinalmente como indicado pela seta da Figura 3.9.

É aconselhável resfriar os acumuladores nesta etapa a fim de reduzir o risco de explosão devido à reatividade de seus componentes⁽²²⁾. Como as baterias utilizadas estavam “paradas” a mais de um ano, e como estas se descarregam 10% ao mês na temperatura ambiente⁽²³⁾, não houve a necessidade de resfriamento.



Figura 3.9 – Esquema da abertura dos acumuladores.

Os componentes internos foram separados manualmente, na sua totalidade, com o uso de luvas.

A pesagem dos mesmos foi realizada separando os elementos internos nos seguintes grupos: carcaça (metálica); cobertura superior; partes plásticas; bobina completa (eletrodos e lâminas metálicas); e, outros.

Os eletrodos foram retirados de suas respectivas lâminas metálicas e foram pesados. O pó que foi retirado da lâmina metálica do eletrodo positivo foi imerso em uma solução ácida de HCl + HNO₃ (proporção de 2:1) com a finalidade de se separar o C e o PVDF do óxido de lítio, já que o carbono e o PVDF não são dissolvidos nessa solução de ácidos.⁽²⁴⁾

Este procedimento foi um preparativo da amostra do eletrodo positivo para a análise química por espectrometria de absorção atômica. A massa de catodo utilizada foi de 0,468g.

3.1.2 Difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X aqui empregados foram feitos com o auxílio de um difratômetro vertical com radiação Cu-K α . Esta técnica foi utilizada para identificar os materiais constituintes dos acumuladores cilíndricos. A resposta obtida deste equipamento é o difratograma que consiste em um gráfico com picos de difração nos ângulos para os quais há interferência construtiva. Como se conhece o comprimento de onda do feixe incidente, basta aplicar a lei de Bragg para determinar os espaçamentos interplanares (*d*) das reflexões (*hkl*) correspondentes às fases atingidas pelo feixe. Para identificar essas fases, faz-se a comparação dos valores *d* com os espaçamentos listados em cartões padronizados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.).

A fim de facilitar a comparação dos padrões J.C.P.D.S. com o espectro obtido, utilizou-se o programa IDENTIFY da Philips. Este programa analisa o espectro e, como contém um banco de dados com fichas da base J.C.P.D.S., apresenta as fichas de fases mais prováveis. Como são obtidas várias fichas, o operador deve escolher a que lhe convém.

O programa permite criar restrições de composição e de tipo de composto. Isso facilita ainda mais a identificação do material, porém ela pode se tornar complexa devido a imperfeições no programa.

Os materiais que foram submetidos a este ensaio foram as lâminas metálicas e os eletrodos. Devido à complexidade e diversidade destes tipos de bateria, era necessário confirmar as composições dos materiais presentes nos acumuladores.

3.1.3 Análise térmica

A Análise Térmica Diferencial (DTA – Differential Thermal Analisys) consiste basicamente em se medir a diferença de temperatura entre a amostra estudada e uma referência (material termicamente inerte), considerando uma taxa de resfriamento ou aquecimento uniforme. Em uma curva de *tensão X tempo*, a área do mesmo é proporcional à entalpia de reação e à massa da amostra. A Figura 3.10 mostra uma curva típica de DTA.

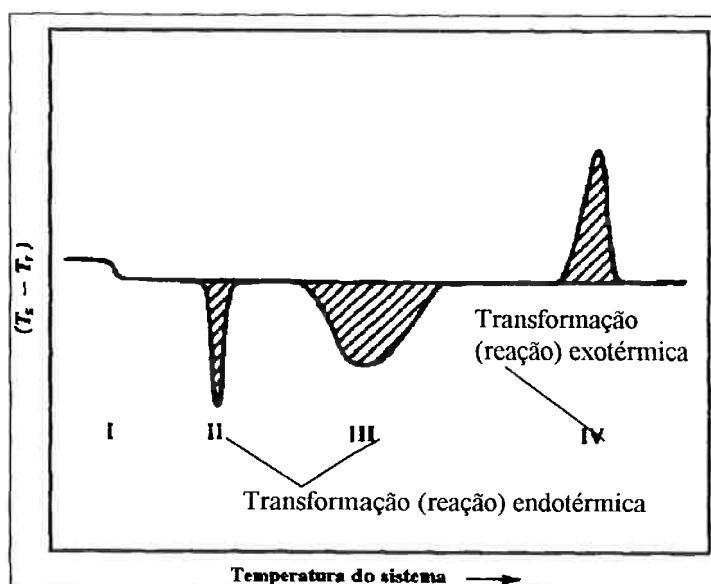


Figura 3.10 – Curva Típica de DTA⁽²⁵⁾.

Vários fatores podem afetar a curva obtida pela DTA. Dentre os quais se destacam a taxa de aquecimento (ou resfriamento) e a mudança da atmosfera do forno.

Nos ensaios realizados, um equipamento Netzsh modelo STA 409C foi utilizado. Com este equipamento é pode-se realizar medidas simultâneas de TG (Thermogravimetric Analysis) e DTA. Análise termogravimétrica (TG) é a medida da variação da massa de uma amostra com a temperatura.

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições:

Tabela 3.1 – Condições utilizadas na análise térmica

Taxa de aquecimento	Atmosferas
Para o catodo: 10°C/min até 1450°C	Ar sintético e Atmosfera inerte (N ₂)
Para o anodo: 10°C/min até 1450°C	Ar sintético e Atmosfera inerte (N ₂)

3.1.4 Análise química

Como as baterias são sistemas complexos, foram feitas análises químicas de seus principais componentes. Para tanto foram utilizadas 2 técnicas: fluorescência de raios-x e espectrometria de absorção atômica.

Fluorescência de raios-X

Foi feita a análise química por fluorescência de raios-X dos seguintes componentes: carcaça metálica, lâminas metálicas que servem de suporte para ambos os eletrodos e dos eletrodos.

Espectrometria de absorção atômica

Como a técnica de fluorescência de raios-X utilizada só analisa os elementos com número atômico superior a nove, foram feitas análises químicas complementares dos eletrodos.

3.2 Processo estudado

A Figura 3.11 mostra o fluxograma do processo estudado para o condicionamento das baterias usadas de íons de Li.

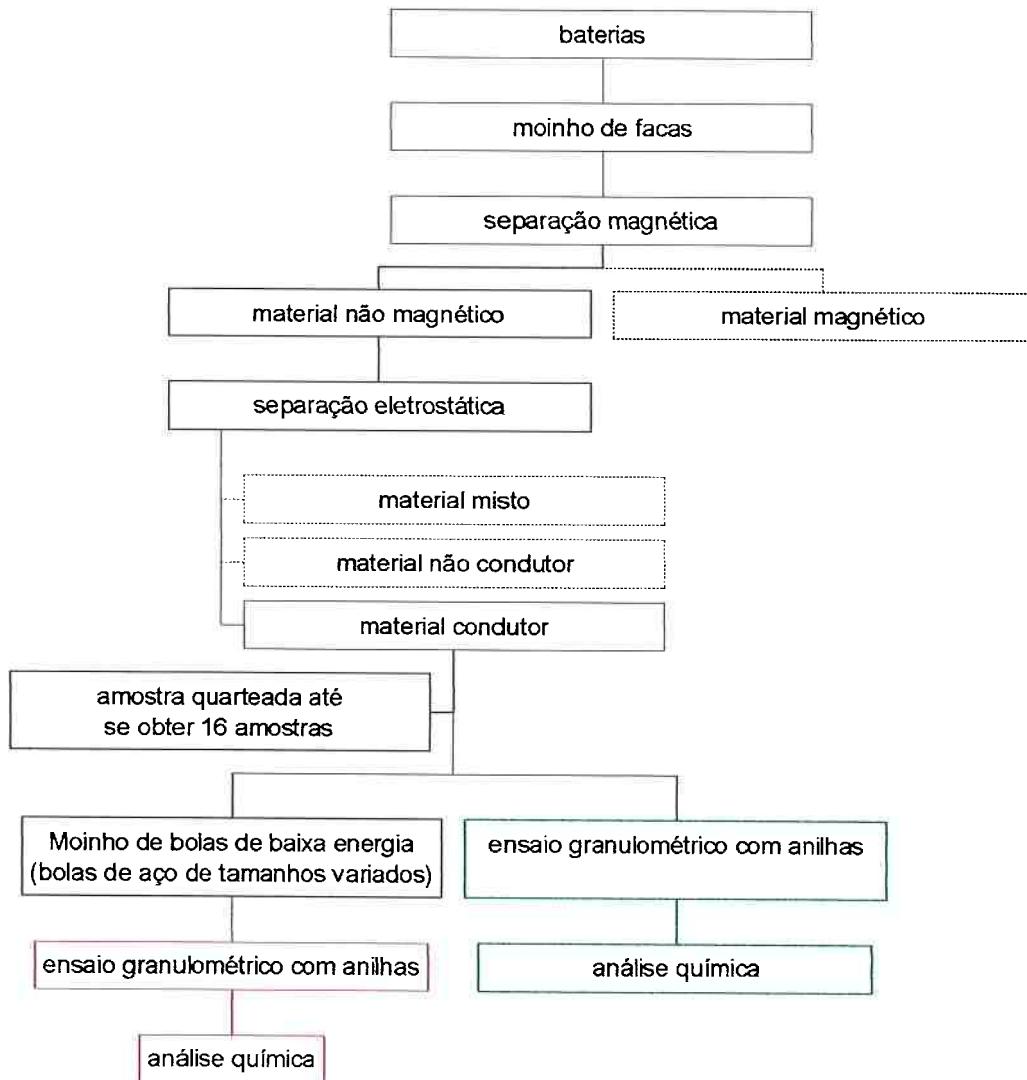


Figura 3.11 - Fluxograma das operações unitárias do processo estudado.

O grande problema que urgia em ser solucionado era os grandes erros encontrados em cada processo. Para solucionar isso, resolveu-se fazer o processo citado com uma amostra de 10kg.

Os procedimentos utilizados neste processo estão explicados a seguir.

3.2.1 Moinho de facas

As baterias completas foram moídas no moinho de facas, expondo, assim, seu conteúdo de interesse para o projeto.

Foram moídas baterias com uma massa total de 10018g.

3.2.2 Separação magnética

O material proveniente do moinho de facas foi passado em um separador magnético de correias cruzadas a fim de se retirar as carcaças metálicas dos acumuladores.

Após o término deste processo, o material magnético foi guardado e o material não magnético foi levado a um separador eletrostático para se tentar separar as lâminas recobertas do restante da sucata.

3.2.3 Separação eletrostática

Realizou essa separação para se tentar obter um material condutor (lâminas metálicas recobertas) livre de plásticos. Os parâmetros foram os seguintes:

- rotação do tambor rotativo – 101 rpm
- voltagem do eletrodo de ionização – 40 kV
- vibração da calha alimentadora – 41 (numa escala de 0 a 100)
- angulações das placas separadoras com centro na base das mesmas
 - condutor/misto – 40°
 - misto/não condutor – 45°
- angulações dos eletrodos com centro no centro do tambor rotativo
 - eletrodo de ionização – 70°
 - eletrodo estático – 40°
- distâncias dos eletrodos até a superfície do tambor rotativo
 - eletrodo de ionização – 24 cm
 - eletrodo estático – 22 cm

3.2.4 Moinho de bolas

Uma parte do material condutor obtido na etapa anterior foi passada em um moinho de bolas de baixa energia em recipiente cerâmico com volume de 2 litros. O moinho continha esferas de aço de diferentes tamanhos, o tempo de processamento foi de 3 horas.

