



ESTUDO DO CICLO DE VIDA DI LÍTIO EM APLICAÇÕES PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

DANY MANUEL ALMEIDA PEREIRA

julho de 2022

ESTUDO DO CICLO DE VIDA DO LÍTIO EM APLICAÇÕES PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Dany Manuel Almeida Pereira

1171449

2022

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica



ESTUDO DO CICLO DE VIDA DO LÍTIO EM APLICAÇÕES PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Dany Manuel Almeida Pereira

1171449

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, no ramo de Construções Mecânicas, realizada sob a orientação do Doutor Francisco José Gomes da Silva e coorientação do Mestre Mário Rui Alvim de Castro

2022

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica



JÚRI

Presidente

Doutor Arnaldo Manuel Guedes Pinto

Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Orientador

Doutor Francisco José Gomes da Silva

Professor Coordenador com Agregação, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Coorientador

Mestre Mário Rui Alvim de Castro

Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Arguente

Doutor Fernando Jorge Lino Alves

Professor Associado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

PALAVRAS-CHAVE

Armazenamento de energia; Ciclo de vida; Lítio; Baterias de íons de lítio; Exploração de lítio; Reutilização de baterias; Reciclagem de baterias; Sustentabilidade.

RESUMO

Com a crescente procura de fontes de energia e sistemas de mobilidade alternativos aos combustíveis fósseis, o mercado das energias renováveis e a mobilidade elétrica têm sofrido um aumento significativo. Este aumento traz novos desafios, nomeadamente os sistemas de armazenamento de energia. Atualmente as baterias de íons de lítio predominam no mercado do armazenamento de energia e, como tal, com o aumento da procura desta tecnologia, a procura pelas matérias-primas também aumentará. Neste trabalho é realizada uma análise do ciclo de vida do lítio para essas aplicações.

Este estudo realiza uma análise das características do lítio, dos processos de extração e processamento do lítio disponíveis, e como este é depois usado para o fabrico dos componentes de baterias. Durante o estudo é realizada uma comparação entre diversas composições químicas de baterias de lítio de modo a perceber as diferenças entre elas.

Em todas as etapas estudadas é realizada uma análise dos impactos ambientais de modo a identificar como é que determinados fatores como o tipo de exploração usado e a composição química podem influenciar esse impacto.

Por fim, é estudado o que acontece às baterias de lítio quando estas chegam ao fim da sua vida útil, quer seja a sua reutilização em outras aplicações, o processo de reciclagem ou em caso de descarte quais são os impactos ambientais deste processo.

KEYWORDS

Energy storage; Life cycle; Lithium; Lithium-ion battery; Lithium mining; Battery reuse; Battery recycling; Sustainability.

ABSTRACT

With the growing search of new energy sources and mobility technology to decrease fossil fuels consumptions, the renewable energy sources and electric mobility has suffered a significant increase. This increase brings new challenges, in particular the energy storage systems. Currently lithium-ion batteries are the predominant technology for energy storage, and with the growing search of this technology there is also an increase on the raw material needed. In this study a life cycle analysis is made for the lithium used in these types of applications.

This study analyses the properties of lithium, the lithium extraction and processing processes available and how it is then used to manufacture battery components. During the study a comparison is made between different chemical compositions of lithium batteries in order to understand the differences between them.

In all stages studied an analysis of the environmental impacts is carried out to identify how certain factors such as the type of extraction process used and the chemical composition can influence this impact.

At last, what happens to lithium batteries when they reach the end of their useful life is studied, whether it is reused in other applications, the recycling process, or in case of disposal what are the environmental impacts of this process.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Lista de Abreviaturas

AP	<i>Acidification potential</i> (Potencial de acidificação)
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactors</i> (Reator contínuo perfeitamente agitado)
EP	<i>Eutrophication potential</i> (Potencial de eutrofização)
ETP	<i>Eco-toxicity potential</i> (Potencial de ecotoxicidade)
GWP	<i>Global warming potential</i> (Potencial de aquecimento global)
HTPC	<i>Human toxicity: cancer potential</i> (Toxicidade humana: potencial cancerígeno)
HTPNC	<i>Human toxicity: non-cancer potential</i> (Toxicidade humana: potencial não cancerígeno)
LCO	<i>Lithium Cobalt Oxide</i> (Óxido de lítio-cobalto)
LFP	<i>Lithium Iron Phosphate</i> (Fosfato de ferro de lítio)
LMO	<i>Lithium Manganese Oxide</i> (Óxido de lítio-manganês)
LPR	Lítio proveniente de rochas
LPS	Lítio proveniente de salmoura
NCA	<i>Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide</i> (Óxido de lítio-níquel-cobalto-alumínio)
NMC	<i>Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxides</i> (Óxido de lítio-níquel-manganês-cobalto)
NRUF	<i>Natural resources used: fossil</i> (Recursos naturais fósseis usados)
NRUnf	<i>Natural resources used: non fossil</i> (Recursos naturais não fósseis usados)

POCP	<i>Photochemical ozone creation potential</i> (Potencial de criação de ozono fotoquímico)
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i> (Interfase de eletrólito sólido)
WU	<i>Water use</i> (Consumo de água)

Lista de Unidades

°C	Grau Celsius
Ω	Ohm
h	Hora
J	Joule
K	Kelvin
kg	Quilograma
L	Litro
m	Metro
Pa	Pascal
u	Massa atômica
V	Volt
W	Watt

Lista de Símbolos

%	Porcentagem
----------	-------------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução mundial do consumo de energia anual por fonte energética entre 1965 e 2020 [1].	3
Figura 2 - Evolução europeia do consumo de energia anual por fonte energética entre 1965 e 2020 [2].	4
Figura 3 - Evolução portuguesa do consumo de energia anual por fonte energética entre 1965 e 2020 [3].	4
Figura 4 – Aspeto físico do lítio [7].	9
Figura 5 – Consumo de Lítio por setor em 2010 [9].	11
Figura 6 – Consumo de Lítio por setor em 2020 [9].	11
Figura 7 – Diferentes formas e tamanhos de bateria de lítio [31].	13
Figura 8 - Evolução da energia específica e da densidade energética ao longo dos anos de uma bateria de lítio de uso comum [32].	13
Figura 9 - Propriedades das baterias LCO [38].	14
Figura 10 - Propriedades das baterias LMO [38].	15
Figura 11 - Propriedades das baterias NMC [38].	16
Figura 12 - Propriedades das baterias LFP [38].	16
Figura 13 - Propriedades das baterias NCA [38].	17
Figura 14 - Evolução da produção de lítio (*dados preliminares) [44], [45].	18
Figura 15 - Previsão da procura e oferta de Carbonato de lítio equivalente entre 2015 e 2040 [46].	19
Figura 16 - Países produtores de lítio [47].	19
Figura 17 - Percentagem de produção de lítio por país [44], [45].	20
Figura 18 - Países com depósitos conhecidos de lítio [47].	20
Figura 19 - Mina de lítio em Greenbush, Austrália [49].	21
Figura 20 - Minério de Espodumena [51].	22
Figura 21 - Áreas requeridas, atribuídas e em vias de atribuição para prospeção ou exploração de lítio entre 2016 e 2021 [55].	24
Figura 22 - Salar de Atacama, Chile [57].	25
Figura 23 - Processo de extração direta de lítio [61].	26

Figura 24 - Projeto da <i>Controlled Thermal Resources</i> para instalações de geração de energia e extração de lítio na Califórnia [64].	27
Figura 25 - Central de processamento de espodumena Tianqi em Kwinana, Austrália [69].	28
Figura 26 - Fluxograma simplificado do processamento de espodumena [67], [72].	31
Figura 27 - Fluxograma simplificado do processamento de salmoura [74].	35
Figura 28 - Diferentes processos possíveis de aplicar no método de extração direta de lítio [78].	36
Figura 29 - Fluxograma simplificado do processamento de salmoura através do método de extração direta de lítio [78].	37
Figura 30 - Composição de uma célula de íões de lítio. (1- cátodo; 2- eletrólito e separador; 3- ânodo).	39
Figura 31 - Fluxograma da obtenção do produto ativo do cátodo através do processo CSTR [83].	40
Figura 32 - NMC para fabrico do cátodo [84].	41
Figura 33 - Grafite para fabrico do ânodo [85].	41
Figura 34 – Folha de cobre coberta com grafite.	41
Figura 35 - Fluxograma do processo de obtenção dos elétrodos.	42
Figura 36 - Montagem de célula de lítio com forma quadrada [89].	43
Figura 37 - Montagem de célula de lítio com forma cilíndrica [90].	43
Figura 38 - Fluxograma do processo de montagem de uma célula de lítio [92].	44
Figura 39 - Contribuição relativa das diferentes etapas de produção de lítio [98].	47
Figura 40 - Impacto ambiental da produção de dois tipos de bateria usando lítio produzido a partir de pegmatitos e salmoura [98].	48
Figura 41 - Consumo de energia ao longo da produção de um módulo de baterias LMO [102].	49
Figura 42 - Distribuição do consumo de energia no processo de produção da célula [102].	50
Figura 43 - Evolução da perda de capacidade de uma bateria de lítio [109].	53
Figura 44 - Evolução do mercado de reciclagem de baterias de lítio [115].	55
Figura 45 - Fluxograma do pré-tratamento para reciclagem de baterias de lítio [113].	56
Figura 46 – Fluxograma da reciclagem do lítio através de pirometalurgia [113].	57
Figura 47 - Fluxograma da reciclagem do lítio através de hidrometalurgia [113].	59
Figura 48 - Reciclagem do lítio através de extração eletroquímica [113].	60
Figura 49 - Comparação dos processos de reciclagem de lítio [113].	61
Figura 50 - Incêndio em um veículo de recolha de lixo comum causado por uma bateria de lítio [121].	62

