



ESTUDO DE DEFINIÇÃO DE ESTRATÉGIA PARA O TRATAMENTO DE BATERIAS DE LÍTIO NA REDE VALORCAR

Relatório final

18 de agosto de 2022

Contratado por:



Desenvolvido por:



Em colaboração:



[Página intencionalmente em branco]

FICHA TÉCNICA

- Destinatário:** Valorcar – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida, Lda
- Título:** Estudo de Definição de Estratégia para o Tratamento de Baterias de Lítio na Rede Valorcar
- Elaborado por:** 3drivers - Engenharia, Inovação e Ambiente, Lda. & Instituto Superior Técnico & Laboratório Nacional de Energia e Geologia I.P.
- Em colaboração:** Ambigroup Resíduos, S.A. & Palmiresíduos – Combustíveis e Resíduos, Lda.
- Equipa:** Eduardo Santos (3drivers), Fernanda Margarido (IST), Carlos Nogueira (LNEG), Catarina Cerqueira (3drivers), João Duarte (3drivers), Daniela Silva (IST) e Francisco Veiga (IST)
- Data:** 18 de agosto de 2022



Avenida Conde de Valbom, n.º
6, 6.º piso, 1050-068 Lisboa



Av. Rovisco Pais, 1
1049-001 Lisboa



Estrada da Portela, Bairro do Zambujal
Apartado 7586 – Alfragide 2610-999
Amadora

Créditos das imagens e figuras no relatório são da equipa de trabalho, exceto se identificado.

O conteúdo deste documento é da responsabilidade dos seus autores, sendo que as conclusões expressas podem não coincidir necessariamente com a posição oficial das entidades que contrataram o estudo.

[Página intencionalmente em branco]

ÍNDICE

1	Introdução	9
1.1	Contexto.....	9
1.2	Âmbito e objetivos	10
1.3	Metodologia.....	10
2	Caraterização técnica de baterias de veículos elétricos e híbridos	12
2.1	Evolução das tecnologias de baterias elétricas	12
2.2	Baterias de lítio usadas em veículos elétricos e híbridos.....	14
3	Caraterização da cadeia de tratamento e definição de procedimentos para a Rede Valorcar	18
3.1	Nota metodológica.....	18
3.2	Caraterização da cadeia de tratamento	19
3.3	Definição de procedimentos para a rede Valorcar	22
3.3.1	Desmantelamento de baterias e módulos	22
3.3.2	Processamento físico das células	25
3.3.3	Caraterização química elementar do cátodo e ânodo.....	27
3.3.4	Processamento químico da massa negra	28
4	Quantidades de baterias colocadas no mercado e em fim de vida	31
4.1	Parâmetros do cálculo.....	31
4.2	Quantidades de baterias colocadas no mercado nacional	33
4.3	Quantidades de baterias usadas a recolher e tratar	33
5	Linhas estratégicas de orientação para o tratamento de baterias na rede Valorcar	36
	Referências	39
	Anexos	44
	Anexo I – Processos de referência de reciclagem de baterias	45

Anexo II - Condições para descarga e desmantelamento manual de baterias	47
Anexo III – Amostra de baterias processadas nos ensaios na Ambigroup e Palmiresíduos.....	48
Anexo IV – Tempos de descarga e desmantelamento manual das baterias	49
Anexo V – Amostra de células processadas no ensaio dos IST	50
Anexo VI – Composição química elementar dos elétrodos	50
Anexo VII – Composição média das baterias.....	51
Anexo VIII - Guia de desativação e desmantelamento manual de baterias de tração de veículos elétricos e híbridos.....	53
Anexo IX - Processamento físico e caracterização de células de baterias de íões-lítio de veículos elétricos em fim-de-vida.....	83
Anexo X - Análise bibliográfica e resultados obtidos na recuperação dos metais constituintes da massa negra.....	102

FIGURAS

Figura 1: Diagrama do funcionamento das baterias de lítio	15
Figura 2: Composição de diferentes tipos de baterias de lítio	15
Figura 3: Características dos diferentes elétrodos constituintes dos cátodos das baterias de lítio	16
Figura 4: Diagrama do modelo de tratamento de baterias de lítio usadas	20
Figura 5: Diagrama de processo de descarga e desmantelamento manual de baterias	24
Figura 6: Tempo de mão de obra durante operações de descarga e desmantelamento manual de baterias	25
Figura 7: Diagrama de processamento físico das células	26
Figura 8: Composição química elementar média dos elétrodos de células do tipo NMC e LPF, em %p	28
Figura 9: Diagrama de processamento químico da massa negra	29
Figura 10: Composição química elementar média da amostra da massa negra, em %p.....	29
Figura 11: Distribuição do mercado de baterias por composição química.....	32
Figura 12: Peso unitário de baterias por tipo de veículo.....	32
Figura 13: Perspetiva de evolução do mercado nacional de baterias de lítio novas para 2022-2060.....	33
Figura 14: Perspetiva de evolução da quantidade de baterias usadas a recolher e tratar pela Rede Valorcar para 2022-2060.....	34
Figura 15: Composição material média de baterias de lítio a gerir	35

TABELAS

Tabela 1: Características dos diferentes tipos de baterias elétricas existentes no mercado	14
Tabela 2: Processos comerciais de reciclagem de baterias de lítio	45
Tabela 3: Lista de baterias testadas nos ensaios de descarga e desmantelamento manual, nos operadores da Rede	48
Tabela 4: Tempo médio das operações de descarga e desmantelamento manual.....	49

Tabela 5: Lista de células testadas nos ensaios de processamento físico no laboratório do IST.....	50
Tabela 6: Composição química elementar dos elétrodos das amostras das células testadas nos ensaios do LNEG	50
Tabela 7: Composição média das baterias	51

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO

A descarbonização dos transportes é um importante objetivo político da União Europeia (UE), e como tal em Portugal. A Lei de Bases do Clima veio estabelecer o ano 2035 como limite para o fim da comercialização de novos veículos ligeiros movidos exclusivamente a combustíveis fósseis¹.

Neste âmbito, perspetivam-se transformações significativas no parque automóvel em Portugal, nos próximos anos, para modos de transporte com baixas emissões de carbono e veículos com emissões de tubo escape zero, destacando o papel central da eletrificação e de outras fontes de energia renováveis.

Com a perspetiva da eletrificação do setor rodoviários, aumentará o fabrico de baterias de lítio e consequentemente, a necessidade do tratamento de baterias usadas, devido à necessidade de recuperar os materiais valiosos e críticos.

No geral, as baterias são submetidas a um processo de desmontagem manual, seguido por processamento mecânico. Daí resulta a massa negra, constituída por diversos metais valiosos cuja reciclagem é feita com recurso a tecnologias hidrometalúrgica ou pirometalúrgica.

A Valorcar, entidade gestora do sistema de gestão de veículos em fim de vida (VFV), recebe todos os anos na sua Rede um número crescente de veículos elétricos (VE), híbridos (HEV) e híbridos plug-in (PHEV) em fim de vida, equipados com baterias de lítio.

Atualmente, encontra-se a recolher e a armazenar estas baterias, para serem exportadas para tratamento e reciclagem. Porém, sabendo que a realização de processos de tratamento de baterias até à separação da massa negra, não necessita de tecnologias e práticas de grande complexidade, identifica-se como oportunidade a implementação destes processos em Portugal.

Neste âmbito, a Valorcar contratou a 3drivers, para desenvolver um estudo da viabilidade técnica e económica de implementar processos de tratamento e reciclagem de baterias de lítio, em Portugal, em particular na Rede Valorcar. O presente relatório foi desenvolvido em conjunto com o Instituto Superior Técnico (IST) e o Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

¹ Lei n.º 98/2021. Diário da República n.º 253/2021. Série I. 31/12/2021. Assembleia da República

1.2 ÂMBITO E OBJETIVOS

O presente estudo visa avaliar a viabilidade técnica e económica do tratamento de baterias de lítio provenientes de VFV pela Rede Valorcar, por forma a reforçar as competências e capacidades no tratamento, maximizar a incorporação de valor na economia nacional e estar preparada para acompanhar o crescimento dos resíduos de baterias de lítio, cuja tendência é acentuada pelo desenvolvimento da mobilidade elétrica.

Definem-se os seguintes objetivos específicos do estudo:

- Identificar os procedimentos e tecnologias de referência no tratamento das baterias de lítio, incluindo o processamento da massa negra;
- Definir a estratégia para o desenvolvimento do tratamento de baterias de VFV na Rede Valorcar, de forma a incorporar a cadeia de valor no território nacional, desenvolver o conhecimento e captar as mais-valias para a economia e a sociedade.

1.3 METODOLOGIA

Na persecução dos objetivos referidos desenvolveu-se uma metodologia de trabalho com um conjunto de atividades:

Fase I – Avaliação das melhores práticas de tratamento de baterias de lítio

- Pesquisa e análise bibliográfica sobre as tecnologias de veículos e de baterias elétricas utilizadas e caracterização das baterias de lítio mais usadas;
- Análise de benchmarking e caracterização das melhores práticas de tratamento de baterias de lítio, por forma a delinear uma cadeia de tratamento de referência;
- Realização de ensaios de desmantelamento de baterias na Ambigroup Reciclagem, S.A., e da Palmiresíduos – Combustíveis e Resíduos, Lda,
- Realização de ensaios de processamento de frações à escala laboratorial, no Laboratório de Gestão e Processamento de Resíduos do IST;
- Realização de ensaios de caracterização da massa negra e definição de linhas de tratamento, na Unidade de Materiais para Energia do LNEG;
- Definição de procedimentos de referência para o tratamento na Rede Valorcar.

Fase II – Avaliação da viabilidade técnica e económica do tratamento de baterias de lítio na Rede Valorcar e definição de linhas estratégicas de orientação

- Desenvolvimento do modelo e cálculo de quantidades de baterias de lítio colocados no mercado e em fim de vida;
- Desenvolvimento do modelo e cálculo de gastos e rendimentos para diferentes configurações do modelo de tratamento a adotar na Rede Valorcar;
- Definição de linhas estratégicas de orientação para a adoção da configuração que vá ao encontro dos objetivos da Valorcar, com maior valor para a economia portuguesa e sociedade.

2 CARATERIZAÇÃO TÉCNICA DE BATERIAS DE VEÍCULOS ELÉTRICOS E HÍBRIDOS

2.1 EVOLUÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE BATERIAS ELÉTRICAS

O parque automóvel nacional é composto por várias tipologias de veículos que utilizam baterias elétricas²:

- Veículos elétricos, com sistema de propulsão por utilização de um motor elétrico, sendo efetuado o armazenamento da energia numa bateria carregada a partir de uma fonte externa, quer por carregamento *standard* como rápido;
- Veículos híbridos convencionais, com um motor de combustão interna e com melhoria de desempenho energético por introdução de um pequeno motor elétrico e bateria para efetuar travagem regenerativa em determinadas condições de circulação;
- Veículos híbridos plug-in, com sistema de propulsão por utilização de um motor elétrico complementado, em determinadas situações de condução, por um pequeno motor de combustão interna disponível. O armazenamento de energia é feito na bateria e no combustível líquido.

A perspetiva de adoção crescente destes tipos de veículos face aos objetivos das mais recentes políticas públicas europeias e nacionais, traduz-se no crescimento da quantidade de baterias elétricas usadas³. Em consonância, tem se vindo a registar a evolução das tecnologias de baterias utilizadas nos veículos, desde o desenvolvimento de baterias de níquel-cádmio (NiCd), que foi proibida no setor dos transportes rodoviários por questões ambientais, até às baterias de níquel-hidreto metálico (NiMH), semelhantes às de NiCd e com elevada capacidade de armazenamento de energia e elevada durabilidade, que foram utilizadas nos primeiros veículos híbridos que apareceram no mercado.

Com a procura de baterias com baixo teor de carbono, o setor dos transportes sofreu uma revolução com a introdução de baterias de lítio. Estas baterias são maioritariamente utilizadas em veículos elétricos, dada

² Gil, L., (2019). Materiais necessário para a transição energética via mobilidade elétrica rodoviária. Ciência & Tecnologia dos Materiais. Vol. 31 N.º 1. SPM – Sociedade Portuguesa de Materiais.

³ Marshall, J., Gastol, D., Sommerville, R., Middleton, B., Goodship, V., and Kendrick, E., (2020). Disassembly of Li Ion Cells – Characterization and Safety Considerations of a Recycling Scheme. Journal of Metals 2020, 10. Doi: 10.3390/met10060773

a sua capacidade de armazenar cerca do dobro da energia em relação às de NiMH e o triplo em relação às de NiCd^{4,5}.

No geral, as baterias são caracterizadas e diferenciadas com base nos seguintes parâmetros:

- Ciclo de vida, corresponde ao número de ciclos de carga-descarga de uma bateria até chegar ao seu fim de vida útil;
- Densidade de potência, define o desempenho pretendido no volume do pack de baterias;
- Densidade energética, corresponde à quantidade de energia armazenada por unidade de volume;
- Eficiência de carga, relaciona-se diretamente com a taxa de carregamento, em que quanto maior for o fluxo de íões, maior é o carregamento da bateria;
- Eficiência energética, relaciona-se com a energia líquida fornecida pela bateria durante um ensaio de descarga e com a energia total necessária para a reposição do estado de carga inicial com uma carga padrão;
- Estabilidade térmica, traduz-se na capacidade de manter a temperatura dentro de um limite mínimo;
- Tensão nominal, refere-se à tensão de referência da bateria, podendo variar conforme a composição química das células, tipo de ligação e quantidade de células e módulos em paralelo/série;
- Tolerância de sobrecarga para evitar eventos indesejados resultantes da sobrecarga, nomeadamente reações irreversíveis que degradam a estrutura dos materiais e a composição do eletrólito, e podem originar a produção de gases;
- Auto descarga, consiste na perda de carga que ocorre quando as baterias não estão em uso;
- Resistência interna, segurança, capacidade nominal, entre outros.

A Tabela 1 compara as características dos principais tipos de baterias elétricas existentes no mercado.

⁴ Song, X., Hu, S., Chen, D., and Zhu, B., (2017). Estimation of Waste Battery Generation and Analysis of the Waste Battery Recycling System in China. *Journal of Industrial Ecology*. Doi: 10.1111/jiec.12407

⁵ Magdalon, I., (2021). Valorização das Baterias de Íões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos. Escola Superior de Tecnologia e Gestão – Instituto Politécnico de Leiria.

Tabela 1: Características dos diferentes tipos de baterias elétricas existentes no mercado

Fonte: Hannan, M., *et al.*, (2018)⁶

Parâmetros técnicos	Bateria NiCd	Bateria NiMH	Bateria Lítio/Li-ion
Ciclo de vida (n.º de ciclos)	1 500	300 – 500	500 -1 000
Densidade energética (Wh/L)	45 – 80	60 – 120	110 – 160
Densidade de potência (W/L)	150	250 – 1 000	1 800
Eficiência de carga (%)	-	-	100
Eficiência energética (%)	60 – 90	75	80
Estabilidade térmica	Menos estável	Menos estável	Mais estável
Temperatura de trabalho (°C)	-40 a 60	-20 a 60	-15 a 40
Tensão nominal (V)	1,25	1,25	3,6
Tolerância de sobrecarga (%)	Moderada	Baixa	Muito baixa
Auto descarga	Moderada	Alta	Muito baixa

2.2 BATERIAS DE LÍTIO USADAS EM VEÍCULOS ELÉTRICOS E HÍBRIDOS

As baterias de lítio são compostas por um conjunto de componentes essenciais para o seu funcionamento (Figura 1), nomeadamente o cátodo e o ânodo, onde ocorrem as reações redox e são realizados o armazenamento e a descarga de energia das baterias, o separador utilizado para evitar curtos-circuitos internos entre os elétrodos, e o eletrólito, que serve de transportador dos iões de lítio entre o ânodo e o cátodo^{7,8}.

⁶ Hannan, M., Hoque, M., Hussain, A., Yusof, Y., and Ker, P., (2018). State-of-the-art and energy management system of lithium-ion batteries in electric vehicle applications – Issues and recommendations. IEEE Access. 6. Doi: 10.1109/ACCESS.2018.2817655

⁷ Chen, Y., Kang, Y., Zhao, Y., Wang, L., Liu, J., Li, Y., Liang, Z., He, X., Li, X., Tavajohi, N., and Li, B., (2020). A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. Journal of Energy Chemistry. 69. Doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.017

⁸ Berckmans, G., Messagie, M., Smekens, J., Omar, N., Vanhaverbeke, L., and Mierlo, J., (2018). Cost projection of state-of-art lithium-ion batteries of electric vehicle up to 2030. Journal of Energies. 10. Doi: 10.3390/en10091314

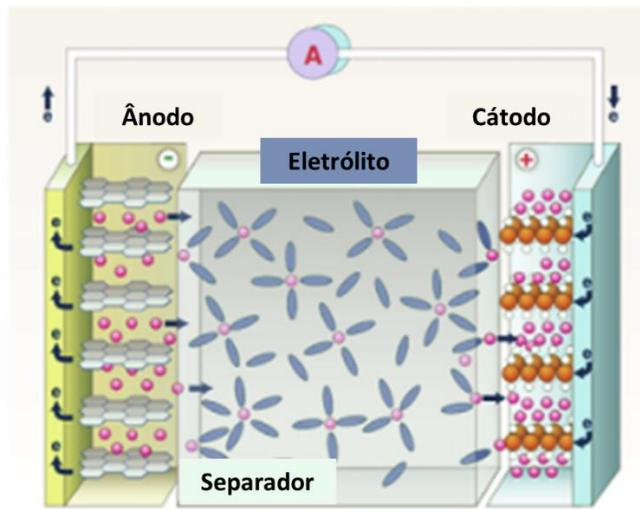


Figura 1: Diagrama do funcionamento das baterias de lítio

Fonte: Adaptado de Chen, Y., *et al.*, (2020)

Atualmente, os fabricantes de baterias de lítio produzem baterias com diferentes composições químicas nos cátodos, devido às aplicações dadas a estes produtos. Neste contexto, a Figura 2 apresenta um conjunto de composições químicas de diferentes tipos de baterias de lítio.

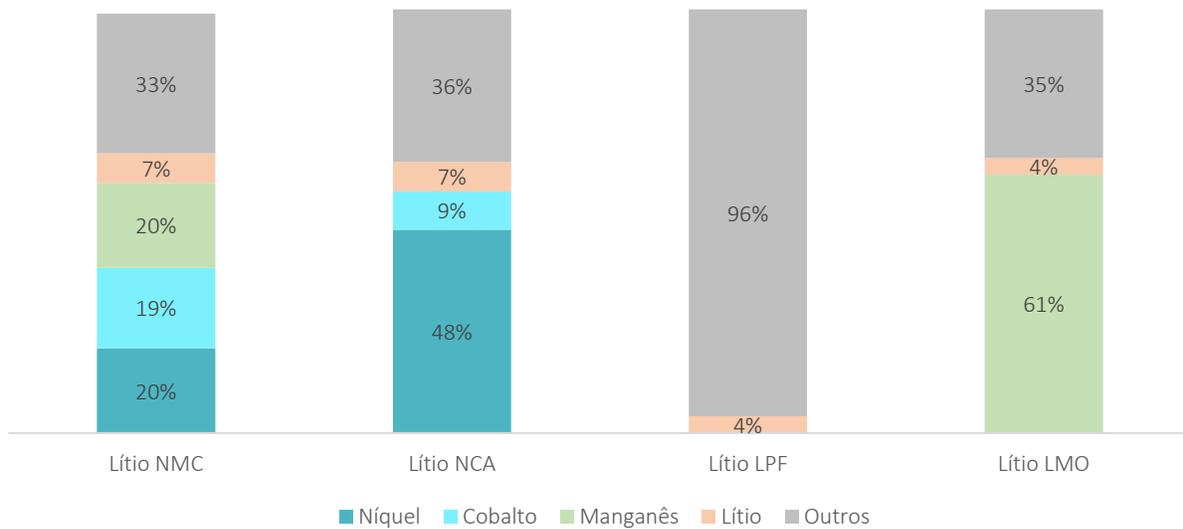


Figura 2: Composição de diferentes tipos de baterias de lítio

Fonte: Adaptado de Magdalon, (2021) e Pinto, C., (2018)⁹

⁹ Pinto, C., (2018). Li Seminário sobre Lítio – Desafios para o desenvolvimento da cadeia de lítio no país. São Paulo. Cetem

As baterias do tipo Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) são constituídas por óxido de níquel, manganês, cobalto e lítio, enquanto as baterias do tipo Lithium Nickel Cobalt Oxide (NCA), são constituídas por óxido de níquel, cobalto, alumínio e lítio. No caso das baterias Lithium Iron Phosphate (LPF), a sua composição é um fosfato de ferro e lítio, e, por último, as baterias do tipo Lithium Manganese spinel (LMO), são constituídas por uma espinela de óxido de manganês e lítio.

O facto de as baterias apresentarem composições químicas diferentes, resulta em diferentes desempenhos técnicos durante a sua utilização nos veículos, como se pode observar na Figura 3^{10,11}.

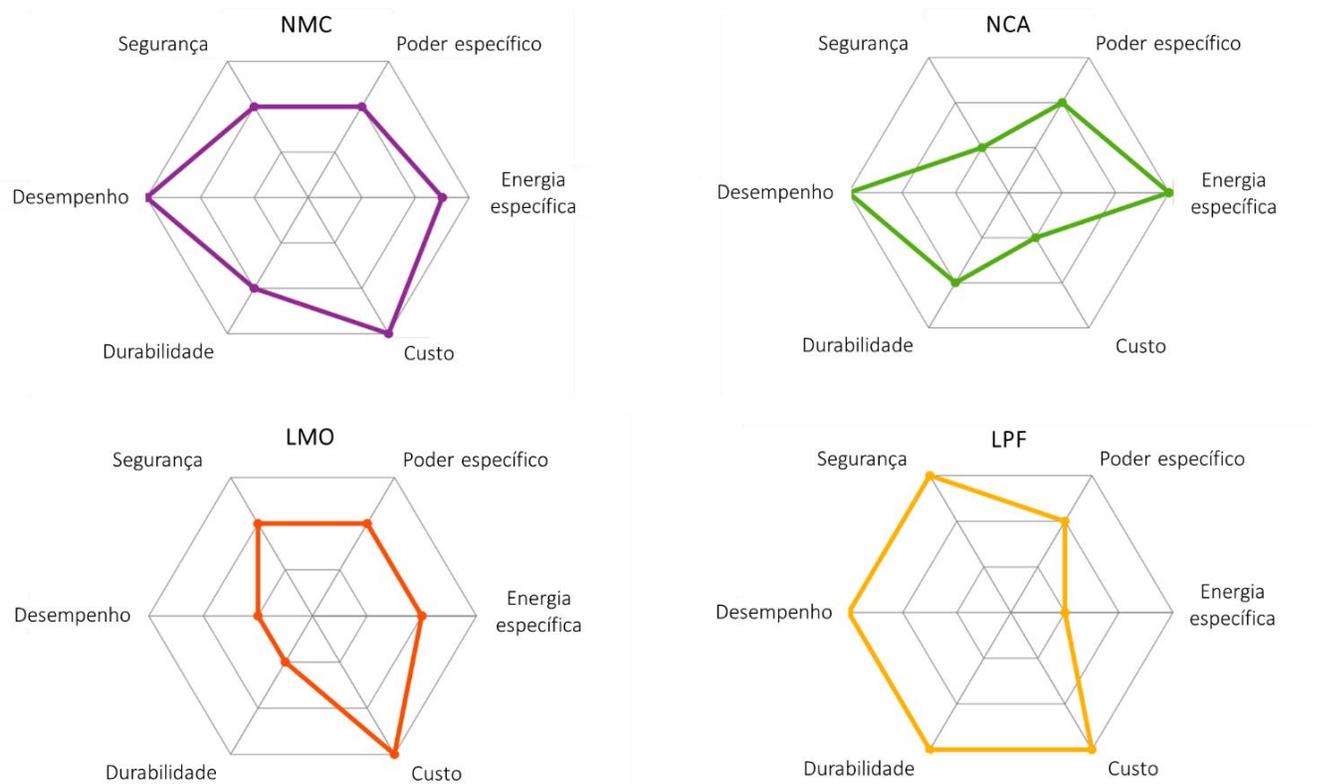


Figura 3: Caraterísticas dos diferentes elétrodos constituintes dos cátodos das baterias de lítio

Fonte: Adaptado de Saldaña, G., *et al.*, (2019)

¹⁰ Popp, H., Attia, J., Delcorso, F., and Trifonova, A., (2014). Lifetime analysis of four different lithium-ion batteries for (plug-in) electric vehicle. *Transport Research Arena*. Vol. 5.

¹¹ Saldaña, G., Martín, J., Zamora, I., Asensio, F., and Oñederra, O., (2019). Analysis of the current electric battery models for electric vehicle simulation. *Energies*. 12. Doi: 10.3390/en12142750

No geral, verificam-se as seguintes diferenças em relação aos tipos de baterias apresentadas:

- As baterias do tipo NCA têm elevada densidade energética e potência específica, resultando na redução do nível de segurança face à fraca estabilidade térmica;
- As baterias do tipo NMC apresentam uma elevada densidade energética e elevada durabilidade, sendo por isso um tipo de bateria muito utilizado em veículos elétricos;
- As baterias do tipo LFP apresentam maior estabilidade em sobrecarga e suporte a temperaturas altas sem sofrer alterações, resultando num elevado nível de segurança;
- As baterias do tipo LMO, embora apresentem limitações em termos de durabilidade, continuam com uma grande procura no mercado devido ao seu baixo custo.

3 CARATERIZAÇÃO DA CADEIA DE TRATAMENTO E DEFINIÇÃO DE PROCEDIMENTOS PARA A REDE VALORCAR

3.1 NOTA METODOLÓGICA

O presente capítulo destina-se à avaliação das melhores práticas de tratamento de baterias de lítio usadas para definir o modelo de tratamento e os respetivos procedimentos adequados para a Rede Valorcar. Neste sentido, realizou-se um conjunto de ações de trabalho:

1. Análise de benchmarking de processos de referência de reciclagem de baterias de lítio em fim de vida, por forma a caraterizar as operações e condições necessárias a adotar nos operadores de gestão de resíduos;
2. Caraterização de cadeia de tratamento de baterias de lítio usadas para recuperação eficiente dos materiais de valor acrescentado no mercado;
3. Execução de ensaios de desmantelamento de baterias e de módulos, nas infraestruturas da Ambigroup e da Palmiresíduos, que permitiram testar os processos de tratamento definidos para a Rede Valorcar e outros métodos de tratamento. Para a realização dos ensaios industriais foi necessário participar numa ação de formação, desenvolvida pela ZEEV/EVolution, com vista a garantir o conhecimento sobre todos os requisitos de segurança necessários ao armazenamento e manuseamento de baterias de lítio, devido aos seus riscos de segurança;
4. Execução de ensaios de processamento físico de células e de processamento químico da massa negra, no Laboratório de Gestão e Processamento de Resíduos, do IST, com registo dos resultados e avaliação do desempenho dos referidos processos de tratamento;
5. Definição de procedimentos de tratamento de baterias de lítio a adotar na Rede Valorcar

Com a caraterização das melhores práticas de tratamento das baterias foi possível especificar as configurações do modelo de tratamento, as quais serão apresentadas na secção 4.

3.2 CARATERIZAÇÃO DA CADEIA DE TRATAMENTO

Atualmente, existem diversos processos industriais de reciclagem de baterias de lítio, que permitem realizar o tratamento deste fluxo de forma segura e promover a recuperação dos vários materiais constituintes das baterias.

Com base na análise da cadeia de tratamento de 45 empresas e operadores^{12,13}, como a Accurec GmbH¹⁴, a Duesenfeld GmbH¹⁵, a Li-Cycle USA¹⁶, a SNAM¹⁷, entre outros, que efetuam a reciclagem de baterias de lítio (Anexo I), foi possível caraterizar o modelo geral de tratamento de baterias (Figura 4).

¹² Werner, D., Peuker, U., and Mütze, T., (2020). Recycling chain for spent lithium-ion batteries. *Metals*. 10(3). Doi: 10.3390/met10030316

¹³ Knights, V.D.H. and Saloojee, F., (2015). Lithium Battery Recycling – Keeping the future fully charged. Green Economy Research Report No. 1. Green Fund. Development Bank of Southern Africa. Midrand.

¹⁴ Accurec, (2022). Acedido a 4 de agosto de 2022, em: <https://accurec.de/>

¹⁵ Duesenfeld, (2022). Acedido a 4 de agosto de 2022, em: <https://www.duesenfeld.com/>

¹⁶ Li-Cycle, (2022). Acedido a 4 de agosto de 2022, em: <https://li-cycle.com/>

¹⁷ SNAM, (2022). Acedido a 4 de agosto de 2022, em: <https://www.snam.com/>

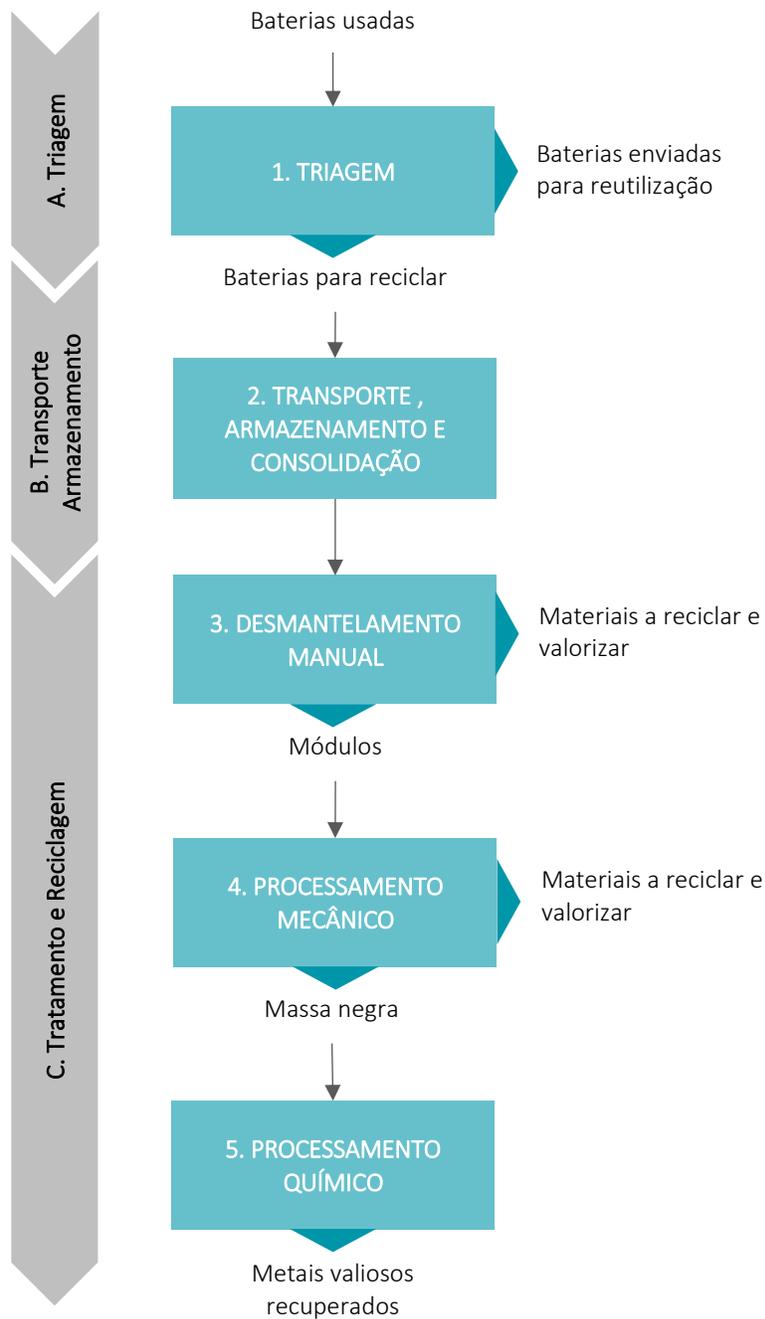


Figura 4: Diagrama do modelo de tratamento de baterias de lítio usadas

O modelo de tratamento de baterias de lítio usadas, inclui várias etapas, desde a triagem, ao transporte e armazenamento e ao tratamento e reciclagem:

A. Triagem

Antes de iniciar o tratamento das baterias, é necessário realizar a triagem das baterias de lítio provenientes de veículos elétricos e híbridos, com vista a identificar as baterias usadas em condições de serem reutilizadas e as baterias em fim de vida que devem ser encaminhadas para reciclagem¹⁸.

A reutilização consiste no aproveitamento da bateria com maior valor económico em comparação com a reciclagem. Pode ser feito de forma integral, a bateria inteira, ou parcial, dos seus componentes, principalmente os módulos e células, nomeadamente para aplicações estacionárias, como sistemas de armazenamento de energia em edifícios ou outras aplicações, ao invés de serem direcionadas para reciclagem^{19,20}.

O tratamento das baterias usadas consiste no armazenamento temporário, triagem e tratamento de VFV, pelos operadores de tratamento de resíduos.

B. Transporte e Armazenamento

Após a triagem realiza-se a operação de transporte que abrange as baterias de lítio, sem potencial de reutilização, com posterior encaminhamento para centros de consolidação e para unidades industriais e unidades produtivas.