O objetivo desta etapa foi a remoção do óxido de lítio e cobalto da lâmina de alumínio sem que as lâminas metálicas se despedaçassem. Por isso o moinho de bolas de baixa energia foi utilizado.

3.2.5 Ensaio granulométrico

Foram realizados ensaios granulométricos com dois tipos de processos (Figura 3.11):

1. processo vermelho

tempo de peneiramento (sem anilhas): 30min

2. processo verde

tempo de peneiramento (com anilhas): 2h

O ensaio granulométrico com anilhas (discos de aço com um furo central), consiste apenas em um peneiramento do material juntamente com esses discos, a fim de possibilitar a diminuição de partículas presentes na amostra.

No ensaio granulométrico realizado com a amostra do processo verde, as anilhas foram usadas para reduzir o tamanho das partículas de óxido que se desprenderam das lâminas metálicas e não tinham tamanhos suficientes para passar ao fundo das peneiras (granulometria menor que 0,075mm), pois nele, é que existe a maior concentração de partículas de LiCoO_2 e grafite.

Com esse ensaio, descobrir-se-ia, com posterior análise química das amostras obtidas, qual a granulometria de maior concentração o LiCoO_2 .

As peneiras utilizadas tinham as seguintes aberturas: 2,38; 0,71; 0,25; 0,15; 0,106 e 0,075mm.

3.2.6 Análise química dos ensaios granulométricos do processo estudado

A técnica utilizada foi a análise química por espectrometria de absorção atômica, pois a técnica de fluorescência de raios-X só analisa os elementos com número atômico superior a nove.

Esta análise teve por objetivo descobrir se houve algum tipo de contaminação e se a concentração do óxido de lítio e cobalto ocorreu com sucesso.

As amostras analisadas quimicamente foram aquelas obtidas nos processos vermelho e a verde da Figura 4.19. Substâncias analisadas: Li, Co, Al e Cu.

4 Resultados Experimentais e Discussões

4.1 Desmantelamento manual das baterias

Retirada da carcaça plástica externa

Durante a abertura das baterias, obteve-se grande dificuldade no momento da retirada da carcaça plástica externa. Além de muito dura e resistente, esta parte da bateria estava colada o que dificultou ainda mais. Isso mostra que os componentes internos da bateria estão bem protegidos contra intempéries ou contra qualquer tipo de agressão física que venha a ser aplicada sobre a bateria.

Pesagem das baterias desmanteladas

A partir de uma amostra de 1403,6g de baterias de diversos tipos pode-se montar a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Pesagem inicial das baterias desmanteladas.

Componente	Peso
Acumuladores	256,95g
	740,50g
Carcaças	308,34g
Papel, isolantes e plásticos	23,81g
Material eletrônico	81,82g
TOTAL	1411,42g

Observando a Figura 4.1, nota-se que 92% do peso total das baterias é constituído pelos acumuladores junto com as carcaças plásticas.

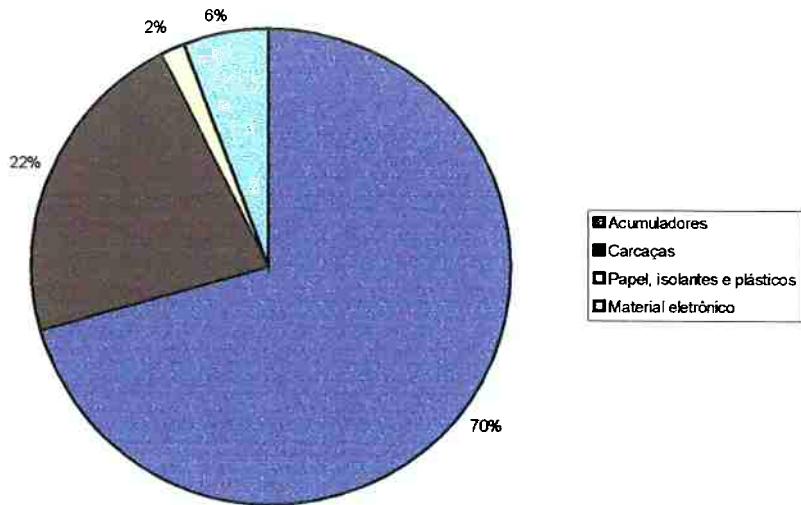


Figura 4.1 – Porcentagem dos componentes das baterias desmanteladas.

4.2 Abertura manual dos acumuladores

Pesagem dos acumuladores desmantelados

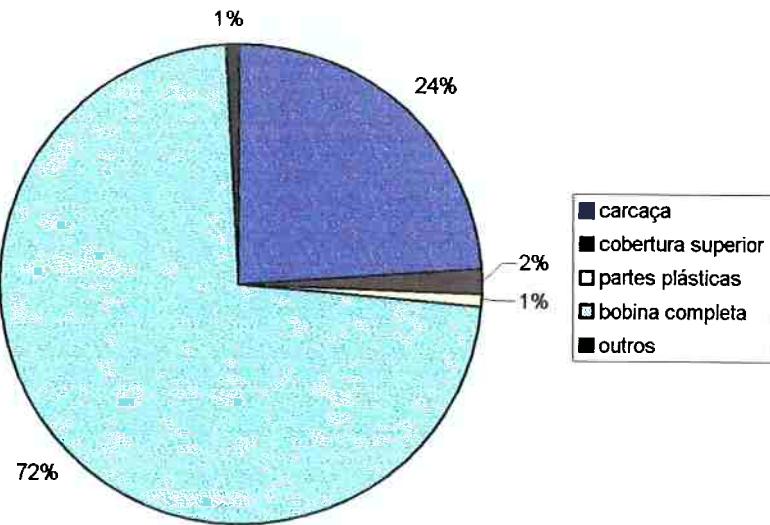


Figura 4.2 – Porcentagem em peso das partes dos acumuladores desmantelados.

Na Figura 4.2 as partes plásticas são os isolantes e o anel de borracha e, a bobina completa são as lâminas metálicas recobertas, os separadores e as ligações das mesmas com os pólos do acumulador.

Nota-se que as bobinas correspondem a maior parte (72%) do peso total dos acumuladores. Nelas, a lâmina de alumínio recoberta representa 58,5% e a lâmina de cobre recoberta 30,5%.

A separação do material que recobre a lâmina metálica anódica (cobre metálico) não foi fácil, pois esta estava muito aderida à superfície do metal e a lâmina era muito fina. Porém, este obstáculo foi vencido. Esses dois componentes foram separados utilizando-se uma fita adesiva a fim de se retirar o eletrodo depositado.

A lâmina recoberta foi pesada antes do processo e, após a retirada do eletrodo, pesou-se apenas a lâmina de cobre, porque o eletrodo ficou grudado na fita adesiva. Desconsideraram-se perdas nesse processo já que não foi possível pesar o eletrodo.

Os valores obtidos podem ser vistos na Figura 4.3.

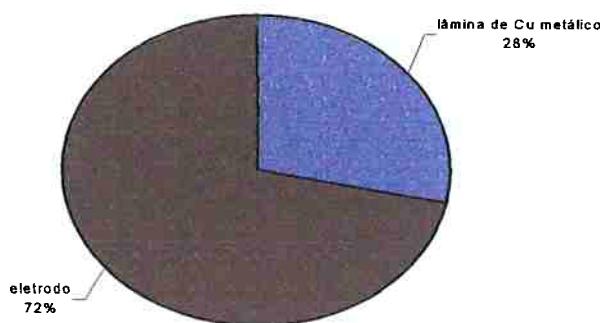


Figura 4.3 – Porcentagem em massa dos componentes da lâmina metálica anódica recoberta.

Já a separação do catodo e da lâmina de alumínio, forneceu valores de porcentagem em peso de 86,7% para o eletrodo, 10,3% para a lâmina metálica catódica e o restante com perdas materiais (Figura 4.4).

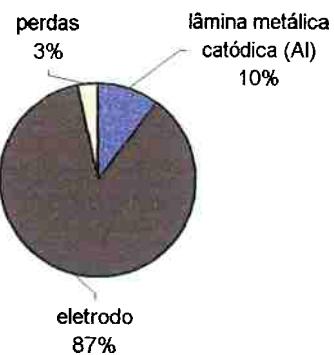


Figura 4.4 – Porcentagem em massa dos componentes da lâmina metálica catódica recoberta.

Depois desta separação, 468mg do cátodo (óxido de lítio, carbono e PVDF) foi colocado em uma solução de ácido clorídrico e ácido nítrico, com o objetivo de se colocar o LiCoO_2 em solução. O carbono e o PVDF não foram dissolvidos pela mistura de ácidos, podendo ser separados ao final do ensaio. A Figura 4.5 mostra a quantidade em porcentagem em peso do LiCoO_2 e C+PVDF no cátodo.

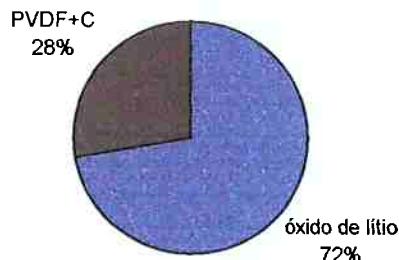


Figura 4.5 – Porcentagem em peso dos componentes do cátodo.

Além do carbono, o PVDF também não dissolveu na presença dos ácidos, pois este é solúvel apenas em solventes orgânicos como dimetil acetamida, dimetil formamida, hexametil fosforamida e dimetil sulfoxida⁽²⁴⁾.

4.2.1 Difração de raios-X

Foram realizados ensaios de difração de raios-X nas seguintes amostras:

- lâmina metálica anódica
- lâmina metálica catódica
- material que recobre a lâmina metálica anódica (anodo)
- material que recobre a lâmina metálica catódica (catodo)

A Figura 4.6 mostra o espectro obtido para uma amostra da lâmina metálica anódica, pôde-se identificar como fase principal apenas Cu metálico, o que confirma dados encontrados na literatura ⁽¹¹⁾

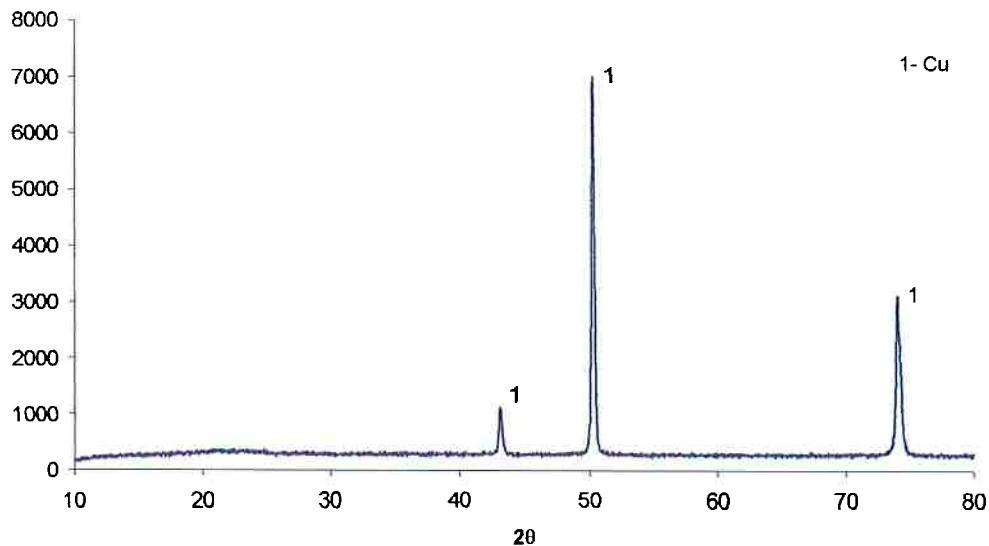


Figura 4.6 – Espectro de difração de raios-X da lâmina metálica anódica.