Figura 51 - Duração e etapas do ciclo de vida do lítio (valores temporais não incluem transportes e armazenamentos) [122]–[125].	63
Figura 52 - Primeira geração de baterias de iões de sódio da CATL [129].	65
Figura 53 - Sistema de produção e armazenamento de hidrogénio [132].	66
Figura 54 - Central hidroelétrica reversível [133].	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do lítio [8].	10
Tabela 2 - Comparação entre baterias de íões de lítio [36].	17
Tabela 3 – Pegmatitos e granitos mais importantes com lítio na sua composição [50].	22
Tabela 4 - Processos de extração de lítio a partir de pegmatitos [67].	32
Tabela 5 - Custo de produção de carbonato de lítio a partir de espodumena e salmoura [75], [76].	36
Tabela 6 - Comparação das etapas de processamento de diferentes fontes de lítio [79].	38
Tabela 7 - Impacto ambiental do ciclo de vida para obter 1 kg de carbonato de lítio [98].	46
Tabela 8 – Tempo de vida útil de diferentes sistemas de armazenamento de energia em comparação à energia específica e potência específica de cada sistema [108].	52
Tabela 9 - Comparação entre os processos de reciclagem do lítio [113].	60

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	3
1.1	Enquadramento	3
1.2	Objetivos	6
1.3	Estrutura	6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1	Caraterização do Lítio	9
2.1.1	Aplicações do lítio.....	10
2.1.2	Armazenamento de energia.....	13
2.2	Processos de extração do mineral	18
2.3	Processos de transformação do mineral	27
2.4	Processos de transformação do lítio em produto de acumulação de energia	38
2.5	Impactos ambientais da extração, transformação e industrialização do lítio	45
2.5.1	Técnicas de minimização do impacto ambiental.....	50
2.6	Reconversão ou descarte do lítio.....	51
2.6.1	Processos de reutilização	52
2.6.2	Processos de reciclagem	54
2.6.3	Impacto ambiental do descarte	62
2.7	Ciclo de vida do lítio	63
2.8	Soluções alternativas ao lítio	64
3	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	69
3.1	Conclusões	69
3.2	Propostas de trabalhos futuros.....	70

BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO 73

INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

1.2 Objetivos

1.3 Estrutura

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

A evolução da sociedade e das tecnologias levaram a que os requisitos energéticos tenham mudado bastante ao longo dos anos. O consumo de energia tem sofrido grandes mudanças ao longo dos anos, nomeadamente com o seu aumento e a procura por novas fontes. Esta procura por novas fontes de energia resulta também das preocupações ambientais, sendo que atualmente mais de metade da energia consumida a nível mundial é derivada de produtos fósseis [1].

Na Figura 1 é possível ver a evolução do consumo de energia a nível mundial entre 1965 e 2020.

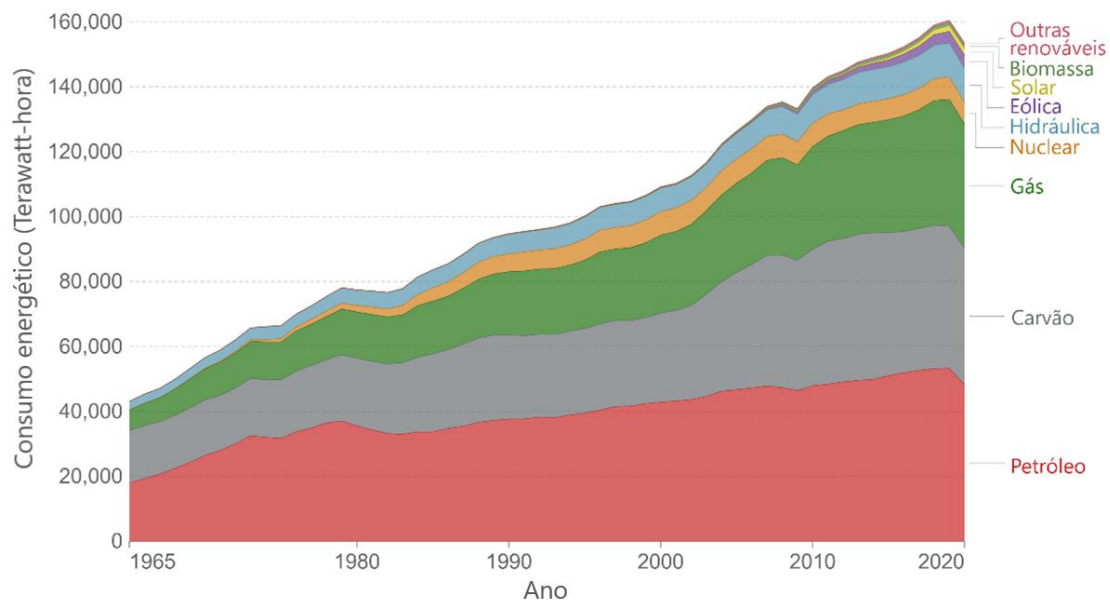


Figura 1 – Evolução mundial do consumo de energia anual por fonte energética entre 1965 e 2020 [1].

Pelo gráfico da Figura 1 é possível verificar que as energias renováveis estão a aumentar a sua influência, isto muito devido ao investimento que está a ser feito, principalmente por países mais desenvolvidos, com o objetivo de atingir a neutralidade carbónica.

Na Figura 2 estão representados os dados relativamente ao balanço europeu e na Figura 3 os dados do consumo energético em Portugal entre 1965 e 2020.

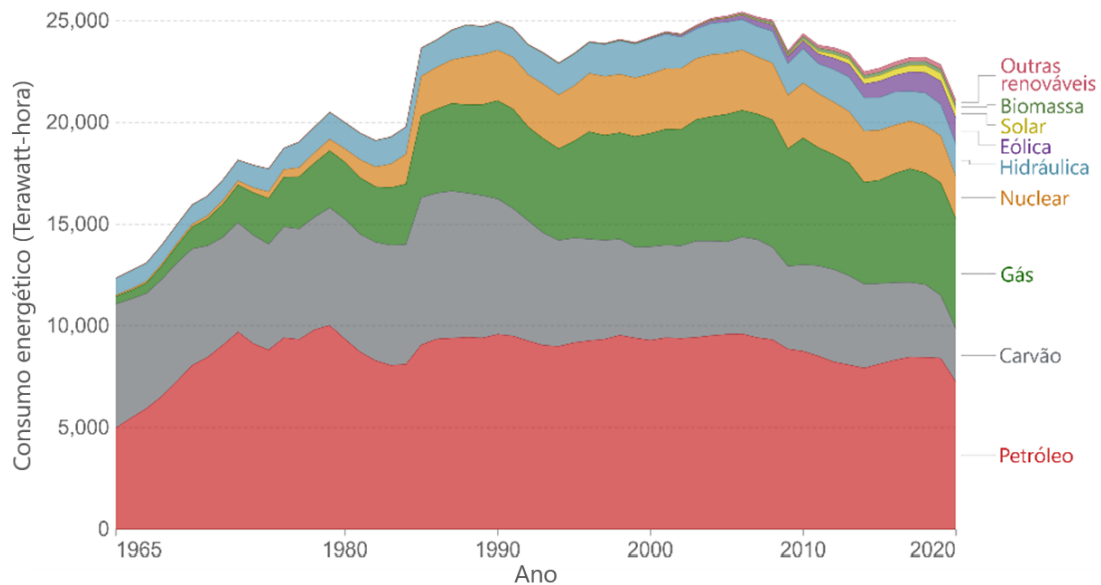


Figura 2 - Evolução europeia do consumo de energia anual por fonte energética entre 1965 e 2020 [2].