O transporte e o armazenamento são reconhecidos como processos críticos na gestão de baterias em fim de vida, devido ao elevado risco de segurança associado às baterias de lítio^{21,22}. Neste sentido, é necessário assegurar as condições de segurança de transporte de resíduos perigosos, apresentadas no Decreto-Lei n.º 41-A/2010, de 29 de abril²³, alterado pelo Decreto-Lei n.º 99/2021, de 17 de novembro²⁴, com aplicação do Acordo Europeu relativo ao Transporte Internacional de Mercadorias Perigosas por Estrada (ADR), por forma a prevenir danos provenientes de condições climáticas, curto-circuito e vazamento de eletrólito.

¹⁸ Werner, D., Peuker, U., and Mütze, T., (2020). Recycling chain for spent lithium-ion batteries. *Metals*. 10(3). Doi: 10.3390/met10030316

¹⁹ Pagliaro, M., and Meneguzzo, F., (2019). Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight. *Heliyon*. 5. Doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01866

²⁰ Hua, Y., Liu, X., Zhou, S., Huang, Y., Ling, H., and Yang, S., (2021). Toward sustainable reuse of retired lithium-ion batteries from electric vehicles. *Resources, Conservation and Recycling*. 168. Doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105249

²¹ Slattery, M., Dunn, J., and Kendall, A., (2021). Transportation of electric vehicle lithium-ion batteries at end-of-life: A literature review. *Resources, Conservation & Recycling*. 174. Doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105755

²² Windisch-Kern, S., Gerold, E., Nigl, T., Jandric, A., Altendorfer, M., Rutrecht, B., Scherhauser, S., Raupenstrauch, H., Pomberger, R., Antrekowitsch, H., and Part, F., (2022). Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies. *Waste Management*. 138. Doi: 10.1016/j.wasman.2021.11.038

²³ Decreto-Lei n.º 41-A/2010. Diário da República n.º 83/2010. Série I. 2010-04-29. Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações. Lisboa

²⁴ Decreto-Lei n.º 99/2021. Diário da República n.º 223/2021. Série I. 2021-11-17. Presidência do Conselho de Ministros. Lisboa

C. Tratamento e Reciclagem

As baterias em fim de vida são enviadas para tratamento em unidades industriais e para reciclagem em unidades produtivas. Estes destinos recuperam os materiais com valor acrescentado²⁵ e reintroduzem-nos nos ciclos produtivos.

No tratamento, a primeira operação consiste no desmantelamento manual das baterias: descarga de energia, mediante sistemas externos, por exemplo com resistências, seguido da desmontagem manual para remover os componentes externos (invólucro, cablagem e outros sistemas elétricos) e separar os módulos. Esta operação consiste na realização de várias ações sequenciais, como remoção de parafusos e outros tipos de ligações.

Os módulos individualizados são encaminhados para uma linha de processamento mecânico, por forma a separar os materiais constituintes, especialmente a massa negra. Esta linha de tratamento é composta por vários equipamentos e tecnologias de tratamento, nomeadamente unidade de fragmentação, unidade de secagem para remover o solvente do eletrólito, e unidade de separação física para separar os materiais constituintes dos módulos e obter um concentrado de massa negra.

A última operação consiste no processamento químico da massa negra com a execução de processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Esta operação é das etapas mais importantes, por separar e recuperar os componentes metálicos valiosos com elevado valor de mercado.

3.3 DEFINIÇÃO DE PROCEDIMENTOS PARA A REDE VALORCAR

No desenvolvimento do modelo de tratamento de baterias de lítio, foram realizados ensaios para testar e encontrar a forma mais eficiente e segura de desenvolver as operações de tratamento das baterias de lítio e definir os procedimentos a adotar na Rede Valorcar.

3.3.1 Desmantelamento de baterias e módulos²⁶

O manuseamento de baterias de lítio apresenta riscos de segurança, associados à elevada tensão elétrica, possibilidade de ignição do eletrólito ou libertação de gases, o que requer que seja realizado por

²⁵ Werner, D., Peuker, U., and Mütze, T., (2020). Recycling chain for spent lithium-ion batteries. *Metals*. 10(3). Doi: 10.3390/met10030316

²⁶ 3drivers, IST e LNEG, (2021). Procedimentos de desativação e desmantelamento incluindo os EPI necessários. Relatório 1. 29.10.2021

operadores especializados, com a formação adequada, e com as condições de segurança nos postos de trabalho, especificamente utilização de equipamentos de proteção individual (EPI) (Anexo II).

Garantindo as condições de segurança da área de trabalho e a utilização dos EPI por parte dos colaboradores, realizou-se um conjunto de processos para o desmantelamento manual, nas instalações dos operadores (Figura 5):

1. Observação do estado geral das baterias, por forma a avaliar as condições exteriores da bateria, incluindo a medição da resistência entre os terminais e a tampa, e a medição da temperatura em locais diferentes da tampa;
2. Remoção da tampa e acesso aos terminais, onde é efetuada a medição da tensão nos terminais exteriores e posterior remoção da tampa;
3. Desativação dos módulos, mediante o método de resistências, um processo relativamente eficiente e limpo, com vista a reduzir o risco de ocorrência de acidentes durante a separação;
4. Separação de componentes e materiais até à obtenção dos módulos e das células, sendo esta etapa dependente do design e construção das baterias, que varia significativamente por modelo de veículo.

Este processo permitiu a recuperação de diversos componentes das baterias, nomeadamente o invólucro exterior (tampa e base), cabos elétricos e de refrigeração, sistema de gestão (BMS), e os módulos. Estas frações são encaminhadas para os destinos mais adequados, nos quais os materiais são recuperados por reciclagem ou por outras formas de valorização.

Com base no conhecimento e experiência adquirida durante a ação de formação e nos ensaios, desenvolveu-se um Guia para a desativação e desmantelamento de baterias²⁷. Este documento sistematiza as práticas para o desenvolvimento das referidas operações, com destaque para as condições de segurança que devem ser asseguradas pelos operadores intervenientes.

²⁷ 3drivers, IST e LNEG, (2022). Guia de desativação e desmantelamento manual de baterias de tração de veículos elétricos e híbridos.

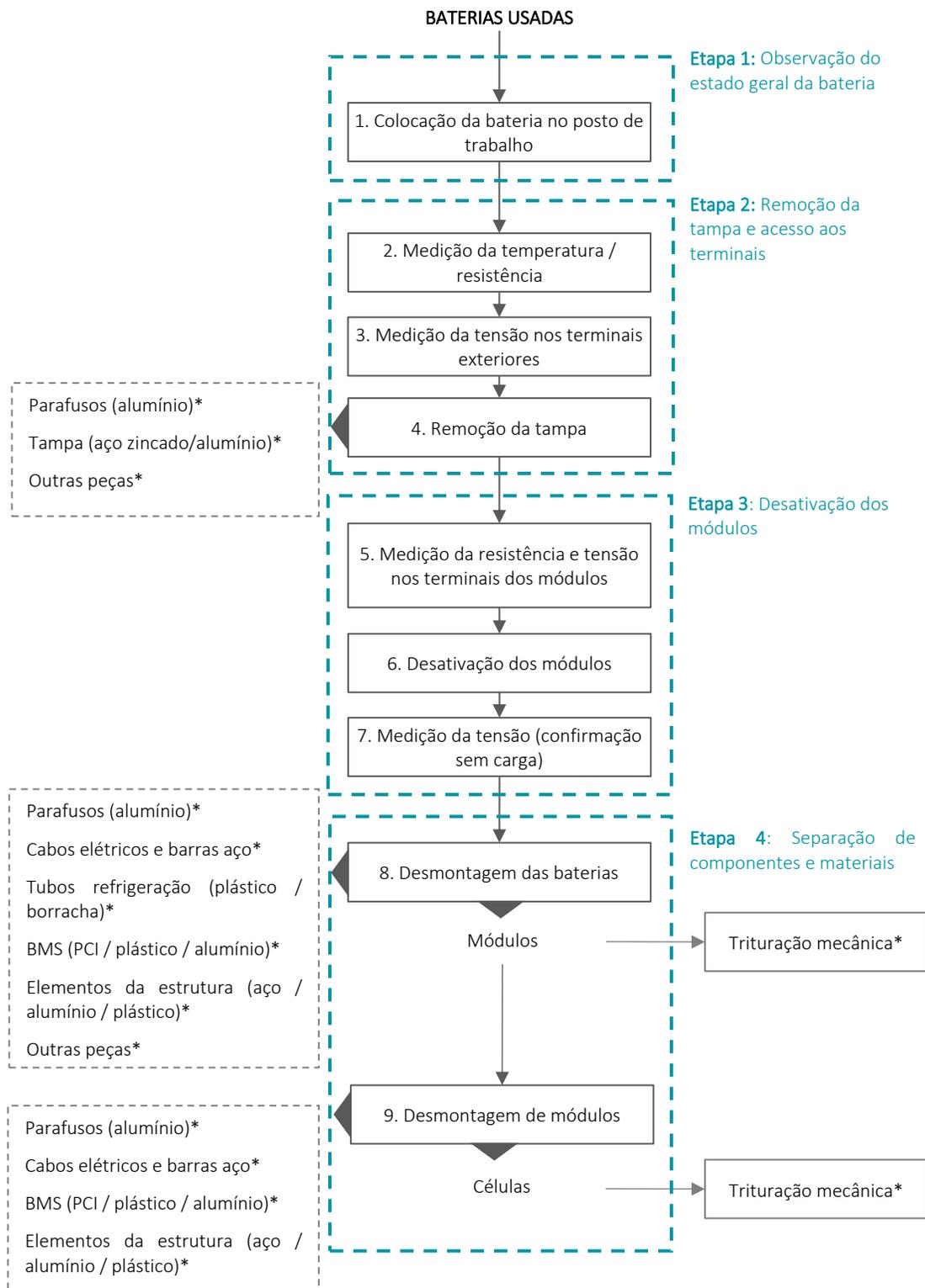


Figura 5: Diagrama de processo de descarga e desmantelamento manual de baterias

O processo de descarga e desmantelamento manual foi testado numa amostra de 18 baterias, com dimensões e pesos caraterísticos, provenientes de várias marcas de veículos (Anexo III).

Os tempos das operações, especificamente de mão-de obra dos colaboradores, foram cronometrados e registados (Anexo IV), como se pode observar na Figura 6.

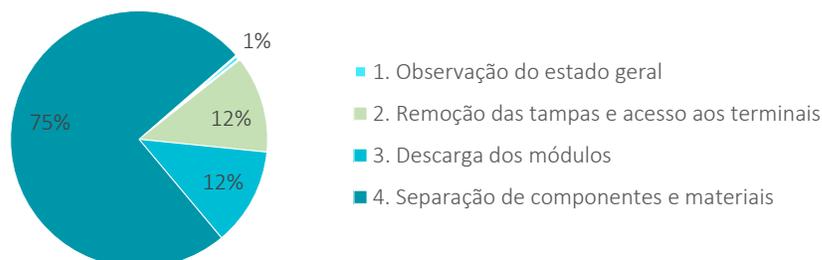


Figura 6: Tempo de mão de obra durante operações de descarga e desmantelamento manual de baterias

Verificou-se que as operações de desmantelamento requerem, em média, cerca de 392 minutos de mão de obra, sendo a última etapa a mais morosa devido à execução de processos manuais para a separação de módulos e de células, incluindo parafusos e componentes.

3.3.2 Processamento físico das células²⁸

Na sequência do desmantelamento manual das baterias e dos módulos realizados nos dois operadores da Rede Valorcar, foi realizado o processamento físico das células de lítio, no laboratório do IST. Incluiu ainda a caracterização dos principais componentes e respetivo balanço mássico.

O processamento físico das células de lítio objetivou a análise dos seus componentes e a preparação de material rico em massa negra para os estudos posteriores de processamento. Consideraram-se quatro etapas operacionais (Figura 7), a saber:

1. Desativação e desmantelamento, onde foi verificado o estado de carga das células, e caso a tensão fosse superior a 1 V, procedia-se à descarga por ligação a uma pequena lâmpada, seguido pelo corte, com uma serra rotativa, dos invólucros das células de bolsa e das células prismáticas, constituídos por, respetivamente, alumínio laminado num envelope de plástico e caixa metálica;
2. Remoção do eletrólito por método de secagem numa estufa a 80 °C, durante 24h;

²⁸ 3drivers, IST e LNEG, (2021). Processamento físico e caraterização de células de baterias de iões-lítio de veículos elétricos em fim de vida. Relatório 2. 10.12.2021

3. Separação e balanço de componentes das células, nomeadamente os invólucros, os cátodos, os ânodos e o separador fibroso;
4. Fragmentação das placas de elétrodo por aplicação de forças de corte num moinho laboratorial (8-9 cm), com uma grelha de descarga de 6mm, seguido de crivagem com uma série de crivos normalizados.

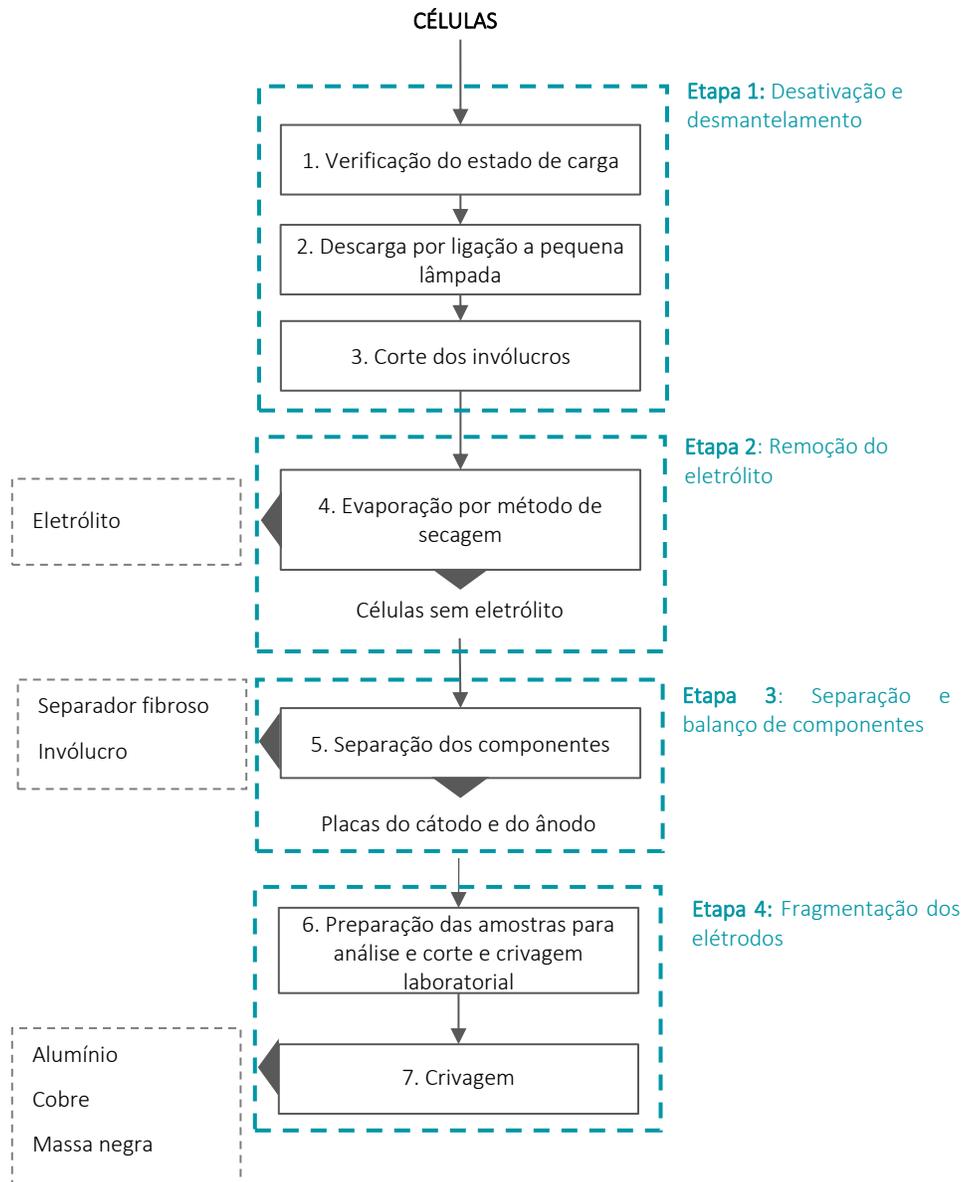


Figura 7: Diagrama de processamento físico das células

Esta operação foi testada numa amostra de 7 células, especificamente 3 células de veículos elétricos, 2 células de veículos híbridos plug-in e 2 células de baterias auxiliares (Anexo V).

A operação de secagem permitiu remover a maior parte do solvente do eletrólito da amostra de células, a qual ocorre principalmente nas primeiras horas de secagem. A perda de peso do eletrólito varia pelo tipo de construção e opções entre fabricantes das baterias, sendo os maiores teores de eletrólito presentes nas células prismáticas.

Em termos de composição, as frações grosseiras das células são mais ricas em material das folhas condutoras, especificamente alumínio e cobre, enquanto as frações finas contêm essencialmente a massa negra. Observou-se uma deficiente libertação dos pós da massa negra que levou à agregação de partículas com material às folhas, sendo mais evidente no caso do ânodo.

Na última etapa, a fragmentação dos elétrodos, foi possível constatar que a utilização de moinho de corte é um equipamento eficiente para esta operação, resultando num material fragmentado com diâmetro medio caraterístico de 0,6 mm.

A nível industrial, as baterias são aquecidas em lotes horizontais ou secadores contínuos do tipo AVA HTC-T e AVA HTK-T para evaporar os componentes do eletrólito, para posterior recuperação numa unidade de condensação²⁹. De seguida, podem ser utilizadas num primeiro estágio, fragmentadores de várias classes, como moinhos de martelos ou moinhos de corte, de velocidade lenta (*rotary shear*), de eixo duplo ou triplo, seguindo-se um segundo estágio de fragmentação com fragmentador universal para promover a redução de calibre e a libertação de materiais^{30,31}.

3.3.3 Caraterização química elementar do cátodo e ânodo

As amostras de várias células recolhidas durante o processo de desmantelamento (especificamente as 7 células identificadas no Anexo V) foram analisadas para determinação dos teores dos metais constituintes. Na figura seguinte, resumem-se as médias dessas composições por dois tipos de sistemas de baterias tendo em consideração a composição elementar do cátodo e ânodo (Anexo VI) e a composição química elementar da massa negra do processamento da mistura de células do tipo lítio NMC.

²⁹ BHS Area Sales Manager - BHS Superheated steam dryer AVA HTC-T 15.000L

³⁰ Erdwich. Acedido a 29 de julho de 2022, em: <https://www.erdwich.com/en/>.

³¹ BHS-Sonthofen. Acedido a 29 de julho de 2022, em: <https://www.bhs-sonthofen.com/en>

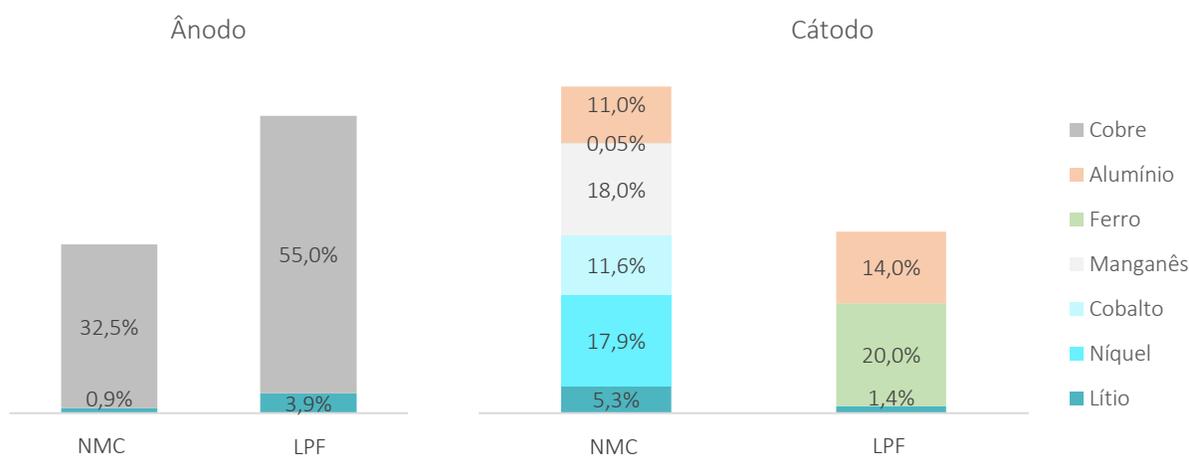


Figura 8: Composição química elementar média dos eletrodos de células do tipo NMC e LPF, em %

Os teores dos metais diferem em função dos sistemas, especificamente células de lítio NMC e LPF. Porém, destaca-se o teor elevado dos metais com valor económico, como o cobalto, o níquel e o lítio, demonstrando assim o potencial valor do processamento destes materiais com vista à sua recuperação.

Em termos de distribuição de metais, no caso dos ânodos, o cobre é o elemento com maior representatividade nas células, enquanto no cátodo constata-se que as células NMC são compostas especialmente por manganês e níquel, e a célula de LPF por ferro.

A diferença para os 100% no cátodo, é devida ao oxigénio do material ativo ao ligante, ao material de carbono condutor e algum eletrólito não removido, e no caso da diferença de 100% no ânodo, essencialmente devido à grafite, e uma menor fração devida ao ligante e algum eletrólito não removido.

3.3.4 Processamento químico da massa negra³²

O processamento químico da fração fina rica na massa negra decorreu em ensaios de lixiviação no laboratório do LNEG, com o objetivo de avaliar a reatividade dos metais dos eletrodos em meio lixiviante ácido.

O processamento químico da massa negra foi realizado ao longo de várias operações (Figura 9). Primeiramente, as amostras de cátodos e de ânodos foram tratadas termicamente para remoção do ligante e permitir a desagregação dos pós dos eletrodos, e de seguida foram fragmentadas num moinho de corte

³² 3drivers, IST e LNEG, (2022). Análise bibliográfica e resultados obtidos na recuperação dos metais constituintes da massa negra. Relatório 3. 30.05.2022

com grelha de descarga de 2 mm, por forma a separar a fração grosseira, rica nas folhas dos eléctodos (alumínio e cobre) dos finos, que continham a maioria do pó de eléctrodo desagregado e partículas mais finas de alumínio e cobre, representando a massa negra. A composição química desta amostra é representada na Figura 10. De seguida, foram realizadas as lixiviações numa estufa de ar quente, agitação orbital, em meio de ácido sulfúrico e a temperaturas da gama 60-80°C.

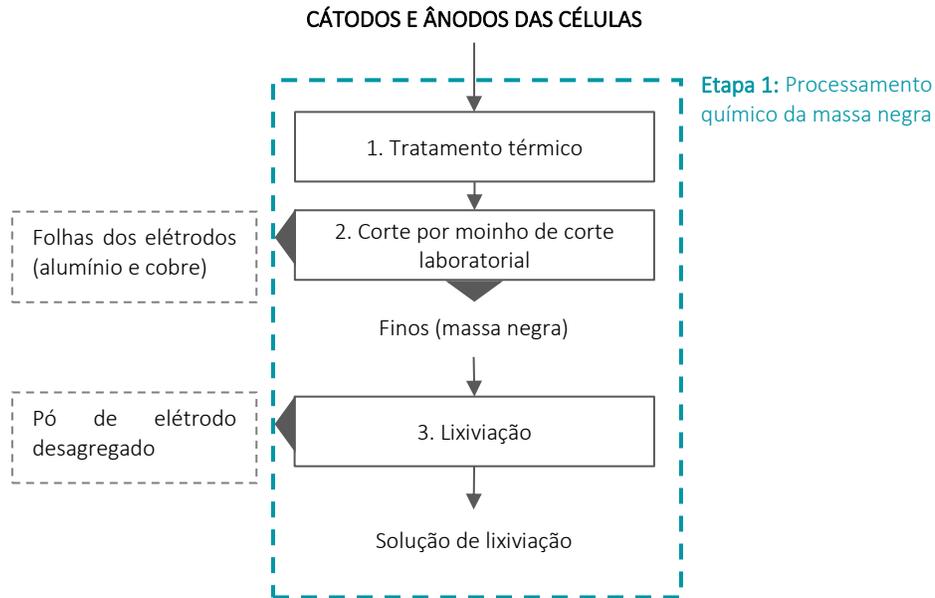


Figura 9: Diagrama de processamento químico da massa negra

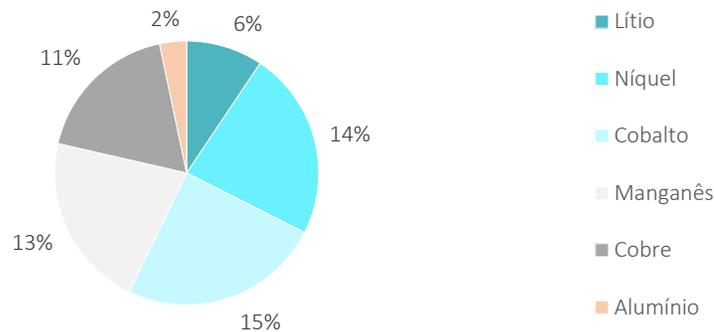


Figura 10: Composição química elementar média da amostra da massa negra, em %p

No geral, a massa negra é constituída na sua maioria por cobalto e níquel.

A nível industrial, os processos de reciclagem das células e da massa negra requerem a extração de metais por via de processos complexos de pirometalurgia^{33,34} e hidrometalurgia^{9,35}, e purificação do produto, em que os sais metálicos do lixiviado podem ser recuperados individualmente, por extração com solvente ou precipitação química, entre outros, ou usados para preparar um material precursor ajustando a composição da solução de lixiviação.

³³ Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbot, A., Ryder, K., Gaines, L., and Anderson, P., (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575. Doi: 10.1038/s41586-019-1682-5

³⁴ Yun, L., Linh, D., Shui, L., Peng, X., Garg, A., LE, M.L.P., Asghari, S., and Sandoval, J., (2018). Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles. *Resources, Conservation and Recycling*. 136. Doi: 10.1016/j.resconrec.2018.04.025

³⁵ Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., and Sun, Z., (2018). A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries. *Engineering*. 4. Doi: 10.1016/j.eng.2018.05.018

4 QUANTIDADES DE BATERIAS COLOCADAS NO MERCADO E EM FIM DE VIDA

Desenvolveu-se um modelo de cálculo para avaliar a viabilidade técnico-económica do tratamento de baterias usadas na Rede Valorcar. Com base na cadeia de tratamento de baterias usadas definida na secção 3.2, o modelo de cálculo assentou na quantificação de dois componentes fundamentais:

- Baterias de lítio colocadas no mercado e respetivos resíduos a recolher e tratar após o seu fim de vida útil;
- Gastos e rendimentos associados a diferentes configurações de gestão e tratamento das baterias usadas.

O modelo económico do estudo é confidencial, não sendo apresentado no presente relatório.

4.1 PARÂMETROS DO CÁLCULO

A definição da evolução das quantidades de baterias colocadas no mercado e em fim de vida a nível nacional é de extrema importância, pelo facto de constituírem a base para o modelo de cálculo.

Neste contexto, a perspetiva da evolução dos quantitativos relativos às baterias de lítio, durante o período 2022-2060, foi determinada tendo por base dados históricos das vendas³⁶ e do parque automóvel nacional de ligeiros³⁷, desagregado por tecnologias de veículos, assim como as disposições propostas pela Comissão Europeia em termos de proibição de vendas de ICE e HEV para alcançar emissões zero no tubo de escape em 2035, e de vendas PHEV em 2040.

Conhecendo a variedade da composição química das baterias de lítio, especificamente a composição material dos cátodos, considerou-se a adoção significativa do mercado (Figura 11) por baterias do tipo NMC e de NCA, dado o seu alto desempenho em veículos elétricos, com a pequena introdução de baterias de LPF, por serem constituídas por materiais de baixo valor de mercado. Assumiu-se uma distribuição fixa, por falta de dados previsionais sobre a evolução das tecnologias e composições químicas das baterias.

Relativamente aos pesos unitários das baterias, a Figura 12 apresenta os respetivos valores médios por veículos elétricos e veículos híbridos e híbridos plug-in.

³⁶ Dados confidenciais de estudo realizado pela 3drivers

³⁷ INE, (2022). Estatísticas do parque de veículos rodoviários. Acedido a 29 de junho de 2022, em: <http://www.ine.pt>

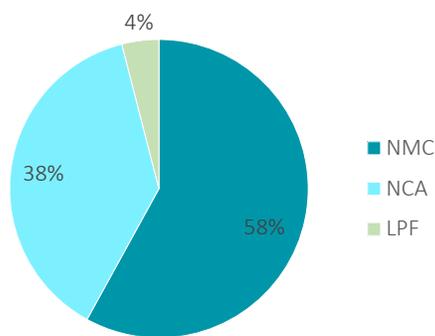


Figura 11: Distribuição do mercado de baterias por composição química

Fonte: Salgado, R., *et al.*, (2021)³⁸

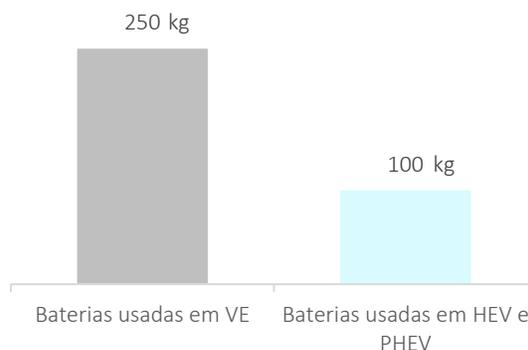


Figura 12: Peso unitário de baterias por tipo de veículo

Fonte: IEEP, (2021)³⁹ e 3drivers, *et al.*, (2021)⁴⁰

Para a determinação do quantitativo de baterias usadas a recolher e tratar, assumiu-se que nem todas as baterias são encaminhadas para reciclagem, existindo um processo de triagem que promove a reutilização das baterias usadas:

- Taxa fixa de reciclagem de 33% das quantidades de baterias usadas;
- Taxa de reutilização de 67% das quantidades de baterias usadas, com encaminhamento de 20% para fins de tração e 80% para fins estacionários;
- Em consonância com a durabilidade de uma bateria de lítio, considerou-se que as baterias reutilizadas em fins de tração são posteriormente encaminhadas para reciclagem, após 10 anos de utilização.

A composição material de baterias de lítio é também um fator determinante na quantificação dos materiais e metais valiosos a recuperar e consequente obtenção de receitas da sua valorização. Com base nos resultados dos ensaios (secção 3.3.3), determinou-se a composição média das baterias de lítio por tipologias de cátodos, nomeadamente NMC, NCA e LPF, que se apresenta no Anexo VII.

³⁸ Salgado, R., Danzi, F., Oliveira, J., El-Azab, A., Camanho, P., and Braga, M., (2021). The latest trends in electric vehicles batteries. *Molecules* 26(11). Doi: 10.3390/molecules26113188

³⁹ IEEP – Institute European Environmental Policy, (2021). Managing waste batteries from electric vehicles – The case of the European Union and the Republic of Korea. Report. November 2021.

⁴⁰ 3drivers, IST e LNEG, (2021). Procedimentos de desativação e desmantelamento incluindo os EPI necessários. Relatório 1. 29.10.2021

4.2 QUANTIDADES DE BATERIAS COLOCADAS NO MERCADO NACIONAL

As baterias de lítio novas colocadas no mercado nacional dizem respeito a baterias elétricas que equipam veículos elétricos e híbridos.

A Figura 13 apresenta a perspetiva de evolução do mercado de baterias de lítio para o período 2022-2060.

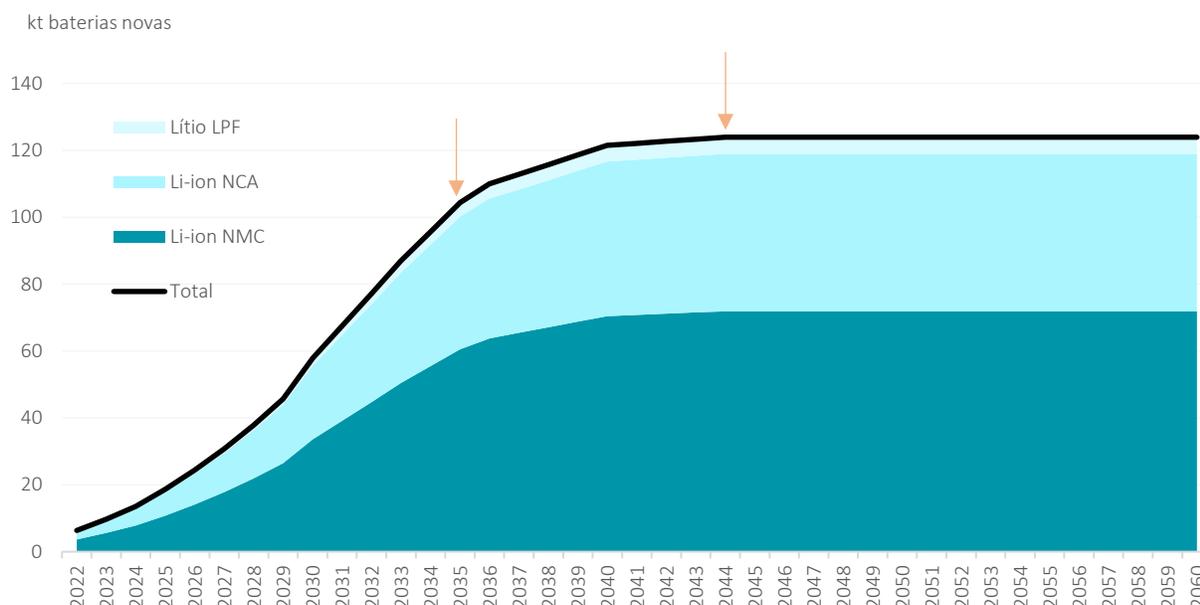


Figura 13: Perspetiva de evolução do mercado nacional de baterias de lítio novas para 2022-2060

No período 2022-2044, verifica-se um crescimento significativo da quantidade de baterias colocadas no mercado. Deve-se ao aumento da procura de, especialmente, veículos elétricos e também de veículos híbridos plug-in, que se prevê vir a suceder com a interdição de vendas de carros de combustão interna, em 2035, estabelecida pela proposta da Comissão Europeia.