A Figura 4.7 mostra o espectro obtido para uma da lâmina metálica catódica, pôde-se identificar duas fases. O Al metálico, que é a fase principal, e o Fe metálico. Isso vem a confirmar dados encontrados na literatura ⁽¹¹⁾.

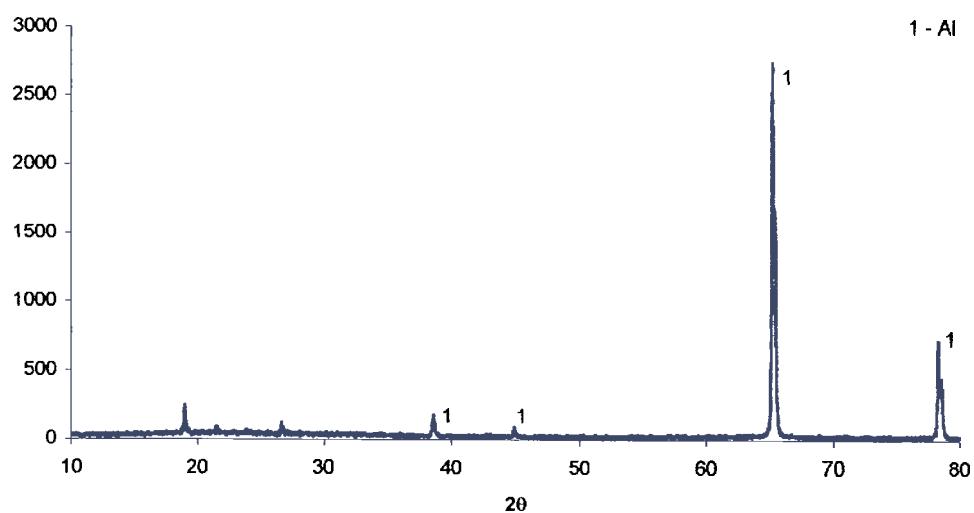


Figura 4.7 - Espectro de difração de raios-X da lâmina metálica catódica

A Figura 4.8 mostra o espectro obtido para uma amostra do material que recobre a lâmina metálica anódica. Pôde-se identificar como fase principal apenas o carbono amorfo.

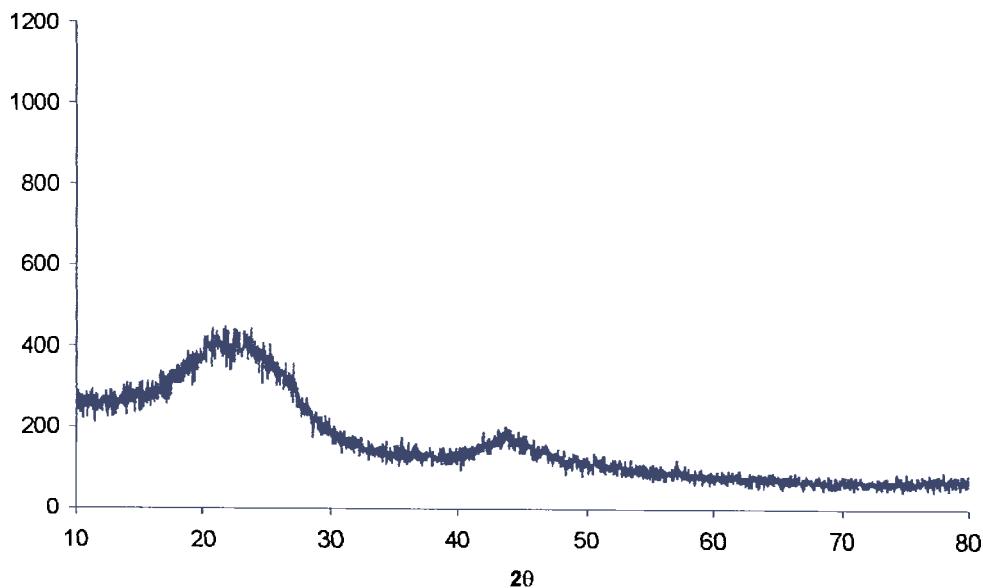


Figura 4.8 - Espectro de difração de raios-X do material que recobre a lâmina metálica anódica

A Figura 4.9 mostra o espectro obtido para uma amostra do material que recobre a lâmina metálica catódica. Três fases estão presentes que são o LiCoO_2 , $\text{Li}_{0,4}\text{CoO}_2$ e C. As fases encontradas nessa difração, confirmam a composição do eletrodo quanto ao óxido de lítio e cobalto e ao carbono.⁽¹¹⁾

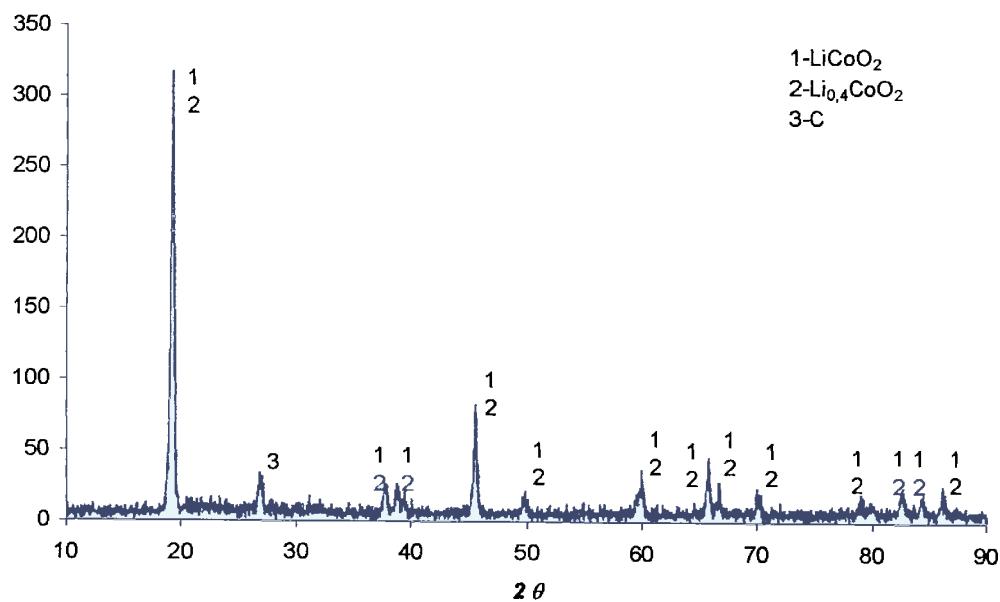


Figura 4.9 - Espectro de difração de raios-X do material que recobre da lâmina metálica catódica

4.2.2 Análise térmica

A seguir estão as curvas DTA e TG. Nesta última se tem mais uma curva, a DTG, que representa a primeira derivada da TG.

Foram realizados dois ensaios de DTA/TG simultâneos, um utilizando ar sintético como atmosfera e outro gás inerte para os eletrodos.

Na Figura 4.10 está mostrada a curva DTA obtida no ensaio realizado com atmosfera de ar sintético. Foram identificadas quatro reações exotérmicas a 477,9; 635,3; 760,2 e 890,3°C e três reações endotérmicas a 858,4; 1123,5 e 1218,7°C.

Já na Figura 4.11, curvas TG e DTG do obtidas em ensaio utilizando ar sintético como atmosfera, o que chama a atenção é a perda de massa mais brusca na temperatura de 632,3°C, que coincide a reação altamente energética à temperatura de 635,3°C apontada na curva DTA deste ensaio. Logo, essa reação com alta energia deve ter liberado algum produto gasoso.

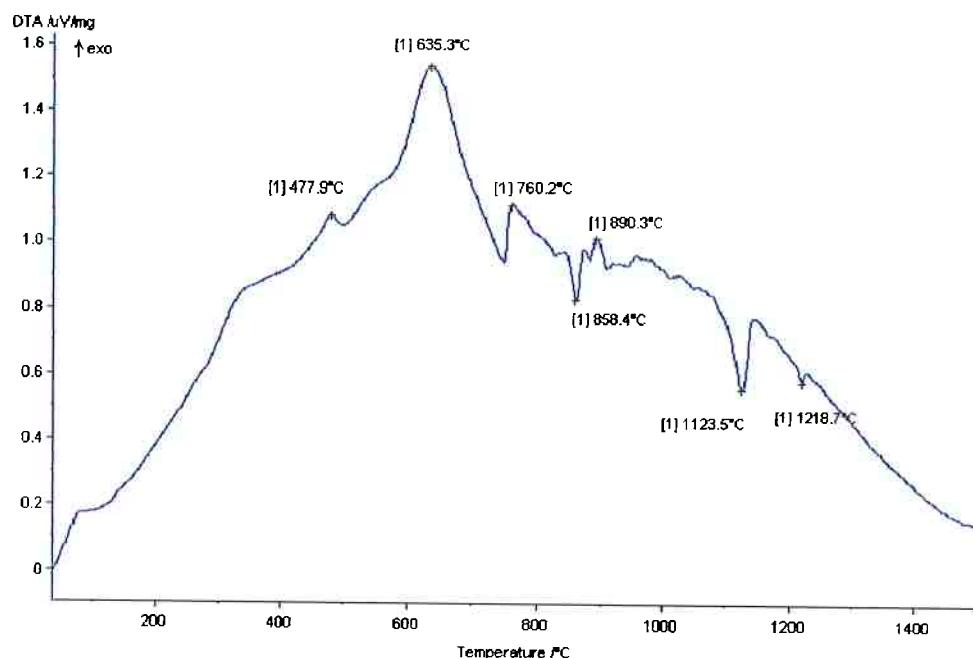


Figura 4.10 – Curva DTA do catodo, ensaio realizado com ar sintético.