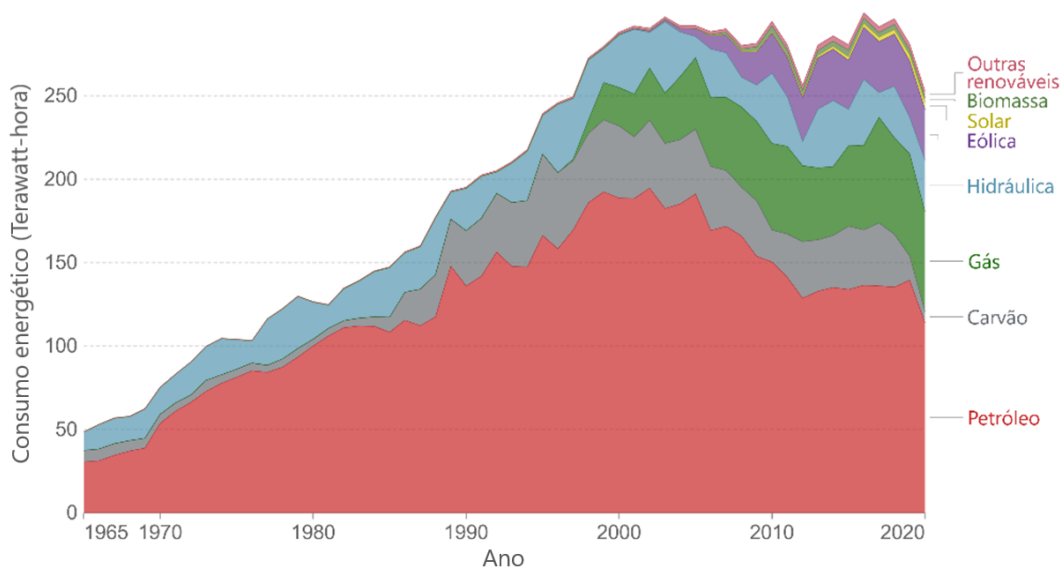


Figura 3 - Evolução portuguesa do consumo de energia anual por fonte energética entre 1965 e 2020 [3].

Na Figura 2 é possível ver o balanço do consumo energético europeu, que comparativamente ao balanço mundial demonstra uma evolução mais positiva com a diminuição do consumo de combustíveis fósseis, mas onde podemos verificar uma maior evolução nas últimas décadas é relativamente aos dados do consumo energético em Portugal, que como podemos verificar na Figura 3 sofreu uma redução muito significativa no consumo dos combustíveis fósseis mais poluentes como o carvão e o petróleo, alterando as suas fontes de energia para soluções com menor impacto ambiental, como as energias renováveis.

Apesar de todos os benefícios que as energias renováveis possuem, estas têm também o grande inconveniente de estarem sujeitas à imprevisibilidade da natureza. Energias como a hídrica, a eólica e a solar dependem muito de recursos naturais que não estão disponíveis constantemente, como é o caso das reservas das barragens, o vento e a incidência da luz solar. De modo a resolver este inconveniente é necessário desenvolver soluções de armazenamento de energia para que a energia produzida em excesso possa ser armazenada e usada em situações em que a produção não é suficiente.

Atualmente existem já diversas tecnologias que permitem realizar o armazenamento de energia, mas para determinadas aplicações como as energias renováveis a viabilidade dessas tecnologias é baixa, em alguns casos por apresentarem uma densidade energética demasiado baixa, em outros casos por terem um custo demasiado elevado.

Os novos sistemas de armazenamento de energia têm de corresponder às novas necessidades do setor, nomeadamente permitir um maior armazenamento de carga no menor espaço possível, para que possam ser aplicados em quaisquer situações e a um custo suportável.

A tecnologia que atualmente melhor preenche os requisitos são as baterias e a constante evolução desta tecnologia tem permitido um aumento ano após ano da densidade energética destes componentes. Atualmente o tipo de baterias mais usadas são as de íões de lítio, uma tecnologia que apareceu primeiramente nos dispositivos eletrónicos e mais recentemente em soluções de mobilidade como os veículos elétricos.

De modo a responder ao aumento da procura desta tecnologia nos próximos anos, serão necessárias grandes quantidades de matéria-prima, sendo que a extração destas podem também representar perigos para o ambiente.

Ao longo desta dissertação será realizada uma análise do ciclo de vida de uma das matérias-primas essenciais à produção de baterias de íões de lítio, que é o lítio.

1.2 Objetivos

Com base no que já foi referido no ponto anterior, esta dissertação terá o objetivo de analisar o ciclo de vida do lítio em aplicações de armazenamento de energia.

Para isso será realizado um estudo dos processos de extração e transformação do mineral, a sua abundância e essencialmente os impactos derivados dessa extração e transformação, com o objetivo de minimizar esses impactos.

Será também realizado um estudo dos processos de reconversão ou descarte do lítio, os seus impactos ambientais e como estes podem ser minimizados.

1.3 Estrutura

A estrutura desta dissertação estará dividida em três capítulos, sendo o primeiro capítulo uma introdução ao tema que será abordado, o enquadramento atual e quais os objetivos pretendidos.

No segundo capítulo é realizada uma pesquisa bibliográfica a todos os temas importantes para o desenvolvimento desta dissertação e a sua análise e, por fim, no terceiro capítulo são realizadas as conclusões e as propostas para trabalhos futuros.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- 2.1 Caraterização do Lítio
- 2.2 Processos de extração do mineral
- 2.3 Processos de transformação do mineral
- 2.4 Processos de transformação do lítio em produto de acumulação de energia
- 2.5 Impactos ambientais da extração, transformação e industrialização do lítio
- 2.6 Reconversão ou descarte do lítio
- 2.7 Ciclo de vida do lítio
- 2.8 Soluções alternativas ao lítio

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caracterização do Lítio

O lítio é um metal alcalino identificado em 1817 pelo químico sueco Johan August Arfwedson [4]. Este metal está amplamente presente na natureza embora que não no seu estado elementar devido à sua reatividade. Pode ser encontrado em quantidades vestigiais em muitas rochas, solos e em águas naturais, apesar que na maioria dos casos a sua extração não seja economicamente viável [5].

Este elemento metálico é o mais leve da tabela periódica com o número atômico 3, é de cor prateada, não tem cheiro, é um material dúctil e é bastante reativo quando exposto a água ou azoto [6].

Na Figura 4 é possível ver o aspeto físico do lítio.



Figura 4 – Aspeto físico do lítio [7].

Algumas propriedades do lítio estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades do lítio [8].

Propriedade	Valor	Unidade
Símbolo	Li	[-]
Número atômico	3	[-]
Massa atômica	6,941	U
Densidade	535	Kg/m ³
Ponto de fusão	181	°C
Ponto de ebulição	1342	°C
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado	[-]
Dureza	0,6	Mohs
Condutividade elétrica	0,108 x10 ⁶	1/Ω.cm
Condutividade térmica	84,7	W/m.K

2.1.1 Aplicações do lítio

O lítio tem atualmente diversos usos. As suas aplicações variam desde o fabrico de dispositivos de armazenamento de energia, sendo este setor onde esta dissertação se irá focar, mas é também utilizado para outras aplicações como por exemplo o fabrico de produtos cerâmicos e vidros, a medicina, a produção de massas lubrificantes e de ligas leves [9].

Na Figura 5 está representada a distribuição do consumo de lítio por setor no ano de 2010 e na Figura 6 a mesma distribuição no ano de 2020.

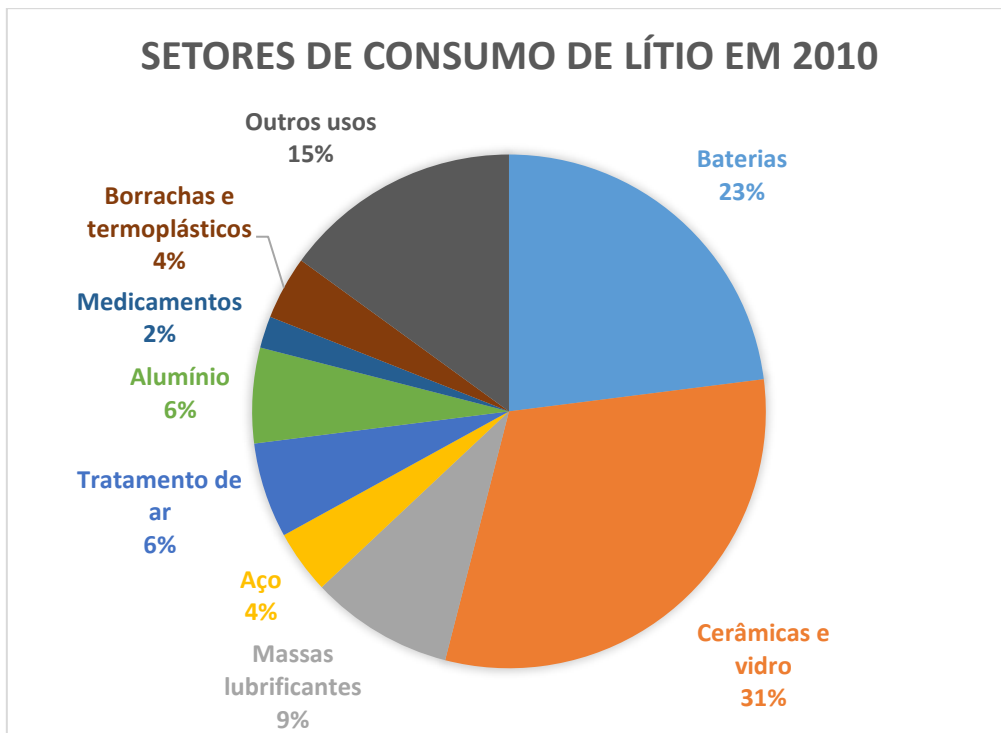


Figura 5 – Consumo de Lítio por setor em 2010 [9].