Com a adoção da mobilidade elétrica mais consolidada em Portugal, o mercado de baterias de lítio deve atingir o seu pico e depois estabilizar por volta de 2044.

4.3 QUANTIDADES DE BATERIAS USADAS A RECOLHER E TRATAR

A quantidade de baterias usadas a recolher e tratar pela Rede Valorcar para 2022-2060 (Figura 14) foi determinada com base na evolução da quantidade de baterias colocadas no mercado nacional, assumindo um tempo de vida útil de 10 anos, e na proporção da quantidade de baterias usadas geradas que são encaminhadas para reciclagem e para reutilização, durante o processo de triagem.

Realça-se que as baterias usadas a recolher e tratar na Rede Valorcar correspondem às baterias provenientes dos VFV que após a triagem são encaminhadas para reciclagem, assim como as baterias que depois de reutilizadas, atingem o seu fim de vida e têm de ser recicladas.

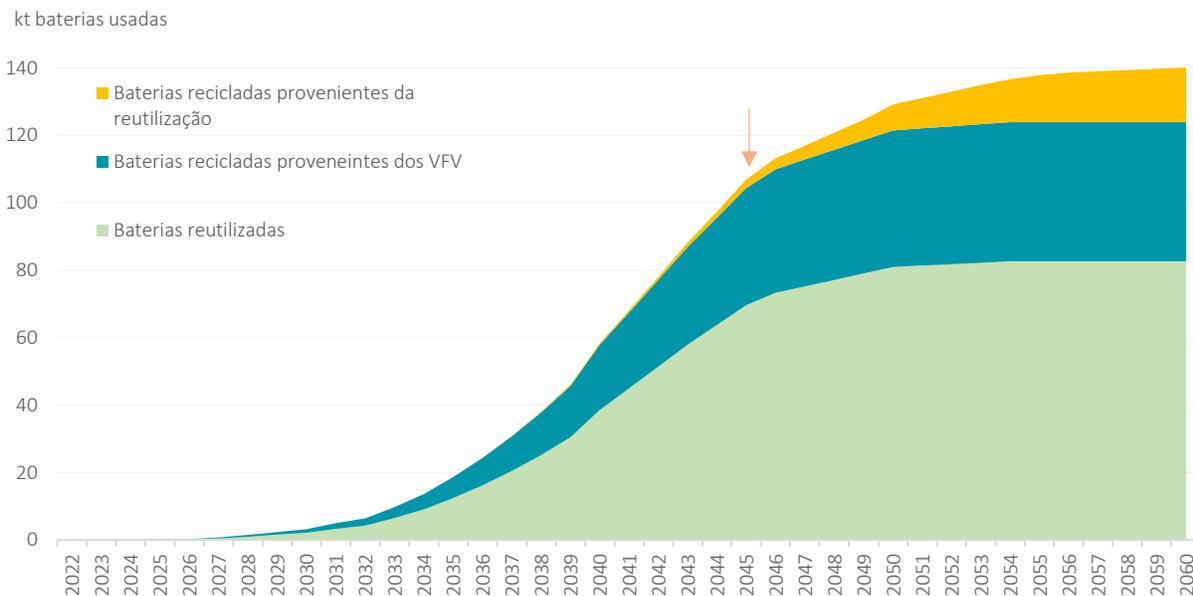


Figura 14: Perspetiva de evolução da quantidade de baterias usadas a recolher e tratar pela Rede Valorcar para 2022-2060

No período 2022-2045, verifica-se um crescimento acentuado do quantitativo de baterias usadas devido à transição substancial do mercado e parque automóvel para a mobilidade elétrica. É relevante destacar o contributo das baterias da reutilização em segunda vida, nomeadamente daquelas reutilizadas em aplicações de tração, cerca de 20% do total de baterias reutilizáveis. Sensivelmente cerca de 10 anos é o tempo considerado de uso em segunda vida, ao fim do qual estas baterias tornam-se resíduos sem possibilidade de reutilização, engrossando assim o fluxo de baterias usadas com destino ao tratamento para reciclagem.

O quantitativo de baterias de lítio usadas a recolher e tratar pela Rede Valorcar aumenta anualmente mais 20%, a partir de 2032. Passa-se de uma situação de gerir 12 toneladas, em 2022, para cerca de 2 kt, em 2032, um aumento expressivo. A partir de 2044, a evolução do fluxo de baterias usadas desacelera, com a previsível desaceleração da procura por veículos elétricos que passam a compor a quase totalidade do parque automóvel.

Também foi apurada a composição material média de baterias de lítio usadas a reciclar, para o conjunto dos sistemas químicos, dada a sua relevância para a avaliação da viabilidade económica do modelo de gestão e tratamento de baterias usadas (Figura 15).

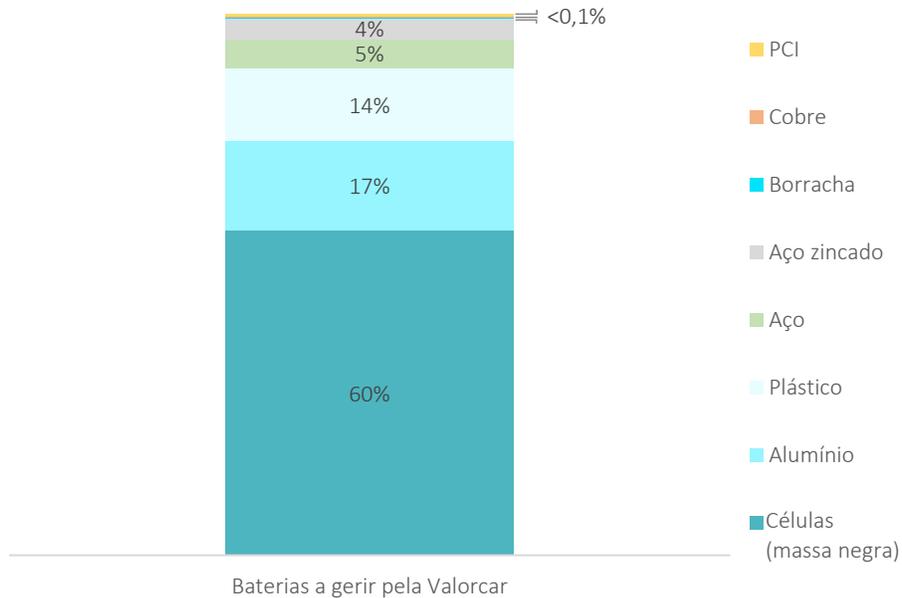


Figura 15: Composição material média de baterias de lítio a gerir

Identifica-se a massa negra como o constituinte mais representativo das baterias de lítio, seguido da borracha e plástico, aço e aço zincado, e ainda cobre e PCI que representam parcelas menores na composição dos resíduos.

Estes resultados são fundamentais para apurar as receitas provenientes da valorização dos materiais e metais valiosos, e outras matérias-primas secundárias que podem ser novamente incorporadas na cadeia de produção de baterias.

5 LINHAS ESTRATÉGICAS DE ORIENTAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE BATERIAS NA REDE VALORCAR

Considerando a evolução do parque automóvel com tendência cada vez maior para a eletrificação, prevê-se um crescimento acentuado nas quantidades de baterias usadas nos próximos anos, que terão de ser alvo de tratamento. Torna-se evidente a necessidade de desenvolver uma cadeia de tratamento de baterias de lítio em Portugal, com a Rede Valorcar a ter a oportunidade de assumir um papel de liderança neste processo.

Atualmente, as baterias de lítio usadas geridas na Rede Valorcar são recolhidas e armazenadas por um operador da Rede, nomeadamente a Palmiresíduos. Mais recentemente, este operador começou também a fazer o desmantelamento manual de algumas baterias, beneficiando do conhecimento sobre os processos de tratamento obtido durante o desenvolvimento dos ensaios experimentais realizados no âmbito do projeto da Valorcar.

O presente estudo avaliou a viabilidade técnica e económica de configurações que o modelo de tratamento de baterias de lítio usadas pode assumir no contexto da Rede Valorcar, com o propósito de garantir a capacidade de tratamento deste fluxo de resíduos em território nacional, e de maximizar a recuperação de materiais e metais valiosos das baterias, retirando daí as vantagens ao nível do crescimento da economia portuguesa. As configurações analisaram a possibilidade de os operadores da Rede Valorcar implementarem as operações de tratamento e desenvolverem as suas infraestruturas, bem como a complementaridade do tratamento com operadores no estrangeiro, para as operações que não sejam passíveis de realizar em Portugal.

As diferentes configurações apresentaram vantagens e desvantagens:

- A **extensão nacional mínima** já se encontra implementada na Rede, onde os operadores de tratamento nacionais realizam o armazenamento das baterias usadas nas suas instalações. Contudo, ao efetuar apenas este processo de gestão no território português, acaba por resultar em gastos exorbitantes para a Rede, devido à dependência nacional das cadeias estrangeiras para realizar o tratamento e reciclagem e aos elevados preços aí praticados;
- A **extensão nacional média** encontra-se em fase de teste e execução, por parte da Palmiresíduos. Dada a experiência alcançada durante o desenvolvimento experimental do estudo e da

participação da ação de formação, este operador encontra-se a realizar o desmantelamento manual das poucas baterias de lítio que chegam à Rede. Não obstante à dependência parcial do encaminhamento dos módulos para o estrangeiro, é importante destacar que esta configuração pode trazer novas oportunidades para a economia e para a sociedade portuguesa. Não só por este processo poder ser implementado rapidamente com investimento nas condições necessárias ao tratamento, como cria novos postos de trabalho e fomenta o conhecimento dos operadores nacionais;

- A **extensão nacional máxima**, embora seja uma opção menos imediata e que implica elevados investimentos em infraestruturas e recursos humanos, a sua implementação oferece um maior potencial para o crescimento económico português, comparativamente às opções anteriores. A realização do desmantelamento manual das baterias e o processamento mecânico dos módulos, em Portugal, permite obter a massa negra e daí recolher ganhos elevados com a sua valorização.

Conclui-se que a **extensão nacional máxima** é a configuração mais interessante, por oferecer a oportunidade de incorporar a cadeia de tratamento das baterias no território nacional, desenvolver o conhecimento dos operadores nacionais, criar emprego e captar as mais-valias da venda da massa negra e dos materiais com valor de mercado.

Para assegurar o desenvolvimento desta configuração do modelo de tratamento a adotar na Rede Valorcar, deve se considerar as seguintes linhas de orientação:

- A curto prazo, criar condições ao nível da aquisição de equipamentos e instalações, e de formação dos recursos humanos nos operadores dos centros da Rede Valorcar, de modo que possam assegurar a remoção, em segurança, de todas as baterias dos veículos elétricos, híbridos e outros;
- Em simultâneo, promover a capacitação e incentivar à realização de operações de triagem das baterias, nomeadamente aquelas que podem ser encaminhadas para reutilização, e assegurar a divulgação e promoção de destinos adequados para tal;
- Promover também a capacitação, incentivando os investimentos em equipamentos e recursos humanos por parte dos operadores para tratarem as baterias que não são encaminhadas para reutilização, nomeadamente para poderem realizar operações de desmantelamento manual das baterias, em segurança, separando materiais e componentes que podem ser reciclados e encaminhando os módulos para outros operadores com capacidade para os tratar, preferencialmente e se disponível na própria Rede Valorcar;

- Desde já, mas com efeitos expectáveis a médio prazo, estimular os operadores da Rede Valorcar para que invistam e desenvolvam tecnologias automatizadas, p.e., linhas de tratamento mecânico e separação, com capacidade para realizar o tratamento das baterias e/ou módulos e obter a massa negra;
- Promover a procura de destinos adequados, provavelmente no estrangeiro, com maior valor acrescentado para receberem a massa negra e assim valorizarem o trabalho desenvolvido pelos operadores da Rede; possivelmente, também procurar destinos para receberem os módulos ou as baterias inteiras, enquanto a cadeia de tratamento não se desenvolva em território nacional;
- Promover o alargamento da capacitação a todos os operadores, por forma a minimizar o transporte de resíduos e reduzir os riscos para a segurança;
- Desde já, mas com efeitos possíveis a mais longo prazo, estimular o conhecimento sobre as operações de tratamento da massa negra, nomeadamente por pirometalurgia e por hidrometalurgia, de forma a avaliar a possibilidade de implementar esta operação, oportunamente, em território nacional.

REFERÊNCIAS

3drivers, IST e LNEG, (2021). Procedimentos de desativação e desmantelamento incluindo os EPI necessários. Relatório 1. 29.10.2021

3drivers, IST e LNEG, (2021). Processamento físico e caracterização de células de baterias de íões-lítio de veículos elétricos em fim de vida. Relatório 2. 10.12.2021

3drivers, IST e LNEG, (2022). Guia de desativação e desmantelamento manual de baterias de tração de veículos elétricos e híbridos.

3drivers, IST e LNEG, (2022). Análise bibliográfica e resultados obtidos na recuperação dos metais constituintes da massa negra. Relatório 3. 30.05.2022

Accurec, (2022). Acedido a 4 de agosto de 2022, em: <https://accurec.de/>

Agriaffaires, (2022). Mitsubishi FD15. Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://www.agriaffaires.pt/usado/diesel-empilhador/40507713/mitsubishi-fd15.html>

Alibaba, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://www.alibaba.com/>

Alipanah, M., Saha, A., Vahidi, E., and Jin, H., (2021). Value recovery from spent lithium-ion batteries: A review on technologies, environmental impacts, economics, and supply chain. Clean Technologies and Recycling. 1. Doi: 10.3934/ctr.2021008

BDSV, (2021). Acedido a 3 de novembro de 2021, em: <https://www.bdsv.org/>

Berckmans, G., Messagie, M., Smekens, J., Omar, N., Vanhaverbeke, L., and Mierlo, J., (2018). Cost projection of state-of-art lithium-ion batteries of electric vehicle up to 2030. Journal of Energies. 10. Doi: 10.3390/en10091314

BHS Area Sales Manager - BHS Superheated steam dryer AVA HTC-T 15.000L

BHS Sonthofen, (2022). Contacto comercial datado a 9 de dezembro de 2021

BHS-Sonthofen. Acedido a 29 de julho de 2022, em: <https://www.bhs-sonthofen.com/en>

Boer, L., Pescatori, A., Stuermer, M., and Valckx, N., (2021). A escalada dos preços dos metais pode atrasar a transição energética. International Monetary Fund. Acedido a 27 de julho de 2022, em:

<https://www.imf.org/pt/News/Articles/2021/11/10/blogs-soaring-metal-prices-may-delay-energy-transition>

Chen, Y., Kang, Y., Zhao, Y., Wang, L., Liu, J., Li, Y., Liang, Z., He, X., Li, X., Tavajohi, N., and Li, B., (2020). A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *Journal of Energy Chemistry*. 69. Doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.017

CNC – Comissão de Normalização Contabilística. Classificador complementar – Cadastro e vidas úteis dos ativos fixos tangíveis, intangíveis e propriedades de investimento. Acedido a 27 de junho de 2022, em: http://www.cnc.min-financas.pt/pdf/SNC_AP/Instrumentos%20Contabilisticos/Classificador%20complementar.pdf

Decreto-Lei n.º 41-A/2010. Diário da República n.º 83/2010. Série I. 2010-04-29. Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações. Lisboa

Decreto-Lei n.º 99/2021. Diário da República n.º 223/2021. Série I. 2021-11-17. Presidência do Conselho de Ministros. Lisboa

DGEG – Direção Geral de Energia e Geologia, (2021). Preços médios ponderados de energia elétrica na indústria, em Portugal. Acedido a 17 de junho de 2022, em: <https://www.dgeg.gov.pt/>

Duesenfeld, (2022). Acedido a 4 de agosto de 2022, em: <https://www.duesenfeld.com/>

Eurobikes, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://www.eurobikes.pt/>

Erdwich, (2022). Three-shaft shredder. Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://www.erdwich.com/en/>
Erdwich. Acedido a 29 de julho de 2022, em: <https://www.erdwich.com/en/>.

Gerador de Preços.Portugal, (2022). Gerador de preços para construção civil. Portugal. CYPE Ingenieros, S.A. Acedido a 27 de junho de 2022, em: <http://www.geradordeprecos.info/>

Gil, L., (2019). Materiais necessário para a transição energética via mobilidade elétrica rodoviária. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. Vol. 31 N.º 1. SPM – Sociedade Portuguesa de Materiais.

Hannan, M., Hoque, M., Hussain, A., Yusof, Y., and Ker, P., (2018). State-of-the-art and energy management system of lithium-ion batteries in electric vehicle applications – Issues and recommendations. *IEEE Access*. 6. Doi: 10.1109/ACCESS.2018.2817655

Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbot, A., Ryder, K., Gaines, L., and Anderson, P., (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575. Doi: 10.1038/s41586-019-1682-5

Hua, Y., Liu, X., Zhou, S., Huang, Y., Ling, H., and Yang, S., (2021). Toward sustainable reuse of retired lithium-ion batteries from electric vehicles. *Resources, Conservation and Recycling*. 168. Doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105249

IEEP – Institute European Environmental Policy, (2021). Managing waste batteries from electric vehicles – The case of the European Union and the Republic of Korea. Report. November 2021.

INE, (2022). Estatísticas do parque de veículos rodoviários. Acedido a 29 de junho de 2022, em: <http://www.ine.pt>

Kaiser+Kraft, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://www.kaiserkraft.pt/>

Knights, V.D.H. and Saloojee, F., (2015). Lithium Battery Recycling – Keeping the future fully charged. Green Economy Research Report No. 1. Green Fund. Development Bank of Southern Africa. Midrand.

Lei n.º 98/2021. Diário da República n.º 253/2021. Série I. 31/12/2021. Assembleia da República

Li-Cycle, (2022). Acedido a 4 de agosto de 2022, em: <https://li-cycle.com/>

London Metal Exchange, (2022). Acedido a 7 de julho de 2022, em: <https://www.lme.com/>

Magdalon, I., (2021). Valorização das Baterias de Iões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos. Escola Superior de Tecnologia e Gestão – Instituto Politécnico de Leiria.

Marshall, J., Gastol, D., Sommerville, R., Middleton, B., Goodship, V., and Kendrick, E., (2020). Disassembly of Li Ion Cells – Characterization and Safety Considerations of a Recycling Scheme. *Journal of Metals* 2020, 10. Doi: 10.3390/met10060773

Mauser, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://mauser.pt/catalog/>

Metalary, (2021). Acedido a 3 de novembro de 2021, em: <https://www.metalary.com/>

Nautitejo, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: http://www.nautitejo-rescue.com/product_details.php?product_id=46https://proforstore.pt/pt/protecao-eletrica/275-vara-de-salvamento.html

Pagliaro, M., and Meneguzzo, F., (2019). Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight. *Heliyon*. 5. Doi: 10.1016/j.heliyon. 2019.e01866

Pinto, C., (2018). Li Seminário sobre Lítio – Desafios para o desenvolvimento da cadeia de lítio no país. São Paulo. Cetem

Popp, H., Attia, J., Delcorso, F., and Trifonova, A., (2014). Lifetime analysis of four different lithium-ion batteries for (plug-in) electric vehicle. Transport Research Arena. Vol. 5.

Pordata, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://www.pordata.pt/Portugal/Sal%C3%A1rio+m%C3%ADnimo+nacional-74-7892>

Ractem, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://ractem.pt/estante-picking-galvanizada-600.html>

Rotomshop, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://www.rotomshop.pt/>

Saldaña, G., Martín, J., Zamora, I., Asensio, F., and Oñederra, O., (2019). Analysis of the current electric battery models for electric vehicle simulation. Energies. 12. Doi: 10.3390/en12142750

Salgado, R., Danzi, F., Oliveira, J., El-Azab, A., Camanho, P., and Braga, M., (2021). The latest trends in electric vehicles batteries. Molecules 26(11). Doi: 10.3390/molecules26113188

Servelec, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://servelec.pt/pt/>

Sintimex, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://sintimex.pt/>

Slattery, M., Dunn, J., and Kendall, A., (2021). Transportation of electric vehicle lithium-ion batteries at end-of-life: A literature review. Resources, Conservation & Recycling. 174. Doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105755

SNAM, (2022). Acedido a 4 de agosto de 2022, em: <https://www.snam.com/>

Song, X., Hu, S., Chen, D., and Zhu, B., (2017). Estimation of Waste Battery Generation and Analysis of the Waste Battery Recycling System in China. Journal of Industrial Ecology. Doi: 10.1111/jiec.12407

Trotec, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://pt.trotec.com/shop/>

Werner, D., Peuker, U., and Mütze, T., (2020). Recycling chain for spent lithium-ion batteries. Metals. 10(3). Doi: 10.3390/met10030316

Windisch-Kern, S., Gerold, E., Nigl, T., Jandric, A., Altendorfer, M., Rutrecht, B., Scherhauser, S., Raupenstrauch, H., Pomberger, R., Antrekowitsch, H., and Part, F., (2022). Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies. Waste Management. 138. Doi: 10.1016/j.wasman.2021.11.038

WMG – University of Warwick, (2020). Automotive lithium-ion battery recycling in the UK. September 2020.

Worten, (2022). Acedido a 27 de junho de 2022, em: <https://www.worten.pt/>

Yun, L., Linh, D., Shui, L., Peng, X., Garg, A., LE, M.L.P., Asghari, S., and Sandoval, J., (2018). Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles. Resources, Conservation and Recycling. 136. Doi: 10.1016/j.resconrec.2018.04.025

Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., and Sun, Z., (2018). A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries. Engineering. 4. Doi: 10.1016/j.eng.2018.05.018

ANEXOS

[Anexos apresentados nas páginas seguintes]

ANEXO I – PROCESSOS DE REFERÊNCIA DE RECICLAGEM DE BATERIAS

Tabela 2: Processos comerciais de reciclagem de baterias de lítio

Fonte: Werner, D., *et al.*, (2020) e Knights, B.D.H. and Salooje, F., (2015)

Empresa	País	Processos de tratamento	Capacidade (t/ano)
Accurec GmbH	Alemanha	Desmantelamento manual; Processamento mecânico; Pirometalúrgico; Hidrometalúrgico	6 000
AEA Technology Batteries	UK	Hidrometalúrgico	-
AERC Recycling Solutions	EUA	Pirometalúrgico	-
AFE Group (Valdi)/ ERAMET	França	Pirometalúrgico	-
AkkuSer	Finlândia	Processamento mecânico; Hidrometalúrgico	4 000
Anhua Taisen Recycling Technology Co. Ltd	Correia do Sul	Processamento mecânico; Hidrometalúrgico	-
Battery Safety Solutions	-	Recolha; Descarga; Desmantelamento manual	-
Batrec Industrie AG	Suíça	Processamento mecânico; Pirometalúrgico; Hidrometalúrgico	200
Brump Recycling Technology Co.	China	Hidrometalúrgico	-
Dowa Eco-System Co. Ltd.	Japão	Pirometalúrgico	1 000
DK Recycling und Roheisen GmbH	Alemanha	Pirometalúrgico	-
Duesenfeld GmbH	Alemanha	Processamento mecânico; Hidrometalúrgico	-
Earthtech	Correia do Sul	Desmantelamento manual	-
Erlos/Nickelhütte Aue	Alemanha	Desmantelamento manual; Pirometalúrgico; Hidrometalúrgico	-
Euro Dieuze Industrie/ SARP	França	Hidrometalúrgico	200
G&P Batteries (Ecobat technologies Ltd.)	UK	Pirometalúrgico; Hidrometalúrgico	145
GRS Batterien	Alemanha	Pirometalúrgico	-
Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd.	China	Desmantelamento manual	-
Highpower International Inc.	China	Desmantelamento manual; Pirometalúrgico; Hidrometalúrgico	-
Huayou Cobalt New Material Co Ltd.	China	Pirometalúrgico	-
Inmetco	EUA	Pirometalúrgico	6 000
Japan Recycling Center	Japão	Pirometalúrgico	-
JX Nippon Mining & Metals Co.	Japão	Pirometalúrgico; Hidrometalúrgico	5 000

Empresa	País	Processos de tratamento	Capacidade (t/ano)
KYOEI Steel	Japão	Pirometalúrgico	-
Li-Cycle US	EUA	Processamento mecânico; Hidrometalúrgico	-
Lithion Recycling	Canadá	Hidrometalúrgico	-
Neometals	Austrália	Hidrometalúrgico	-
Nippon Recycle Center Corp.	Japão	Pirometalúrgico	-
OnTo Technology Oregon US	EUA	Triagem; Desmantelamento manual; Processamento mecânico; Hidrometalúrgico	-
Pilagest	Espanha	Processamento mecânico; Hidrometalúrgico	-
PROMESA GmbH & Co. KG	Alemanha	Processamento mecânico	-
Recupyl S.A.S	França	Processamento mecânico; Hidrometalúrgico	110
REDUX GmbH	Alemanha	Processamento mecânico; Pirometalúrgico	-
SAFT, AB	EUA	Pirometalúrgico	-
Salesco System		Pirometalúrgico	-
Shenzhen BAK Battery Co.	China	Desmantelamento manual	-
Shenzhen Green Eco-Manufacturer Hi-Tech Co.	China	Processamento mecânico; Hidrometalúrgico	20 000
Shenzhen Tele Battery Recycling Co.	China	Hidrometalúrgico	-
S.N.A.M	França	Processamento mecânico; Pirometalúrgico; Hidrometalúrgico	300
Sony Corp. & Sumitomo Metals and Mining Co.	Japão	Pirometalúrgico	150
SungEel Hitech Ltd.	Correia do Sul	Processamento mecânico; Hidrometalúrgico	-
Toxco/ Retrieval Tech	Canadá	Pré-tratamento criogénico; Desmantelamento manual; Processamento mecânico; Hidrometalúrgico;	4 500
Umicore	Bélgica	Pirometalúrgico; Hidrometalúrgico	7 000
Xstrata/ Glencore	Canadá	Pirometalúrgico; Hidrometalúrgico	7 000
4R Energy Corp.	Japão	-	-

ANEXO II - CONDIÇÕES PARA DESCARGA E DESMANTELAMENTO MANUAL DE BATERIAS

As condições necessárias para assegurar a segurança, durante o processo de descarga e desmantelamento de baterias, são:

EPI prioritários

- Luvas isolantes classe 0 (1 000V);
- Calçado de segurança isolante (biqueira de aço);
- Óculos de proteção / viseiras.

EPI adicionais

- Capacetes (dependente de regras dos operadores);
- Vara de salvamento;

Área de trabalho

- Postos de trabalho em locais arejados, com área delimitada fisicamente e sinalizada;
- Bancadas de trabalho em material não condutor (se possível com tapetes isolantes);
- Empilhador para transporte de baterias;
- Kit de ferramentas e instrumentos isolados:
 - Multímetro;
 - Alicates;
 - Amperímetro;
 - Termómetro infravermelhos;
 - Kit simples de ferramentas;
 - Berbequim de impacto sem fio com 1 ou mais baterias com carga;
- Recipientes para recolha de fluidos de refrigeração;
- Radiadores / Recipiente para descarga com água e sal

ANEXO III – AMOSTRA DE BATERIAS PROCESSADAS NOS ENSAIOS NA AMBIGROUP E PALMIRESÍDUOS

Tabela 3: Lista de baterias testadas nos ensaios de descarga e desmantelamento manual, nos operadores da Rede

#	Marca/ Modelo	Dimensão embalagem armazenamento (cm)	Peso com embalagem (kg)
1	Smart Fortwo	120 x 80 x 35	205
2	Smart Fortwo	178,5 x 84,5 x 82,5	237
3	Mercedes GLC 350	120 x 79,5 x 12	118
4	Renault ZOE	164 x 99 x 50	312
5.	KIA Soul EV*	140 x 115 x 55	279
6	Mercedes-Benz C300D	119,5 x 80,5 x 112	139
7	Porsche Taycan	25 x 25 x 25,5	7
8	Smart Fortwo	119,5 x 80,5 x 112	198
9	Kia Soul EV*	-	100,641
10	Smart Fortwo	-	180,876
11	BMW I8*	-	24,302
12	Mercedes-Benz C350	-	121,675
13	Bicicletas Jump	-	2,972
14	Renault ZOE	-	263,735
15	Porche Panamera	-	126,448
16	BMW 530e*	Bateria não foi desmantelada, por não ter sido possível efetuar a descarga das células	
17	Mitsubishi i-MiEV*	-	15,295
18	Porche Tycan	-	6,700

ANEXO IV – TEMPOS DE DESCARGA E DESMANTELAMENTO MANUAL DAS BATERIAS

Tabela 4: Tempo médio das operações de descarga e desmontagem manual

Etapa	Operações	Tempo médio (min)	Desvio padrão (min)	Tempo de mão-de obra de 3 pessoas (min.pessoa)
1. Observação do estado geral das baterias	-	1,00	0,00	3,00
	Subtotal	1,00	-	3,00
2. Remoção das tampas e acesso aos terminais	Transporte para o posto de trabalho	4,23	2,36	12,69
	Medição da resistência e tensão à tampa e aos terminais exteriores	1,82	1,40	5,45
	Remoção de parafusos e da tampa	9,92	8,20	29,75
	Subtotal	15,97	-	47,89
3. Descarga dos módulos	Medição da resistência e tensão nos terminais dos módulos	2,65	1,64	7,94
	Preparação da descarga	12,45	8,92	37,36
	Descarga dos módulos	886,91	752,01	-
	Medição da tensão	1,00	0,00	3,00
	Subtotal	903,01	-	48,30
4. Separação de componentes e materiais	Separação de módulos (incluindo parafusos e outros componentes)	26,85	14,68	80,54
	Separação de células (incluído parafusos e componentes)	70,77	70,54	212,31
	Subtotal	97,62	-	292,85
	Total	1 016,59	-	392,04

ANEXO V – AMOSTRA DE CÉLULAS PROCESSADAS NO ENSAIO DOS IST

Tabela 5: Lista de células testadas nos ensaios de processamento físico no laboratório do IST

#	Tipo de veículo	Veículo	Tipo de célula	Dimensões (mm)	Peso (kg)
1	VE	Smart Fortwo	Bolsa	330 x 160	1,27
2	VE	Renault Zoe	Bolsa	320 x 140	0,97
3	VE	KIA	Bolsa	300 x 130	0,74
4	PHEV	MB C350	Bolsa	190 x 180	0,7
5.	PHEV	Porsche Panamera	Prismática	150 x 90 x25	0,72
6	Auxiliar	Mitsubishi	Prismática	170 x 100 x 25	1,7
7	Auxiliar	Porsche	Bolsa	145 x 140	0,55

ANEXO VI – COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DOS ELÉTRODOS

Tabela 6: Composição química elementar dos elérodos das amostras das células testadas nos ensaios do LNEG

#	Cátodo							Ânodo		
	Lítio	Níquel	Cobalto	Manganês	Ferro	Alumínio	Balanço ¹	Lítio	Cobre	Balanço ²
1	5,40	13,00	15,00	12,00	0,04	15,00	39,60	0,20	32,00	67,80
2	6,20	33,00	12,00	8,70	0,04	8,30	31,80	0,15	20,00	79,90
3	3,80	25,00	8,60	15,00	0,03	11,00	36,60	2,90	43,00	54,10
4	6,20	16,00	16,00	15,00	0,09	6,50	40,20	0,77	29,00	70,20
5.	5,80	15,00	13,00	17,00	0,05	14,00	35,20	0,70	45,00	54,30
6	4,10	5,10	5,00	40,00	0,04	11,00	34,80	0,96	26,00	73,00
7	1,40	-	-	-	20,00	14,00	64,60	3,90	55,00	41,10

Notas:

1 – Diferença de 100% para cátodo, devido ao oxigénio do material ativo, ao ligante, ao material de carbono condutor e algum eletrólito não removido.

2 – Diferença para 100% no ânodo, essencialmente devido à grafite, e uma menor fração devida ao ligante e algum eletrólito não removido.