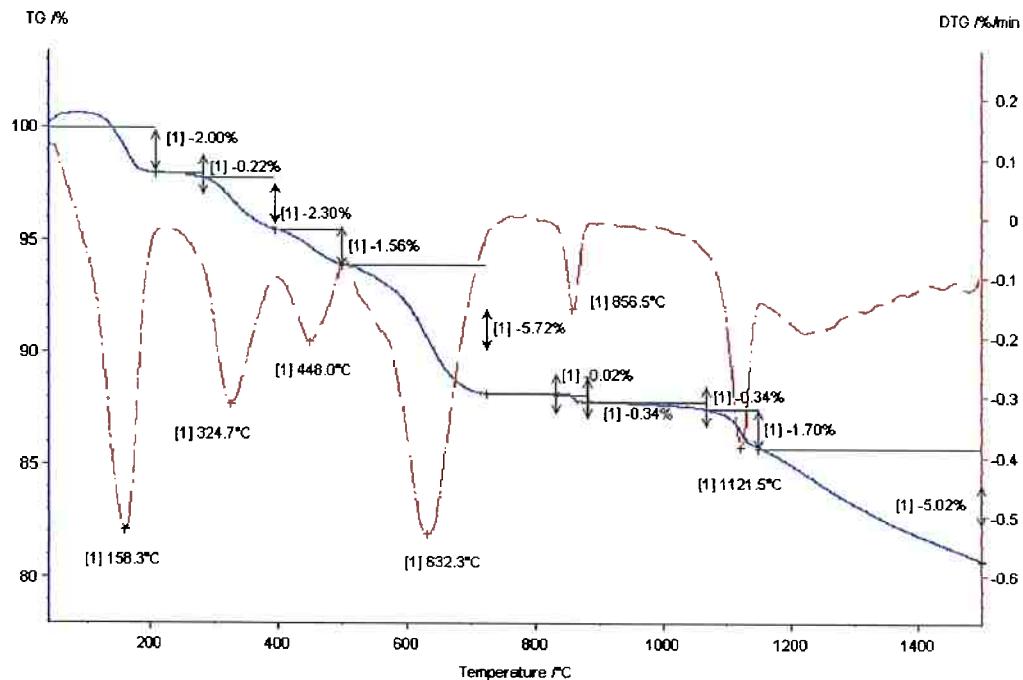


Figura 4.11 – Curvas TG (linha contínua) e DTG (linha tracejada) do catodo, ensaio realizado com ar sintético.

A Figura 4.12 mostra a curva DTA obtida no ensaio em que foi utilizado gás inerte (N_2) como atmosfera e a Figura 4.13 mostra as curvas TG e DTG obtidas nesse mesmo ensaio.

Pode-se observar na Figura 4.12 picos exotérmicos a $715,8$ e $11352^\circ C$ e um pico endotérmico a $674,1^\circ C$.

Na temperatura de $730,2^\circ C$ (Figura 4.13) tem-se o início de uma reação que perderá $28,5\%$ de massa. Essa quantidade de massa perdida não pode ser acompanhada na Figura 4.11 por causa da mudança de ar sintético para atmosfera inerte.

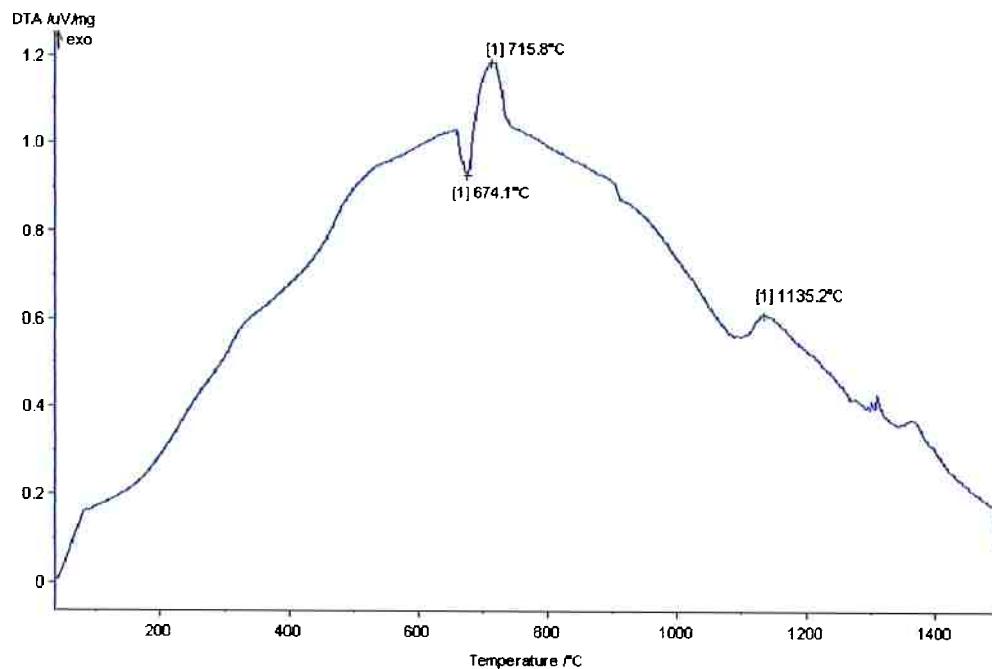


Figura 4.12 – Curva DTA do catodo, ensaio realizado com atmosfera inerte (N_2).

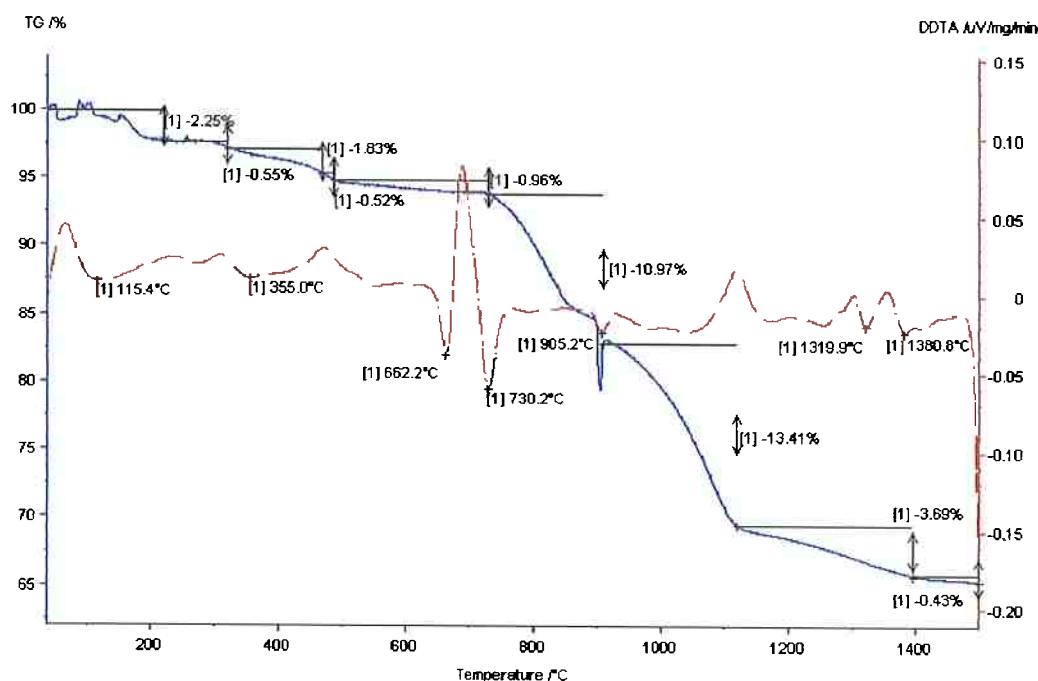


Figura 4.13 – Curvas TG (linha contínua) e DTG (linha tracejada) do catodo, ensaio realizado com atmosfera inerte (N_2).

Na curva DTA do anodo obtida no ensaio com ar sintético (Figura 4.14) pode-se identificar reações exotérmicas a 83,2; 127,9; 515,8 e 1033,7°C e reações endotérmicas a 546,3 e 741,5°C.

Pode-se observar na Figura 4.15 uma perda de massa de 86,26% até a temperatura de 1030°C. Isso indica que houve uma reação exotérmica que liberou algum produto gasoso.

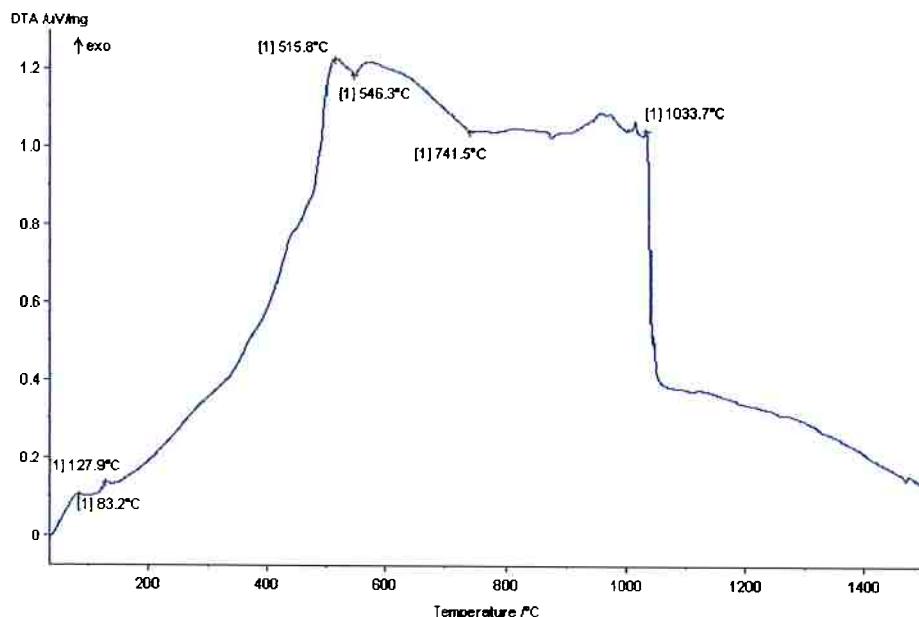


Figura 4.14 – Curva DTA do anodo, ensaio realizado ar sintético.

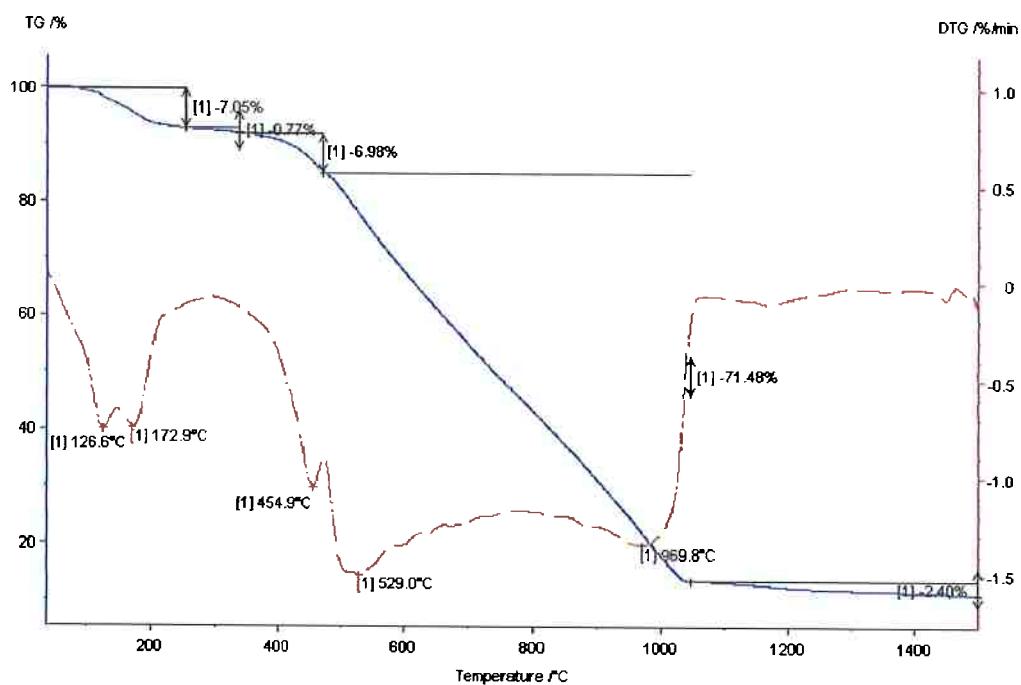


Figura 4.15 – Curvas TG (linha contínua) e DTG (linha tracejada) do anodo, ensaio realizado ar sintético.