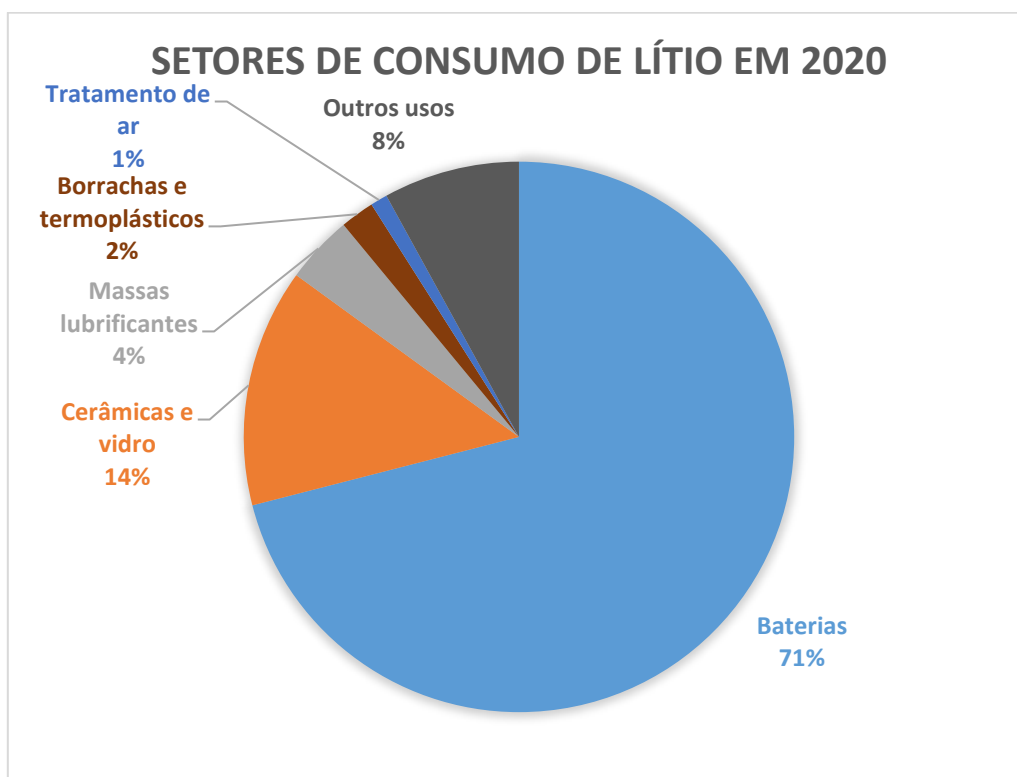


Figura 6 – Consumo de Lítio por setor em 2020 [9].

Da análise da Figura 5 e da Figura 6 é possível verificar o aumento significativo do consumo de lítio para o fabrico de baterias comparado aos outros setores.

Até recentemente, o principal uso do lítio era na indústria das cerâmicas e do vidro onde este é usado para reduzir a viscosidade e a temperatura de processamento do vidro e das cerâmicas, permitindo assim reduzir os custos de produção. É também usado para o fabrico de cerâmicas e de vidros resistentes ao calor e ao choque térmico, por diminuir a expansão térmica, conferindo uma melhor resistência [10]–[13].

O lítio apresenta também boas propriedades farmacêuticas. Atualmente o seu uso em quantidades muito reduzidas é relativamente comum em casos de doença bipolar, depressão nervosa e manias [14].

Muitos estudos têm sido realizados de modo a descobrir todos os efeitos que o consumo de lítio pode ter, havendo já estudos que relacionam o seu consumo com a redução do risco de doenças como Alzheimer, obesidade e diabetes tipo 2 [15]. Outro estudo realizado indica que níveis mais elevados de lítio na água de consumo podem estar associados a menores taxas de suicídio na população em geral [16], [17].

Apesar dos efeitos positivos deste fármaco o seu consumo tem vindo a diminuir ao longo das últimas duas décadas justificado por possíveis efeitos secundários como doenças renais e problemas de tiroide, mas também pelo aparecimento de novos fármacos no mercado [18], [19].

Outro setor com grande consumo de lítio é no fabrico de massas lubrificantes. Este produto é constituído por um óleo base, um espessante e aditivos, sendo o lítio um dos constituintes mais usados para o fabrico do espessante, permitindo obter massas lubrificantes com excelentes propriedades [20]. Estes produtos são bastante aplicados em diversas indústrias como a automóvel, a aeroespacial, a naval e em equipamento industrial [21]–[23].

Um outro papel importante do lítio é na produção de ligas de alumínio, onde a introdução deste elemento representa uma significativa melhoria das suas propriedades [24]. Estas ligas são essencialmente usadas nas indústrias dos transportes, principalmente a indústria aeronáutica, isto por apresentar uma menor densidade, uma melhor resistência à fadiga e corrosão, e melhores propriedades mecânicas. Apesar de as ligas alumínio-lítio serem mais dispendiosas que as ligas de alumínio, estas permitem aumentar o desempenho e ao mesmo tempo diminuir os custos com combustível e manutenção, através da redução da massa e das melhores propriedades [25], [26].

Outras aplicações do lítio variam desde o uso no fabrico de polímeros, aplicações militares, indústria nuclear e na purificação do ar em sistemas de ar condicionado [27], [28].

2.1.2 Armazenamento de energia

Os dispositivos de armazenamento de energia mais comuns atualmente são as baterias e funcionam através de reações químicas. O aparecimento do lítio nesta tecnologia remonta à década de 1970, sendo que a sua comercialização começou na década de 90 [29], [30]. A Figura 7 apresenta diversos formatos comuns de baterias e células de lítio.



Figura 7 – Diferentes formas e tamanhos de bateria de lítio [31].

Ao longo dos anos tem havido uma grande investigação e desenvolvimento desta tecnologia, sendo que atualmente as baterias de íões de lítio representam a grande maioria do mercado de baterias. No gráfico da Figura 8 conseguimos ver a evolução da densidade energética e energia específica das baterias de lítio.

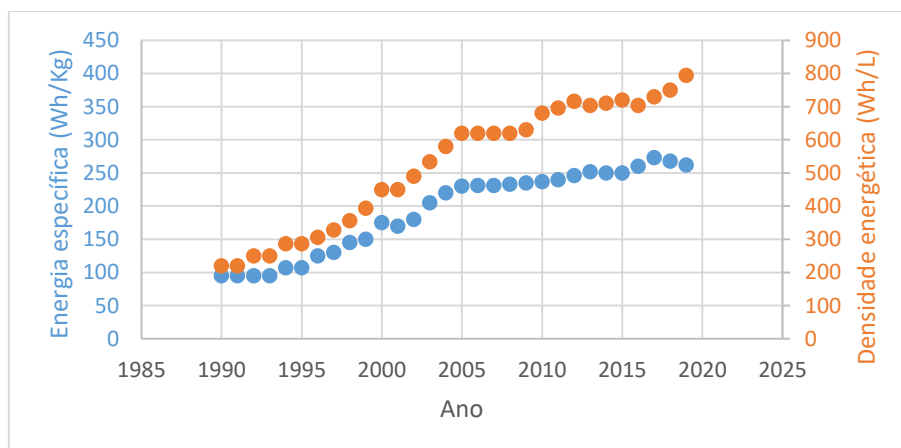


Figura 8 - Evolução da energia específica e da densidade energética ao longo dos anos de uma bateria de lítio de uso comum [32].

No gráfico da Figura 8 é possível verificar a tendência crescente da energia específica e da densidade energética ao longo dos anos sendo também possível verificar alguns pontos com descida da energia específica ou densidade energética. Estes pontos podem resultar de questões de segurança ou também o aumento de um dos fatores pode resultar na diminuição do outro.

O lítio é ideal para esta aplicação devido a ser o metal com menor densidade, possuir o maior potencial eletroquímico e possuir a maior densidade energética de entre todos os outros metais [33], [34].

Esta tecnologia começou por ser aplicada a pequenos dispositivos eletrónicos como telemóveis e computadores, e é atualmente aplicada em maior escala em veículos elétricos ou híbridos e mais recentemente em sistemas de armazenamento de energia domésticos e industriais [35].

Existem atualmente diversas baterias à base do lítio recarregáveis, variando na sua composição química [36], [37]. As que são mais comumente usadas são as seguintes:

- Óxido de lítio-cobalto (LiCoO_2) – LCO:

São formadas por um cátodo de óxido de lítio-cobalto e um ânodo de grafite e incluem níquel, manganês e alumínio, de modo a melhorar a capacidade de carregamento, o custo e a longevidade.

As desvantagens deste tipo de baterias é a baixa estabilidade térmica, capacidade de carga limitada e uma vida relativamente curta.