ANEXO VII – COMPOSIÇÃO MÉDIA DAS BATERIAS

Tabela 7: Composição média das baterias

Fonte: 3drivers, *et al.*, (2022)⁴¹

Materiais	NMC	NCA	LPF
Tampa e parafusos			
Parafusos	0,4%	0,4%	0,4%
Tampa	2,8%	2,8%	2,8%
Outras peças	0,3%	0,3%	0,3%
<i>Subtotal</i>	<i>3,6%</i>	<i>3,6%</i>	<i>3,6%</i>
Baterias			
Parafusos	<0,1%	<0,1%	<0,1%
Cabos elétricos	0,4%	0,4%	0,4%
Barras de aço	0,5%	0,5%	0,5%
Tubos de refrigeração	0,1%	0,1%	0,1%
BMS	0,3%	0,3%	0,3%
Estrutura	1,4%	1,4%	1,4%
Base	6,4%	6,4%	6,4%
Outras peças	4,4%	4,4%	4,4%
Módulos	83,0%	83,0%	83,0%
<i>Subtotal</i>	<i>96,4%</i>	<i>96,4%</i>	<i>96,4%</i>
Módulos			
Parafusos	0,3%	0,3%	0,3%
Cabos elétricos	<0,1%	<0,1%	<0,1%
Barras de aço	0,1%	0,1%	0,1%
BMS	0,4%	0,4%	0,4%
Estrutura	7,3%	7,3%	7,3%
Outras peças	14,9%	14,9%	14,9%
Células	60,0%	60,0%	60,0%

⁴¹ 3drivers, IST e LNEG, (2022). Análise bibliográfica e resultados obtidos na recuperação dos metais constituintes da massa negra. Relatório 3. 30.05.2022

Materiais	NMC	NCA	LPF
<i>Subtotal</i>	<i>83,0%</i>	<i>83,0%</i>	<i>83,0%</i>
<i>Células (massa negra)</i>			
Lítio	3,7%	3,4%	3,2%
Níquel	10,5%	14,0%	0,0%
Cobalto	6,7%	5,8%	0,0%
Manganês	11,2%	6,5%	0,0%
Ferro	0,0%	0,0%	11,5%
Alumínio	6,9%	7,8%	8,4%
Cobre	19,8%	20,6%	35,2%
Outros	1,3%	2,0%	1,7%
<i>Subtotal</i>	<i>60,0%</i>	<i>60,0%</i>	<i>60,0%</i>
Total	100%	100%	100%

ANEXO VIII – GUIA DE DESATIVAÇÃO E DESMANTELAMENTO MANUAL DE BATERIAS DE TRAÇÃO DE VEÍCULOS ELÉTRICOS E HÍBRIDOS

[Ver páginas seguintes]



GUIA DE DESATIVAÇÃO E DESMANTELAMENTO MANUAL DE BATERIAS DE TRACÇÃO DE VEÍCULOS ELÉTRICOS E HÍBRIDOS

Guia

07.01.2022

Desenvolvido por



Contratado por



Índice

Glossário.....	4
1. Introdução	5
2. Baterias de veículos elétricos e híbridos	6
2.1. Baterias de níquel-cádmio (NiCd)	6
2.2. Baterias de níquel-hidretos metálicos (NiMH).....	7
2.3. Baterias de sódio (Na)	8
2.4. Baterias de íão-lítio (Li-ion)	8
3. Condições de segurança para tratamento	10
3.1. Formação de técnicos especializados	10
3.2. Instalações.....	10
3.3. Equipamentos de Proteção Individual	14
4. Desativação e desmantelamento	16
4.1. Etapa 1 – Observação do estado geral das baterias	17
4.2. Etapa 2 – Remoção da tampa e acesso aos terminais	18
4.3. Etapa 3 – Desativação dos módulos.....	20
4.4. Etapa 4 – Separação de componentes e materiais	22
4.5. Frações recuperadas das baterias.....	23
Anexo. Fichas de Segurança.....	30

Glossário

Ânodo	Polo negativo da célula onde ocorrem as reações de oxidação (em condições de descarga), perdendo elétrons que são fornecidos ao circuito
Bateria ("Pack")	Sistema constituído por vários módulos ligados em série ou em paralelo, e sensores e controladores do desempenho, nomeadamente o sistema de gestão da bateria (BMS)
Cátodo	Polo positivo da célula onde ocorrem as reações de redução (em condições de descarga), com diminuição do número de oxidação e subsequente ganho de elétrons provenientes do circuito
Célula	Sistema constituído por dois eléctrodos (ânodo e cátodo) separados por uma solução condutora iónica (eletrólito) que permite o armazenamento de energia através de reações de oxidação-redução reversíveis
Eletrólito	Condutor iónico entre o ânodo e o cátodo, sendo o responsável pela transferência de elétrons (na forma de iões), fechando o circuito da célula
Módulo	Sistema constituído por várias células ligadas em série ou em paralelo
Sistema de gestão da bateria (BMS)	Sistema de controlo constituído por vários componentes eletrónicos, como placas de circuitos impressos e sensores de temperatura, pressão, medidores de tensão e corrente. Este sistema é responsável pelo controlo do desempenho da bateria, de forma a assegurar maior eficiência e segurança durante utilização

1. Introdução

A Valorcar recebe anualmente na sua Rede de Centros um número crescente de veículos elétricos e híbridos em fim de vida equipados com baterias de lítio. Atualmente, estas baterias estão a ser recolhidas e armazenadas para serem posteriormente exportadas para tratamento e reciclagem, com elevados custos associados.

A desativação e desmantelamento de baterias até à separação das células pode ser realizada em Portugal, nomeadamente pelos Centros da Rede Valorcar, com recurso a processos manuais simples, sem necessidade do uso de tecnologias ou práticas demasiado complexas.

Neste contexto, a Valorcar promoveu um projeto, desenvolvido conjuntamente pela 3drivers, Instituto Superior Técnico (IST) e Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), com o objetivo de avaliar a implementação em Portugal dos processos de tratamento e reciclagem de baterias de lítio.

Com base no conhecimento e experiência adquirida no projeto, desenvolve-se o presente Guia sobre a desativação e desmantelamento de baterias. O documento sistematiza as melhores práticas para o desenvolvimento das referidas operações de tratamento, com destaque para as condições de segurança que devem ser asseguradas pelos operadores intervenientes.

No âmbito do presente guia estão abrangidas as operações de tratamento das baterias de lítio, incluindo o seu manuseamento, desativação e desmantelamento até à separação das células. Não estão abrangidas as operações de recolha e transporte de baterias (para mais informações consultar “Guia de Gestão de Resíduos de Baterias e Acumuladores 2019” desenvolvido pela Valorcar).

Nos capítulos seguintes, a designação de bateria refere-se a uma embalagem constituída por vários módulos, normalmente designada por “pack”.

2. Baterias de veículos elétricos e híbridos

As baterias (ou acumuladores) são sistemas de armazenamento de energia, baseados em reações eletroquímicas reversíveis. Durante a descarga a energia química é convertida em energia elétrica e durante a carga dá-se a operação inversa (ciclo).

De acordo com as funções e características de operação, podem encontrar-se baterias de tração em veículos elétricos e híbridos de diferentes sistemas químicos, dimensão, potência e intensidade, embora o mercado automóvel seja atualmente dominado por três tecnologias: níquel-hidretos metálicos (veículos híbridos), ião-lítio (veículos híbridos, híbridos plug-in e elétricos) e sódio (veículos híbridos plug-in e elétricos). Além destas também a tecnologia níquel-cádmio foi utilizada em veículos mais antigos, podendo surgir agora na forma de resíduos.

2.1. Baterias de níquel-cádmio (NiCd)

As baterias de NiCd (Figura 1) apresentam na sua composição diversos materiais, de onde se destacam os metais níquel, cádmio, ferro e potássio, bem como o plástico (Tabela 1). Esta tecnologia utiliza como materiais ativos o hidróxido de níquel no eletrodo positivo e o hidróxido de cádmio no eletrodo negativo, e uma solução de hidróxido de potássio como eletrólito.



Figura 1: Bateria NiCd

Este tipo de baterias é utilizado em diversas aplicações mais exigentes do ponto de vista elétrico e mecânico, nomeadamente como fonte de energia de reserva. Embora exista, a aplicação de baterias de NiCd em veículos elétricos ou híbridos nunca teve grande expressão devido à concorrência de baterias com maior densidade energética, como as de níquel-hidretos metálicos (NiMH) e de ião-lítio (Li-ion). Essa utilização foi, entretanto, proibida por motivos ambientais (com exceção das utilizadas como componentes sobressalentes, para substituição de baterias usadas em veículos elétricos comercializados até 31 de dezembro de 2008).

Tabela 1: Composição das células de baterias NiCd¹

Composição células	% em massa
Ferro	25 – 45
Níquel (cátodo)	10 – 25
Cádmio (ânodo)	10 – 19
Potássio (eletrólito)	1,8 – 4
Hidróxido (OH ⁻)	8 – 14
Plásticos	2,5 – 5

Atualmente, encontram-se sobretudo como fonte de energia de reserva em sistemas eletrónicos de aeronaves e comboios.

2.2. Baterias de níquel-hidretos metálicos (NiMH)

As baterias de NiMH são muito semelhantes às de NiCd, sendo a principal diferença a utilização de hidrogénio absorvido em uma liga, na forma de hidreto metálico, como material ativo no elétrodo negativo, em vez de cádmio. Apresentam também na sua composição diversos metais (ferro, níquel, cobalto, manganês e alumínio) e diversos metais de terras raras (MTR), bem como o plástico, tendo como vantagem ambiental face às baterias de chumbo e NiCd o facto de não conterem metais tóxicos como o cádmio (Tabela 2).

Tabela 2: Composição das células de baterias NiMH¹

Composição células	% em massa
Ferro	23 – 37
Cátodo (Hidróxido de Níquel)	17 – 23
Ânodo (Hidreto metálico)	25 – 35
Potássio (Eletrólito)	1,8 – 2,5
Hidróxido (OH ⁻)	9 – 11
Plásticos	2,5 – 3,5

¹ Valorcar "Guia de Gestão de Bateias e Acumuladores 2019"

As baterias de NiMH foram utilizadas nos primeiros veículos híbridos (que combinam motores elétricos e de combustão interna num único sistema de propulsão) que apareceram no mercado, mas têm sido progressivamente substituídas pelas baterias de íão-lítio, devido à maior capacidade específica e densidade de energia e também ao fator peso. As baterias de NiMH ainda se encontram em pequenas viaturas e em aplicações de armazenamento estacionário, em transportes (comboios, aeronaves), ferramentas e outros utensílios elétricos, devido à sua superior capacidade de reserva e durabilidade.

2.3. Baterias de sódio (Na)

Estas baterias são comercializadas desde meados da década de 1990, sobretudo para autocarros e camiões elétricos e híbridos, estando em expansão neste mercado devido à sua alta energia específica, baixo peso, longo período de vida útil e imunidade face à temperatura ambiente. São constituídas essencialmente por níquel, ferro, sal e cerâmica, sendo o cátodo em níquel e sal comum (NaCl) e o eletrólito em tetracloroaluminato de sódio (NaAlCl_4).

2.4. Baterias de íão-lítio (Li-ion)

As baterias de lítio (Figura 2) são a tecnologia de armazenagem de energia elétrica mais utilizada para a tração em veículos elétricos ou híbridos, sobretudo por apresentarem elevado desempenho elétrico (armazenam o dobro da energia que uma bateria de NiMH e o triplo que uma bateria de NiCd), não terem efeito memória (não viciam, ou seja, não é preciso carregar a bateria até ao total da capacidade e descarregar até ao mínimo, ao contrário da bateria de NiCd) e permitirem um longo período de vida útil (cerca de 8 anos) sem manutenção.



Figura 2: Bateria íão-Li

As baterias utilizadas nos veículos ligeiros pesam entre os 200 e os 600 kg, sendo principalmente constituídas pelas células, que podem representar mais de 65% do peso. O cátodo destas é um óxido metálico com lítio (p. ex. LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiMO_2 , $\text{M}=\text{Ni}$, Co , Mn , Al), o ânodo é de grafite e o eletrólito é um sal de lítio (p. ex. LiPF_6) dissolvido em carbonatos orgânicos (Tabela 3). Estes componentes incorporam materiais como o lítio, cobalto, grafite, manganês, níquel, ferro e cobre, o que os torna bastante interessantes do ponto de vista da reciclagem.

Tabela 3: Composição das células de baterias ião-lítio²

Composição células	% em massa
Alumínio	3 – 26
Grafite (Ânodo)	28 – 41
Óxido metálico com Li (Cátodo)	30 – 51
Eletrólito orgânico	2 – 8
Separador de fibra polimérica	5 – 10

No projeto promovido pela Valorcar foram realizados ensaios de desativação e desmantelamento de baterias de lítio de veículos elétricos e híbridos. As condições de segurança necessárias e procedimentos desenvolvidos são apresentados no presente guia.

² Estudo para definição de Estratégia para o tratamento de baterias de iões de lítio na Rede Valorcar “Relatório 2 – Processamento físico e caracterização de células de baterias de iões-lítio de veículos elétricos em fim-de-vida”

3. Condições de segurança para tratamento

O manuseamento de baterias de lítio apresenta riscos de segurança, associados à elevada tensão elétrica, possibilidade de ignição do eletrólito ou libertação de gases, o que requer condições de segurança especializadas. Os principais riscos no manuseamento das baterias são:

- Choque elétrico (alta tensão, 300-400 V DC), que pode ser de extrema gravidade.
- Curto-circuito nos terminais dos packs ou módulos, durante o desmantelamento, que pode originar aquecimento no interior das células e consequente reação em cadeia (*thermal runaway*), ignição e incêndio.
- Corte, furação ou fragmentação desadequadas, originando curto-circuito e/ou expondo o interior das células com possibilidade de libertação de gases ou vapores tóxicos.

3.1. Formação de técnicos especializados

De forma a garantir que são seguidos todos os requisitos de segurança necessários ao armazenamento e manuseamento de baterias, as operações devem apenas ser executadas por operadores especializados com a formação adequada.

Esta formação deve incluir pelo menos os seguintes tópicos:

- Identificação dos componentes das baterias de lítio e perigos associados;
- Riscos e perigos elétricos, incluindo descrição das ações a tomar em caso de acidente;
- Condições de segurança necessárias, particularmente condições das instalações e equipamentos de proteção individual;
- Procedimentos de desativação e desmantelamento de baterias, incluindo identificação das ferramentas adequadas aos vários passos do processo.

Em Portugal, a empresa EVolution oferece formação certificada sobre veículos elétricos e híbridos (<https://www.evolutionsbc.pt/formacao-ev/>).

3.2. Instalações

As condições da área de tratamento de baterias são fundamentais para assegurar a segurança dos operadores que realizam as tarefas, bem como de outros colaboradores que possam ter acesso às instalações.

O tratamento de baterias deve apenas ocorrer nas áreas de tratamento delimitadas. Baterias que não estão a ser intervencionadas devem estar sempre sinalizadas com placas de aviso de alta tensão (Figura 3).

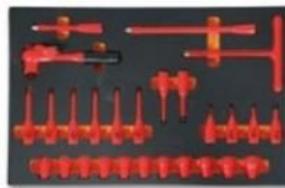


Figura 3: Área de tratamento de baterias

Na Tabela 4 apresentam-se as condições necessárias da área de trabalho para tratamento de baterias.

Tabela 4: Condições necessárias da área de trabalho para tratamento de baterias

Condições necessárias da área de trabalho	Fotografia
<p>Postos de trabalho em locais arejados, com área delimitada fisicamente e sinalizada</p>	
<p>Bancadas de trabalho em material não condutor (se possível com tapetes isolantes)</p>	
<p>Empilhador para transporte de baterias</p>	



M108



M161

Kit de ferramentas e instrumentos isolados (multímetro, alicate amperímetro, termómetro infravermelhos, kit simples de ferramentas isoladas e berbequim de impacto sem fio com 1 ou mais baterias com carga)



Recipientes para recolha de fluidos de refrigeração



Radiadores / Recipiente para descarga com água e sal



3.3. Equipamentos de Proteção Individual

Para prevenção de acidentes é obrigatório a utilização dos equipamentos de proteção individual (EPI) adequados às funções que serão desempenhadas, identificando-se EPI prioritários (que devem ser utilizados em todas as operações) e EPI adicionais (dependente das regras dos Operadores) (Tabela 5).

Previamente à colocação dos EPI deve ser verificado o seu estado de conservação, em especial, o estado de conservação das luvas, assegurando que não apresentam qualquer dano que invalide a capacidade de isolamento. Devem também ser removidos todos os objetos metálicos do corpo.

Tabela 5: Equipamentos de proteção individual prioritários e adicionais

Equipamentos de Proteção Individual Prioritários	Fotografia
Luvas isolantes classe 0 (1000 V)	
Calçado de segurança isolante (biqueira de aço)	
Óculos de proteção / viseiras	

Equipamentos de Proteção Individual Adicionais

Fotografia

Capacetes (dependente de regras dos operadores)

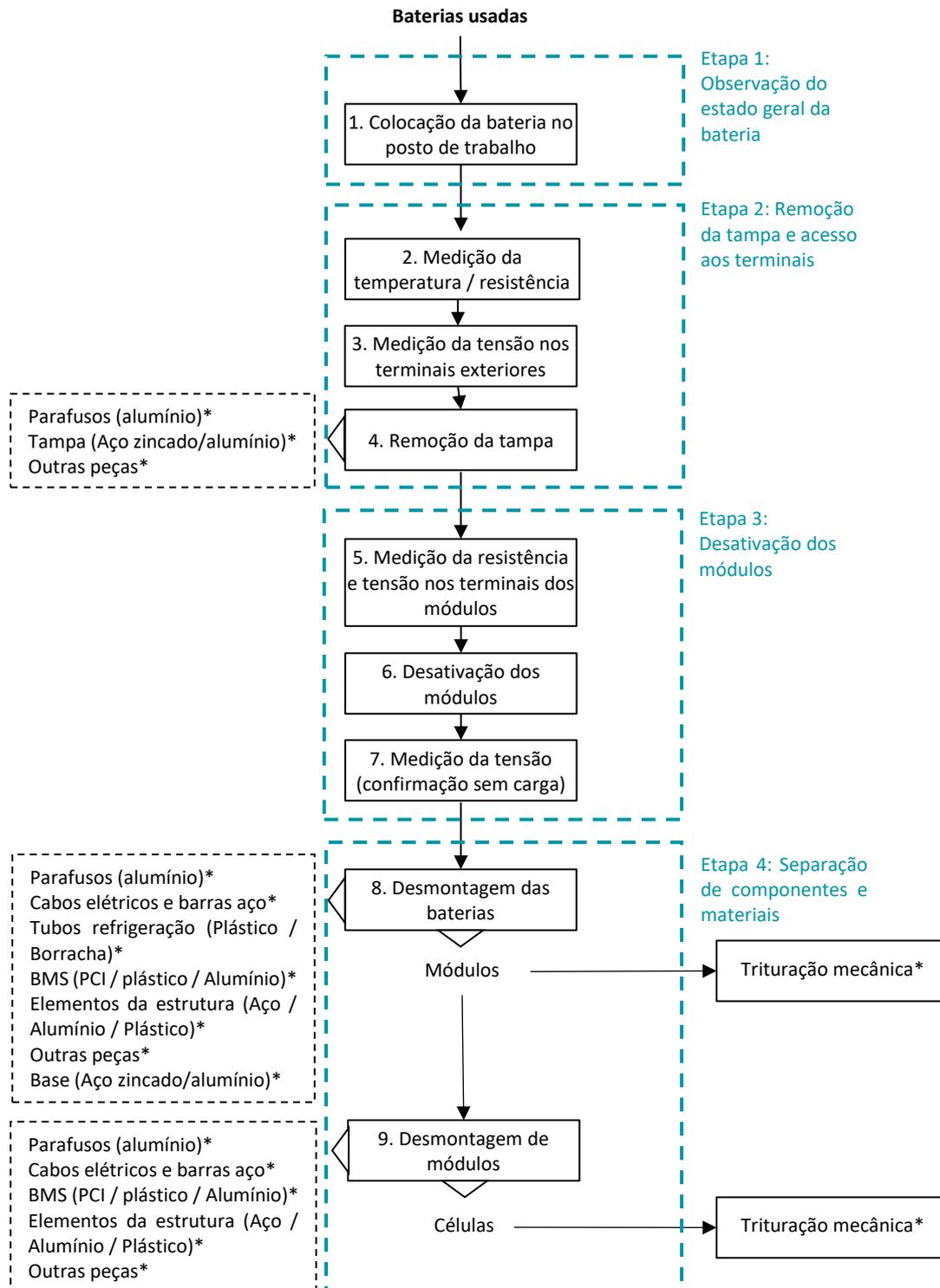


Vara de salvamento



4. Desativação e desmantelamento

Garantidas as condições de segurança da área de trabalho e a utilização dos EPI por parte dos colaboradores podem ser iniciadas as operações de desativação e desmantelamento das baterias. A Figura 4 ilustra a sequência de operações.



* Tratamento subsequente das frações recuperadas não é abordado neste guia

Figura 4: Sequência de operações de desativação e desmantelamento

Apesar das diferentes construções das baterias, é possível sistematizar o procedimento nas seguintes etapas sequenciais:

- 1) Observação do estado geral da bateria
- 2) Remoção da tampa e acesso aos terminais
- 3) Desativação dos módulos
- 4) Separação de componentes e materiais.

4.1. Etapa 1 – Observação do estado geral das baterias

Os ensaios de desmantelamento têm início com o transporte das baterias para os postos de trabalho (Figura 5). Dependendo das dimensões e peso, na maioria dos casos é necessário a utilização de um empilhador.



Figura 5: Caixas de armazenamento e transporte de baterias de lítio

Antes da separação de qualquer componente, é necessário avaliar as condições exteriores da bateria, incluindo a medição da resistência entre os terminais e a tampa, e medição da temperatura em locais diferentes da tampa (Tabela 6).

Tabela 6: Operações da Etapa 1

Operação	Descrição	Ferramentas	Fotografias
1. Colocação da bateria no posto de trabalho	<p>As baterias (“pack”) encontram-se normalmente armazenadas em caixas, que devem ser transportadas para os postos de trabalho preparados para as operações de desmantelamento. Dependendo das dimensões e peso, na maioria dos casos é necessário a utilização de um empilhador para remover a bateria da caixa, e transportar para as bancadas isoladas através de cintas ligadas a pontos no exterior da tampa e base. Em alternativa, a colocação da bateria na bancada pode ser efetuada diretamente dentro da caixa, que é depois desmontada para aceder à bateria.</p> <p>É importante garantir que antes de remover a bateria da embalagem, são asseguradas as condições de segurança necessárias ao seu manuseamento, através de verificação visual do estado exterior, seguido pela medição da temperatura em diversos pontos da tampa. Se possível, também deve ser verificada a resistência entre os terminais e a tampa, de forma a garantir que não existe curto-circuito com o exterior da bateria.</p>	Empilhador; Termómetro infravermelhos; multímetro	   

4.2. Etapa 2 – Remoção da tampa e acesso aos terminais

Durante esta etapa é efetuada a medição da tensão nos terminais exteriores da bateria de forma a identificar se ainda tem carga (Tabela 7).

Na maioria dos casos, os terminais exteriores não estão ligados aos módulos, não sendo registada tensão, e conseqüentemente, procede-se com a remoção da tampa para aceder aos terminais interiores. Convém referir que o sistema de controlo e segurança da bateria isola quando esta é removida do veículo, pelo que é normal que a tensão nos terminais exteriores

seja nula, o que não significa que a bateria esteja descarregada, antes pelo contrário, a maioria das baterias está em estado de carga, mas tal só pode ser verificado acedendo aos terminais interiores.

Tabela 7: Operações da Etapa 2

Operação	Descrição	Ferramentas	Fotografias
2. Medição da temperatura / resistência	Deve ser confirmado novamente o estado da bateria, medindo a resistência nos terminais exteriores e na tampa, para garantir que não existe corrente nos locais que vão ser tocados.	Termómetro infravermelhos; multímetro	
3. Medição da tensão	Durante a operação de verificação da bateria, é também efetuada a medição da tensão nos terminais exteriores da bateria de forma a identificar se ainda tem carga. Na maioria dos casos, os terminais exteriores têm corta circuitos e ficam desligados dos módulos, não sendo registada tensão, e consequentemente, pode proceder-se com a remoção da tampa para acesso aos terminais interiores.	Multímetro	
4. Remoção da tampa	Em geral a remoção da tampa é relativamente simples, sendo utilizado um berbequim de impacto e chave de parafusos para remoção dos parafusos que fazem ligação entre a base e a tampa. Podem existir baterias em que esta operação será mais complexa devido à tampa estar rebitada ou colada à base	Berbequim de impacto; chaves de parafusos isoladas; serra circular; martelo; cunha	  

4.3. Etapa 3 – Desativação dos módulos

Após esta etapa de preparação, procede-se com a desativação dos módulos, para diminuir o risco de ocorrência de acidentes na etapa de separação posterior. A descarga de módulos com resistências é o método preferencial para todos as baterias (Figura 6). A escolha do número de resistências e respetiva potência deverá ser ajustada à capacidade e potência da bateria, pelo que é recomendável que o processo seja acompanhado por um técnico com formação mínima em eletrotécnica.

Comparativamente com o método de descarga em solução de água e sal, a utilização de resistências é um processo relativamente mais eficiente e limpo, com a vantagem de não haver corrosão dos materiais e evitar a produção de efluentes no final do processo.



Figura 6: Descarga de módulos com resistências

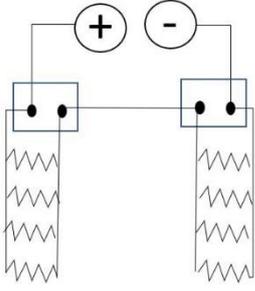
Assim a descarga em solução de água e sal deve estar reservada a baterias que apresentem danos que inviabilizem a descarga com resistências, nestes casos, sendo realizadas apenas o número mínimo de operações necessárias para assegurar que os terminais dos módulos ficam em contacto com a solução (Figura 7).



Figura 7: Descarga de módulos em solução de água e sal

Na Tabela 8 apresentam-se as condições necessárias para a desativação dos módulos (etapa 3).

Tabela 8: Operações da Etapa 3

Operação	Descrição	Ferramentas	Fotografias
5. Medição da resistência / tensão	Terminando a preparação das baterias, os terminais dos módulos ficam acessíveis, permitindo a medição da resistência e da tensão, e proceder à etapa de desativação dos módulos. Baterias que já se encontram descarregadas podem passar diretamente para a etapa de desmontagem	Multímetro	
6. Desativação dos módulos	<p>Foram identificadas duas abordagens para a desativação dos módulos com potencial de serem implementadas nos Operadores da Rede Valorcar:</p> <ul style="list-style-type: none"> - A descarga de módulos com radiadores através de ligação direta aos terminais dos módulos é o método preferencial para todas as baterias. - A descarga em solução de água e sal deve estar reservada a baterias que apresentem danos que inviabilizem a descarga com resistências, nestes casos, sendo realizadas apenas o número mínimo de operações necessárias para assegurar que os terminais dos módulos ficam em contacto com a solução, durante cerca de 24h <p>Normalmente, é necessária a remoção prévia de alguns componentes da bateria, de forma a facilitar o acesso aos terminais</p>	<p>Berbequim de impacto; chave de parafusos isolada; cabos elétricos; radiadores; recipiente; solução de água e NaCl (0,3%)</p>	  

4.4. Etapa 4 – Separação de componentes e materiais

Por fim, podem ser separados os vários componentes da bateria até à obtenção dos módulos, e se possível, de células individualmente. A etapa de separação de componentes e materiais é mais dependente do design e construção das baterias, que varia significativamente de modelo para modelo de veículos elétricos (Tabela 9).

Num modo geral, esta etapa consiste em várias operações sequenciais de remoção de parafusos, e outros tipos de ligações (p.ex. encaixe), permitindo a separação de componentes, entre outros, fusíveis, BMS, cabos elétricos, tubos de refrigeração (específico em sistemas que utilizam líquidos de refrigeração), e outros componentes eletrónicos.

Tabela 9: Operações da Etapa 4

Operação	Descrição	Ferramentas	Fotografias
7. Medição da tensão	Confirmar que os módulos foram efetivamente descarregados	Multímetro	
8. Desmontagem das baterias	<p>Após desativação dos módulos pode ter início a separação de componentes e materiais. Estas operações estarão dependentes da sua eficiência e valor económico dos materiais recuperados, que é variável entre os diversos modelos de baterias, módulos e células.</p> <p>Num modo geral, esta etapa consiste em várias operações sequenciais de remoção de parafusos, e outros tipos de ligações (p.ex. encaixe), permitindo a separação de componentes, entre outros, fusíveis, BMS, cabos elétricos, tubos de refrigeração (específico em sistemas que utilizam líquidos de refrigeração), e outros componentes eletrónicos.</p>	Berbequim de impacto; chaves de parafusos isoladas; serra circular; martelo; cunha	 

9. Desmontagem de módulos

Dependendo do modelo das baterias, a obtenção das células das baterias pode consistir em processos de desmantelamento relativamente mais simples, envolvendo a remoção de parafusos e outros elementos da estrutura ou quebrando a estrutura de plástico, e processos mais complexos, em que foi necessário o corte de estruturas metálicas

Berbequim de impacto;
chaves de parafusos isoladas; serra circular; martelo; cunha



4.5. Frações recuperadas das baterias

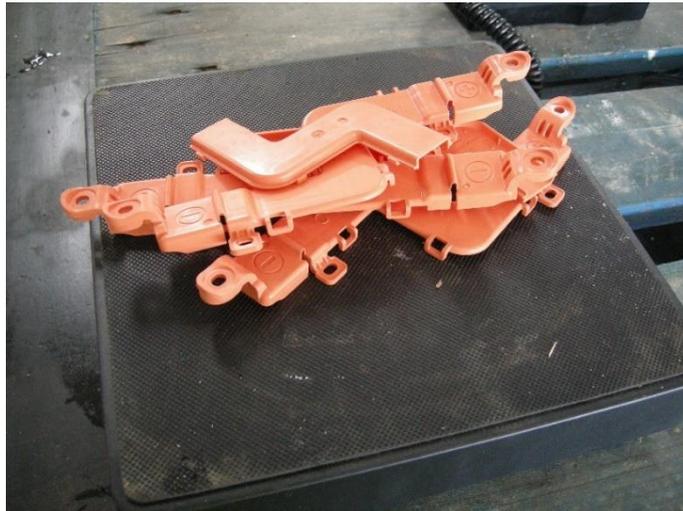
Ao longo das operações de desmantelamento são removidos sequencialmente diversos componentes das baterias de lítio, nomeadamente o invólucro exterior (tampa e base da bateria), cabos elétricos e de refrigeração (específicos em sistemas que utilizam líquidos de refrigeração), o sistema de gestão da bateria (BMS), e os módulos ou células (nos casos em que a desmontagem é tecnicamente e economicamente eficiente), entre outros.

Estas frações podem depois ser encaminhadas para destinos subsequentes, nos quais os materiais são recuperados para reciclagem ou outras formas de valorização.

Na Tabela 10 são apresentados exemplos das principais frações recuperadas durante o processo de tratamento das baterias.