As figuras a seguir ilustram as curvas DTA e TG (Figura 4.16 e Figura 4.17, respectivamente) obtidas em um ensaio realizado com atmosfera inerte.

Picos exotérmicos foram encontrados a 81,6; 130,9; 478,0 e 830,9°C. Não foram encontrados picos endotérmicos.

Nos ensaios realizados com atmosfera inerte, a perda de massa foi menor do que nos ensaios realizados com ar sintético. Portanto, o produto gasoso formado no ensaio com ar sintético depende de algum gás presente na atmosfera. O oxigênio seria esse gás já que o material em questão (anodo) é formado de carbono⁽¹¹⁾.

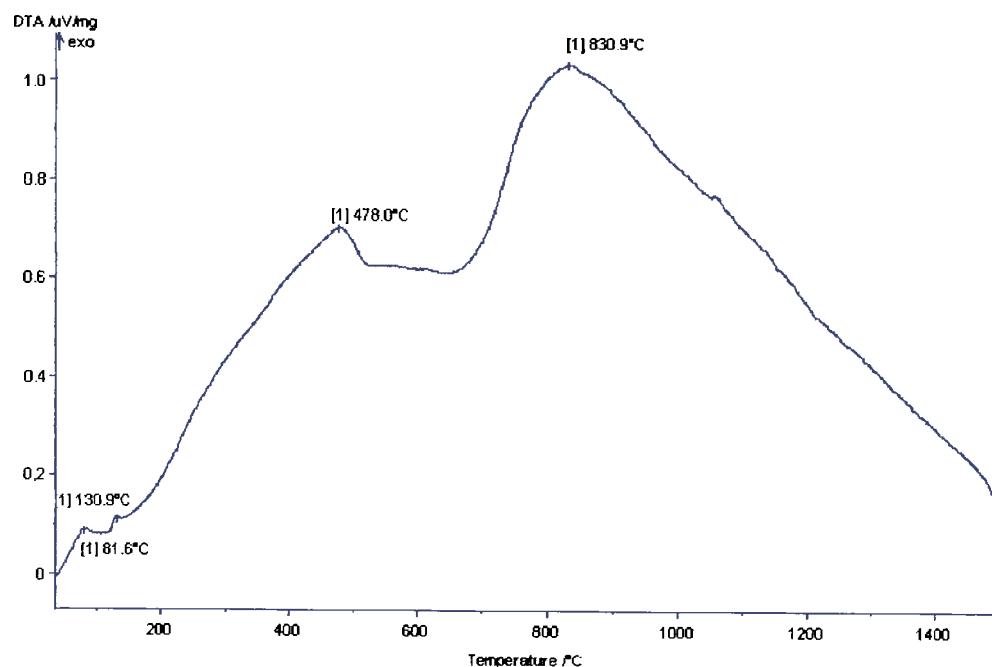


Figura 4.16 – Curva DTA do anodo, ensaio realizado com atmosfera inerte (N_2).

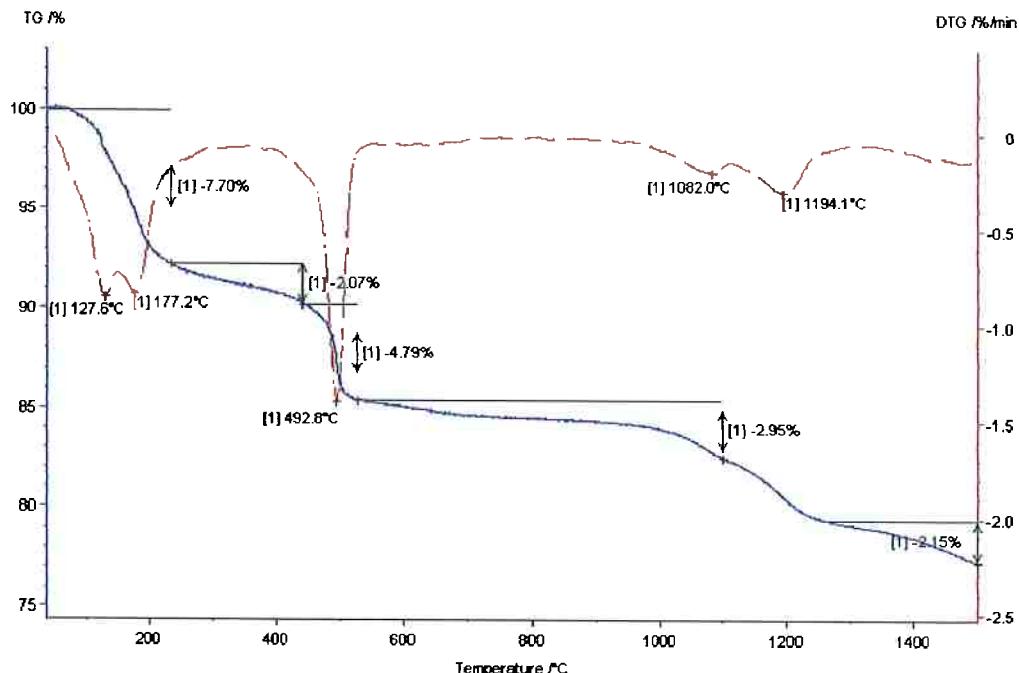


Figura 4.17 – Curvas TG (linha contínua) e DTG (linha tracejada) do anodo, ensaio realizado com atmosfera inerte (N_2).

4.2.3 Análise química por fluorescência de raios-X dos componentes provenientes do desmantelamento manual

Foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios-X de amostras de catodo, anodo, carcaça, lâmina metálica catódica e lâmina metálica anódica. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios-X de diversos componentes dos acumuladores. Dados apresentados em % de elementos. Base calcinada, valores normalizados a 100%.

(campos em branco indicam elementos não detectados)

Amostra	Catodo	Anodo	Carcaça anódica	Lâmina metálica catódica	Lâmina metálica anódica
Na				0,13	
Mg			0,07		
Al	0,42	0,31	0,14	99,6	0,02
Si	0,06	0,43	0,10	0,06	0,04
P	1,54	17,5	0,01	0,09	0,12
S	0,81	1,30	0,05	0,02	0,03
Cl	0,03	6,15	0,06	0,01	0,03
K	0,02	0,20	0,01	0,01	
Ca	0,08	4,01		0,01	0,03
Cr			0,05		
Mn			0,14		
Fe	0,03	1,02	41,7	0,02	
Co	96,4	0,81		0,09	
Ni		68,0	57,6		
Cu	0,59		0,06	0,01	99,7
Zn		0,29		0,01	
Nb			0,01		

A análise química foi semiquantitativa sem padrões cujo modo de cálculo foi em porcentagem de elementos. A massa utilizada foi de 10,000mg e utilizou-se de 1,0g de diluente (10% orgânicos). A perda ao fogo foi realizada à temperatura de 1050°C.

4.3 Fluxograma do desmantelamento manual das baterias

A Figura 4.18 mostra como foi feito o desmantelamento manual das baterias e a pesagem dos componentes da mesma.

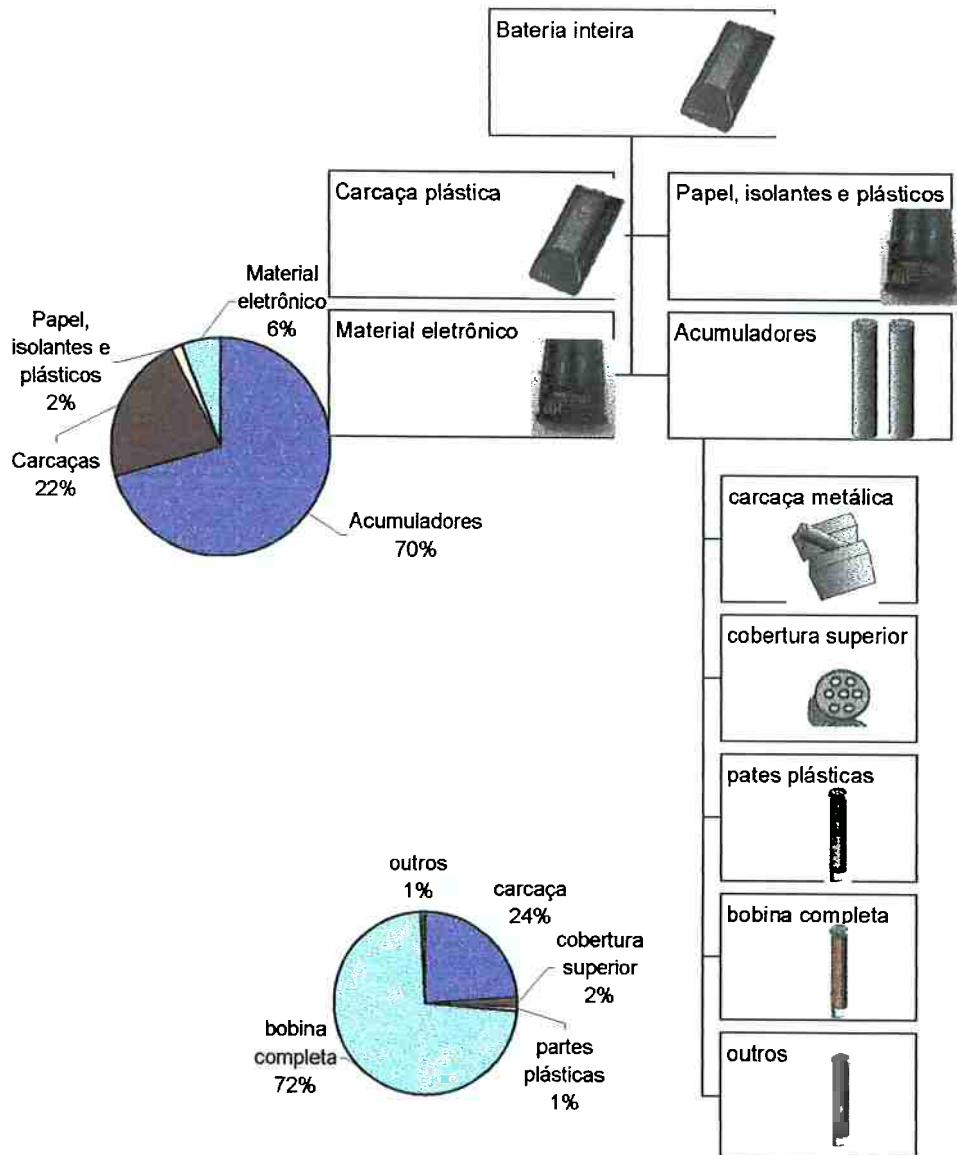


Figura 4.18 – Fluxograma que mostra como foi feito o desmantelamento manual juntamente com a porcentagem em peso de cada componente.