A alta energia específica das baterias LCO fazem delas a escolha mais popular para o uso em telemóveis, *tablets*, computadores portáteis e câmaras digitais [38].

Na Figura 9 vemos quais os fatores mais vantajosos deste tipo de baterias.

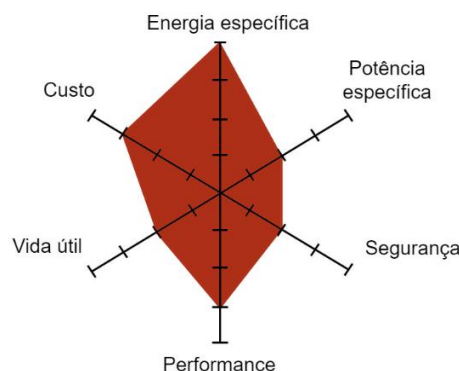


Figura 9 - Propriedades das baterias LCO [38].

- Óxido de lítio-manganês (LiMn_2O_4) – LMO

Formadas por um cátodo de lítio manganês e um ânodo de grafite, as baterias LMO apresentam uma estabilidade térmica elevada e uma maior segurança, mas com um número de ciclos e vida da bateria limitada.

Estas baterias apresentam uma baixa resistência interna das células, permitindo assim um carregamento rápido e alta corrente de descarga. São usadas em ferramentas elétricas, instrumentos médicos e em alguns veículos elétricos ou híbridos [38].

Na Figura 10 vemos as propriedades das baterias LMO.

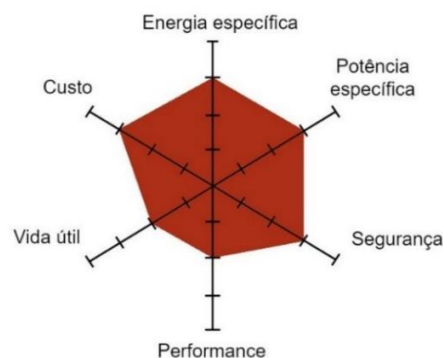


Figura 10 - Propriedades das baterias LMO [38].

- Óxido de lítio-níquel-manganês-cobalto (LiNiMnCoO_2) – NMC

As células NMC suportam altas taxas de descarga a baixas temperaturas, permitem fácil monitorização térmica e elétrica e os materiais que as constituem são de relativamente baixo custo e de grande disponibilidade.

Este tipo de bateria é essencialmente usado para ferramentas elétricas industriais e veículos elétricos [38].

Na Figura 11 vemos as propriedades relativas às baterias NMC.

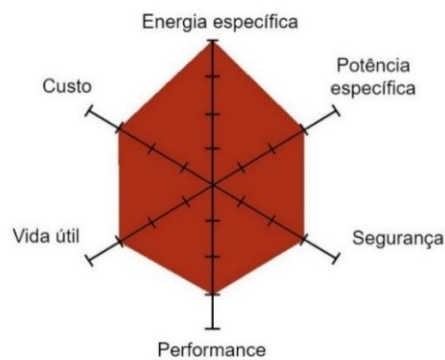


Figura 11 - Propriedades das baterias NMC [38].

- Fosfato de ferro de lítio (LiFePO_4) – LFP

A utilização de fosfatos no cátodo proporciona uma boa estabilidade térmica e um bom desempenho eletroquímico. As baterias LFP possuem níveis elevados de densidade de potência devido aos materiais com baixa resistência interna e são tolerantes a elevadas taxas de carga e descarga.

A desvantagem deste tipo de células é o nível de tensão nominal baixo e conseqüentemente baixos níveis de energia específica. Este tipo de baterias é usado em veículos pesados e em alguns veículos ligeiros elétricos [38].

Na Figura 12 temos as propriedades das baterias LFP.

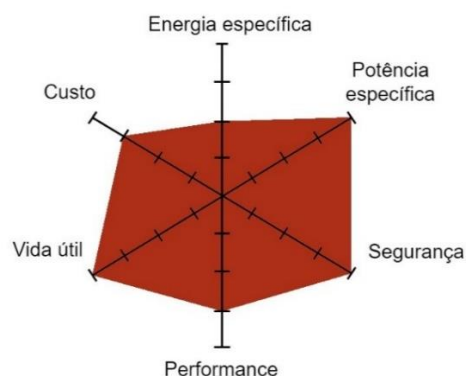


Figura 12 - Propriedades das baterias LFP [38].

- Óxido de lítio-níquel-cobalto-alumínio (LiNiCoAlO_2) – NCA

As baterias de NCA oferecem elevada estabilidade térmica, elevados níveis de energia e potência específica e suportam um elevado número de ciclos de vida.

Os pontos negativos deste tipo de baterias estão relacionados com a segurança na utilização, sendo necessário monitorizar e controlar as células, e o custo dos materiais de fabrico. São usadas em aplicações industriais e em veículos elétricos [38].

Na Figura 13 temos as propriedades das baterias NCA.

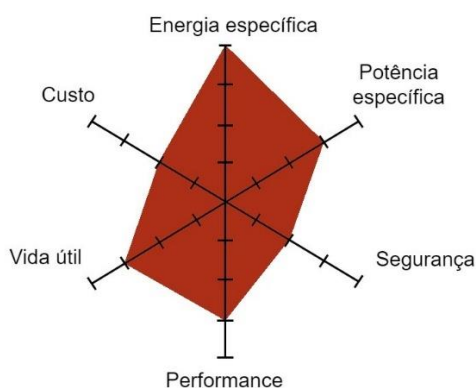


Figura 13 - Propriedades das baterias NCA [38].

Na Tabela 2 é realizada uma comparação das propriedades dos tipos de baterias de lítio.

Tabela 2 - Comparação entre baterias de íões de lítio [36].

Tipo de bateria	LCO	NCA	NMC	LMO	LFP
Tensão nominal (V)		3,6		3,7	3,2
Tensão mínima de carga (V)		3,0			2,5
Tensão máxima de carga (V)		4,2			3,65
Tensão mínima (V)		2,5			2,0
Energia específica (Wh/kg)	175	230	185	125	105
Número médio de ciclos	700	500	1500	500	1500

Na Tabela 2 é possível comparar as características das diversas baterias de lítio. A escolha do tipo de bateria para uma determinada aplicação irá depender dos requisitos dessa aplicação e qual das diversas baterias corresponde melhor a esses requisitos.

Novos desenvolvimentos na tecnologia de baterias de lítio ocorrem constantemente [39], [40], procurando obter melhores desempenhos, maior segurança e ao mesmo tempo reduzir o custo de produção, permitindo assim aumentar a eficiência, introduzir esta tecnologia em aplicações que atualmente não são viáveis como, por exemplo, na eletrificação de veículos pesados de mercadorias ou sistemas de armazenamento de energia em grande escala [41].

Estes desenvolvimentos podem suceder de alterações como por exemplo da composição química ou simplesmente da geometria em busca de melhores densidades energéticas, maior segurança, melhores tempos de carregamento e um menor custo. Tecnologias como as recentes baterias de estado sólido [42], [43] e as células 4680 da Tesla são desenvolvimentos que permitem obter melhorias em todos esses critérios.

2.2 Processos de extração do mineral

Com o aumento da procura por métodos de armazenamento de energia, em especial para aplicações de mobilidade elétrica, a necessidade de matéria-prima tem também aumentado. Sendo o lítio uma das principais matérias-primas no fabrico deste tipo de tecnologia, a sua exploração tem aumentado significativamente ao longo dos anos, sendo que entre 2010 e 2020 ocorreu um aumento de 300% na produção de lítio, Figura 14, e a procura deverá continuar a aumentar, podendo ultrapassar a oferta dentro de poucos anos como representado na Figura 15.



Figura 14 - Evolução da produção de lítio (*dados preliminares) [44], [45].

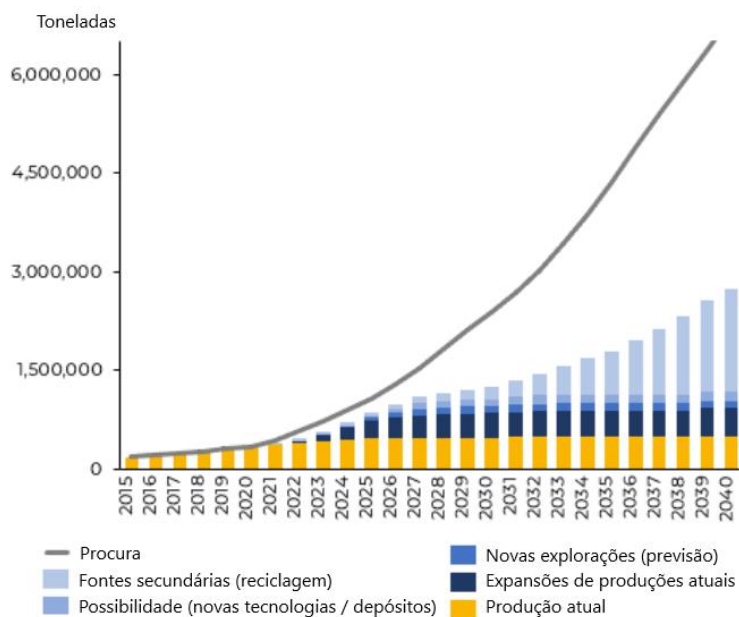


Figura 15 - Previsão da procura e oferta de Carbonato de lítio equivalente entre 2015 e 2040 [46].