Tabela 10: Principais frações recuperadas das baterias de lítio

Frações das baterias de lítio	Fotografia
Base	
Tampa	
Barras	



Outros elementos de estrutura



BMS



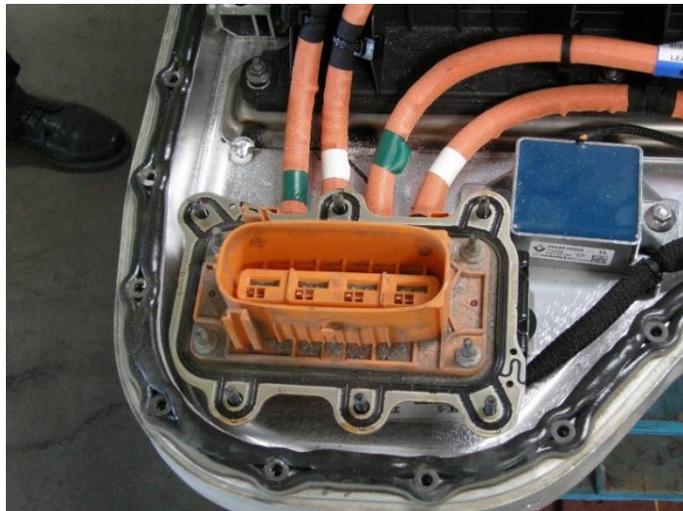
Frações das baterias de lítio

Fotografia

Cabos elétricos



Fichas



Fusíveis



Frações das baterias de lítio

Fotografia

Parafusos



Placas de circuitos impressos



Resinas

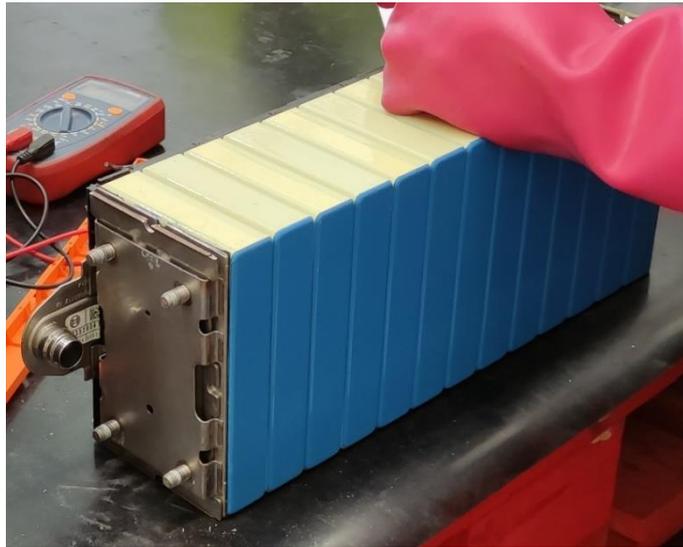


Tubos de refrigeração

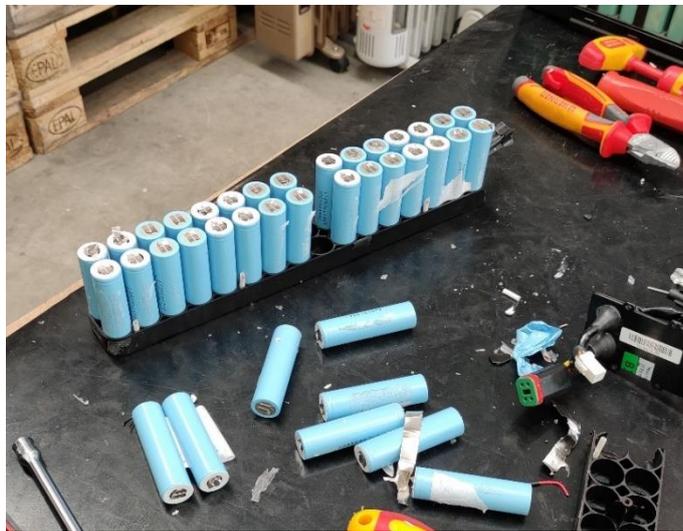


Módulos





Células



Anexo. Fichas de Segurança

[Colocar ficha de segurança das Baterias de íões de lítio apresentada no Guia de Gestão RBA 2019]

Baterias de Níquel-Cádmio (NiCd)

Medidas de Primeiros Socorros	Depois de entrar em contacto com pele	Lavar imediatamente com água em abundância. Contactar o médico.
	Depois de Inalado	Remover da zona contaminada, Inalar ar fresco, enxaguar o nariz e boca com água. Contactar o médico.
	Depois de entrar em contacto com os olhos	Passar por água corrente durante pelo menos 15m. Tratamento hospitalar imediato. Consultar oftalmologista.
	Depois de Ingerido	Se consciente: Ingerir líquidos, como água e/ou leite (preferencialmente). Não induzir o vômito. Tratamento hospitalar imediato.
Medidas de Combate a Incêndios	Agentes de extinção adequados	Pó químico seco classe D e/ou areia.
	Agentes de extinção não adequados	Água.
	Equipamento de proteção e segurança	Equipamento contra incêndio e de proteção respiratória.
	Medidas adicionais	Se sobreaquecida, a bateria pode exalar hidróxido de potássio ou hidrogénio. Os fumos podem conter Cádmio e Níquel (perigo).
Medidas em caso de Derrame	Baterias fora do invólucro podem gerar curto-circuitos e a libertação de um spray/líquido de eletrólito alcalino. Este eletrólito reage com o zinco, alumínio, latão e outros materiais reativos, libertando hidrogénio.	
	Utilizar roupa de proteção para efetuar a recolha do derrame.	
	Recolher as células para reciclagem, usando, se necessário, serradura para absorver os líquidos.	
	Evitar que o material derramado seja drenado para esgotos ou linhas de água.	

Baterias de Níquel-Hidretos Metálicos (NiMH)

Medidas de Primeiros Socorros	Depois de entrar em contacto com pele	Remover a roupa contaminada e lavar antes de usar. Lavar abundantemente a zona afetada com água tépida durante, pelo menos 15m. Consultar o médico
	Depois de Inalado	Em caso de decomposição térmica da bateria ou inalação de névoa eletroquímica ou pó metálico, deve remover-se do local e respirar ar fresco. Se necessário, providenciar oxigénio. Consultar o médico.
	Depois de entrar em contacto com os olhos	Lavar imediatamente com água em abundância durante, pelo menos, 15m. Consultar o médico.
	Depois de Ingerido	Lavar a boca com água corrente sem Ingerir e contactar um médico. Caso o particulado tenha sido ingerido e a vítima estiver consciente, induzir o vômito. Consultar o médico.
Medidas de Combate a Incêndios	Agentes de extinção adequados	<ul style="list-style-type: none"> Spray de água e espuma. Bateria aberta, placas expostas: extintor de classe D, METL-X
	Agentes de extinção não adequados	Bateria aberta, placas expostas: água; CO ₂ .
	Equipamento de proteção e segurança	Óculos de proteção, equipamentos de proteção respiratória, luvas. Manter distância segura devido a vapores tóxicos.
	Medidas adicionais	<ul style="list-style-type: none"> Se as baterias estiverem em carregamento, desligar a energia. Caso as placas da bateria tenham sido expostas, monitorizar a área na fase de rescaldo de modo a prevenir reacendimentos. Cobrir imediatamente os elementos expostos com água de modo a prevenir a combustão espontânea dos materiais.
Medidas em caso de Derrame	Baterias fora do invólucro podem gerar curto-circuitos e a libertação de um spray/líquido de eletrólito alcalino. Este eletrólito reage com o zinco, alumínio, latão e outros materiais reativos, libertando hidrogénio.	
	Utilizar roupa de proteção para efetuar a recolha de derrame.	
	Recolher as células para a reciclagem, usando, se necessário, serradura para absorver os líquidos.	
	Evitar que o material derramado seja drenado para esgotos ou linhas de água.	

Baterias de íões de Lítio (Li-on)

Medidas de Primeiros Socorros	Depois de entrar em contacto com pele	Lavar a área afetada com sabão e água corrente, durante pelo menos 15m. Contactar um médico.
	Depois de Inalado	Sair da área exposta aos fumos e procurar conselho médico.
	Depois de entrar em contacto com os olhos	Lavar os olhos com água durante 15m e contactar um médico.
	Depois de Ingerido	Beber leite/água e induzir o vômito. Consultar um médico.
Medidas de Combate a Incêndios	Agentes de extinção adequados	Água, gás carbônico, Azoto, extintor de fogos químicos: pó e espuma.
	Agentes de extinção não adequados	-
	Equipamento de proteção e segurança	Óculos de proteção, equipamentos de proteção respiratória e máscara, luvas.
	Medidas adicionais	Remover as baterias da zona de fogo. Acima dos 120°C a bateria pode derreter e acima dos 160°C pode explodir.
Medidas em caso de Derrame	Remover o material derramado utilizando equipamento de proteção (óculos e luvas).	
	Tentar não inalar o gás emitido pelo derrame ou tocar diretamente no material derramado.	
	Evitar que o material derramado seja drenado para esgotos ou linhas de água.	
	Os sólidos são colocados num contentor/embalagem adequado para o efeito e os líquidos podem ser removidos utilizando um pano limpo e seco.	

ANEXO – IX – PROCESSAMENTO FÍSICO E CARATERIZAÇÃO DE CÉLULAS DE BATERIAS DE IÕES-LÍTIO DE VEÍCULOS ELÉTRICOS EM FIM DE VIDA

[Ver páginas seguintes]



PROCESSAMENTO FÍSICO E CARATERIZAÇÃO DE CÉLULAS DE BATERIAS DE IÕES-LÍTIO DE VEÍCULOS ELÉTRICOS EM FIM-DE-VIDA

Relatório 2

10.12.2021

No âmbito do projeto:

Estudo para definição de Estratégia para o tratamento de baterias de iões de lítio na Rede Valorcar

Contratado por



Ficha técnica

Destinatário	Valorcar – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida, Lda.
Título	PROCESSAMENTO FÍSICO E CARATERIZAÇÃO DE CÉLULAS DE BATERIAS DE IÕES-LÍTIO DE VEÍCULOS ELÉTRICOS EM FIM-DE-VIDA
Elaborado por	Instituto Superior Técnico & Laboratório Nacional de Energia e Geologia I.P. & 3drivers – Engenharia, Inovação e Ambiente, Lda.
Equipa	Fernanda Margarido (IST), Carlos Nogueira (LNEG), Daniela Silva (IST), Francisco Veiga (IST), Eduardo Santos (3drivers), Catarina Cerqueira (3drivers)
Data	10 de dezembro de 2021



Avenida Conde de Valbom, n.º 6,
6.º piso, 1050-068 Lisboa



Av. Rovisco Pais, 1
1049-001 Lisboa



Estrada da Portela, Bairro do
Zambujal Apartado 7586 –
Alfragide 2610-999 Amadora

DISCLAIMER

A informação contida neste Documento é confidencial.

Créditos das imagens e figuras no relatório são da equipa de trabalho, exceto se identificado.

Índice

1. Introdução	1
2. Revisão dos equipamentos e tecnologias de fragmentação	1
3. Metodologia Experimental	6
3.1 Desativação e desmantelamento	6
3.2 Remoção do eletrólito	6
3.3 Separação e balanço de componentes	6
3.4 Fragmentação dos elétrodos	7
4. Resultados e Discussão	7
4.1 Identificação das células processadas	7
4.2 Remoção do eletrólito por evaporação	8
4.3 Balanço de componentes das células	9
4.4 Fragmentação dos elétrodos e distribuição granulométrica	10
4.5 Avaliação económica sumária	12
5. Conclusões	15
Bibliografia	16
Anexo	16

1. Introdução

Este relatório é o segundo entregável do contrato com a Valocar e corresponde aos trabalhos realizados na Atividade 2 – Processamento físico das células das baterias.

Descrevem-se os trabalhos laboratoriais realizados visando os seguintes objetivos:

- Processamento físico por desmantelamento das células de íões-Li, na sequência e em complemento dos trabalhos anteriores de desmantelamento de packs de baterias de veículos elétricos, realizados nos operadores industriais;
- Caracterização dos principais componentes das células de íões-Li e respetivo balanço mássico;
- Teste da operação de fragmentação das placas dos eléctrodos em moinho laboratorial.

O relatório inclui ainda, um levantamento sumário dos equipamentos de fragmentação potencialmente utilizáveis no processamento das baterias em fim de vida.

2. Revisão dos equipamentos e tecnologias de fragmentação

O estudo de um processo de reciclagem, deve ser efetuado considerando tanto as matérias-primas utilizadas (resíduos e produtos em fim de vida) como os materiais finais que se pretendem obter, pelo que é fundamental selecionar a melhor rota processual.

Considerando que os produtos em fim de vida são normalmente multicomponentes e cada vez mais heterogêneos do ponto de vista de agregação dos diferentes materiais, a fragmentação, ou redução do tamanho, é uma operação essencial para que o material que se pretende obter, possa ser individualizado do material indesejado, utilizando posteriormente processos de separação eficientes.

A fragmentação envolve a quebra ou fratura de partículas, de acordo com vários mecanismos, pelo que as características do material, importantes para a fratura devem ser identificadas, para compreender os princípios subjacentes aos processos de redução de tamanho. Na fragmentação são utilizadas forças de tração, compressão, abrasão, corte ou cisalhamento. A aplicação mais eficiente de força a um material para reduzir o seu tamanho é aquela que provoque o mínimo gasto de energia de trabalho.

Existem diferentes tipos de equipamentos os quais são utilizados de acordo com as propriedades físicas da matéria-prima: moinho de martelos (hammermills), moinhos de disco, etc... Os processos comerciais de fragmentação usam as seguintes técnicas de aplicação de forças: 1. compressão lenta; 2. compressão ou impacto rápido e 3. abrasão. Dependendo do tipo de forças aplicadas a distribuição final do tamanho das partículas é diferente.

O moinho de martelos é o equipamento de fragmentação mais utilizado para recuperação de recursos. É constituído por eixos de rotor únicos ou múltiplos com martelos acoplados, os quais podem ser rígidos ou flexíveis. Além disso, podem também ser horizontais ou verticais. No moinho de martelos horizontal o rotor é suportado em cada extremidade por rolamentos, e a matéria-prima é alimentada por gravidade ou por tela transportadora. O tamanho final do produto fragmentado é determinado pela grelha de descarga. O moinho de martelos vertical

possui um eixo vertical, onde o material cai por gravidade pelas laterais do tambor, cuja folga vai diminuindo.

Todos os equipamentos de fragmentação, especialmente os que utilizam forças de impacto (compressão rápida), estão sujeitos a forte abrasão e requerem manutenção regular. Tanto o desgaste do equipamento como o consumo de energia podem ser reduzidos removendo os materiais finos, predominantemente vidro e rolamentos de esferas de aço endurecido, efetuando antes da fragmentação uma operação de crivagem.

Quando os produtos a reciclar são baterias usadas, especialmente de íão-lítio, a operação de fragmentação é uma tarefa mais difícil, pois se o fragmentador não for o adequado podem ocorrer incêndios, devido à sua composição química. Existem empresas especializadas em engenharia de máquinas e instalações, por exemplo, a ERDWICH, a BHS-Sonthofen, a BCA Industries etc., que criaram soluções inovadoras e eficientes.

A ERDWICH tem fragmentadores de eixo único (Figura 1), duplo e triplo (Figura 2), que permitem processar qualquer tipo de célula e módulo, e quando integrados com outras operações de separação permite obter como produtos finais o alumínio, concentrados de cobre de elevada pureza e massa negra pura, que contém compostos de lítio, manganês, cobalto ou níquel, dependendo do tipo de bateria. Na Figura 1 pode ver-se também o rotor constituído por vários anéis que contem garras para corte do material.

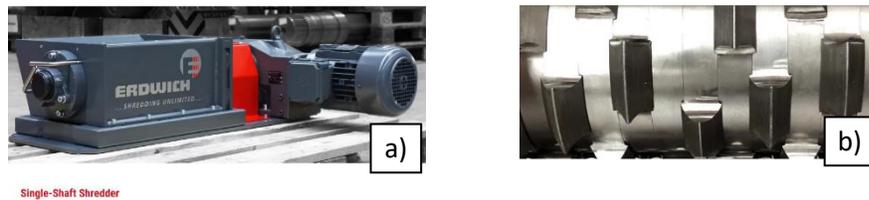


Figura 1. a) Fragmentador de eixo único da Erdwich; b) rotor com as garras (imagens da ref [1]).



Figura 2. Fragmentadores Erdwich: a) de duplo eixo; b) de triplo eixo (imagens da ref [1]).

A BHS-Sonthofen desenvolveu um processo inovador para evitar o perigo da inflamabilidade. As baterias são descarregadas, e fragmentadas sob uma atmosfera protetora usando uma ou duas máquinas de fragmentação. O primeiro processo, a pré-trituração é feita com uma tesoura

rotativa BHS do tipo VR (Figura 3). Este fragmentador de eixo duplo e lâminas interligadas, de baixa velocidade esmaga e corta packs de baterias e módulos volumosos de forma confiável.



Figura 3. Tesoura rotativa BHS do tipo VR (imagens da ref [2]).

Na segunda etapa de fragmentação, as células ou a fração pré-triturada são alimentadas a um fragmentador universal do tipo NGU, de eixo único, (Figura 4). Quando o material de alimentação atingiu o tamanho desejado, as peças caem através de crivos (b) colocados na base do triturador universal (NGU). A fragmentação em dois estágios usando a integração de dois equipamentos permite uma maior versatilidade no tipo de alimentação ao processo (Figura 5).

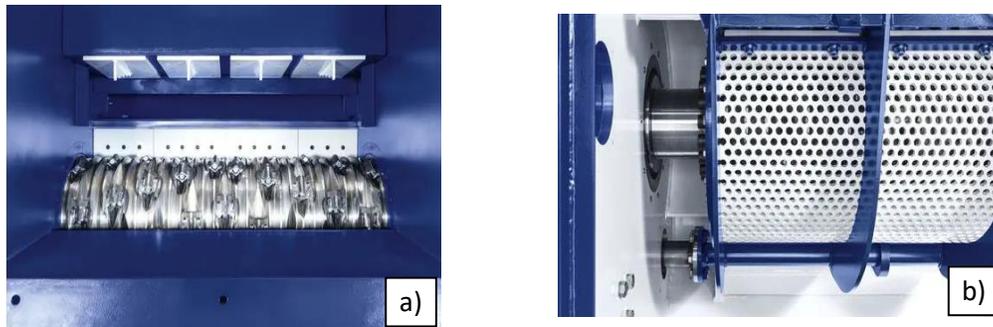


Figura 4. a) Fragmentador primário, de eixo único série NGU; b) Crivo de descarga (imagens da ref [2]).

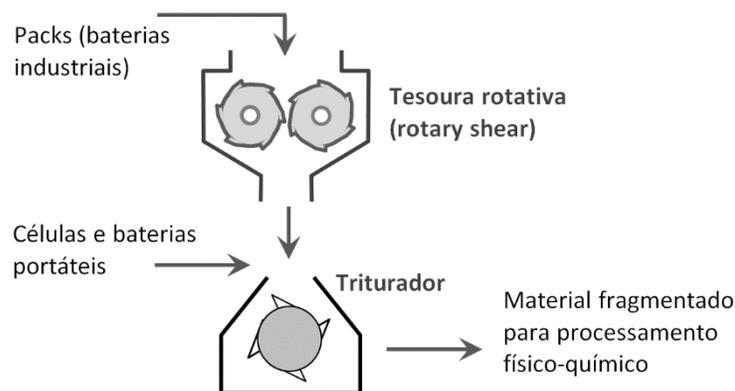


Figura 5. Fragmentação em dois estágios aplicada às baterias.

As baterias fragmentadas são então aquecidas em lotes horizontais ou secadores contínuos do tipo AVA HTC-T e AVA HTK-T para evaporar os componentes do eletrólito para posterior recuperação numa unidade de condensação (Figura 6).

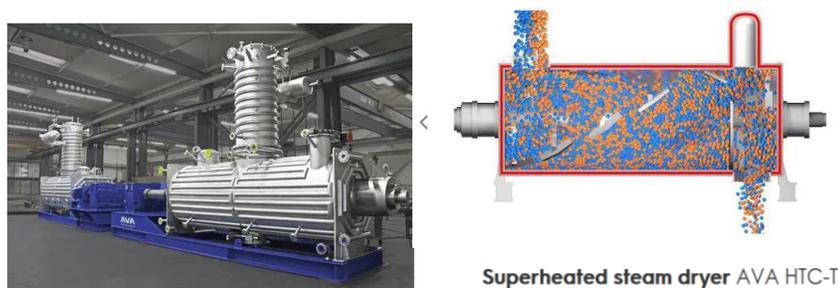


Figura 6 -Secador horizontal contínuo do tipo AVA HTC-T (imagens da ref [2]).

O secador horizontal do tipo AVA HTC-T é utilizado para secar os produtos intermédios húmidos com água e / ou solvente antes que o processamento, a distribuição ou o descarte sejam efetuados. A secagem é frequentemente realizada em duas etapas: um método mecânico a montante, menos intensivo em energia para eliminar a humidade principal (por exemplo, filtro) e a secagem final térmica subsequente. Os secadores horizontais BHS AVA HTC-T e HTK-T apresentam como vantagens, tempos de secagem curtos em lote e modo contínuo, assim como temperatura e humidade do produto uniforme. O produto alimentado na máquina entra em contato direto com os elementos de secagem aquecidos (tambor, cabeçotes e / ou eixo e pás) e é continuamente deslocado pelo agitador rotativo.

O processamento mecânico a seco é usado para que os componentes sólidos fiquem completamente livres de eletrólitos. A massa negra pode ser recuperada assim que a triagem inicial for realizada, sendo os materiais leves e pesados então crivados e separados. Os restantes compostos são enviados para uma segunda fase de fragmentação e, em seguida, são alimentados num sistema de triagem mecânica a seco. A massa negra, o concentrado de cobre para fundição e o alumínio concentrado são recuperados como produtos finais.

A BCA Industries, com sede em Wisconsin, fabricante de equipamentos de fragmentação e reciclagem industrial, recomenda fragmentadores de eixo duplo com um sistema de facas, referindo que este sistema pode reduzir os problemas de inflamabilidade.

Embora as baterias de ião-lítio sejam usadas há muitos anos, a reciclagem destrutiva não foi realizada a qualquer escala, devido à natureza explosiva dos materiais. Quando se coloca um pack num fragmentador de alto torque em qualquer velocidade moderada, ocorrem problemas de incêndios, explosões e fuga térmica muito rapidamente, e gases atmosféricos que precisam ser contidos. A libertação de calor faz com que outras células ou baterias libertem rapidamente mais calor e gases de compostos orgânicos voláteis (COV) num ciclo perigoso e rápido.

Tem havido nos últimos anos um impulso gigante da indústria, incluindo a automobilística, para tentar reciclar este tipo de baterias e recuperar os materiais recicláveis valiosos com segurança. Um dos métodos utilizados é colocar o material fragmentado sobre uma tela, recuperando o material de tamanho menor, e reintroduzindo o material de maior granulometria no fragmentador repetidamente até atingir o tamanho desejado. Contudo, o material húmido da bateria pode obstruir ou "cegar" a tela transportadora ao ponto de deixar de funcionar, o que retarda significativamente o processo, enquanto aumenta o tempo e os custos de manutenção.

Outra alternativa para as baterias de ião-lítio é usar uma série de fragmentadores para reduzir progressivamente o tamanho do material, e em seguida, granuladores para atingir o tamanho desejado, inferior a 3/8 de polegada, adequado para processamento posterior.

Em vez de usar muitos fragmentadores para reduzir progressivamente o tamanho da sucata da bateria, a nova tecnologia de "facas" do fragmentador pode cortar uniformemente em qualquer tamanho numa única passagem e não permitir que baterias menores "escorreguem" pela câmara de corte, o que reduz o refugo da bateria a uma proporção recuperável muito rapidamente, ao mesmo tempo que contem o escape térmico e os incêndios com uma solução refrigerante. Esta metodologia exige muito menos processamento, uso de energia, mão de obra e manutenção.

Esta tecnologia de facas Triplus, patenteada pela BCA (Figura 7) usa um design de faca de mesa num fragmentador de eixo duplo para cortar a largura do material em qualquer tamanho numa única passagem, sem a necessidade de uma tela. O tamanho do produto final é baseado no tamanho e na geometria das facas rotativas e fixas, bem como nas suas distâncias de folga. Um fragmentador que usa esta tecnologia pode produzir mais de 85% de material com tamanho correto numa passagem com menos de 10% de material grosseiro. Se as baterias forem muito grandes ou com componentes de metal duro, como carcaças ou hastes de metal, utiliza-se primeiro um fragmentador primário. Com esta tecnologia, podem fragmentar-se, ao tamanho adequado para processamento posterior, cerca de duas a três toneladas de baterias por hora.

Em vez da secagem por calor, muito usada no processamento de materiais húmidos de baterias, foram também desenvolvidas soluções muito mais rápidas e com menos consumo de energia.



Figura 7. Fragmentador de baixo torque com facas especializadas (imagens da ref [3]).

3. Metodologia Experimental

Os ensaios experimentais envolveram várias células provenientes da desativação e desmontagem de packs de baterias de íões-Li de veículos elétricos, realizados nos operadores industriais. Analisaram-se células de tipologias de bolsa e prismáticas.

3.1 Desativação e desmontamento

Antes do desmontamento das células, foi verificado o seu estado de carga, e caso a tensão fosse superior a 1 V, procedeu-se ao complemento da descarga por ligação a uma pequena lâmpada. As células de bolsa (a maioria das analisadas) têm um invólucro constituído por alumínio laminado num envelope plástico. Sendo muito maleável, pode ser facilmente aberto cortando com uma tesoura. No caso das células prismáticas, cujo invólucro é uma caixa metálica, procedeu-se ao corte do invólucro com uma serra rotativa (Figura 8). Os vários componentes foram removidos para posterior caracterização.

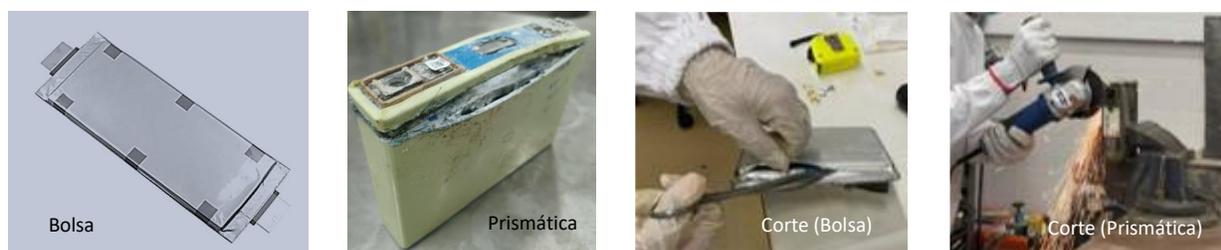


Figura 8. Imagem das células de bolsa e prismática, e respetivo corte.

3.2 Remoção do eletrólito

As células desmontadas foram secas numa estufa a 80°C, durante 24 h, permitindo remover por evaporação o solvente do eletrólito, em condições seguras. O tratamento a elevada temperatura (> 150°C) pode tornar-se arriscado devido ao perigo de inflamação.

3.3 Separação e balanço de componentes

A partir das células desmontadas e secas, procedeu-se à separação dos componentes e sua pesagem de forma a estabelecer o seu balanço. Os quatro componentes principais considerados foram os invólucros, os cátodos, os ânodos e o separador fibroso.

3.4 Fragmentação dos elétrodos

Não tendo sido possível realizar a fragmentação de módulos ou células em ambiente industrial, procedeu-se a um teste de fragmentação laboratorial de uma amostra de elétrodos de forma a avaliar a eficiência de fragmentação. As amostras alimentadas foram as placas de elétrodo (completas, cátodos e ânodos, constituídos pelas folhas condutoras e material de elétrodo) de dois tipos de células. As placas foram cortadas em quadrados de cerca de 8-9 cm de lado e introduzidas num moinho de corte laboratorial (Figura 9), usando uma grelha de descarga de 6 mm. O material fragmentado foi de seguida crivado usando uma série ($\sqrt{2}$) de crivos normalizados, para determinar a distribuição granulométrica.



Figura 9. Moinho de corte utilizado na fragmentação dos elétrodos.

4. Resultados e Discussão

4.1 Identificação das células processadas

As células que foram processadas no laboratório estão identificadas na Tabela 1. Testaram-se 3 células de veículos elétricos (BEV), 2 células de veículos híbridos plug-in (PHEV) e 2 células de baterias auxiliares (12 V, para ligação da bateria de tração e outras funções auxiliares).

Tabela 1. Identificação das células utilizadas nos ensaios experimentais.

Ref	Tipo de veículo	Veículo	Operador industrial	Especificações das células			
				Imagem	Dimensões (comp x altura x profundid) (mm)	Peso da célula (kg)	Tipo
A8	BEV	Smart Fortwo	Ambigroup		330 x 160	1,27	Bolsa
A4	BEV	Renault Zoe	Ambigroup		320 x 140	0,97	Bolsa
A5	BEV	KIA	Ambigroup		300 x 130	0,74	Bolsa
P4	PHEV	MB C350	Palmiresíduos		190 x 180	0,70	Bolsa
P7	PHEV	Porsche Panamera	Palmiresíduos		150 x 90 x 25	0,72	Prismática
P9	Bateria Auxiliar	Mitsubishi	Palmiresíduos		170 x 100 x 25	1,70	Prismática
A7	Bateria Auxiliar	Porsche	Ambigroup		145 x 140	0,55	Bolsa

4.2 Remoção do eletrólito por evaporação

A operação de secagem permitiu remover a maior parte do solvente do eletrólito, vulgarmente constituído por um dos seguintes compostos ou suas misturas: DMC – dimetil-carbonato; DEC – dietil-carbonato; EMC – etilmetil-carbonato. A maior perda de peso registou-se nas primeiras horas de secagem; entre as 5 e 12 h há uma tendência de estabilização e ao fim de 24 h considera-se que o solvente está totalmente evaporado. Na tabela 2 apresentam-se as perdas de peso (%) finais observadas, que podem ser atribuídas ao teor de solvente no eletrólito das células. As perdas de peso das várias células analisadas são relativamente diferentes, demonstrando que o tipo de construção e de opções entre fabricantes é também diferente. Nos resultados obtidos há um detalhe que pode ser destacado. Os maiores teores de eletrólito são nas células do tipo prismático P7 e P9, parecendo assim poder haver uma relação entre o teor de eletrólito e a

geometria da célula. É apenas uma observação, porque o número de células analisadas não foi suficiente para se retirarem conclusões definitivas, nem isso era objetivo deste trabalho.

Tabela 2. Perdas de peso (%) das células devido à evaporação do solvente do eletrólito, após aquecimento a 80°C durante 24 h.

Ref	A8	A4	A5	P4	P7	P9	A7
Perda de peso (%)	6,1	2,8	4,0	4,3	7,7	8,1	2,3

4.3 Balanço de componentes das células

Após secagem e separação dos componentes, procedeu-se à sua pesagem o que permitiu a realização do balanço dos principais componentes das células analisadas (Figura 10). As placas dos elétrodos constituem o principal componente das células. Nota-se uma diferença muito clara em duas células (P7 e P9), ambas do tipo prismático, que apresentam uma contribuição muito maior do peso dos invólucros (25-29%) quando comparadas com as células do tipo bolsa (3-4%). A razão desta diferença deve-se às caixas de alumínio utilizadas nos invólucros das células prismáticas, muito mais pesadas do que o alumínio laminado utilizado nas células de bolsa. O peso dos cátodos varia entre 32-53% e os ânodos entre 30-42%. No total, cátodos e ânodos representam 63-92% das células. O separador fibroso tem uma contribuição de 5-11%.

Os cátodos são constituídos por uma folha fina de alumínio onde é depositada uma camada do material ativo que se mantém aderente devido ao uso de uma substância ligante. Os principais materiais catódicos utilizados são: NCM - $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$; NCA - $\text{Li}((\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$; LFP - LiFePO_4 . Os ânodos são constituídos por uma folha fina de cobre onde é depositada uma camada de grafite. As folhas de Al e Cu usadas nos elétrodos têm como funções suportar os materiais ativos e também promover a condução elétrica, de e para o exterior da célula.

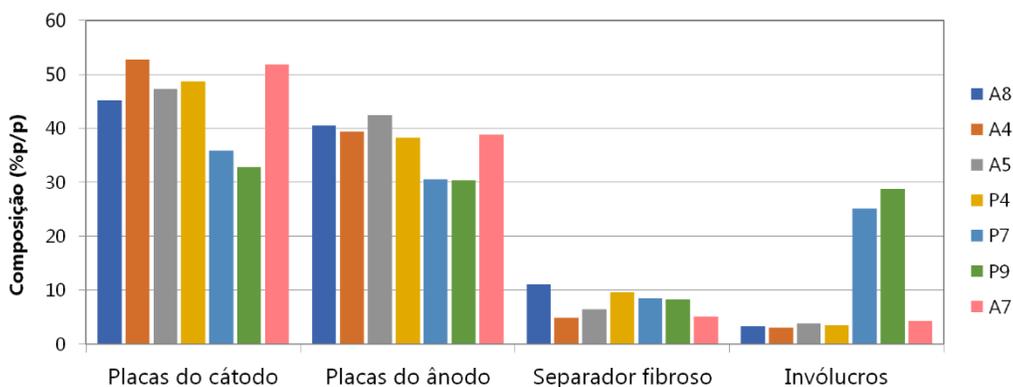


Figura 10. Distribuição mássica dos componentes das células analisadas (base seca).

4.4 Fragmentação dos elétrodos e distribuição granulométrica

Na impossibilidade de realização de testes de fragmentação num operador industrial, devido a questões de segurança, decidiu realizar-se um ensaio de fragmentação em moinho laboratorial, das placas de elétrodos, uma vez que estando as células descarregadas e o eletrólito evaporado, não haveria especiais problemas de segurança. Foram assim fragmentados um conjunto de placas catódicas e anódicas no moinho de corte laboratorial, com uma grelha de descarga de 6 mm e os resultados da distribuição granulométrica podem ser visualizados na Figura 11.

O processo de fragmentação foi rápido e eficiente, sendo o tempo médio de permanência no interior do moinho muito curto, cerca de 30 seg entre a introdução de cada porção do material e a descarga total do mesmo.

As curvas granulométricas apresentam uma distribuição aproximadamente bimodal, com os valores mais prováveis nos calibres 0,125-0,25 mm e 2-2,8 mm e que correspondem maioritariamente a material de elétrodo e folhas de suporte, respetivamente. O diâmetro médio (mediana da curva cumulativa) é de $d_{50}=0,60$ mm.