4.4 Operações unitárias e processos utilizados no processo estudado

As massas e rendimentos de cada etapa podem ser vista na Figura 4.19.

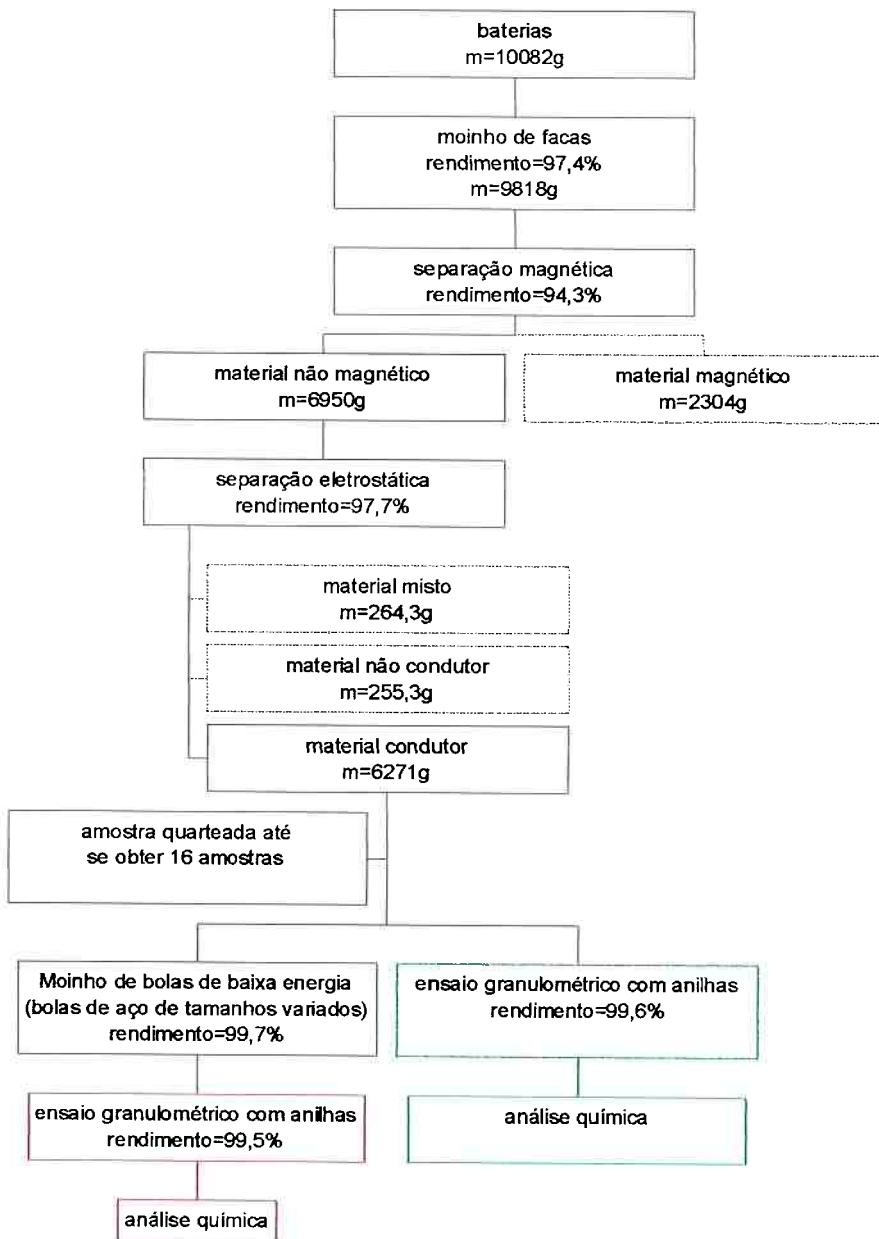


Figura 4.19 - Fluxograma das operações unitárias do processo estudado com os rendimentos e massas de cada etapa.

4.5 Resultados das operações unitárias

A Figura 4.20 mostra um fluxograma onde pode-se ver a quantidade de amostra que é perdida em cada etapa, juntamente com a distribuição de massa final de cada processo.

Na parte onde estão os ensaios granulométricos, estão colocadas as porcentagens em massa do material retido em cada granulometria.

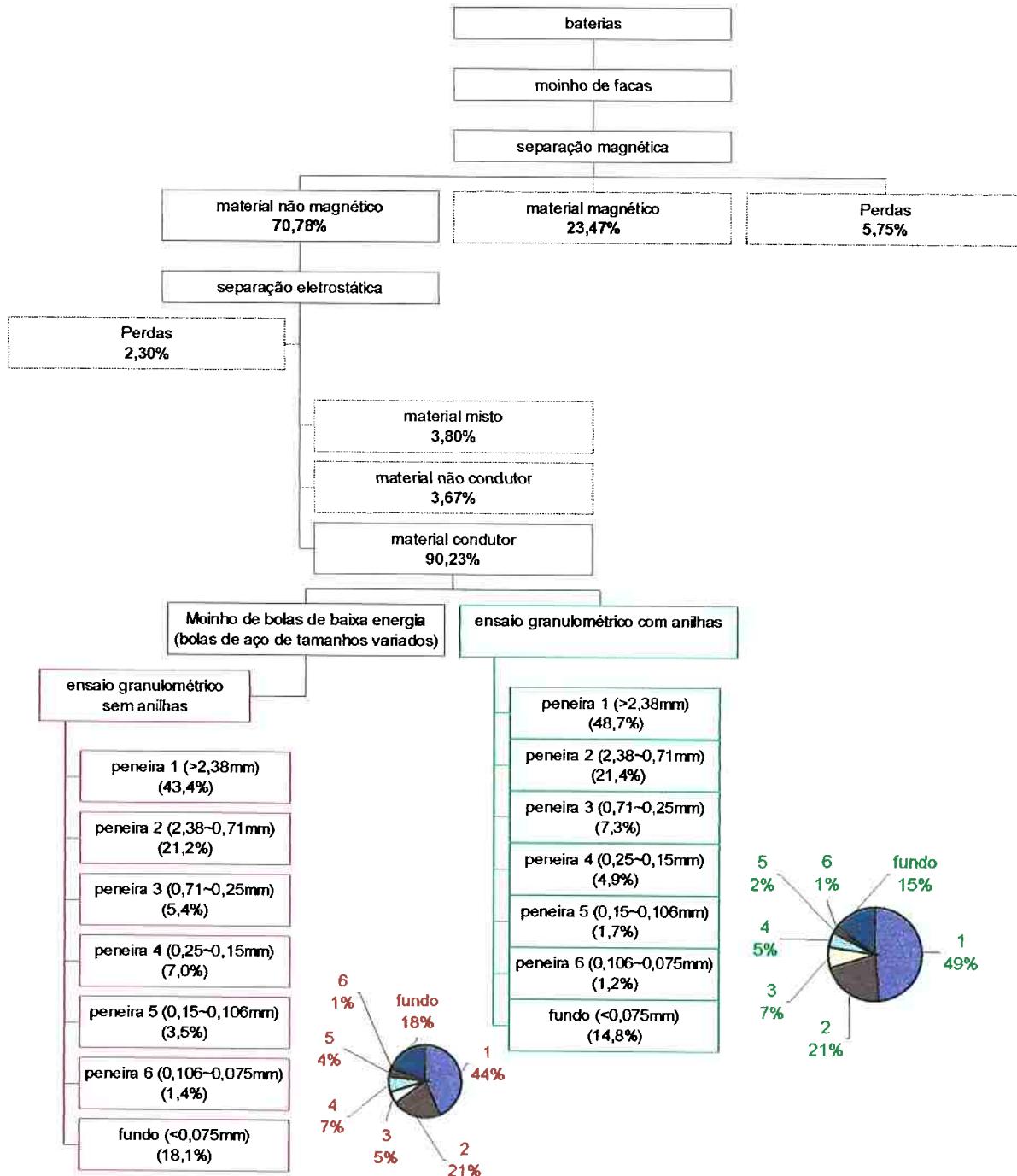


Figura 4.20 - Fluxograma das operações unitárias do processo.

Supondo uma massa inicial de baterias inteiras de 100g, pode-se montar o fluxograma da Figura 4.21, no qual pode-se observar o processo estudado.

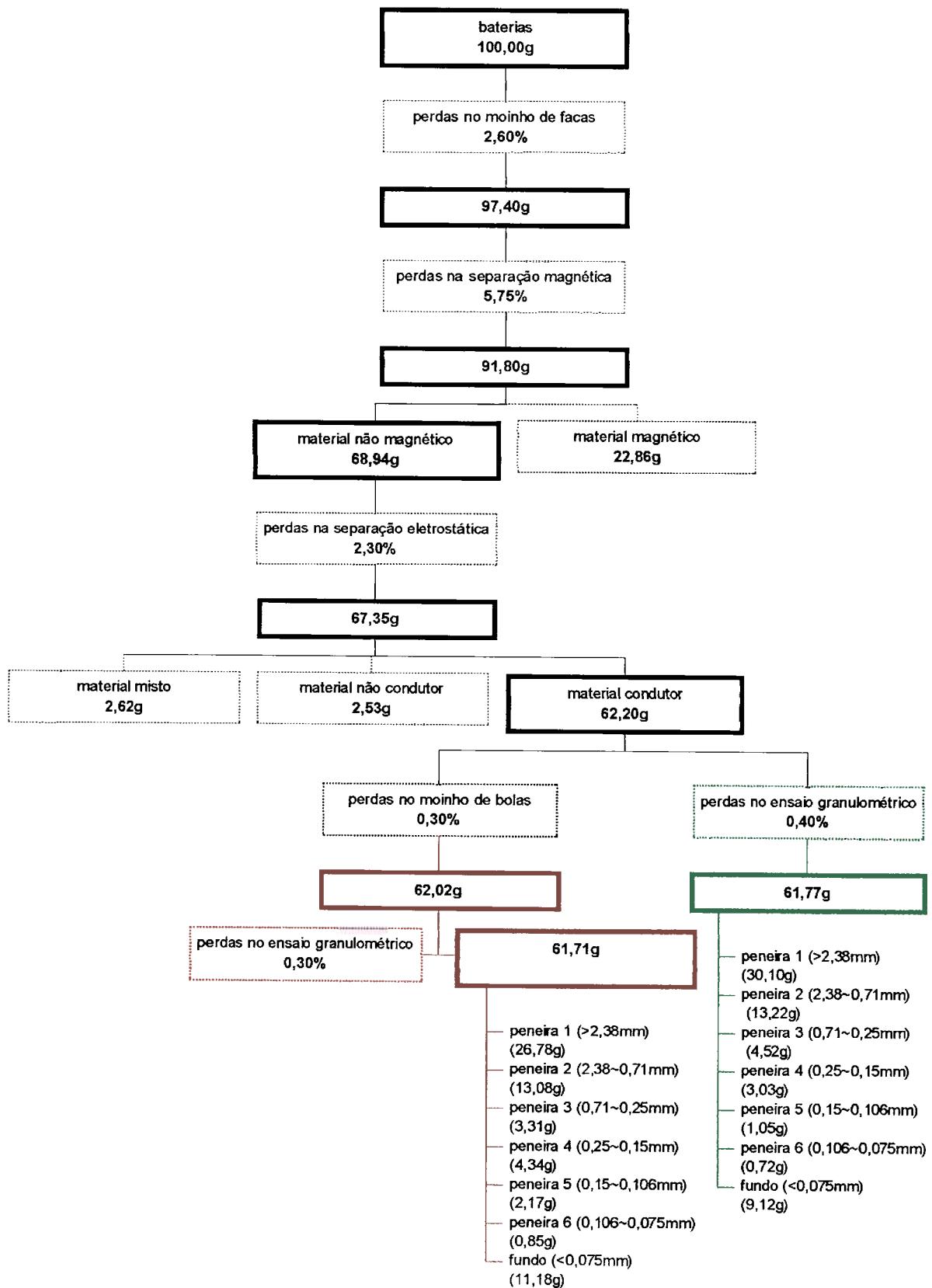


Figura 4.21 - Fluxograma das operações unitárias do processo supondo uma massa inicial de 100g.