A quase totalidade da produção de lítio atualmente é proveniente de apenas nove países, assinalados na Figura 16, sendo a Austrália, o Chile e a China os principais produtores de lítio com 86% da totalidade do lítio produzido mundialmente em 2020. Na Figura 17.é possível ver a distribuição relativa por país da extração de lítio.

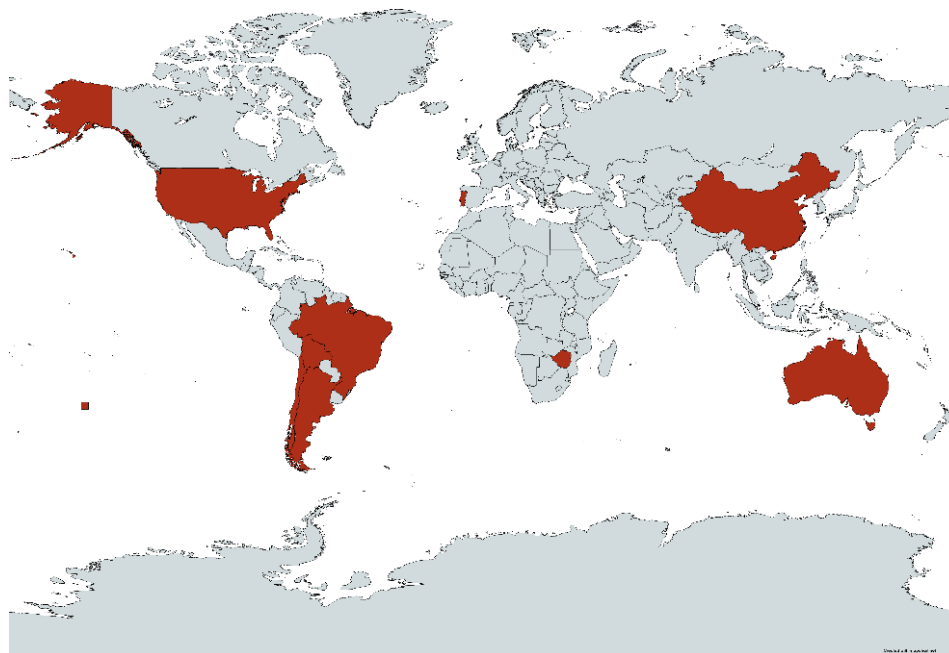


Figura 16 - Países produtores de lítio [47].

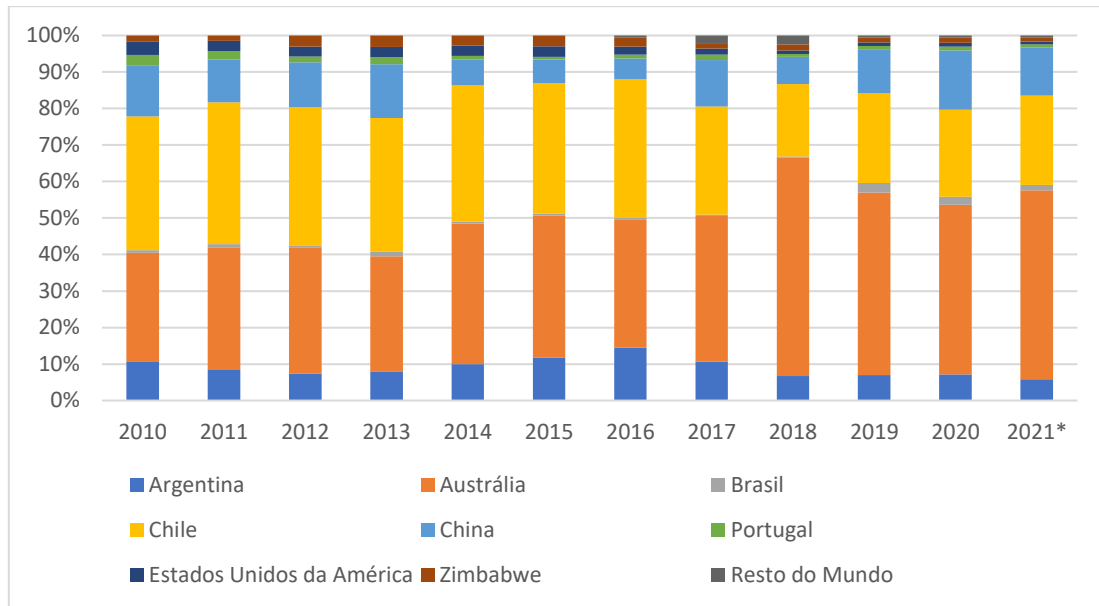


Figura 17 - Percentagem de produção de lítio por país [44], [45].

Para além dos depósitos de lítio atualmente em exploração, há ainda outros depósitos identificados em diversos países, Figura 18.

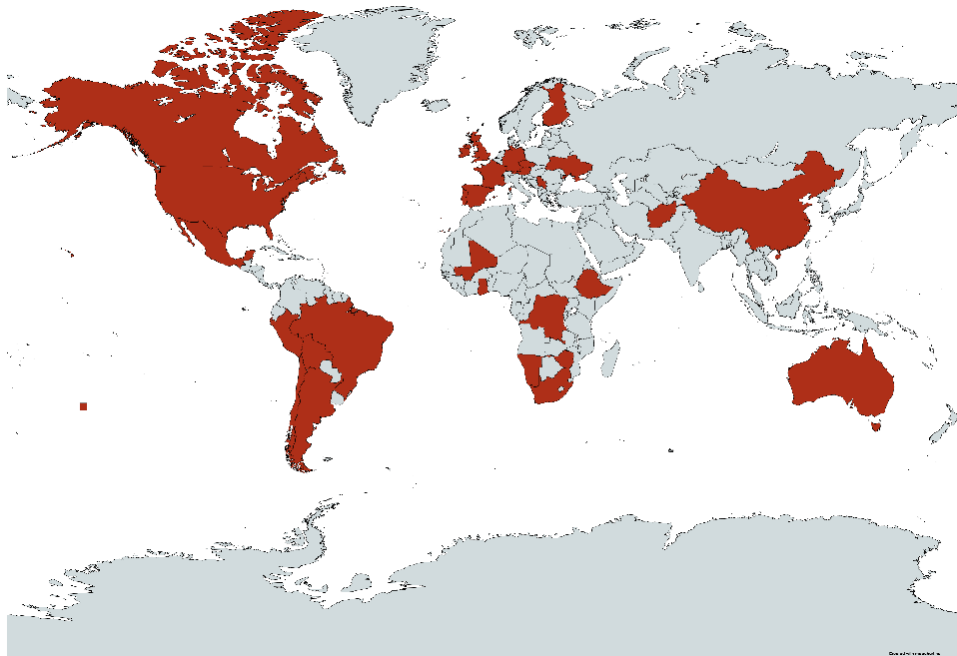


Figura 18 - Países com depósitos conhecidos de lítio [47].

A extração do lítio pode ser efetuada através de diversos métodos, sendo que atualmente são usadas essencialmente duas fontes de extração, através de minas a céu aberto de pegmatitos e através de lagoas de evaporação de salmoura [48].

O método de exploração em minas a céu aberto é usado quando o lítio está presente em rochas, majoritariamente pegmatitos ou granitos. Este tipo de mina está presente na Austrália, na China, no Brasil, em Portugal e no Zimbabué, sendo que apenas a partir deste método de exploração na Austrália, foi extraído 46% da mineração total de lítio em 2020.

Na Figura 19 conseguimos ver uma mina de lítio a céu aberto localizada na Austrália.



Figura 19 - Mina de lítio em Greenbush, Austrália [49].

Existem diversos minérios procurados neste tipo de extração, variando na sua abundância, na concentração de lítio e na dificuldade de extração do mesmo.

Na Tabela 3 temos os principais minérios que contêm lítio.

Tabela 3 – Pegmatitos e granitos mais importantes com lítio na sua composição [50].

Nome do Mineral	Fórmula Química	Concentração de lítio (percentagem mássica)
Ambligonite	$(\text{Li,Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F,OH})$	3,44
Elbaíte	$\text{Na}(\text{Li,Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	1,89
Eucryptite	LiAlSiO_4	5,51
Hectorite	$\text{Na}_{0,3}(\text{Mg,Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,54
Jadarite	$\text{LiNaB}_3\text{SiO}_7(\text{OH})$	3,38
Lepidolite	$\text{K}(\text{Li,Al})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$	3,58
Montrebasite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH,F})$	4,74
Petalite	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2,09
Espodumena	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3,73
Zabuyelite	Li_2CO_3	18,79

Dos minerais apresentados na Tabela 3, os tipos de pegmatitos mais comumente minados são a Espodumena, a Petalite, a Lepidolite e a Ambligonite, Figura 20.