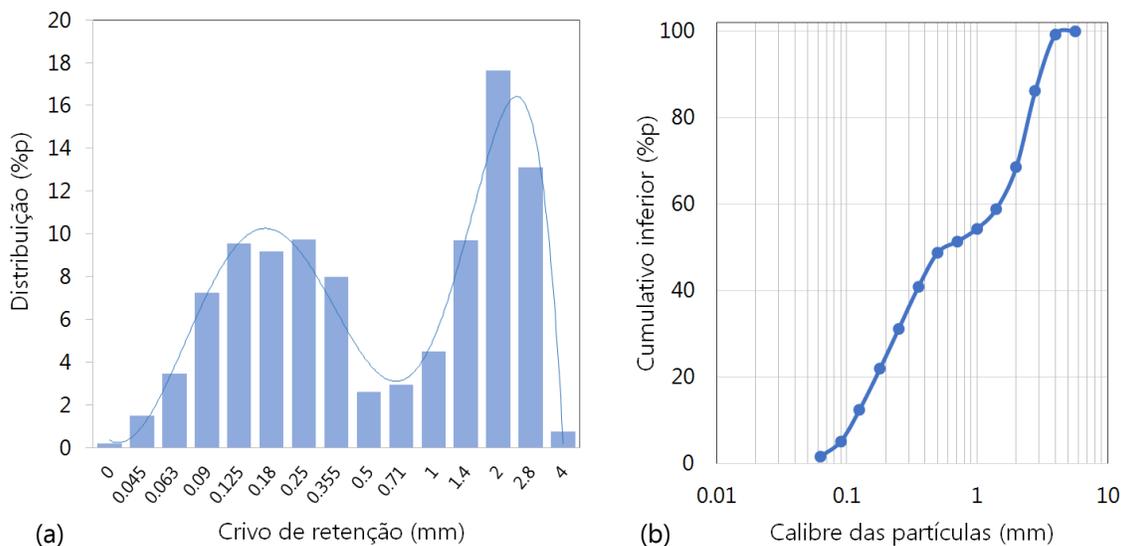


Figura 11. Distribuição granulométrica do material dos elétrodos após fragmentação em moinho de corte com grelha de descarga de 6 mm; (a) Curva de distribuição; (b) Curva cumulativa inferior.

Por observação das várias frações fragmentadas constata-se que uma parte substancial do material do elétrodo (massa negra) continua agregado às folhas de suporte, demonstrando que o ligante continua a desempenhar a sua função. O comportamento do cátodo e do ânodo na fragmentação foi substancialmente diferente. No caso do cátodo foram observados fragmentos de folha de alumínio (nas maiores dimensões) sem material catódico, portanto com desagregação

eficiente, enquanto no ânodo os fragmentos de folha de cobre limpos de material anódico foram raros (Figura 12). Estes resultados parecem demonstrar que será difícil libertar eficientemente a massa negra das folhas de suporte sem qualquer pré-tratamento, térmico ou químico.

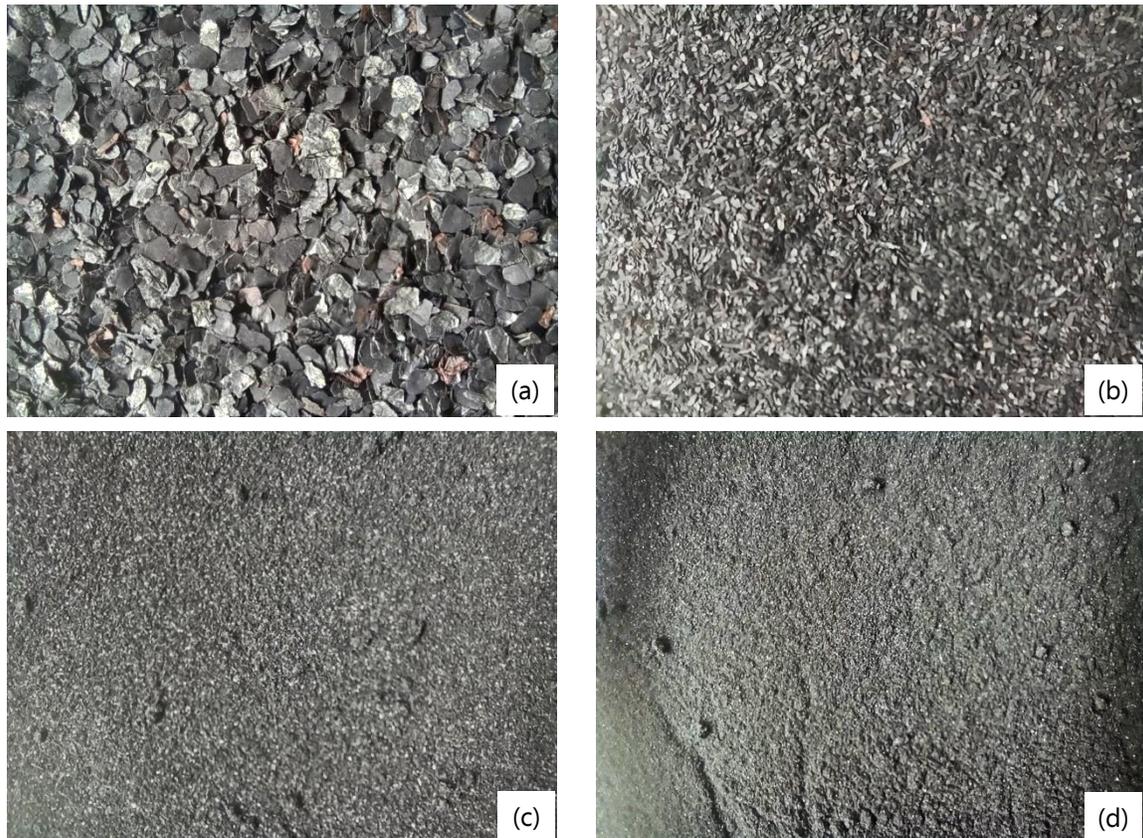


Figura 12. Imagens de fragmentos de diferentes calibres obtidos na operação de crivagem (imagens com ampliação 2x); (a) calibre 1.4 mm: fragmentos contendo mistura de folha de alumínio livre (abundantes), folha de cobre livre (raras) agregados de folhas e elétrodos (maioria); (b) calibre 0.355 mm: partículas de material de elétrodo desagregado, fragmentos de alumínio livres e partículas mistas; (c) calibre 0.125 mm: partículas de elétrodo desagregado e pequenos fragmentos de alumínio; (d) calibre 0.063 mm: fração rica em material de elétrodo.

4.5. Avaliação económica sumária

Realiza-se uma avaliação económica sumária do tratamento mecânico que abrange os processos executados durante o ensaio experimental, mas projetados para uma escala industrial. Na figura 13 apresenta-se o diagrama genérico da metodologia considerada.

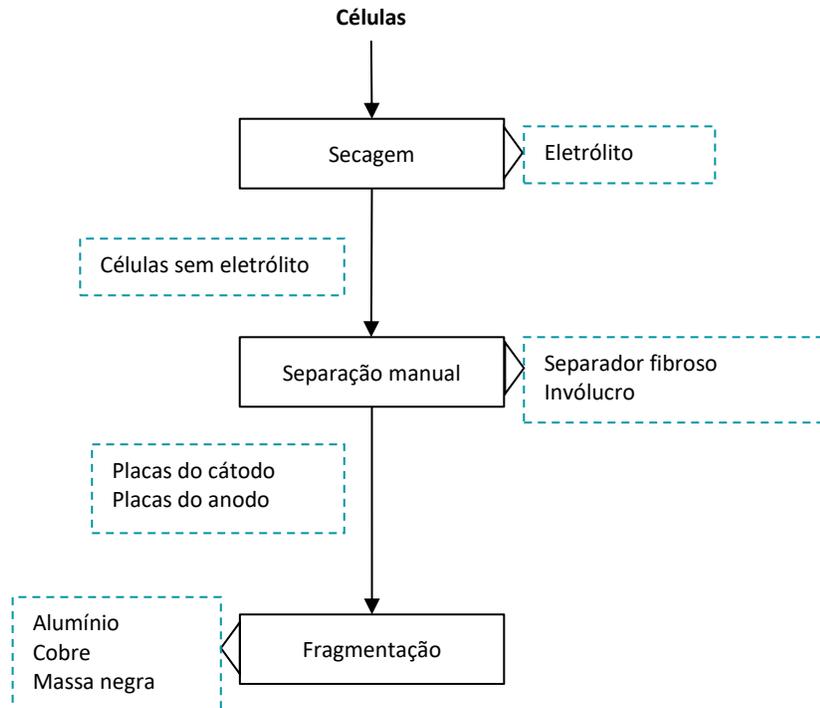


Figura 13: Diagrama genérico das etapas do tratamento mecânico

Neste contexto, a contabilização de custos incluiu o investimento da aquisição de equipamentos de secagem, de fragmentação e dos equipamentos auxiliares, bem como os custos de operação, incluindo com recursos humanos (2 funcionários) e consumo de eletricidade. Note-se, a venda de componentes/materiais resultantes do tratamento não é contabilizada nesta fase do projeto, mas sim em fase posterior.

No apuramento dos investimentos com a aquisição das máquinas, realizou-se uma consulta ao mercado junto de fornecedores de equipamentos de referência (tabela 3).

Tabela 3: Características dos equipamentos industriais utilizados para o tratamento mecânico

Equipamentos	Caraterísticas
Fragmentador Erdwich	Three-Shaft-Shredder Erdwich M465/3-480-2x11 kW Número do equipamento: 1999 Tamanho de corte: 480 x 580 mm

Equipamentos	Caraterísticas
	Potência: 2 x 11kW = 22 KW Volume: 488 x 530 x 585 mm Largura das lâminas: 30 mm Capacidade de tratamento: 5 t/h Custo de aquisição: 100.000€ (apurado com base em preço de equipamento usado obtido de Website Erdwich [5])
Secador horizontal contínuo do tipo AVA HTC-T	Superheated steam dryer AVA HTC-T BHS Sonthofen Process Technology Tecnologia: Horizontal Dryer Batch/Contínuo: Contínuo Outras caraterísticas: Horizontal Volume: 15.000L (15 m3) Capacidade de tratamento: 15 m3/h (= 60 t/h de células com densidade de 4 t/m3) Custo de aquisição: 1.000.000 € (obtido por consulta ao fornecedor BHS Area Sales Manager [6])

Conhecido o preço de aquisição dos equipamentos, calculou-se o custo médio anual para as quantidades de células de baterias a tratar estimadas em cerca de 10 mil toneladas por ano.

A tabela seguinte apresenta os custos de investimento (CAPEX), considerando-se a capacidade de tratamento anual no apuramento do valor específico por tonelada.

Tabela 4: Custos CAPEX do tratamento mecânico (projeção à escala industrial)

Equipamentos	Preço de aquisição [€/unidade]	Tempo de amortização [anos]	Capacidade [t/ano/unidade] [*]	Quantidade a tratar [t/ano]	N.º máquinas necessárias (un)	Investimento - CAPEX [€/unidade]	CAPEX anual [€/ano]	CAPEX anual por t [€/t]
Fragmentador Erdwich	100.000	4	10.000	10.000	1	100.000	25.000	2,5
Secador horizontal contínuo do tipo AVA HTC-T	1.000.000		120.000		1	1.000.000	250.000	25,0
Equipamentos auxiliares (tapetes rolantes, motores, sistema de extração, etc.)	500.000		-		1	500.000	125.000	12,5
Total	1.600.000	-	-	-	-	1.600.000	400.000	40,0

[*] Nota: considerando 1 turno de 8 horas, 11 meses e 22 dias/mês

Na tabela 5 apresenta-se os custos operacionais (OPEX) para o tratamento projetado à escala industrial. Na determinação dos custos de energia [7] foi determinado o consumo anual de eletricidade dos equipamentos.

Tabela 5: Custos OPEX do tratamento mecânico (projeção à escala industrial)

Recursos	Preço de uso do recurso [€/unidade]	Quantidade a tratar [t/ano]	Consumo de energia para tratar (kWh/ano)	OPEX anual [€/ano]	OPEX anual por t [€/t]
Consumo de eletricidade na fragmentação (2 máquinas)	0,14 €/kWh	10.000	42.592	94.644	0,6
Consumo de eletricidade na secagem (1 máquina) (por limitação na informação disponível, estimou-se igual a 10 vezes o consumo da fragmentação)			425.920		5,8
Recursos humanos (2 funcionários)[*]			-		3,1
Total					9,5

[*]Nota: Recursos humanos referem-se a operadores das máquinas (secador e fragmentador); não foram contabilizados os custos com a separação manual de componentes adotada no procedimento experimental em laboratório, por se admitir que a projeção à escala industrial deve considerar equipamentos mecânicos avançados

Na tabela seguinte sistematiza-se os custos totais anuais de tratamento mecânico. Admite-se que os valores apurados estejam subvalorizados, nomeadamente devido à incerteza associada com a passagem da escala laboratorial para a escala industrial. Posteriormente, no Relatório 3 será avaliada com mais profundidade esta passagem para a escala industrial, de modo a apurar com maior precisão os respetivos custos.

Tabela 6: Custo anual do tratamento mecânico (projeção à escala industrial)

Custos do tratamento mecânico (projeção à escala industrial)	Custos [€/t]
CAPEX	40,0
OPEX	9,5
Total	49,5

5. Conclusões

Da revisão bibliográfica realizada sobre a fragmentação de baterias, concluiu-se que podem ser utilizados fragmentadores de várias classes, como moinhos de martelos ou moinhos de corte. Recentemente vários fragmentadores baseados em corte, de velocidade lenta (*rotary shear*), de eixo duplo ou triplo, tem sido propostos como etapa inicial do processo, podendo seguir-se um segundo estágio de fragmentação com fragmentador universal para promover a redução de calibre e a libertação de materiais. A utilização de atmosferas inertes é recomendada, caso haja aquecimento no processo, evitando o perigo de ignição do eletrólito.

Dos resultados laboratoriais de caracterização de células, expressos neste relatório, podem destacar-se as seguintes conclusões:

- O solvente do eletrólito das células determinado por perda de peso num processo de evaporação representa cerca de 2-8% do peso das baterias;
- As placas dos elétrodos são os principais componentes das células, representando 63-92% do seu peso total;
- Os cátodos são em geral mais pesados que os ânodos. Os primeiros contribuem com cerca de 32-53% do peso das células, enquanto os ânodos 30-42%;
- Os invólucros, constituídos por caixas de alumínio (nas células prismáticas) ou folha de alumínio laminado (nas células de bolsa) têm contribuições para o peso das células de 25-29% e 3-4%, respetivamente, sendo assim um fator diferenciador do tipo de células;
- O separador de fibra polimérica tem uma contribuição de 5-11% do peso das células;
- A fragmentação dos elétrodos em moinho de corte foi eficiente, resultando num material fragmentado com diâmetro médio característico de 0,60 mm;
- As frações grosseiras são mais ricas em material das folhas condutoras (Al e Cu) enquanto as frações finas contêm essencialmente a massa negra. Contudo, a libertação dos pós da massa negra não foi muito eficiente, observando-se muito claramente partículas com material agregado às folhas, mais evidente no caso do ânodo.

Bibliografia

1. Erdwich website - <https://www.erdwich.com/en/>
2. BHS-Sonthofen website - <https://www.bhs-sonthofen.com/en/recycling-and-environment/solutions/metal-recovery/batteries>
3. Batteries - Recycling lithium-ion batteries, BHS-Sonthofen - <https://www.bhs-sonthofen.com/en/recycling-and-environment/solutions/metal-recovery/batteries>
4. BCA-Industries website - <https://bca-industries.com/>
5. Erdwich Three-shaft shredder (used) - <https://www.erdwich.com/en/shredding-machines/used-machines/three-shaft-shredder-used-machines/>
6. BHS Superheated steam dryer AVA HTC-T 15.000L – BHS Area Sales Manager
7. DGEG – Direção Geral de Energia e Geologia (2021). PREços Médios Ponderados de Energia Elétrica no Setor Indústria, na União Europeia (Euros/kWh). Informação atualizada no dia 29/11/2021

ANEXO: Resultados do balanço material das células

Valores em gramas.

Componente	Ref das Células						
	A8	A4	A5	P4	P7	P9	A7
Placas do cátodo	538	494	337	325	238	513	281
Placas do ânodo	483	369	302	255	203	473	210
Separador fibroso	132	45	46	64	56	129	28
Invólucros	39	29	28	23	166	449	23

ANEXO X – ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA E RESULTADOS OBTIDOS NA RECUPERAÇÃO DOS METAIS CONSTITUINTES DA MASSA NEGRA

[Ver páginas seguintes]



Análise bibliográfica e resultados obtidos na recuperação dos metais constituintes da massa negra

Relatório 3

30.05.2022

No âmbito do projeto:

Estudo para definição de Estratégia para o tratamento de baterias de iões de lítio na Rede Valorcar

Contratado por



Ficha técnica

Destinatário	Valorcar – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida, Lda.
Título	ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA E RESULTADOS OBTIDOS NA RECUPERAÇÃO DOS METAIS CONSTITUINTES DA MASSA NEGRA
Elaborado por	Instituto Superior Técnico, Laboratório Nacional de Energia e Geologia I.P. e 3Drivers
Equipa	Fernanda Margarido (IST), Carlos Nogueira (LNEG), Daniela Silva (IST), Francisco Veiga (IST)
Data	30 de maio de 2022



Avenida Conde de Valbom, n.º 6,
6.º piso, 1050-068 Lisboa



Av. Rovisco Pais, 1
1049-001 Lisboa



Estrada da Portela, Bairro do
Zambujal Apartado 7586 –
Alfragide 2610-999 Amadora

DISCLAIMER

A informação contida neste Documento é confidencial.

Créditos das imagens e figuras no relatório são da equipa de trabalho, exceto se identificado.

Índice

Ficha técnica	i
1. Introdução	1
2. Revisão sumária das tecnologias hidrometalúrgicas	1
2.1 Etapas de tratamento de LIBs	2
2.1.1 Pré-tratamento	2
2.1.2 Extração de Metais.....	5
2.1.3 Purificação do produto	10
2.2 Processos de Reciclagem Industrial.....	11
2.2.1 Processos Industriais.....	11
2.2.2 Processos Emergentes.....	16
3. Metodologia Experimental	20
3.1 Identificação das células e pré-tratamentos	20
3.2 Análises químicas da matéria-prima	21
3.3 Ensaios de lixiviação.....	21
3.4 Ensaios de neutralização e precipitação	22
3.5 Ensaios de extração com solventes	22
4. Resultados e Discussão	22
4.1 Composição química elementar dos elétrodos	22
4.2 Lixiviação da massa negra	23
4.2.1 Efeito da temperatura.....	24
4.2.2 Efeito da concentração do ácido	25
4.2.3 Efeito da relação líquido/sólido	25
4.3 Purificação dos licores de lixiviação e precipitação de produtos	27
5. Conclusões	28
Bibliografia	30

1. Introdução

Este relatório é o terceiro entregável do contrato com a Valocar e corresponde aos trabalhos realizados na Atividade 3-Processamento químico da massa negra para recuperação dos metais constituintes.

- Descrevem-se os trabalhos laboratoriais realizados visando os seguintes objetivos:
- Caracterização química da massa negra, para quantificação dos metais constituintes;
- Realização de ensaios à escala laboratorial (de forma indicativa, prevê-se aproximadamente 6 ensaios de lixiviação em diferentes condições e produção de precipitados mistos de cobalto-níquel- manganês, e avaliar a possibilidade de obter um precipitado de carbonato de lítio);
- Balanço técnico, mássico e económico.

O relatório inclui ainda, um levantamento sumário de tecnologias hidrometalúrgicas de solubilização dos metais constituintes da massa negra e produção de precipitados

2. Revisão sumária das tecnologias hidrometalúrgicas

A reciclagem de baterias de íões-lítio (LIBs), por razões económicas, tem-se focado principalmente na recuperação de metais valiosos e críticos de materiais catódicos (Li, Ni e Co) [1]. No entanto, à medida que o teor de cobalto nas baterias tem vindo a diminuir, e a Diretiva de Baterias da UE definiu uma recuperação dos materiais superior a 50%, o interesse na recuperação de materiais adicionais aumentou, tendo a investigação na reciclagem de materiais anódicos e dos eletrólitos crescido nos últimos anos [2].

Dada a complexidade das LIBs existem várias rotas para a sua reciclagem. Os processos podem ser combinados de diferentes maneiras, com base no material disponível (quantidade e características) e nos materiais que podem ser recuperados (valor económico).

Os processos de reciclagem de LIBs podem ser divididos em 3 etapas: 1) pré-tratamento, onde as LIBs são descartadas e submetidas a desmantelamento manual ou separação mecânica, aumentando a eficiência dos processos de reciclagem [2]; 2) extração de metais (processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos), a etapa mais importante pois facilita a subsequente separação e recuperação dos componentes metálicos e, finalmente, 3) purificação do produto, em que os sais metálicos do lixiviado podem ser recuperados individualmente (por extração com solvente, precipitação química etc.), ou usados para preparar um material precursor ajustando a composição da solução de lixiviação, o que permite que o material catódico seja então regenerado (por co-precipitação e sol-gel).

Na Figura 1 apresenta-se um fluxograma das principais etapas e fluxos no tratamento das LIBs [2].

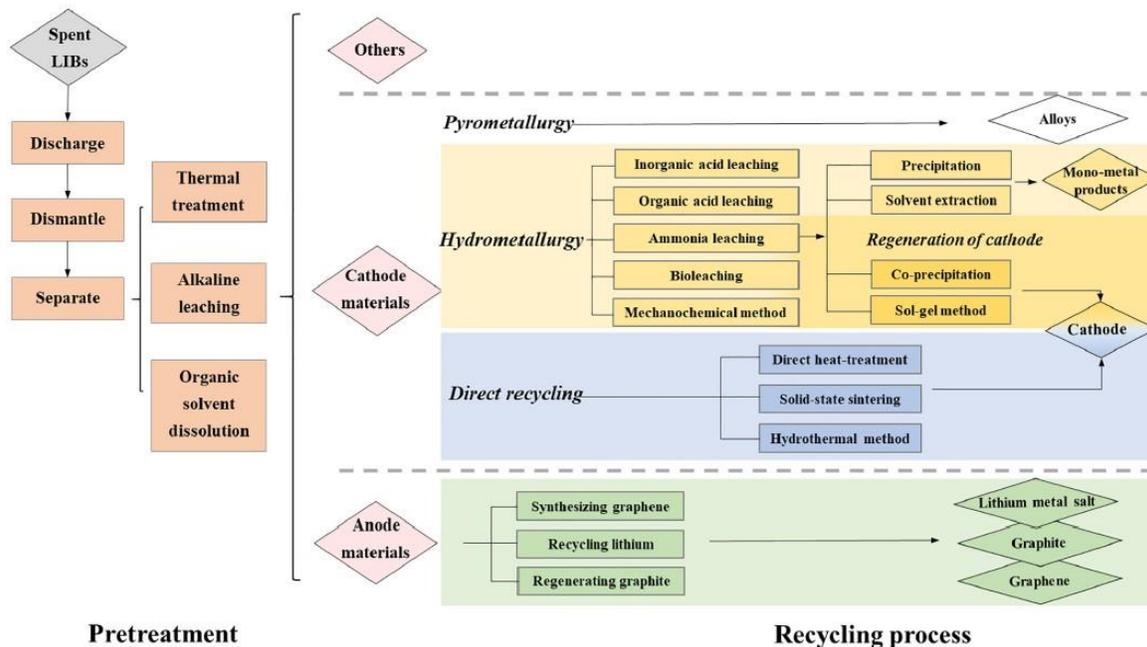


Figura 1. Fluxograma das principais etapas e fluxos no tratamento das LIBs – Reproduzido de [2]

2.1 Etapas de tratamento de LIBs

2.1.1 Pré-tratamento

Descarga

Não se pode garantir que todas as baterias que vão para reciclagem estejam totalmente descarregadas, pelo que esta etapa é fundamental para melhorar a segurança a jusante. Desmontá-las sem descarga prévia pode originar curto-circuitos, provocando incêndios ou a explosão das células da bateria, devido à acumulação de gases libertados no seu interior se a temperatura aumentar muito, devido à carga que ainda retêm.

Os métodos de reciclagem que apresentam uma etapa pirometalúrgica inicial não requerem a descarga prévia das baterias, ao contrário dos métodos mecânicos e hidro/biometalúrgicos, que implicam uma descarga em ambiente controlado [3].

Existem alguns métodos para realizar a descarga da bateria, tais como: curto-circuito controlado com resistências ôhmicas; pré-tratamentos térmicos; ou processos de descarga eletroquímica [4]. O primeiro método é trabalhoso e pouco rentável economicamente, pois não é um processo de descarga em massa que possa funcionar com baterias de diferentes fabricantes. Por isso, os outros dois métodos são mais apelativos e realizados com maior frequência na indústria [4, 5].

O tratamento térmico é feito a uma temperatura máxima de 300°C, originando a formação de gás que abre as células da bateria, a evaporação dos solventes, inativando as baterias [5]. A descarga eletroquímica ocorre submergindo as baterias em soluções salinas, onde o efeito combinado de curto-circuito e eletrólise drena a carga da bateria. Um sal comumente usado é o NaCl, mas há riscos de formação de cloro gasoso, podendo também ser usados outros sais, tais como, NaSO₄, FeSO₄ e ZnSO₄. Este processo apresenta como problemas a corrosão eletroquímica, que destrói o invólucro exterior da bateria levando à poluição do líquido de descarga, e ao aumento do consumo de energia do processo de reciclagem, pois a energia armazenada nas baterias não é utilizada, produzindo calor que necessita de refrigeração adicional [1].

Existem outras abordagens para desativar as baterias que não envolvem descarga, tais como congelar as LIBs com azoto líquido antes da fragmentação, ou processá-las em atmosferas inertes, seja usando vácuo ou gases como Ar e CO₂. Estas abordagens, são dispendiosas, e podem não eliminar todo o risco de explosão e ignição [4].

Desmantelamento

O "pack" de bateria é desmontado manualmente em módulos e estes em células, removendo todos os parafusos, cabos e invólucro exterior. Por vezes, é usada uma serra para abrir a caixa exterior e remover os componentes internos. As células prismáticas e em bolsa possuem elétrodos planares que são fáceis de desmontar, enquanto as células cilíndricas estão firmemente enroladas, apresentando desafios à desmontagem manual [6, 7]. Na maior parte dos casos a desmontagem manual das baterias não é uma opção a ser considerada, por causa da ineficiência económica e do perigo para a saúde dos trabalhadores. Portanto, a fragmentação mecânica é o método preferido para libertar todos os componentes da bateria. A fragmentação pode ser feita por via seca ou húmida [1].

Separação

Como os processos de reciclagem se concentram principalmente na recuperação de materiais catódicos, estes devem ser totalmente separados antes de iniciar os processos metalúrgicos. O processo de libertação pode ser potencializado se os ligantes orgânicos (geralmente PVDF e PTFE), que fazem adesão do material catódico à folha do elétrodo, forem removidos. Existem vários métodos, tais como: dissolução por solvente; dissolução por hidróxido de sódio; separação assistida por ultra-som; tratamento térmico; e métodos mecânicos [7].

Dissolução por solvente

O composto para dissolver o PVDF é geralmente o NMP (N-metilpirrolidona), usando uma solução aquecida (<100°C). O DMF (dimetilformamida) também apresenta bons resultados de dissolução. Para dissolver os ligantes de PTFE, também se pode usar TFA (trifluoroacetato) a 40°C. No entanto,

estes solventes além de serem caros e com um certo grau de toxicidade, apresentam alguns problemas ambientais e de saúde pública [7].

Dissolução por NaOH

Outra maneira de separar a folha do material catódico é dissolvendo a folha do eletrodo [1], pois devido à propriedade anfotérica do alumínio, pode usar-se uma solução de NaOH para a dissolução da folha de alumínio, libertando os materiais catódicos, com uma eficiência de dissolução de aproximadamente 98%. Apesar de simples e eficiente, este método origina efluentes alcalinos nocivos ao meio ambiente, e o alumínio é mais difícil de recuperar porque não está na forma metálica (tanto a camada passivadora como a folha de alumínio transformaram-se em compostos iônicos precisando de processamento adicional para ser recuperado) [7].

Separação assistida por ultra-som

Este processo introduz um componente extra de agitação mecânica, sendo normalmente usado para auxiliar os processos de dissolução por solventes. O tratamento ultrassônico provoca cavitação que ajuda a destruir os materiais insolúveis e a dispersá-los na água, e o efeito da agitação mecânica promove ainda mais a separação dos materiais catódicos do coletor [7].

Tratamento térmico

O ligante PVDF tem uma temperatura de decomposição de aproximadamente 350°C, enquanto os restantes componentes (alumínio, carbono condutor, etc.) se decompõem à volta de 600°C. Assim, efetuar um ciclo térmico nesta gama de temperatura reduz a força de ligação entre os materiais catódicos e o coletor, facilitando a posterior separação dos materiais catódicos, por exemplo, por crivagem [7].

Estão também a ser estudadas técnicas novas tais como: pirólise em vácuo que permite a decomposição do ligante e do eletrólito a temperaturas entre 500-600°C; e tratamento térmico com atmosfera redutora que separa os materiais catódicos do alumínio, e facilita a sua posterior lixiviação [7]. Os tratamentos térmicos são eficientes e simples, mas dão origem à formação de gases tóxicos.

Métodos Mecânicos

Após cominuição, os materiais constituídos por misturas ricas em lítio, plásticos e papéis de baixa densidade, invólucros magnéticos, eletrodos revestidos e pós de eletrodos, podem ser submetidos a uma série de processos de separação com base em propriedades físicas como tamanho de partícula, densidade, condutividade, ferromagnetismo e hidrofobicidade [6]. Obtém-se duas frações de materiais, uma fração fina chamada "massa negra" [6], constituída pelos

materiais dos eléctrodos (óxidos metálicos e carbono), e uma fração de material mais grosseiro onde se concentram os plásticos, materiais de revestimento e folhas metálicas.

Na maioria das vezes, os ligantes poliméricos retidos nos componentes da “massa negra” têm de ser eliminados para libertar a grafite e os óxidos metálicos dos coletores de cobre e alumínio, e o Ni, Co, Li, Mn, C, devido à sua adesão às folhas através de ligantes orgânicos podem também ser encontrados na fração grosseira.

As frações mais grosseiras podem ser submetidas a uma separação magnética, onde os materiais magnéticos como os invólucros de aço são removidos, e seguidamente os plásticos são separados das folhas por processos de separação por densidade.

Em geral, os materiais catódicos tendem a ser mais hidrofílicos, enquanto os anódicos tendem a ser mais hidrofóbicos. Assim, recorrendo à separação por flutuação que é uma tecnologia que utiliza a diferença de hidrofiliçidade da superfície, podem separar-se as partículas finas (cerca de 0,045 nm) [8].

2.1.2 Extração de Metais

O objetivo da segunda etapa, extração de metais, é recuperar metais valiosos e matérias-primas críticas, especialmente cobalto e lítio.

Os métodos de recuperação dos metais de uma célula LIB, podem utilizar as vias hidrometalúrgica, pirometalúrgica, biometalúrgica ou uma combinação de métodos (Figura 2).

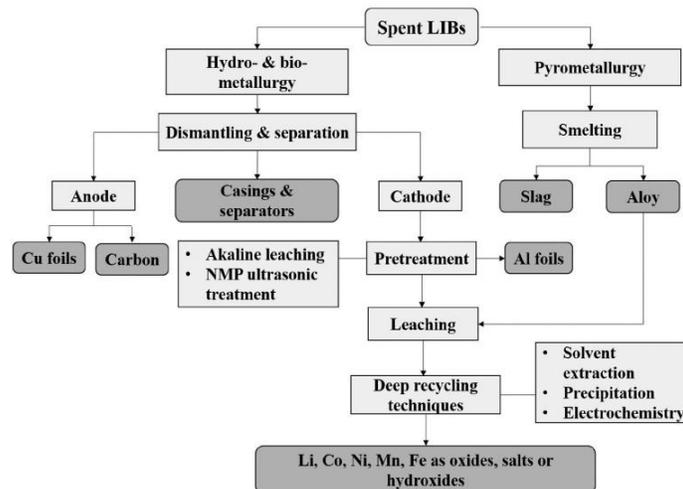


Figura 2. Etapas de reciclagem metalúrgica – Reproduzido de [8]

Pirometalurgia

No processamento pirometalúrgico os óxidos metálicos são reduzidos num forno, formando uma liga metálica de Co, Cu, Fe e Ni, escória e gases [6]. O processo ocorre em duas etapas, primeiro as baterias são submetidas a uma temperatura baixa (<150°C) para reduzir o risco de rebentamento e evaporar o eletrólito, e em segundo lugar, todos os plásticos e solventes são queimados a uma temperatura mais elevada [8].

A liga metálica é submetida a processamento adicional para purificação usando processos hidro e biometalúrgicos. A escória contém normalmente Al, Mn e Li, os quais podem ser recuperados por outros processos hidrometalúrgicos [6, 8].

A pirometalurgia é um processo bastante seguro, permite o tratamento em larga escala, diminuindo os custos de produção e simplificação da operação, além de permitir o processamento de células ou módulos inteiros, e os componentes metálicos atingem rapidamente um valor comercial mais elevado. Além disso, a queima do eletrólito e plásticos é exotérmica (correspondem a cerca de 40%-50% do peso da bateria), reduzindo o consumo de energia necessária para o processo [2].

É um processo frequentemente usado para a extração de metais de transição de elevado valor económico, como Co e Ni. A viabilidade económica diminui com a diminuição do teor de Co no cátodo [2].

Atualmente, as tecnologias pirometalúrgicas têm sido integradas efetivamente aos processos aquosos por algumas empresas como Umicore, Accurec, Sony, Onto e Inmetco [8].

Hidrometalurgia e Biometalurgia

Na hidrometalurgia os materiais catódicos pré-tratados são lixiviados com soluções aquosas obtendo-se uma mistura de espécies iónicas em solução.