4.6 Análise química dos ensaios granulométricos do processo estudado

Os ensaios granulométricos verde e vermelho foram analisados quimicamente por espectrometria de absorção atômica e o resultado desta análise pode ser visto na Tabela 4.3.

Para facilitar a leitura, o processo vermelho será chamada de processo 1 e o processo verde de processo 2.

Processo 1 – processo que consiste em:

- Moinho de facas
- Separador magnético
- Separador eletrostático
- Moinho de Bolas (3h)
- Ensaio granulométrico sem anilhas (30min)

Processo 2 – processo que consiste em:

- Moinho de facas
- Separador magnético
- Separador eletrostático
- Ensaio granulométrico com anilhas (2h)

Somente os valores da análise química do Al para as granulometrias maiores que 0,25mm estão presentes, porque a presença deste componente não foi encontrada nas granulometrias abaixo de 0,25mm.

Tabela 4.3 – Resultado da análise química dos ensaios granulométrico dos processos 1 e 2.

Amostra	granulometria	%Cu	%Co	%Li	%Al
processo 1	>2,38mm	8,19	3,65	0,37	6,04
	2,38~0,71mm	16,79	4,07	0,51	8,80
	0,71~0,25mm	9,95	29,47	3,63	2,21
	0,25~0,15mm	2,21	28,23	4,52	-
	0,15~0,106mm	0,97	20,75	3,70	-
	0,106~0,075mm	0,84	19,37	3,76	-
	<0,075mm (fundo)	0,20	21,33	3,75	-

processo 2	>2,38mm	5,85	2,74	0,32	6,62
	2,38~0,71mm	12,66	6,64	0,69	6,57
	0,71~0,25mm	5,41	20,04	3,70	1,79
	0,25~0,15mm	1,87	17,56	3,87	-
	0,15~0,106mm	1,28	17,27	3,76	-
	0,106~0,075mm	0,88	16,92	3,37	-
	<0,075mm (fundo)	0,17	26,66	5,21	-

A Tabela 4.4 mostra a porcentagem em massa de cada material analisado em cada granulometria.

Tabela 4.4 – Resultado da análise química dos ensaios granulométrico dos processos 1 e 2 cujos valores foram multiplicados pela porcentagem em massa do ensaio granulométrico dando a quantidade de cada material presente em cada granulometria.

Processo	granulometria	%Cu	%Co	%Li	%Al
processo 1	$>2,38mm$	3,56	1,59	0,16	2,62
	$2,38\sim0,71mm$	3,56	0,86	0,11	1,87
	$0,71\sim0,25mm$	0,53	1,58	0,19	0,12
	$0,25\sim0,15mm$	0,16	1,98	0,32	0,00
	$0,15\sim0,106mm$	0,03	0,73	0,13	0,00
	$0,106\sim0,075mm$	0,01	0,27	0,05	0,00
	$<0,075mm$ (fundo)	0,04	3,87	0,68	0,00
	TOTAL	7,89	10,87	1,64	4,60
processo 2	$>2,38mm$	2,85	1,34	0,16	3,22
	$2,38\sim0,71mm$	2,71	1,42	0,15	1,41
	$0,71\sim0,25mm$	0,40	1,47	0,27	0,13
	$0,25\sim0,15mm$	0,09	0,86	0,19	0,00
	$0,15\sim0,106mm$	0,02	0,29	0,06	0,00
	$0,106\sim0,075mm$	0,01	0,20	0,04	0,00
	$<0,075mm$ (fundo)	0,03	3,94	0,77	0,00
	TOTAL	6,11	9,51	1,64	4,76

O tempo de realização do ensaio granulométrico para o processo 2 foi de 2h. Porém foram feitos outros experimentos com mais tempo (até 4h de ensaio). Chegou-se a conclusão de que o menor tempo que propiciava a maior concentração de óxido nas frações com granulometria menor que 0,106mm foi o de 2h.

A seguir, serão discutidas as análises químicas separadamente para cada material analisado.

4.6.1 Quantidade de Cu

Na Tabela 4.3 nota-se para a amostra que passou pelo moinho de bolas (processo 1), o Cu esteve mais presente nas granulometrias maiores que 0,15mm.

Isso pode ter sido causado pelo fato de o processo 1 ter mais Cu (no total). Esse fato pode ser visto na Tabela 4.4 ao se comparar a quantidade de cobre total das duas amostras. Do total do ensaio granulométrico do processo 1, 7,89% era de Cu, enquanto para o processo 2, apenas 6,11%.

Essa diferença na quantidade de Cu nas granulometrias maiores que 0,15mm pode ter sido causada no momento do quarteamento, já que para uma amostra grande, que é o caso, é difícil se conseguir uma homogeneidade entre as amostras quarteadas.

A quantidade de Cu presente nas granulometrias finas (considerando as amostras com granulometria menor que 0,106mm) foi igual para os 2 processos.

Considerando as granulometrias menores que 0,71mm, vê-se que a quantidade de Cu equivale a 9% da quantidade de Co (processo 1) e, para o processo 2, esta relação é de 8%. Logo, a contaminação de cobre foi menor no processo 2, pelo fato deste processo não ter em seus procedimentos a etapa do moinho de bolas (responsável pela diminuição das lâminas de Cu em partículas menores, aumentando a contaminação nas granulometrias mais finas, menores que 0,25mm).

4.6.2 Quantidade de Co

O que se pode ver, é que no processo 2, na granulometria de 2,38~0,71mm, tem-se 40% (segundo a Tabela 4.4) mais Co do que no processo 1.

Isto pode ter sido causado pois as partículas de óxido não foram totalmente cominuídas a fim de passarem para as granulometrias menores que esta, ou seja, ficou uma quantidade significativa de óxido retido nesta granulometria.

Isso não ocorreu no processo 1, onde este óxido, que já estava com tamanho menor por causa da passagem pelo moinho de bolas, passou para as granulometrias menores que 0,71mm.

Vê-se que no fundo (granulometria menor que 0,075mm) na das Tabela 4.4 a amostra do processo 2 tem 2% a mais de cobalto do que a amostra do processo 1, que pode ter sido ocasionado pela presença das anilhas no ensaio.

A passagem da amostra do processo 1 pelo moinho de bolas fez com que, não só o óxido de lítio e cobalto tivesse seu tamanho reduzido, aumentando a massa total do fundo das peneiras. Isso pode ser visto na Tabela 4.3 onde a concentração de Co no fundo da amostra do processo 2 é 1,25 vezes maior que naquela do processo 1.

4.6.3 Quantidade de Li

O que chama a atenção aqui, é o fundo das peneiras (granulometria <0,075mm).

A amostra do processo 2 tem uma concentração de Li 12% maior do que a amostra do processo 1 nas granulometrias maiores que 0,075mm.

A causa disso pode ter sido a passagem da amostra do processo 1 pelo moinho de bolas, fazendo com que houvesse não só a diminuição das dimensões das partículas de óxido como também das partículas de grafite. Por isso, a quantidade de grafite presente no fundo, pode ser maior no processo 1 do que no processo 2, causando essa diferença.

Em suma, há mais massa (de material que não é o óxido) no fundo do processo 1 do que no fundo do processo 2.

Por outro lado, se as quantidades de Li da Tabela 4.4 forem somadas, chegar-se-á ao mesmo valor de 1,64%. De onde se pode concluir que havia a mesma quantidade de óxido nas duas amostras completas.

4.6.4 Quantidade de Al

A quantidade de alumínio total nas amostras dos dois processos é praticamente a mesma (4,60% na amostra do processo 1 e 4,76% na amostra do processo 2), e como se vê, ele permanece retida nas peneiras com maiores granulometrias.

4.7 Análise química por espectrometria de absorção atômica do eletrodo positivo

Os valores obtidos nesta análise estão na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resultados das análises químicas por espectrometria de absorção atômica de amostras do catodo e do anodo.

Material	% de Li	% de Co
Anodo (grafite e LiC)	2,2	-
Catodo (LiCoO_2)	7,4	54,6

A partir dos valores da Tabela 4.5, é possível calcular a quantidade de lítio e cobalto existentes nas baterias completas. A Tabela 4.6 mostra os cálculos da quantidade de Li e Co em relação à massa total de cada bateria inteira.

Tabela 4.6 – Cálculos da quantidade de Li e Co em cada bateria de celular.

	Li (catodo)	Li (anodo)	Co
concentração no eletrodo	7,4%	2,2%	54,6%
72,2% do cátodo é composto pelo LiCoO_2 ($\times 0,722$)	5,34%	-	39,4%
86,7% da lâmina de Al+eletrodo é composto pelo eletrodo ($\times 0,867$)	4,63%	-	34,2%
71,7% da lâmina de Cu+eletrodo é composto pelo eletrodo ($\times 0,717$)	-	1,58%	-
58,5% da bobina é composta pela lâmina de Al+eletrodo ($\times 0,585$)	2,71%	-	20,0%
30,5% da bobina é composta pela lâmina de Cu+eletrodo ($\times 0,305$)	-	0,48%	-
72,0% do acumulador é composto pela bobina ($\times 0,720$)	1,95%	0,35%	14,4%
70,0% da bateria é composta pelos acumuladores ($\times 0,700$)	1,37%	0,24%	10,1%

A quantidade de lítio total encontrada em cada bateria é de 1,61% e a de cobalto é 10,1%.

4.8 Comparação das análises químicas do catodo e dos ensaios granulométricos

Comparando as análises químicas realizadas nas amostras dos ensaios granulométricos com a quantidade de Li e Co em cada bateria completa, chega-se a conclusão de que a concentração dos eletrodos foi de 2% para o lítio nos dois processos estudados, 8% para o Co no processo 1 e -6% para o Co no processo 2.