Figura 20 - Minério de Espodumena [51].

Apesar de outros minerais da Tabela 3 apresentarem uma maior concentração de lítio, a sua pouca abundância e o custo de processamento faz com que, por vezes, a sua extração não seja economicamente viável.

A extração do minério é realizada através de explosões ou furações e é posteriormente transportado para uma central de processamento para posterior refinamento.

Este processo permite obter uma grande produtividade de lítio, mas apresenta também diversos pontos negativos.

As explorações de lítio em minas de céu aberto requerem normalmente uma grande quantidade de recursos devido às elevadas quantidades de minério que necessitam de ser transportados e têm um grande impacto ambiental e social nas zonas envolventes à mina. A necessidade de deslocar cidadãos, a destruição da paisagem, a poluição sonora, a poluição do ar e o risco de poluição de lençóis de água são fatores que fazem com que haja uma grande resistência da população à abertura de novas minas deste tipo [52].

O tipo de exploração de lítio existente em Portugal é o mencionado anteriormente, a exploração em mina de céu aberto, sendo que atualmente a produção é na sua totalidade aplicada em indústrias e não no fabrico de produtos de armazenamento de energia [53], [54].

Atualmente existe um grande número de propostas de extração de minério de lítio em Portugal, estando algumas já com exploração atribuída e outras ainda em fase de prospeção.

Na Figura 21 é possível ver os concelhos com interesse para exploração de lítio no centro e norte de Portugal.

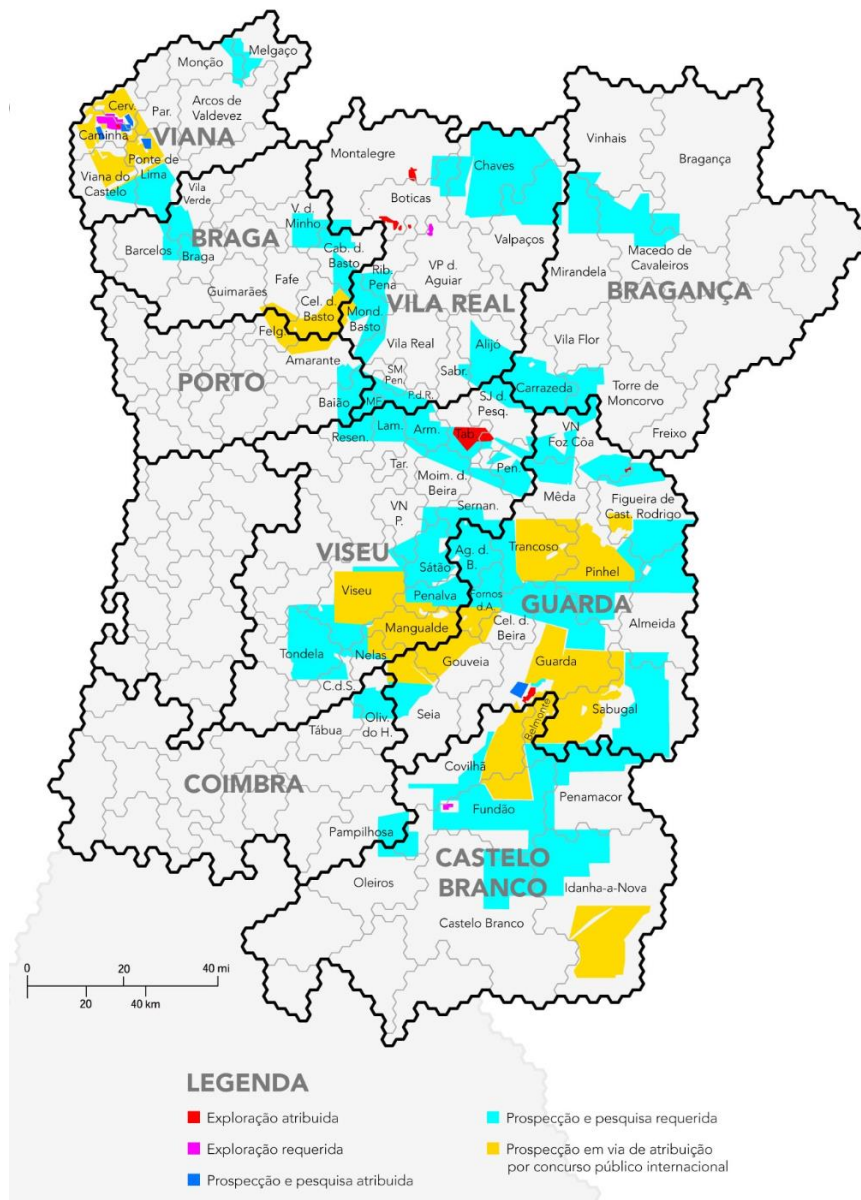


Figura 21 - Áreas requeridas, atribuídas e em vias de atribuição para prospeção ou exploração de lítio entre 2016 e 2021 [55].

A exploração de lítio através de lagoas de evaporação de salmoura são utilizadas quando o lítio está contido em depósitos de salmoura subterrâneos ricos em diversos minerais como potássio, magnésio e lítio. A extração de lítio através deste processo é atualmente usada na China, nos Estados Unidos, no Chile, na Argentina e na Bolívia [56].

Na Figura 22 temos o Salar de Atacama, localizado no Chile, uma mina de extração de lítio através de evaporação de salmoura.



Figura 22 - Salar de Atacama, Chile [57].

Este processo consiste na bombagem de salmoura localizada em depósitos subterrâneos através de tubagens para lagoas de evaporação. Aqui é usada a energia solar como um recurso natural para evaporação e permitir obter uma maior concentração dos minerais. Assim que os níveis de concentração sejam os pretendidos, a solução de minerais é enviada para novas lagoas onde será sujeita a posterior purificação, obtendo assim uma solução com alta concentração de lítio.

A duração deste processo pode ir de um a dois anos, desde a extração da salmoura até à obtenção da solução com alta concentração de lítio. Esta solução necessita de um posterior refinamento de modo a obter lítio que possa ser aplicado nas diferentes indústrias.

A exploração de lítio através deste processo está limitada pela sua localização, sendo necessário uma elevada exposição solar, uma baixa taxa de precipitação e uma grande área para a viabilidade deste método de exploração [58].

Tal como a exploração de lítio em minas de céu aberto, também as lagoas de evaporação apresentam aspetos negativos ambientais e sociais. Devido à necessidade de um elevado número de lagoas, uma operação de extração de lítio através deste processo ocupa uma grande área. No caso da exploração de Salar de Atacama no Chile, as lagoas ocupam uma área de aproximadamente 44 km². Por esse motivo, este tipo de exploração está normalmente localizado em grandes planícies e causam um grande impacto ambiental no ecossistema e nas comunidades envolventes [59].

Outros métodos e fontes de extração do lítio têm sido estudados e desenvolvidos nos últimos anos, como a extração a partir de depósitos sedimentares em que o processo é similar ao de extração de pegmatitos, mas sem a necessidade do uso de explosivos ou

furações para extrair o minério, visto que são macios, mas o processo em desenvolvimento mais promissor é a extração direta de lítio (DLE).

A extração direta de lítio utiliza como fonte depósitos subterrâneos de salmoura a alta temperatura. O processo envolve a bombagem da salmoura a altas temperaturas para a superfície e, através de reações químicas, separar o lítio dos restantes constituintes, para que sejam novamente bombeados para os depósitos subterrâneos, obtendo assim lítio com um elevado grau de pureza [60].

Na Figura 23 está representado o processo de extração direta de lítio simplificado.

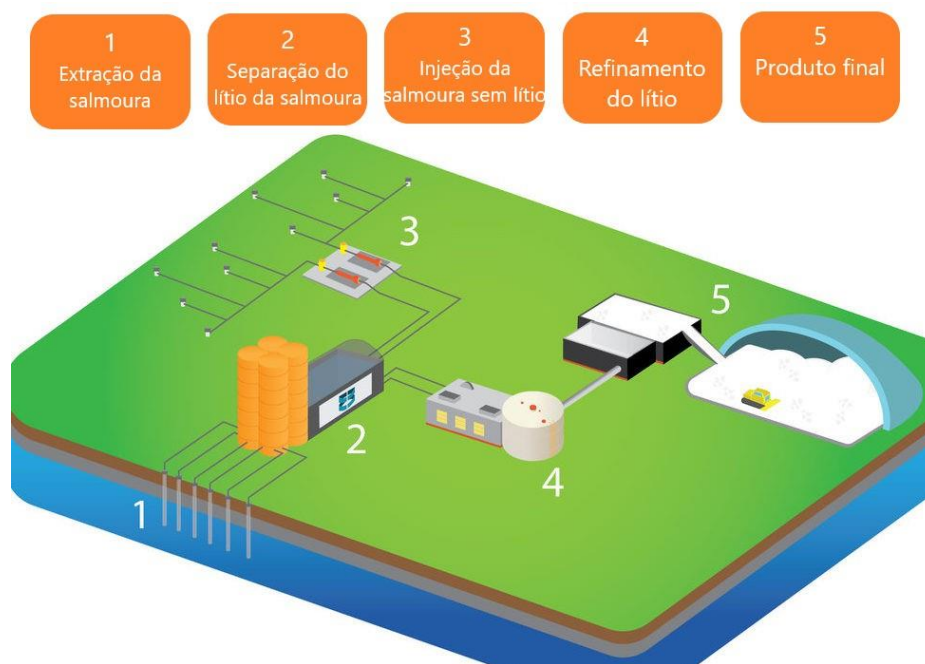


Figura 23 - Processo de extração direta de lítio [61].