Podem utilizar-se diferentes agentes de lixiviação: 1) ácidos inorgânicos; 2) ácidos orgânicos; 3) amónia; 4) biolixiviação. A lixiviação ácida é usada para lixiviar metais valiosos/críticos presentes nos materiais catódicos, aproveitando as propriedades químicas dos metais em soluções aquosas para isolar e recuperar produtos comercializáveis. Este método usa ácidos inorgânicos (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), ou ácidos orgânicos (succínico, ascórbico) como agentes de lixiviação, auxiliados por agentes redutores (H_2O_2 , $NaHSO_3$, Na_2SO_3) [9, 10], podendo também utilizar-se outros ácidos de lixiviação e agentes redutores. Na maioria dos processos, é utilizada uma mistura de H_2SO_4 e H_2O_2 . No entanto, os ácidos inorgânicos, além do preço elevado, também apresentam alguns riscos à segurança (libertação de gases tóxicos, como Cl_2 , NO_x , SO_3), originando sérios problemas ambientais e de saúde pública se não forem instalados equipamentos especiais para tratamento desses gases.

Os parâmetros que influenciam os rendimentos de lixiviação, são: concentração de ácido e de agente redutor, tempo, temperatura da solução, e relação sólido-líquido [6].

Em relação ao material anódico os ácidos não dissolvem a grafite, que permanece como um sólido, sendo recuperado por filtração, mas a sua qualidade pode apresentar problemas. O material anódico das células usadas pode estar revestido com uma camada de interfase de eletrólito sólido (SEI) e a estrutura da partícula pode estar degradada. Este material demonstrou ter um bom desempenho em células recicladas, mas não se conhece ainda o seu desempenho após sucessivas etapas de reciclagem.

As reações mecanoquímicas são outra variante do processamento hidrometalúrgico que merece destaque, pois apresentam a vantagem de ser um processo simples, com menor consumo de reagentes químicos e condições de reação mais fracas, diminuindo o seu efeito nefasto sobre o ambiente.

Durante o processo de moagem, os materiais do eletrodo são moídos com um composto de cloro/agente complexante, a estrutura e as propriedades físico-químicas dos reagentes são alteradas devido à energia mecânica, os quais podem ser separados das frações insolúveis por lavagem com água. No entanto, o elevado consumo de energia e grande investimento em equipamentos limitam a sua aplicação industrial.

Os processos hidrometalúrgicos permitem a recuperação de materiais de forma mais eficiente, mas necessitam de operações de pré-processamento mecânico para libertar os elementos valiosos contidos nas LIBs. Os produtos obtidos são genéricos e não específicos para uma formulação catódica particular e, portanto, podem ser usados como input para produzir uma variedade de novos produtos. Exigem grandes quantidades de reagentes e ambientes bem controlados para realizar todas as reações químicas (diluição e precipitação) dos materiais alvo.

A diversidade de químicas catódicas apresenta um desafio adicional, pois requerem diversas condições para obter um processo de reciclagem eficiente, e tratá-los simultaneamente pode exigir um aumento de recursos como energia e tempo, além de ter um impacto negativo na qualidade dos componentes recuperados.

Os tratamentos hidrometalúrgicos são um processo promissor devido às elevadas taxas de recuperação (>90%, em comparação com os 80% na pirometalurgia [12]) e à pureza do produto recuperado, a qual é afetada pelas impurezas dos reagentes químicos, pelo processo de recuperação e pelos parâmetros do processo. Além disso, a separação e reciclagem de componentes metálicos têm as desvantagens de processos complexos, baixa recuperação de componentes metálicos, altos custos de processamento e grave poluição ambiental devido aos reagentes químicos utilizados [13].

Embora a fragmentação utilizada no pré-tratamento, seja vista como um método rápido e eficiente, a mistura de materiais de cátodo e ânodo nos estágios iniciais do processamento

influencia muito o desempenho posterior. Assim, é importante criar um processo em que os conjuntos de ânodo e cátodo sejam separados antes da separação mecânica, permitindo uma maior segregação do material.

Como trabalhar com ácidos fortes aumenta os custos e a complexidade do processo, vários estudos têm-se focado na possibilidade de substituição por ácidos orgânicos/biolixiviação.

Biolixiviação

Uma das alternativas mais promissoras aos processos hidrometalúrgicos tradicionais são os biometalúrgicos. A biolixiviação usa os ácidos inorgânicos e orgânicos produzidos a partir do metabolismo microbiano para fazer a digestão seletiva dos óxidos metálicos do cátodo, reduzindo-os para produzir nanopartículas metálicas [12]. A biometalurgia é um procedimento mais amigável ao ambiente, de fácil operacionalidade, e de baixo custo, no entanto, as bactérias usadas para a lixiviação são difíceis de cultivar, o tempo de lixiviação é longo e a eficiência de lixiviação é baixa.

Na biolixiviação bacteriana, são frequentemente usadas células autotróficas envolvendo ferro (II), bactérias ferroxidantes e sulfoxidantes. Ensaios experimentais, já permitiram recuperar alguns metais valiosos de materiais catódicos (por exemplo, LiFePO_4 , LiMn_2O_4), nomeadamente 98% de Li de LiFePO_4 , 96% de Mn e 95% de Li de LiMnO_2 [8].

A lixiviação fúngica que utiliza uma variedade de fungos (por exemplo, *Penicillium Chrysogenum*, *Aspergillus Niger*), quando comparada à lixiviação bacteriana, tem maior capacidade de tolerar materiais tóxicos. Estudos realizados com *Aspergillus Niger* permitiram a recuperação de 38% de Ni, 45% de Co, 65% de Al, 70% de Mn, 95% de Li e 100% de Cu de LIBs [11].

A biolixiviação é uma tecnologia emergente para reciclagem de LIBs e pode ser potencialmente complementar aos processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos atualmente usados para extração de metais.

O design atual das células torna a reciclagem extremamente complexa e, atualmente, nem a hidrometalurgia nem a pirometalurgia fornecem rotas que permitam obter fluxos de material puro que possam ser facilmente alimentados num sistema de circuito fechado para baterias.

De facto, o valor do material do cátodo é maior do que o dos seus elementos constituintes, pelo que a recuperação do cátodo para reutilização é mais rentável do que a recuperação dos seus constituintes. Em vez de usar processos de extração de metais, um caminho alternativo é fazer a reciclagem direta.

Reciclagem Direta

A reciclagem direta consiste na remoção do material do cátodo ou ânodo para acondicionamento e reutilização numa LIB remanufaturada, além de permitir a recuperação de todos os componentes da bateria e a sua reutilização após processamento adicional, excluindo os separadores [14].

O material do cátodo ou ânodo é reutilizado diretamente sem destruição da estrutura cristalina, a baixo custo, com boa eficiência energética e ambiental devido a não utilizar ácido (usado no processo hidrometalúrgico) [2]. Este processo pode ocorrer por meio de tratamento térmico, sinterização em estado sólido ou método hidrotermal. Antes de poder ser colocado em baterias novas, o teor de lítio deve ser verificado e ajustado num processo de relitiação devido à degradação durante o uso da bateria.

Para a recuperação do material catódico, as folhas catódicas são tratadas com um solvente e colocadas num banho de ultrasons para dissolver os aglutinantes, sendo a seguir tratadas com uma solução contendo lítio para regenerar o teor de lítio nos materiais catódicos [14].

Para obter a máxima eficiência, os processos de reciclagem direta devem ser adaptados a formulações específicas, ou seja, diferentes processos para diferentes materiais, o que significa um problema pois a química das LIBs tem evoluído ao longo dos anos.

O principal desafio para a reciclagem direta é isolar o material catódico. Pode utilizar-se um solvente orgânico, NMP para obter os elétrodos, mas apresentam problemas persistentes de purificação e toxicidade. A libertação de partículas de elétrodos através da decomposição térmica dos ligantes produz fluoreto de hidrogénio que pode danificar o eletrodo, mas também ser um perigo para os trabalhadores.

O eletrólito deve ser separado por causa da sua volatilidade e nocividade, aumenta a segurança das operações subsequentes, e origina benefícios económicos devido à recuperação de sais de lítio [15]. Se for usado CO₂ supercrítico, pode recuperar-se até 90% do eletrólito [16-18]. A extração com solvente como o dimetilcarbonato é outro método típico para separar componentes eletrolíticos transferindo-os para a fase líquida, [19, 20] mas o baixo valor e a contaminação esperada por produtos de degradação tem limitado a investigação da recuperação eletrolítica.

Na Tabela 1 apresenta-se uma comparação entre todos os métodos descritos anteriormente.

Tabela 1. Comparação entre os processos de reciclagem de LIBs – Reproduzido de [6]

Comparison of different LiB recycling methods Best  Worst

	Technology readiness	Complexity	Quality of recovered material	Quantity of recovered material	Waste generation	Energy usage	Capital cost	Production cost
Pyrometallurgy	*****	*****	*****	***	**	*	*	*****
Hydrometallurgy	****	***	***	****	***	***	***	***
Direct recycling	**	*	**	*****	****	***	***	*

	Presorting of batteries required	Cathode morphology preserved	Material suitable for direct re-use	Cobalt recovered	Nickel recovered	Copper recovered	Manganese recovered	Aluminium recovered	Lithium recovered
Pyrometallurgy	*****	No	No	*****	*****	*****	**	No	*
Hydrometallurgy	****	No	No	*****	*****	****	***	*****	***
Direct recycling	*	*****	****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

2.1.3 Purificação do produto

Após lixiviação, os íões metálicos são recuperados separadamente por separação seletiva (precipitação ou extração com solvente), ou adicionando materiais virgens para regenerar os materiais catódicos (ou seus precursores) diretamente da solução, evitando as etapas de separação dos íões metálicos, que podem ser complexas. Como os íões de Co e Ni possuem propriedades semelhantes, são necessárias etapas adicionais de extração por solvente para os separar, dificultando o processo [6, 21]. Aos precursores co-precipitados é misturada uma fonte de lítio.

Os íões metálicos podem ser recuperados através de uma série de reações de precipitação controladas, variando o pH da solução. O lítio pode ser precipitado tratando a solução de lixiviação com ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou ácido fosfórico (H_3PO_4), formando Li_2CO_3 ou Li_3PO_4 [15]. Outros metais como Co, Ni, Mn são frequentemente precipitados com NaOH e extraídos como sulfato, oxalato, hidróxido ou carbonato [8]. O método de extração por solvente é geralmente utilizado para extrair e separar metais de um licor de lixiviação pelo uso de extratantes.

A regeneração da formulação catódica é uma boa opção porque, embora, para a maioria das químicas catódicas, os constituintes da solução tenham algum valor intrínseco (fazendo sentido económico a sua recuperação após lixiviação), para outras químicas, como fosfato de ferro lítio (LFP) e lítio óxido de manganês (LMO), o valor constituinte é tão baixo que a hidrometalurgia não compensa, pelo que a recuperação direta seria uma alternativa mais económica [22, 23].

Pode concluir-se que os processos actuais tendem a recuperar frações metálicas com sucesso, por outro lado, processos emergentes são mais propensos a focar-se na recuperação de sais

catódicos e seus precursores [3]. Nos processos emergentes, torna-se evidente a intenção de diminuir as perdas de materiais, bem como o objetivo de obter materiais de maior qualidade.

2.2 Processos de Reciclagem Industrial

Os processos de reciclagem de LIBs à escala industrial são complexos envolvendo hidro e pirometalurgia e processamento mecânico, de modo a obter uma maior variedade de materiais.

Seguidamente apresentam-se processos industriais já estabelecidos para a recuperação e reciclagem de componentes LIB (Recupyl, Retrie, Akkuser e Umicore), assim como processos emergentes (Accurec, Lithorec e OnTo Technology).

As tecnologias emergentes exigem um maior número de etapas de processamento mecânico aliadas às etapas hidro e pirometalúrgicas. Isto levanta a questão se a sua maior complexidade não inviabiliza a sua aplicação quando comparadas a processos mais simples de recuperação de uma variedade limitada de produtos. Portanto, há necessidade de equilibrar o número total de etapas, a complexidade geral do processo e a qualidade dos produtos obtidos. Normalmente, processos mais complexos tendem a exigir maiores quantidades de energia e entrada de reagentes químicos associados a uma maior possibilidade de falha.

2.2.1 Processos Industriais

Processo Umicore

A Umicore é uma empresa localizada na Bélgica especializada na recuperação de Co e Ni de LIBs e NiMH, utilizando processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, com capacidade de processamento anual de 7000 toneladas [3], cujo fluxograma se apresenta na Figura 3.

Neste processo as baterias são primeiro desmanteladas para expor as células, sendo então colocadas num forno de cuba com coque metalúrgico, fundentes e óxidos metálicos (Na, Ca, ou ZnO) para capturar os halogenetos e compostos voláteis. O forno de cuba é composto por três secções distintas: zona de pré-aquecimento de baixa temperatura (<300°C), onde ocorre a evaporação do eletrólito; zona de média temperatura (<700°C), onde ocorre a pirólise dos plásticos; zona de redução/fusão de metal (1200-1450°C), onde ocorre a fusão e a redução.

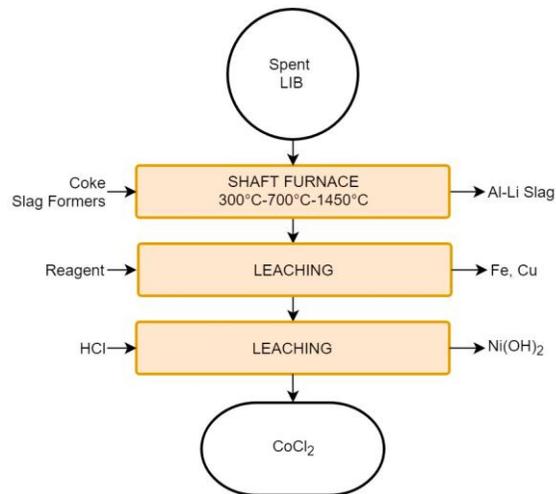


Figura 3. Fluxograma do processo de reciclagem Umicore- Reproduzido de [3]

O ar enriquecido com oxigénio é injetado de forma controlada pela parte inferior do forno, para que na zona de fusão o carbono e o alumínio sejam oxidados e o cobalto e o níquel sejam reduzidos. O gás de saída do forno a 1150°C, é transportado para uma câmara de pós-combustão onde os halogénios são capturados. A seguir, o gás de escape é arrefecido rapidamente para evitar a recombinação de compostos orgânicos com o halogénio. Forma-se uma liga constituída por Cu, Co, Ni e vestígios de Fe, e uma escória composta por Al, Si, Ca, Fe, Mn, Li e elementos de terras raras.

A liga metálica é a seguir lixiviada usando ácidos para remover o Cu, Zn e Mn. A fração restante é tratada com HCl obtendo-se uma solução de Ni(OH)₂ e CoCl₂. Este último composto pode ser processado para obter LiCoO₂ de grau catódico.

Este processo é relativamente simples, e dá atenção especial aos gases de exaustão.

Processo Recupyl

A Recupyl é uma empresa francesa que desenvolveu uma tecnologia de reciclagem de baixa temperatura, de LIBs primárias e secundárias, com capacidade de processamento de 110 t/ano [24]. Na Figura 4 apresenta-se o fluxograma do processo.

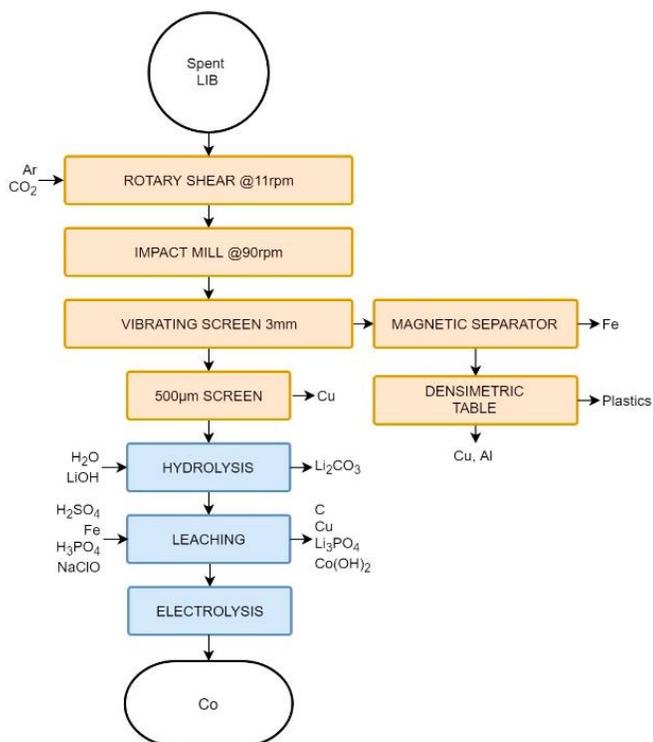


Figura 4. Fluxograma do processo de reciclagem Recupyl – Reproduzido de [3]

Este processo começa pela classificação das baterias e posterior fragmentação. A fragmentação é realizada em duas etapas: a 1ª é feita num moinho rotativo de baixa velocidade ($\leq 11\text{rpm}$) em atmosfera controlada composta por CO_2 e Ar (10-35 vol%), seguida da 2ª fragmentação num moinho de impacto ($\leq 90\text{rpm}$), de modo a obter partículas com um tamanho $< 3\text{mm}$. A presença de CO_2 na atmosfera inicia a passivação do lítio metálico na superfície do eletrodo, formando Li_2CO_3 . A carga fragmentada é submetida a uma operação de crivagem, sendo a fração supra submetida a separação magnética para separar os metais ferrosos, e a fração não magnética a tratamento numa mesa densimétrica. Os materiais densos são compostos por Cu e Al, enquanto a fração de baixa densidade contém papéis e plásticos. As frações $< 3\text{mm}$ são crivadas continuamente até atingir uma granulometria de $500\mu\text{m}$, inibindo a passagem de quase todas as partículas de Cu ($\leq 0,3\%$), que são consideradas impureza nos processos hidrometalúrgicos subsequentes. A massa negra separada é lixiviada com água, e o pH ajustado a 12, ocorrendo a libertação de H_2 . Os sais de lítio dissolvem-se na solução aquosa, ficando MeO e grafite em suspensão, sendo separados por um processo de filtração. A fração dissolvida precipita como Li_2CO_3 ou LiCoO_2 dependendo da adição efetuada, ou CO_2 gasoso ou separação sólido/líquido. A fração sólida remanescente é lixiviada a 80°C com ácido sulfúrico. Se houver carbono não dissolvido, a solução é filtrada e o Cu é cementado com aço. O Li remanescente pode precipitar, nesta fase como Li_3PO_4 pela adição de H_3PO_4 . Finalmente o cobalto, pode ser recuperado como Co(OH)_2 na presença de NaClO , ou na forma elementar por eletrólise.

Processo Retriev

A Retriev, inicialmente conhecida como Toxco, é uma empresa americana que recupera metais de LIBs, com capacidade de processamento de 4500 t/ano [3]. Tem dois processos diferentes, um considerado “downcycled” em que se misturam baterias grandes e pequenas, e outro “upcycled” para recuperação e regeneração de material de grau catódico. Na Figura 5 representam-se os fluxogramas dos 2 processos.

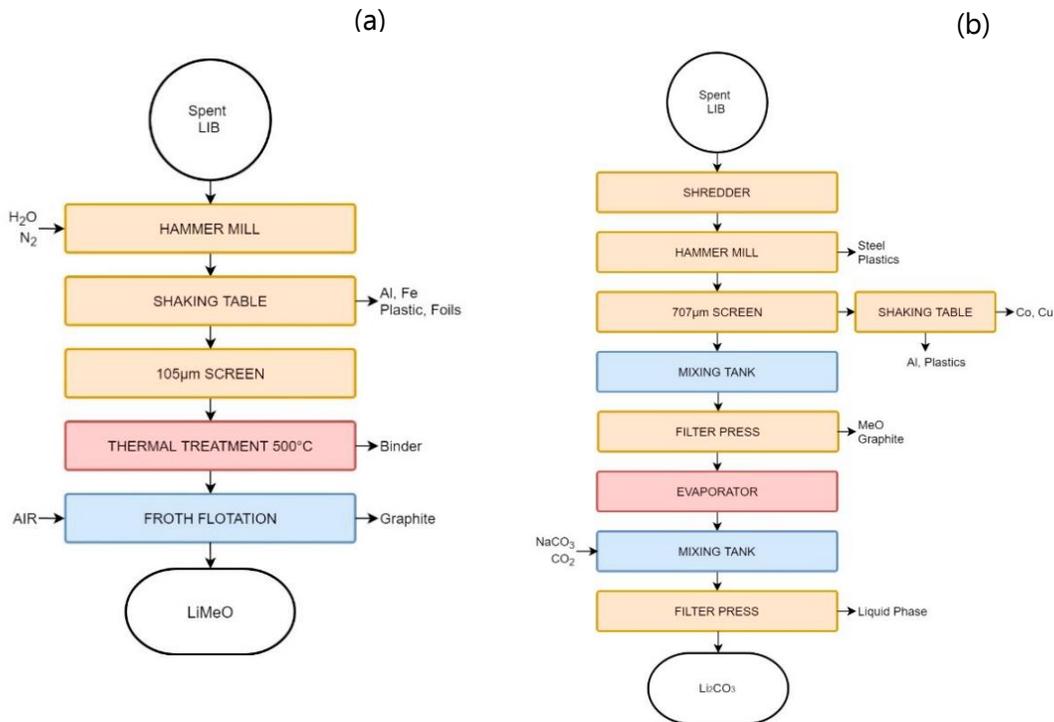


Figura 5. Fluxograma do processo de reciclagem Retriev: (a) processo “downcycled”;
(b) processo “upcycled” – Reproduzido de [3]

No 1º processo (Figura 5(a)) as baterias grandes são submetidas a um desmantelamento manual, enquanto as pequenas são tratadas tal-qual. O processo começa pela fragmentação das LIBs em atmosfera controlada para desativação e evitar ignições devido à oxidação do lítio. Podem utilizar-se salmouras ou azoto líquido, dependendo das características da alimentação (ratio entre baterias primárias e secundárias), a última se a quantidade de baterias primárias for elevada.

A seguir, a lama é processada num moinho de martelos, e as partículas grosseiras constituídas principalmente pelos componentes metálicos são separadas por crivagem. O fluxo rico em Co-Cu vai para uma mesa vibratória onde são removidas as partículas de Al e plásticos. A fração fina rica em material catódico é filtrada para obter um bolo rico em C e óxidos metálicos (MeO). Ao líquido

filtrado, rico em Li, adiciona-se Na_2CO_3 ou CO_2 para a produção de Li_2CO_3 de baixo teor, o qual pode ser usado na indústria metálica.

No segundo processo, ainda em fase de comercialização, as baterias de lítio são fragmentadas com azoto líquido ou jatos de água. A fração grosseira contendo Al e aço são removidas da lama através de uma mesa vibratória. A restante fração rica em materiais de elétrodos, é crivada a $105\mu\text{m}$, e submetida a um tratamento térmico a 500°C durante 2h, evaporando a água, destruindo o ligante (PVDF), e modificando a superfície de carbono. É efetuada a seguir uma flutuação seletiva, em que as partículas anódicas e catódicas são separadas devido à diferença na hidrofobicidade da superfície. O material anódico vai na fase flutuada, enquanto a catódica é recuperada na fração não-flutuada.

Processo Akkuser

Akkuser é uma empresa finlandesa cujo processo, com capacidade de 4000 t/ano, envolve apenas etapas de baixa temperatura, com o objetivo de produzir uma fração enriquecida em metal, adequada para subsequente refinação [25]. Este processo envolve apenas pré-processamento mecânico, sem passos hidro ou pirometalúrgicos. Na Figura 6 apresenta-se o fluxograma do processo.

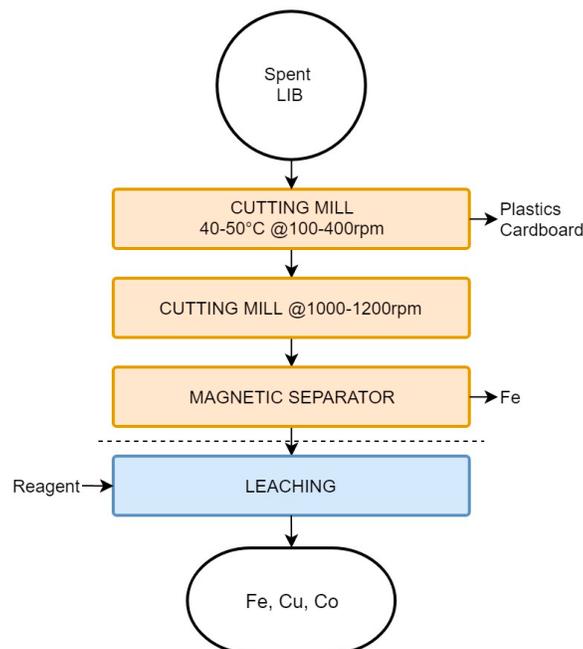


Figura 6. Fluxograma do processo de reciclagem Akkuser – Reproduzido de [3]

O processo começa com a pré-classificação das baterias por tipo. Após esta etapa as LIBs são processadas por dois moinhos de corte, o primeiro opera a $40-50^\circ\text{C}$ a $100-400\text{rpm}$, atingindo um tamanho de partícula entre $1,25-2,5\text{cm}$. Os gases produzidos (H_2 e O_2) são extraídos e filtrados através de um sistema de ciclone. Os resíduos da filtração, constituídos principalmente por

partículas mistas de plástico-metal, são processadas para recuperar o Ni e Co por lixiviação. Os gases após purificação são libertados para a atmosfera.

O material fragmentado é transferido para um moinho secundário que opera a 1000-1200 rpm, reduzindo os materiais a partículas de tamanho <6 mm. As partículas finas voláteis são capturadas com um sistema de ciclones secundário, sendo os metais ferrosos recuperados através de um separador magnético. A fração não-volátil rica em Co e Cu pode ir para refinação hidro ou pirometalúrgica.

2.2.2 Processos Emergentes

Processo Accurec

O processo de reciclagem Accurec opera à escala piloto na Alemanha, e combina processos mecânicos, pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, com o objetivo de recuperar o precursor catódico, Li_2CO_3 , e uma liga de Co-Ni-Mn [25]. Na Figura 7 apresenta-se o fluxograma do processo.

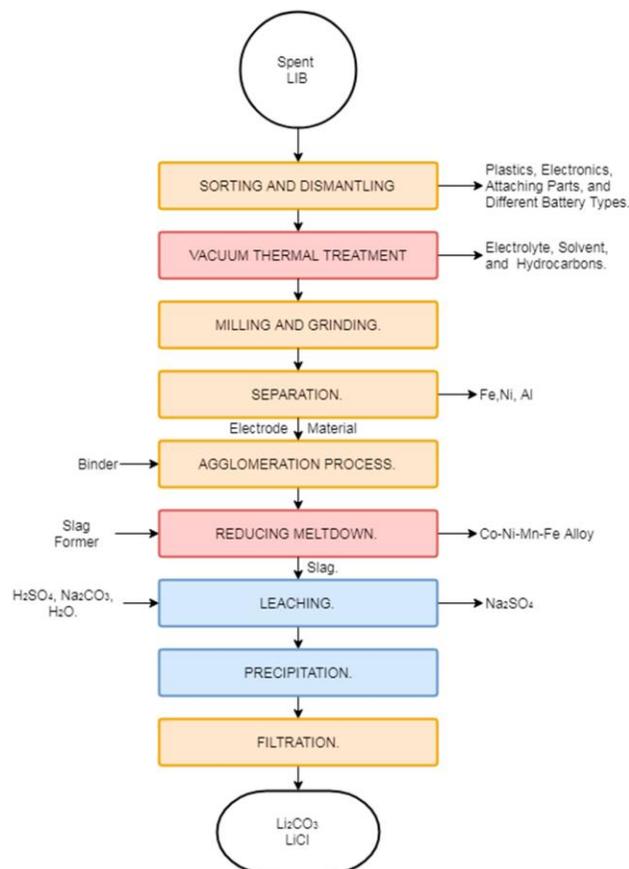


Figura 7. Fluxograma do processo de reciclagem Accurec – Reproduzido de [3]

O processo inicia-se com processos mecânicos de triagem, limpeza e desmantelamento manual. O material desmantelado é transportado para um tratamento térmico sob vácuo a 250°C, para remoção de eletrólitos, solventes e hidrocarbonetos voláteis. A fração produzida é então encaminhada para operações de moagem e fragmentação num moinho de martelos, para expôr os seus constituintes. O material moído é submetido a uma série de etapas de separação mecânica (tela vibratória, separador magnético e classificação por ar/zig-zag), produzindo frações de Fe-Ni, Al, e Al-Cu das quais os materiais base podem ser extraídos. A fração remanescente é enviada para aglomeração seguida de um processo pirometalúrgico em 2 passos. O 1º passo é feito num forno rotativo a 800°C e a 2ª operação pirometalúrgica é feita num forno elétrico de arco. No forno rotativo a grafite é consumida, para potencializar a recuperação do Co e do Mn, dependendo da composição da escória previamente adicionada.

Como o valor atual de mercado do Co é superior ao do Mn, é favorecida a purificação do primeiro, enquanto o último é perdido principalmente na fase de escória. O metal recuperado nesta fase tem valor comercial, mas o Li perde-se na escória ou volatiliza como pó de combustão, podendo ser recuperado através de processos hidrometalúrgicos na forma de precursor catódico, Li_2CO_3 . Nestes casos, a escória é processada mecanicamente até uma granulometria $<100\mu\text{m}$, enquanto o pó é enviado diretamente para tratamentos hidrometalúrgicos. O Li é lixiviado usando H_2SO_4 , obtendo-se Na_2SO_4 como sub-produto. Após extração o Li precipita na forma de Li_2CO_3 , podendo ser usado como precursor catódico ou como matéria-prima para a fabricação de vidro. Este processo permite uma recuperação de 90% de Li_2CO_3 [21, 26].

Processo LithoRec

O processo LithoRec [25] é utilizado na empresa Duesenfeld na Alemanha, com a capacidade de 2000 t/ano. Tem como objetivo a recuperação de material catódico de alta qualidade a partir de LIBs de tração utilizadas em veículos. Estas, em comparação com uma LIB média, contêm 63% de material de célula, 5% de componentes elétricos, 21% de aço e mais 11% de plástico. O fato de possuírem maior teor de plástico exige um processo mais complexo em comparação com a reciclagem das LIBs tradicionais. Portanto, o processo LithoRec depende muito de processamento mecânico e operações hidrometalúrgicas, em vez de pirometalurgia, tal como se pode ver no fluxograma representado na Figura 8.

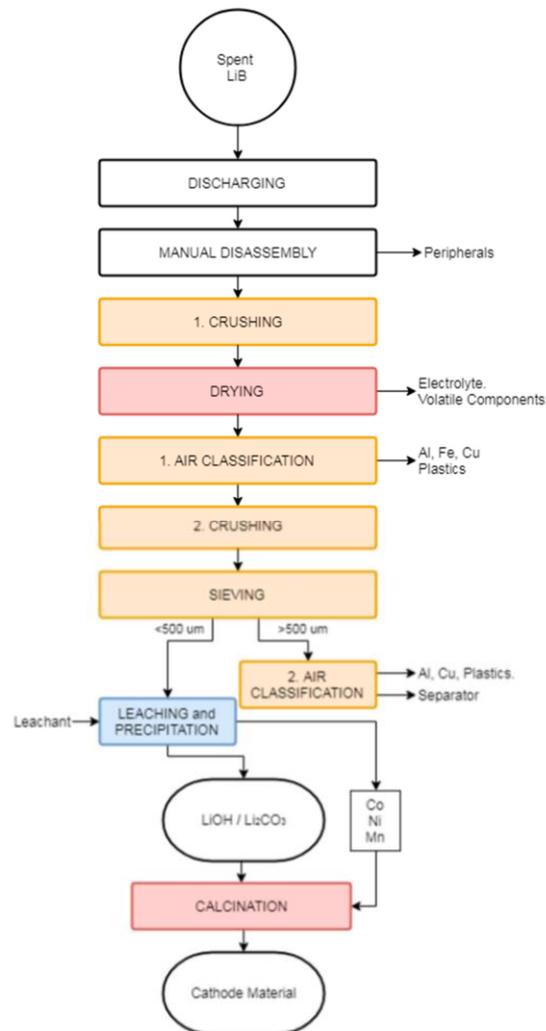


Figura 8. Fluxograma do processo de reciclagem LithoRec – Reproduzido de [3]

Como as LIBs utilizadas neste processo são maiores que as LIBs usadas em aplicações tradicionais, há um risco maior de explosões repentinas, pelo que o processo começa com a descarga das baterias. Em seguida, os módulos são desmontados manualmente para remoção dos periféricos, e fragmentados a 20mm, num fragmentador de corte rotativo entre 100-140°C numa atmosfera rica em N_2 , para volatilizar os solventes e evaporar o eletrólito.