Esses valores foram afetados essencialmente pelo fato do eletrodo ser um material em forma de pó. Por isso, as perdas de eletrodos, durante os processos unitários de mineração, são bem maiores do que as perdas dos outros materiais presentes nas baterias.

Para os cálculos dos dados comparativos da concentração dos eletrodos, considerou-se que as perdas das etapas dos processos estudados foram homogêneas, de onde se pôde calcular qual a quantidade de Li e Co que deveria ter sido encontrada ao final da realização de todas as etapas dos processos estudados.

A partir dos dados das perdas em cada etapa dos processos estudados e da Tabela 4.6, pode-se construir a Tabela 4.7 que mostra os cálculos da concentração teórica de Li e Co ao final dos dois processos para uma massa de baterias de 100g.

Tabela 4.7 – Cálculos teóricos da concentração de Li e Co a serem encontrados ao final do processo estudado.

	Tabela 4.6	PROCESSO 1		PROCESSO 2	
		Li (g)	Co (g)	Li (g)	Co (g)
concentração na bateria completa		1,61	10,10	1,61	10,10
Perdas no moinho de facas	2,60%	1,57	9,84	1,57	9,84
Perdas no separador magnético	5,75%	1,48	9,27	1,48	9,27
Perdas no separador eletrostático	2,30%	1,44	9,06	1,44	9,06
Perdas no moinho de bolas	0,30%	1,44	9,03	-	-
Perdas no ensaio granulométrico do processo 1	0,50%	1,43	8,99	-	-
Perdas no ensaio granulométrico do processo 2	0,40%	-	-	1,44	9,02
Dividindo pela massa do ensaio granulométrico do processo 1	61,71g	2,3%	14,6%	-	-
Dividindo pela massa do ensaio granulométrico do processo 2	61,77g	-	-	2,3%	14,6

Logo, para uma amostra inicial de baterias inteiras de 100g, obtêm-se os valores de 14,6% para o cobalto e 2,3% para o lítio que são os valores de concentração esperados ao final dos processos.

Os valores encontrados através da análise química dos ensaios granulométricos nos dois processos podem ser vistos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Concentração total de lítio e cobalto presente nas amostras dos ensaios granulométricos dos processos 1 e 2.

Processo	%Co	%Li
processo 1	10,87	1,64
processo 2	9,51	1,64

Comparando os valores da Tabela 4.8 com as porcentagens finais da Tabela 4.7, nota-se que a quantidade de Li e Co obtidas ao final de ambos os processos é bem inferior à esperada. A concentração de Li e Co na amostra final é semelhante à concentração inicial desses metais (na amostra antes do tratamento). Esse fato indica que a perda de massa durante cada etapa do processo não é homogênea e que se perde mais eletrodo positivo.

Para se avaliar quanto de eletrodo positivo que está sendo perdido nos processos, calculou-se a concentração final teórica de Li e Co considerando agora que todas as perdas de massa que ocorreram eram devidas ao eletrodo positivo ($\text{LiCoO}_2 + \text{C} + \text{PVDF}$), e não mais homogêneas.

Em 100g de baterias inteiras, 25,7g são eletrodo positivo (Tabela 4.9). Considerando que todas as perdas dos tratamentos unitários de mineração foram causadas pela perda de eletrodo positivo, pela Tabela 4.10 obtêm-se os valores de concentrações finais (no material antes dos ensaios granulométricos dos dois processos) de 1,33% de Li e 9,83% de Co para o processo 1 e 1,36% de Li e 9,98% de Co para o processo 2.

Tabela 4.9 – Cálculos da quantidade eletrodo positivo na bateria de celular inteira.

	Massa
Massa inicial de baterias completas	100,0g
70,0% da bateria é composto pelos acumuladores ($\times 0,700$)	70,0g
72,0% do acumulador é composto pela bobina ($\times 0,720$)	50,4g
58,5% da bobina é composto pela lâmina de Al+eletrodo ($\times 0,585$)	29,5g
86,7% da lâmina de Al+eletrodo é composto pelo eletrodo ($\times 0,867$)	25,7g

Tabela 4.10 – Cálculo da quantidade de Li e Co final considerando uma perda não homogênea.

	PROCESSO 1	PROCESSO 2
Massa inicial de eletrodo em cada bateria completa	25,7g	25,7g
Perda total nos 2 processos	10,3g	10,0g
Massa final de eletrodo positivo (considerando a perda sendo apenas eletrodo positivo)	15,4g	15,6g
Massa de Li ([quantidade de Li no eletrodo positivo] multiplicado pela [quantidade de óxido no eletrodo positivo]) →(7,4%)*(72,3%)=5,35% →(x0,0535)	0,822g	0,836g
Massa de Co ([quantidade de Co no eletrodo positivo] multiplicado pela [quantidade de óxido no eletrodo positivo]) →(54,6%)*(72,3%)=39,4% →(x0,394)	6,07g	6,16g
Porcentagem em massa de Li (divide pela massa inicial do ensaio granulométrico) mi=61,71g para o processo 1 mi=61,77g para o processo 2	1,33%	1,36%
Porcentagem em massa de Co (divide pela massa inicial do ensaio granulométrico) mi=61,71g para o processo 1 mi=61,77g para o processo 2	9,83%	9,98%

Nota-se que os valores obtidos na Tabela 4.10 são pouco mais baixos (exceto para o Co no processo 2 que é um pouco mais alto) que os valores obtidos pelas análises químicas das amostras obtidas ao final dos processos 1 e 2. Portanto, pode-se concluir que grande parte da perda de massa dos processos é realmente devida à perda de material do eletrodo positivo.

Praticamente toda a perda dos processos é eletrodo positivo, o que é coerente já que este é um pó. Além da perda do catodo, houve perdas do eletrodo negativo, contudo, este está mais aderido à lâmina de Cu do que o eletrodo positivo à lâmina de alumínio. Por causa disso, as perdas puderam ser atribuídas somente à perda do eletrodo positivo (nos cálculos onde se considerou perda heterogênea).

4.8.1 Hipóteses de diminuição de perdas

As maiores perdas nos dois processos são causadas essencialmente pelo catodo, um pó que contém Co e Li que são o maior interesse neste projeto. Assim sendo, uma mudança de processo seria necessária.

Uma primeira alternativa seria a mudança para procedimentos que fossem feitos em circuito fechado contendo coletores de pó e filtros, que eliminariam a perda do óxido de lítio e cobalto.

Outra alternativa seria a substituição de algum processo unitário que tivesse o mesmo resultado daqueles empregados neste projeto mas que pudesse ser feitos por via aquosa, fazendo com que o LiCoO_2 não fosse perdido para a atmosfera.

5 Conclusões

Pelos resultados obtidos neste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- As baterias de íons de Li usadas apresentam em sua composição cerca de 1,61% de Li e 10,1% de Co
- As perdas de massa dos processos estudados são referentes em sua maioria a perdas de eletrodo positivo ($\text{LiCoO}_2 + \text{C} + \text{PVDF}$), assim ao final dos processos não houve concentração de Li e Co em relação à composição inicial da bateria
- Em princípio o processo 2 gerou amostras melhores para o posterior tratamento pirometalúrgico, uma vez que estas apresentam uma menor contaminação com Cu que as amostras obtidas pelo processo 1.

Referências Bibliográficas

1. REZENDE, R. **Não encha o latão** – O Estado de São Paulo – 18 de novembro de 2000.
2. CAFARDO, R. **A partir de 22, bateria de celular será recolhida** – O Estado de São Paulo – 7 de julho de 2000.
3. ABARCA, D. **Recolhimento de baterias fica aquém das expectativas** – O Estado de São Paulo – 11 de maio de 2001.
4. V.,M. **Consumidor tem opção de reciclagem** – O Estado de São Paulo – 5 de março de 2001
5. Estadinho, **Reciclar é boa alternativa** – O Estado de São Paulo – 24 de junho de 2000.
6. FONTOURA, C. **Bateria usada vira problema para donos de celular.** – O Estado de São Paulo – 24 de agosto de 1998.
7. HEMENWAY, C.G., GILDERSLUVE, J.P., “**ISO 14000 - O que é ?**”.
8. **The EPBA two step plan** – site na Internet: <http://www.epba-europe.org/docs/tech01.htm>
9. PUTOIS, F. **Market for nickel-cadmium batteries.** *Journal of Power Sources*, 57, 1995, pp. 67-70.
10. **Choice of Battery Chemistries**, INTERNET, <http://www.cadex.com/html/chemstry.htm>
11. ENDO, M., KIM, C., NISHIMURA, K., FUJINO, T., MIYASHITA, K. **Recent development of carbon materials for Li ion batteries**, Carbon, Volume 38, Issue 2, 2000, p. 183-197
12. LORD, H.F., **The McGraw-Hill Recycling handbook** – Capítulo 19, pp. 19.1-19.32, McGraw-Hill Inc., New York, 1993.

13. VICENT, C. A., **Recent developments in battery technology** INTERNET, <http://ci.mond.org/9618/961815.html>
- 14 QUNWEI, W., WENQUAN, L., JAI, P. **Characterization of a commercial size cylindrical Li-ion cell with a reference electrode**, Journal of Power Sources, Volume 88, Issue 2, June 2000, Pages 237-242
15. IWAKURA, C., FUKUMOTO, Y., INOUE, H., OHASHI S., KOBAYASHI, S., TADA H., ABE, M. **Electrochemical characterization of various metal foils as a current collector of positive electrode for rechargeable lithium batteries**, Journal of Power Sources, Volume 68, Issue 2, October 1997, Pages 301-303.
16. CHEN, J. M., YAO,C. Y., SHEU,S. P., CHIOU,Y. C., SHIH,H. C. **The study of carbon half-cell voltage in lithium-ion secondary batteries**, Journal of Power Sources, Volume 68, Issue 2, October 1997, Pages 242-244.
17. U.S. Geological Survey, INTERNET, <http://www.usgs.gov>
18. **Manual de operação e manutenção**, Moinhos granuladores linha F, RONE – Indústria e Comércio de Máquinas Ltda.
19. ANDERY, P. A., **Tratamento de minérios e hidrometalurgia**, Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco – ITEP, Recife, 1980.
20. TAGGART, A. F., **Handbook of mineral dressing**, John Wiley & sons, inc., New York, 1954.
21. LUZ, A. B., POSSA, M. V., ALMEIDA, S. L., **Tratamento de minérios – CETEM -** CNPq/MCT, 2^a ed., Rio de Janeiro, 1998.
22. CONTESTABILE, M., PANERO, S., SCROSATI, B. **A laboratory-scale lithium battery recycling process**, Journal of Power Sources, Volume 83, Issues 1-2, October 1999, Pages 75-78.

23. **Computer Battery Help**, INTERNET, <http://www.computerhope.com/battery.htm>.
24. BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., “**Polymer Handbook**”, 3rd ed., Wiley interscience, New York, 1989, V.Physical Constants of Poly(vinylidene fluoride) - p.51 a 53.
- 25 WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**, John Wiley & Sons, New York, 1986.