Os módulos fragmentados são então enviados para classificação por ar, num classificador zig-zag, onde o Al, Fe, Cu e plásticos são separados. As frações restantes (massa negra), materiais catódicos e anódicos, são enviados para uma segunda etapa de fragmentação e crivagem a 500 μ m. O material mais grosseiro é enviado para uma segunda etapa de classificação a ar, obtendo-se frações contendo Al-Cu e plásticos. O material crivado mais fino é enviado para a lixiviação na presença de um agente de extração (não divulgado), em que a grafite é inicialmente removida da solução, seguida do Co, Ni e Mn que precipitam na forma de óxido. O Li

remanescente em solução pode ser precipitado por cristalização (LiOH , Li_2CO_3), ou como mistura de LiOH e Li_2CO_3 por precipitação eletroquímica.

Por fim, os precipitados de Li são enviados para o processo de calcinação, juntamente com os óxidos de Co, Ni e Mn, produzindo-se materiais percursores para a produção de LIB.

Tecnologia OnTo

O processo OnTo [24] (referido também como Ecobat) inclui várias patentes e opera à escala laboratorial. Na Figura 9 apresenta-se um fluxograma do processo.

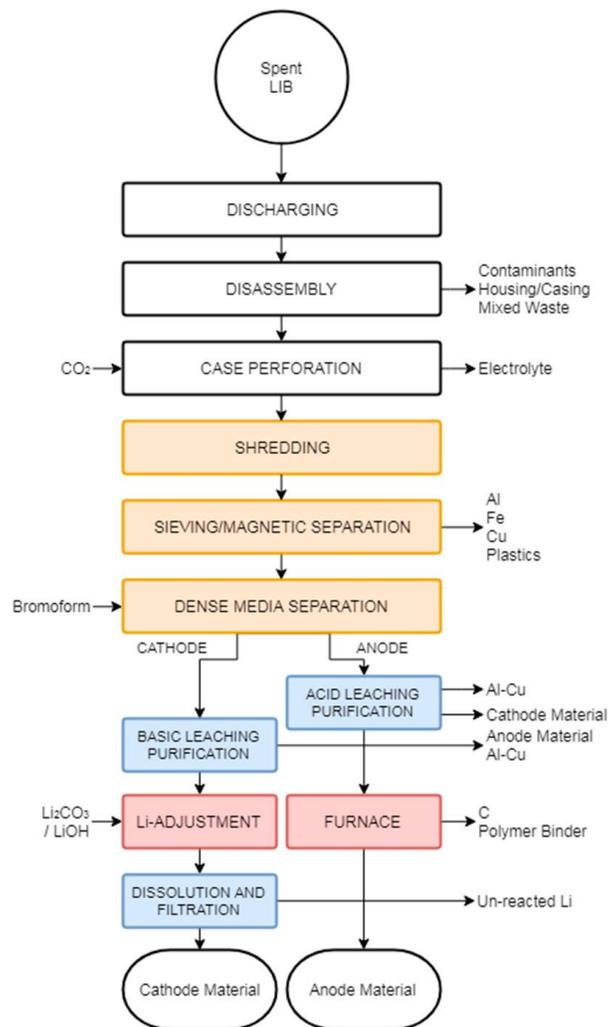


Figura 9. Fluxograma do processo de reciclagem OnTo – Reproduzido de [3]

Os packs de baterias são desativadas e desmonteladas para remover os componentes maiores, diminuindo a contaminação de ferro e cobre. As células são perfuradas e introduzidas numa câmara com CO₂ supercrítico a 25°C e 900psi durante 48h, para extração do eletrólito. A seguir são enviadas para um fragmentador de corte, e o material fragmentado para uma crivagem e separação magnética para obtenção dos metais. A fração grosseira, rica em Al, Fe, Cu, e PP é extraída do processo, a qual pode ser posteriormente tratada para separar as frações metálicas. A fração fina, contendo uma mistura de material de eléctrodo, pode ser separada usando uma separação por meios densos (entre 2,2 e 3,5g/cm³) para recuperar os materiais do ânodo (grafite) e cátodo (Li₂CO₃). Os fluxos catódico e anódico são direcionados paralelamente para processos de purificação hidrometalúrgica. Como a separação por meios densos não é 100% eficiente, as partículas do ânodo têm de ser removidas da fração catódica e vice-versa. A purificação do ânodo é feita primeiro com um pH baixo, para remover as partículas remanescentes de cátodo, e a seguir com um pH alto, para extração das partículas de Al e Cu. A purificação do cátodo é feita com uma solução básica para remover as partículas anódicas. É reportada uma pureza de 99% para ambos os materiais de eléctrodo.

As frações anódica e catódica seguem para uma etapa pirometalúrgica, onde o material catódico é regenerado em Li₂CO₃ ou LiOH. Na regeneração do ânodo, a humidade, o carbono, o Li não reagido, e as impurezas poliméricas são eliminadas.

3. Metodologia Experimental

3.1 Identificação das células e pré-tratamentos

Os ensaios experimentais envolveram várias células provenientes da desativação e desmontelamento de packs de baterias de iões-Li de veículos eléctricos, realizados nos operadores industriais e já anteriormente reportados. Analisaram-se células de tipologias de bolsa e prismáticas. As características das células utilizadas estão indicadas na Tabela 2.

Para aceder ao material dos eléctrodos, necessário para a sua caracterização química e também para os ensaios de lixiviação subsequentes, as células (descarregadas) foram abertas utilizando as ferramentas adequadas, os eléctrodos foram retirados do interior, separados e secos a 80°C durante 24h. De seguida procedeu-se ao tratamento térmico a 400°C durante 5h, para remover o ligante e permitir separar o pó do eléctrodo das folhas de suporte. Para a análise química elementar, não se separou o pó, mas antes efetuaram-se cortes de pequenas frações das folhas completas para proceder à sua análise.

Tabela 2. Identificação das células utilizadas nos ensaios experimentais

Ref	Tipo de veículo	Veículo	Operador industrial	Especificações das células			
				Imagem	Dimensões (comp x altura x profundid) (mm)	Peso da célula (kg)	Tipo
A8	BEV	Smart Fortwo	Ambigroup		330 x 160	1,27	Bolsa
A4	BEV	Renault Zoe	Ambigroup		320 x 140	0,97	Bolsa
A5	BEV	KIA	Ambigroup		300 x 130	0,74	Bolsa
P4	PHEV	MB C350	Palmiresíduos		190 x 180	0,70	Bolsa
P7	PHEV	Porsche Panamera	Palmiresíduos		150 x 90 x 25	0,72	Prismática
P9	Bateria Auxiliar	Mitsubishi	Palmiresíduos		170 x 100 x 25	1,70	Prismática
A7	Bateria Auxiliar	Porsche	Ambigroup		145 x 140	0,55	Bolsa

3.2 Análises químicas da matéria-prima

As amostras de elétrodos (cátodos e ânodos), pesadas com precisão, foram digeridas com água régia (HCl/HNO₃ 3:1 v/v) a quente durante 2h, para dissolver os metais e permitir a sua posterior análise. A análise realizou-se por ICP-AES, após se ter efetuado as devidas diluições.

3.3 Ensaios de lixiviação

Amostras de cátodos e de ânodos de várias células do tipo NCM 333 foram fragmentadas num moinho de corte com grelha de descarga de 2mm, e procedeu-se à remoção da fração grosseira, acima da granulometria de 0,355mm, rica nas folhas dos elétrodos (alumínio e cobre). Os finos continham a maioria do pó de elétrodo desagregado, mas também algumas partículas mais finas de alumínio e cobre, representando a denominada "massa-negra". Após amostragem, prepararam-se frações homogêneas deste material para processamento.

As lixiviações foram realizadas em estufa de ar quente com temperatura controlada e com agitação orbital. A solução de lixiviação, constituída por soluções de ácido sulfúrico e um agente redutor, foram pré-aquecidas à temperatura pretendida para o ensaio, sendo de seguida adicionado o sólido e iniciada a contagem do tempo. No final, retiraram-se amostras da polpa reacional, que foram centrifugadas e as soluções límpidas foram enviadas para análise química. A determinação dos teores de metais em solução permitiu calcular os rendimentos de lixiviação (fração dos metais dissolvida, em relação ao total desses metais no sólido inicial).

3.4 Ensaio de neutralização e precipitação

A neutralização das soluções com vista à separação e recuperação dos metais realizou-se em reatores de vidro agitados com pá de agitação, controlo de temperatura e de pH. Adicionou-se à solução um neutralizante, neste caso uma solução de soda cáustica, até atingir o pH pretendido, ficando o sistema em agitação a pH constante durante 15min. Recolheu-se então uma amostra para análise química. No caso da formação de precipitados, a suspensão foi filtrada a vácuo para separar o sólido, sendo este lavado, seco e armazenado.

Na precipitação do carbonato de lítio, o procedimento foi idêntico, mas utilizou-se como reagente uma solução de carbonato de sódio.

3.5 Ensaio de extração com solventes

Para a separação do cobre dissolvido utilizou-se a técnica de extração com solventes. A solução aquosa contendo os metais lixiviados foi misturada com um solvente orgânico (imiscível na fase aquosa) seletivo para o cobre - Acorga M5640 20%v diluído em Escaid 102 – e agitado numa âmpola de decantação durante 15min. As fases foram então colocadas em repouso permitindo a sua separação por decantação. Retirou-se uma amostra da fase aquosa para analisar os metais e assim determinar os rendimentos de extração.

4. Resultados e Discussão

4.1 Composição química elementar dos elétrodos

Após o desmantelamento, desativação, e remoção do eletrólito, a análise química dos cátodos e ânodos permitiu identificar a composição elementar das várias amostras, a qual se apresenta na Tabela 3. Com base nos teores obtidos, determinou-se também a estequiometria dos cátodos (Tabela 3). Nas amostras analisadas, verificou-se que a maioria dos cátodos pertencem ao sistema eletroquímico do tipo NCM, tendo-se identificado as relações estequiométricas 333, 523 e 622 (que correspondem às proporções molares de Ni, Co e Mn). Também se identificou uma célula do tipo LFP e ainda um outro tipo que é um sistema misto das composições NCM e LMO. Os teores dos metais diferem em função dos sistemas, mas destaca-se o teor elevado dos metais

com valor económico, como o cobalto, o níquel e o lítio, demonstrando-se assim o potencial valor do processamento destes materiais com vista à recuperação dos metais contidos. O principal constituinte do ânodo é a grafite (não analisada). O lítio no ânodo deve-se à litição da grafite. Uma célula completamente descarregada não deveria conter lítio no ânodo, porque na descarga o lítio migra para o cátodo, mas os processos de carga/descarga nunca têm uma eficiência de 100%. Baixos teores de Li podem ser explicados pela presença do sal do eletrólito, que também contém lítio, mas teores elevados (3-4%) devem-se sobretudo ao lítio intercalado na grafite, que já não consegue migrar no sentido do cátodo, por se ter transformado irreversivelmente em novas espécies, fato este que por si só pode constituir fator de funcionamento deficiente das baterias.

Tabela 3. Composição química elementar dos elétrodos das amostras de células testadas

Ref. da célula (tipo de cátodo ³⁾)	Composição elementar (%p)									
	Cátodo							Ânodo		
	Li	Ni	Co	Mn	Fe	Al	Balanço ⁽¹⁾	Li	Cu	Balanço ⁽²⁾
A8 (NCM 333)	5.4	13	15	12	0.04	15	39.6	0.20	32	67.8
A4 (NCM 622)	6.2	33	12	8.7	0.04	8.3	31.8	0.15	20	79.9
A5 (NCM 523)	3.8	25	8.6	15	0.03	11	36.6	2.9	43	54.1
P4 (NCM 333)	6.2	16	16	15	0.09	6.5	40.2	0.77	29	70.2
P7 (NCM 333)	5.8	15	13	17	0.05	14	35.2	0.70	45	54.3
P9 (NCM/LMO)	4.1	5.1	5.0	40	0.04	11	34.8	0.96	26	73.0
A7 (LFP)	1.4	-	-	-	20	14	64.6	3.9	55	41.1

(1) Diferença de 100% para cátodo, devido ao oxigénio do material ativo, ao ligante, ao material de carbono condutor e algum eletrólito não removido.

(2) Diferença para 100% no ânodo, essencialmente devido à grafite, e uma menor fração devida ao ligante e algum eletrólito não removido.

(3) Designações ds sistemas catódicos: NCM: níquel-cobalto-manganês, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$; LMO: LiMn_2O_4 ; LFP: LiFePO_4 .

4.2 Lixiviação da massa negra

Nos ensaios de lixiviação pretendeu-se avaliar essencialmente a lixiviabilidade dos metais dos elétrodos (Li, Ni, Co, Mn) com vista à sua posterior recuperação por via hidrometalúrgica.

Dada a experiência da equipa de trabalho neste tema, o meio lixiviante escolhido foi o ácido sulfúrico com o aditivo metabissulfito de sódio utilizado como redutor. O redutor é utilizado para promover a solubilidade dos catiões metálicos, que se encontram no estado de oxidação III, ou superior, (Ni^{3+} , Co^{3+} , $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) e com o processo redutivo se convertem ao estado de oxidação II (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}), solúveis e estáveis no licor aquoso da lixiviação.

Os fatores analisados nos ensaios foram:

- Temperatura: 60; 70 e 80°C
- Concentração do H₂SO₄: 2; 2,5 e 3M
- Relação líquido/sólido (L/S): 5; 6,5 e 8 L/kg

A concentração do redutor (0,25M Na₂S₂O₅), o tempo (1h) e a agitação (orbital a 100rpm) não foram alteradas durante o procedimento experimental, em cada série de ensaios.

O material da massa negra utilizado nos ensaios foi obtido pelo processamento da mistura de células do tipo NCM 333, cuja composição média é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química elementar média da amostra de massa negra utilizada nos ensaios de lixiviação

	Composição elementar (%p)					
	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al
Amostra de massa negra utilizada nas lixiviações	5,7	14	15	13	11	2,0

Pela análise dos resultados verifica-se que o teor de alumínio é relativamente baixo, pelo que se pode afirmar que a remoção das folhas condutoras catódicas, efetuada no processo de preparação pré-metalúrgico foi eficiente. Quanto às folhas de cobre do ânodo, essa separação não foi tão eficiente.

4.2.1 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura no rendimento de lixiviação dos metais é apresentado na Figura 10.

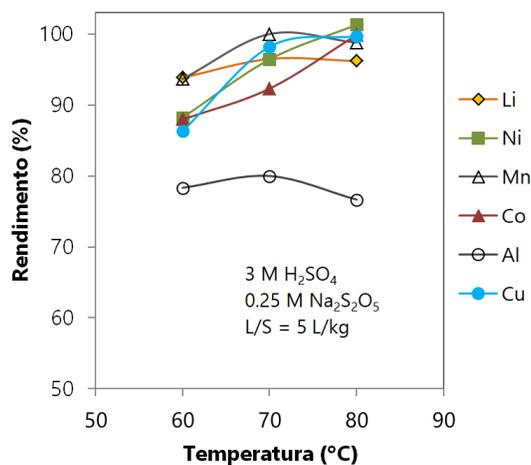


Figura 10. Efeito da temperatura na lixiviação dos metais a partir da massa negra

Na gama analisada, a temperatura não tem um efeito muito pronunciado na lixiviação dos metais, verificando-se aos 60°C uma variação média entre os 86-93% e aos 80°C de 96-100% (para o Li, Ni, Co, Mn e Cu) . No caso do alumínio, os rendimentos são claramente mais baixos (entre 76-80%) e pouco dependentes da temperatura. Para permitir elevadas recuperações metálicas, a temperatura de 80°C parece ser a mais adequada.

4.2.2 Efeito da concentração do ácido

Os resultados do estudo do efeito da concentração do ácido na lixiviação dos metais dos elétrodos podem ser observados na Figura 11.

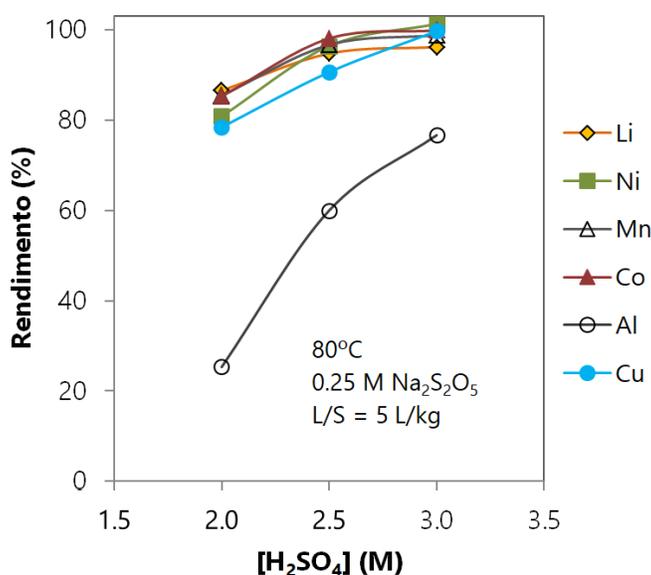


Figura 11. Efeito da concentração do ácido na lixiviação dos metais a partir da massa negra

Para os metais Li, Ni, Co, Mn e Cu, os rendimentos aumentam ligeiramente com a concentração do ácido sulfúrico, entre 78-83% para 95-100%, quando a concentração do ácido varia de 2 para 3M. O comportamento do alumínio é bastante diferente, sendo a concentração do ácido muito mais significativa para o respetivo rendimento de solubilização. Nas condições analisadas, a concentração de 3M H₂SO₄ parece a mais indicada, mas a utilização de 2,5M H₂SO₄ poderia também ser equacionada, porque os rendimentos são ligeiramente inferiores, mas poderão compensar, tanto pela redução no consumo do ácido como também por outras vantagens subsequentes no processo.

4.2.3 Efeito da relação líquido/sólido

Outro fator avaliado foi a relação líquido/sólido (L/S), que se reflete tanto no consumo de reagentes como nas concentrações dos metais em solução que permite atingir (menores L/S

originam maiores concentrações metálicas, para o mesmo rendimento de recuperação). O efeito da relação L/S é apresentado na Figura 12, verificando-se que não é significativo para todos os metais, exceto para o alumínio.

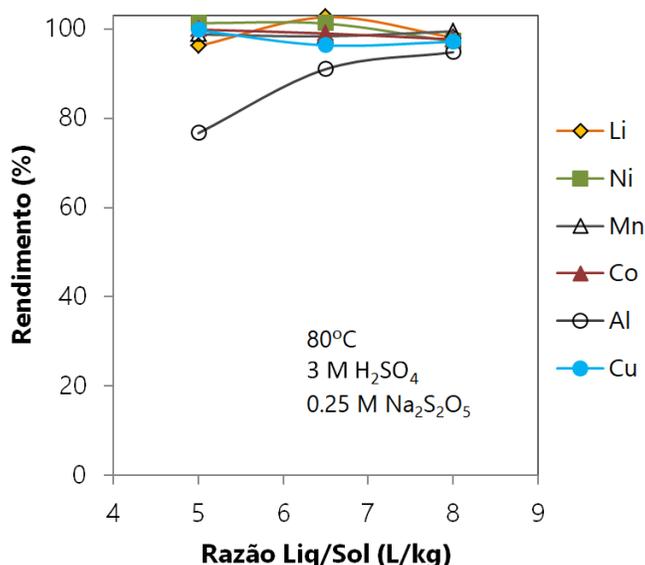


Figura 12. Efeito da razão líquido/sólido na lixiviação dos metais a partir da massa negra

Assim, para as condições testadas, a escolha da relação L/S poderá ser ajustada de acordo com o requerido para os passos subsequentes do processo. Na Tabela 5 são apresentadas as concentrações dos metais nos licores de lixiviação obtidos, em função do fator L/S, verificando-se, em qualquer caso, valores elevados das concentrações, considerados adequados para o normal processamento hidrometalúrgico. De referir ainda que, atingindo-se rendimentos de lixiviação próximos de 100% para os vários metais constituintes da massa negra, o resíduo da operação será essencialmente grafite, cuja valorização poderá ser encarada como possível.

Tabela 5. Concentrações dos metais nas soluções de lixiviação para várias relações L/S

Condições de lixiviação		Concentrações nas soluções de lixiviação (g/L)					
Fator variável, L/S (L/kg)	Fatores constantes	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al
5,0	80°C, 1 h, 3 M H ₂ SO ₄ , 0,25 M Na ₂ S ₂ O ₅	11	28	30	26	22	3,1
6,5		9,0	22	23	20	17	2,8
8,0		7,0	17	19	16	14	2,4

4.3 Purificação dos licores de lixiviação e precipitação de produtos

No prosseguimento do trabalho, pretendeu-se avaliar a possibilidade de obter um produto misto de Ni, Co, Mn por precipitação na forma de hidróxido, e no final carbonato de lítio. Dadas as características e dimensão do trabalho proposto, esta etapa é considerada apenas uma avaliação preliminar da viabilidade de uma determinada via, e não uma análise e estudo aprofundado, operação a operação. As operações envolvidas foram:

- Purificação dos licores de lixiviação, por extração do cobre com solventes e precipitação do alumínio por neutralização.
- A extração do cobre foi realizada utilizando o solvente comercial Acorga M5640 (20% v/v) diluído em Escaid 102, em dois contatos sucessivos. A solução foi previamente neutralizada com uma solução de soda cáustica até pH 1,5.

A remoção do alumínio foi realizada por neutralização com soda cáustica até 4,1, tendo o precipitado formado ($\text{Al}(\text{OH})_3$) sido removido por filtração.

- Produção de um precipitado misto de Ni, Co e Mn, na forma de hidróxido, por neutralização até pH 9,5 usando soda cáustica.
- Produção de carbonato de lítio por precipitação usando carbonato de sódio com reagente.

Os vários passos acima enunciados foram monitorizados por análises químicas, sendo o resultado apresentado na Figura 13, onde se representa a % de metais em solução nas várias fases do processo separativo. A solução de partida para estes ensaios foi preparada misturando algumas soluções produzidas nos estudos da operação de lixiviação, tendo sido diluída para permitir obter um volume suficiente para os trabalhos experimentais. A composição obtida foi a seguinte: 7,2 g/L Li, 18 g/L Ni, 15 g/L Co, 17 g/L Mn, 2,3 g/L Al e 15 g/L Cu.

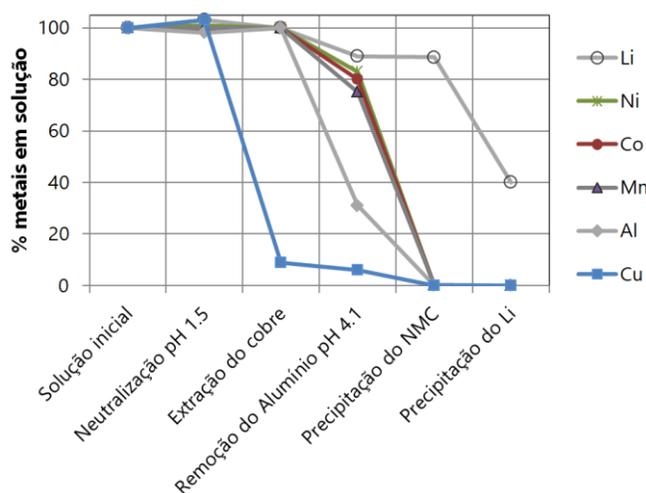


Figura 13. Evolução do conteúdo metálico em solução durante o processo de purificação hidrometalúrgica e recuperação dos metais

A neutralização a pH 1,5 não correspondeu a nenhuma alteração na solução, sem nenhuma perda a registar. A extração do cobre permitiu remover mais de 90% deste metal em solução. Neste processo de extração com solventes, o metal extraído poderia ser re-extraído noutra etapa e recuperado como sal ou na forma metálica para poder ser valorizado. Na neutralização subsequente a pH 4,1, a remoção do alumínio não foi tão eficiente quanto se esperava (cerca de 70%), mas também tem que se considerar que o Al é o metal menos concentrado na solução de lixiviação, e assim o seu teor final na solução purificada é relativamente baixo (<0,5g/L). Nesta neutralização destaca-se também alguma perda dos metais Ni, Co, Mn e também do Li, devido a fenómenos de co-precipitação e adsorção.

A precipitação do hidróxido misto de Ni, Co e Mn, a pH 9,5, decorreu com elevada eficiência, com rendimento de precipitação próximo dos 100%. As quantidades remanescentes de Cu e Al co-precipitam nesta operação. Foi assim possível gerar um produto que poderá eventualmente ser valorizado para posterior purificação e recomposição, para ser utilizado no fabrico de novos cátodos para baterias.

A solução restante continha essencialmente o Li, que foi precipitado na forma de carbonato. O rendimento de precipitação foi de 60%, mas tal não significa que o restante lítio seja perdido. A razão deste facto está relacionada com a solubilidade parcial do Li_2CO_3 . Contudo, nos processos industriais de precipitação/cristalização as “águas-mães” resultantes são normalmente recirculadas para promover elevadas concentrações na operação e aumentar os rendimentos de recuperação. Um outro aspeto a realçar é o facto do precipitado de Li estar contaminado com sal de sódio, devido à utilização de soda cáustica nos vários processos de neutralização. A otimização desta operação visando aumentar a pureza do produto de lítio seria certamente um tópico importante em posteriores trabalhos de I&D, aliás já previstos em projetos a iniciar brevemente pela equipa do IST e do LNEG.

5. Conclusões

Da revisão bibliográfica realizada sobre a reciclagem das LIBs concluiu-se que, dada a complexidade das LIBs existem várias rotas para a sua reciclagem, podendo os processos ser combinados de diferentes maneiras, com base no material disponível (quantidade e características) e no valor económico dos materiais que podem ser recuperados.

Os processos de reciclagem de LIBs podem ser divididos em 3 etapas: 1) pré-tratamento, onde as LIBs são descartadas e submetidas a desmantelamento manual ou separação mecânica; 2) extração de metais (processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos), e 3) purificação do produto, em que os sais metálicos do lixiviado podem ser recuperados individualmente (por extração com solvente, precipitação química etc.), ou usados para preparar um material precursor ajustando a composição da solução de lixiviação. A nível industrial os processos de reciclagem de LIBs são complexos envolvendo hidro e pirometalurgia e processamento mecânico, de modo a obter uma

maior variedade de materiais. Na Europa os processos industriais já estabelecidos são; Umicore na Bélgica, Recupyl na França, Akkuser na Finlândia, Accurec e Lithorec, ambos na Alemanha, e Retriev nos EUA.

Dos resultados laboratoriais expressos neste relatório, podem destacar-se as seguintes conclusões:

- A composição química elementar das amostras em estudo permite afirmar que a maioria pertence aos sistemas eletroquímicos NCM 333, 523 e 622, tendo-se também identificado uma célula do tipo LFP e outra é um sistema misto das composições NCM e LMO, mas destaca-se o teor elevado dos metais com valor económico, como o Co, Ni e Li;
- A amostra utilizada nos ensaios de lixiviação é uma mistura de células do tipo NCM 333;
- Os fatores analisados nos ensaios de lixiviação foram o ácido sulfúrico (2; 2,5 e 3 M), a temperatura (60; 70 e 80°C), e a relação líquido/sólido (L/S) (5; 6,5 e 8 L/kg). Os fatores como o aditivo metabissulfito de sódio (0,25M) utilizado como redutor, o tempo (1h) e a agitação (orbital a 100rpm) foram constantes durante o procedimento experimental, em cada série de ensaios;
- O efeito da temperatura não é muito pronunciado na lixiviação dos metais (Li, Ni, Co, Mn, Cu e Al). Para permitir elevadas recuperações metálicas, a temperatura de 80°C parece ser a mais adequada;
- Os rendimentos dos metais Li, Ni, Co, Mn e Cu, aumentam ligeiramente com a concentração do ácido sulfúrico. Nas condições analisadas, a concentração de 3M H₂SO₄ parece a mais indicada, mas a utilização de 2,5M H₂SO₄ poderia também ser equacionada, porque os rendimentos são ligeiramente inferiores, mas poderão compensar, tanto pela redução no consumo do ácido como também por outras vantagens subseqüentes no processo;
- O efeito da relação L/S não é significativo para o Li, Ni, Co, Mn e Cu, exceto para o alumínio;
- As operações envolvidas para a obtenção de um produto misto de Ni, Co, Mn foram:
 - Purificação dos licores de lixiviação, por extração do cobre com solventes (Acorga M5640 (20% v/v) diluído em Escaid 102) e precipitação do alumínio por neutralização.
 - Produção de um precipitado misto de Ni, Co e Mn, na forma de hidróxido, por neutralização até pH 9,5 usando soda cáustica.
 - Produção de carbonato de lítio por precipitação usando carbonato de sódio com reagente.

Bibliografia

- [1] Zhang, G.; Yuan, X.; He, Y.; He, Y.; Wang, H.; Zhang, T.; Xie, W. (2021). Recent advances in pretreating technology for recycling valuable materials from spent Lithium-ion-Batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124332
- [2] Wang, Y.; An, N.; Wen, L.; Wang, L.; Jiang, X.; Hou, F.; Yin, Y.; Liang, J. (2020). Recent progress on the recycling technology of Li-Ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 55, 391-419
- [3] Velázquez-Martínez, O.; Valio, J.; Santasalo-Aarnio, A.; Reuter, M.; Serna-Guerrero, R. A. (2019). Critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective. *Batteries*, 5, 68
- [4] Ojanen, S.; Lundstrom, M.; Santasalo-Aarnio, A.; Serna-Guerrero, R. (2018). Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling. *Waste Management*, 76, 214-249
- [5] Diekmann, J.; Hanisch, C.; Frobose, L.; Schalicke, G.; Loellhoeffel, T.; Folster, A.-S.; Kwade, A. (2016). Ecological recycling of lithium-ion batteries from electric vehicles with focus on mechanical processes. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1), A6184–A6191
- [6] Harper, G.; Sommerville, R.; Kendrick, E. et al. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575, 75–86
- [7] Zheng, X.; Zhu, Z.; Lin, X.; Zhang, Y.; He, Y.; Cao, H.; Sun, Z. (2018). A mini-review on metal recycling from spent lithium-ion batteries. *Engineering*, 4(3), 361–370
- [8] Liu Y.; Duy L.; Li S. Xiongbin; P. Akhil G.; My Loan Phung; L. Saeed A.; Jayne S. (2018). Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles. *Resources, Conservation and Recycling*, 136, pp. 198-208
- [9] Gratz, E.; Sa, Q.; Apelian, D.; Wang, Y. (2014). A closed loop process for recycling spent lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 262, 255–262
- [10] Li, L. et al. (2013). Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *J. Power Sources*, 233, 180-189
- [11] Horeh, N.B.; Mousavi, S.M.; Shojaosadati, S.A. (2016). Biobleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using aspergillus Niger. *J. Power Sources*, 320, 257–266.
- [12] Zeng, X. L.; Li, J.H.; Singh, N. (2014) Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review. *Critical Reviews Environmental Science and Technology*, 44(10):1129–65
- [13] Zheng, X.; Zhu, Z.; Lin, X.; Zhang, Y.; Hec, Y.; Cao, H.; Sun, Z. (2018). A mini-review on metal recycling from spent Lithium-ion batteries. *Engineering*, 4: 361-370.

- [14] Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E. et al. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575, 75–86
- [15] Mu, D.Y.; Liu, Y.L.; Li, R.H.; Ma, Q.X.; Dai, C.S. (2017). Transcritical CO₂ extraction of electrolytes for lithium-ion batteries: optimization of the recycling process and quality-quantity variation. *New Journal of Chemistry*, 41:7177–7185
- [16] Kwade, A.; Diekmann, J. (2018). Recycling of lithium-ion batteries: The LithoRec Way Sustainable Production. *Life Cycle Engineering and Management*, Springer, pp.177-185
- [17] Grutzke, M. et al., (2015) Extraction of lithium-ion battery electrolytes with liquid and supercritical carbon dioxide and additional solvents. *RSC Advances*, 5:43209-43217
- [18] Grutzke, M. et al., (2014). Supercritical carbon dioxide extraction of lithium-ion battery electrolytes. *Journal of Supercritical Fluids*, 94:216–222
- [19] Kwade, A.; Diekmann, J. (2018). Recycling of lithium-ion batteries: The LithoRec Way Sustainable Production. *Life Cycle Engineering and Management*, Springer, pp. 155-176
- [20] Lain, M.J. (2001). Recycling of lithium-ion cells and batteries. *Journal of Power Sources*, 97(8):736-738
- [21] Gratz, E.; Qina, S.; Apelian, D.; Wang, Y. (2014). A closed loop process for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 262: 255-262
- [22] Li, X.; Zhang, J.; Song, D.; Song, J.; Zhang, L. (2017). Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries, *Journal of Power Sources*, 347: 78-84
- [23] Naddell, A. J.; Swanton, A. (2017). BYD Motors, Inc., personal communication to author at Green Truck Summit and Work Truck Show, Indianapolis, IN, March.
- [24] Sloop, S.; Crandon, L.; Allen, M.; Koetje, K.; Reed, L.; Gaines; Sirisaksoontorn, L. W.; Lerner, M. (2020). A direct recycling case study from a lithium-ion battery recall. *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 25, p. e00152
- [25] Pinegar, H.; Smith, Y. R. (2019). Recycling of end-of-life lithium-ion batteries, Part I: Commercial Processes., *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 5, no. 3, pp. 402–416
- [26] Wang, X.; Gaustad, G.; Babbitt, C. W.; Bailey, C.; Ganter, M. J.; Landi, B. J. (2014). Economic and environmental characterization of an evolving Li-ion battery waste stream. *Journal of Environmental Management*, 135:126-134