Este processo é realizado em circuito fechado e é ecologicamente mais amigável, quando comparado com os processos de extração mencionados anteriormente, por necessitar de uma área bastante mais reduzida, necessitar de menos recursos e ter pouco impacto nos depósitos de salmoura subterrâneos. Outras vantagens deste processo é o consumo reduzido de água e o facto de ser bastante mais rápido, comparativamente aos processos atualmente usados.

Uma das maiores vantagens deste processo é a possibilidade de funcionar juntamente a uma central termoelétrica. Atualmente este tipo de depósitos de salmoura de alta temperatura é já usada nos Estados Unidos para geração de energia elétrica e estão já em desenvolvimento instalações que permitem juntar a geração de energia elétrica e simultaneamente a produção de lítio [62], [63].

Na Figura 24 conseguimos ver o projeto apresentado pela empresa Controlled Thermal Resources de uma instalação para geração de energia elétrica e extração de lítio, junto ao Salton Sea na Califórnia, estando previsto entrar em funcionamento em 2023.



Figura 24 - Projeto da *Controlled Thermal Resources* para instalações de geração de energia e extração de lítio na Califórnia [64].

2.3 Processos de transformação do mineral

A transformação do produto da extração em lítio, passível de ser usado nas diferentes indústrias, dependerá do processo de extração e tem maioritariamente como produto final carbonato de lítio ou hidróxido de lítio [65]. Atualmente, a quase totalidade do lítio é processado e refinado em apenas três países, a China, o Chile e a Argentina [66].

Em minérios extraídos de minas a céu aberto, nomeadamente os apresentados na Tabela 3, e de depósitos sedimentares, o processo de transformação é bastante similar entre eles. Sendo assim, será realizada uma análise ao processo de transformação e retificação a partir do minério de espodumena, devido a ser o mais abundantemente explorado [67], [68].

Na Figura 25 temos uma central de processamento de espodumena na Austrália que entrou em funcionamento em maio de 2022.



Figura 25 - Central de processamento de espodumena Tianqi em Kwinana, Austrália [69].

Após a entrada do mineral no centro de processamento, este é submetido a uma série de trituradoras que permitem reduzir o tamanho do grão para aproximadamente 150 μm e, posteriormente, ser enviado para processos de flotação de modo a eliminar impurezas, obtendo um concentrado de espodumena.

Para a extração do lítio contido no concentrado de espodumena, podem ser utilizados dois métodos principais, o indireto e o direto. O mais comumente usado é o processo indireto que consiste em converter espodumena- α em espodumena- β antes da aplicação de processos químico ou alcalinos, sendo que no caso do método direto os processos químicos ou alcalinos são aplicados diretamente à espodumena- α .

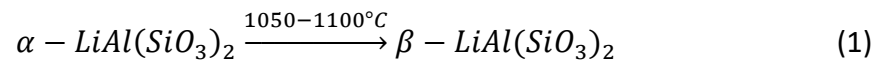
A espodumena- β é obtida por aquecimento do concentrado de espodumena a temperaturas entre 1050°C e 1100°C, alterando assim a sua composição e mantendo-se na nova fase quando arrefecida. Isto pode ser alcançado através de dois tipos de tratamentos térmicos, a ustulação e a calcinação.

A ustulação é um método menos utilizado e é realizada na presença de ar, criando assim condições para que o oxigénio reaja com os minerais obtendo óxido de lítio (Li_2O), podendo também ser adicionados aditivos de modo a obter sulfato de lítio (Li_2SO_4).

O processo mais comumente utilizado nesta fase é a calcinação. Neste caso, o tratamento térmico é realizado na ausência de ar e geralmente com a presença de aditivos como óxido de cálcio (CaO) ou carbonato de cálcio (CaCO_3). Este processo pode resultar na decomposição dos elementos voláteis ou em alterações estruturais, transformando aluminossilicatos em óxido de lítio (Li_2O) e sulfato de lítio (Li_2SO_4).

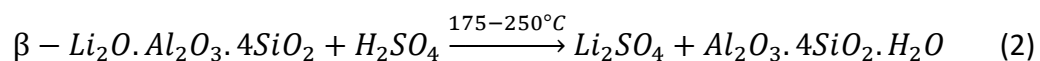
A energia necessária para efetuar estes tratamentos representa um custo significativo no processamento do concentrado de espodumena.

Esta reação está representada na seguinte equação:

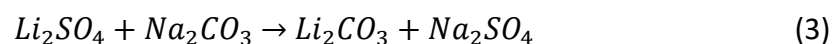


A utilização do método indireto ou direto terá influência nos processos acídicos ou alcalinos que poderão ser aplicados, bem como as condições da sua aplicação [70], [71].

O processo acídico mais comumente usado é através de ácido sulfúrico. Este ácido pode ser adicionado à espodumena- β e aquecido a temperaturas entre 175°C e 250°C de modo a obter sulfato de lítio (Li_2SO_4):



O sulfato de lítio (Li_2SO_4) pode ser dissolvido em água e os resíduos removidos por filtração. Esta solução é depois misturada com carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou dióxido de carbono (CO_2), de modo a obter carbonato de lítio (Li_2CO_3) como precipitação:

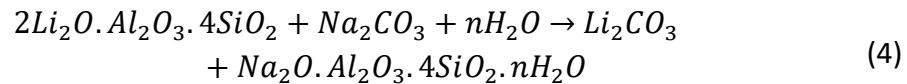


No caso da utilização do método direto, o ácido sulfúrico pode também ser aplicado à espodumena- α , sendo o processo muito similar, alterando os requisitos da reação para temperaturas entre 250°C e 400°C e a necessidade de pressões entre 0,35 MPa e 3,5 MPa.

A aplicação de outros ácidos já foi estudada ou já é aplicada em menor escala como, por exemplo, o uso de ácido fluorídrico (HF) para obtenção de fluoreto de lítio (LiF), o uso de ácido clorídrico (HCl) para obtenção de cloreto de lítio (LiCl) e o uso de ácido nítrico para obtenção de nitrato de lítio ($LiNO_3$).

Relativamente aos processos alcalinos, são efetuados em condições de temperatura e pressão geralmente superiores aos processos acídicos.

Um dos processos alcalinos é a lixiviação sob pressão. Este método pode apenas ser aplicado à espodumena- β e consiste na adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e submetendo a mistura a temperaturas entre 175°C e 250°C e a pressões entre 0,8 MPa e 4,3 MPa em autoclave:

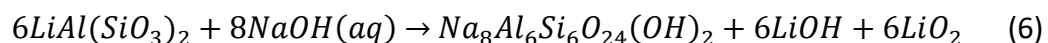


A solução é então sujeita a lixiviação através de dióxido de carbono (CO_2) e aquecida de modo a precipitar de novo carbonato de lítio (Li_2CO_3):

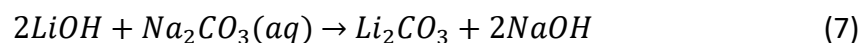


As maiores desvantagens deste processo é a elevada complexidade e o elevado custo do autoclave.

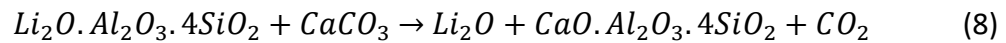
Um segundo processo alcalino utiliza hidróxido de sódio (NaOH) a temperaturas entre 100°C e 200°C e pressões de 0,1 MPa a 1,7 MPa no caso de espodumena- β e temperaturas entre 200°C e 500°C às mesmas pressões no caso de espodumena- α , originando hidróxido de lítio (LiOH):



O hidróxido de lítio é então sujeito a lixiviação em água, dando origem a carbonato de lítio (Li_2CO_3):



Outro processo alcalino pode ser aplicado quando é usado carbonato de cálcio (CaCO_3) como aditivo aquando da calcinação da espodumena, criando a seguinte reação:



A solução é então sujeita a lixiviação em água de modo a extrair hidróxido de lítio (LiOH), que posteriormente pode ser transformado em carbonato de lítio (Li₂CO₃).

Após o processo ácido ou alcalino o produto final é filtrado, lavado e seco, de modo a estar pronto para ser aplicado na indústria para fabrico de sistemas de armazenamento de energia ou outros tipos de aplicações.

A Figura 26 apresenta um fluxograma simplificado do processamento de espodumena, de forma a obter lítio.

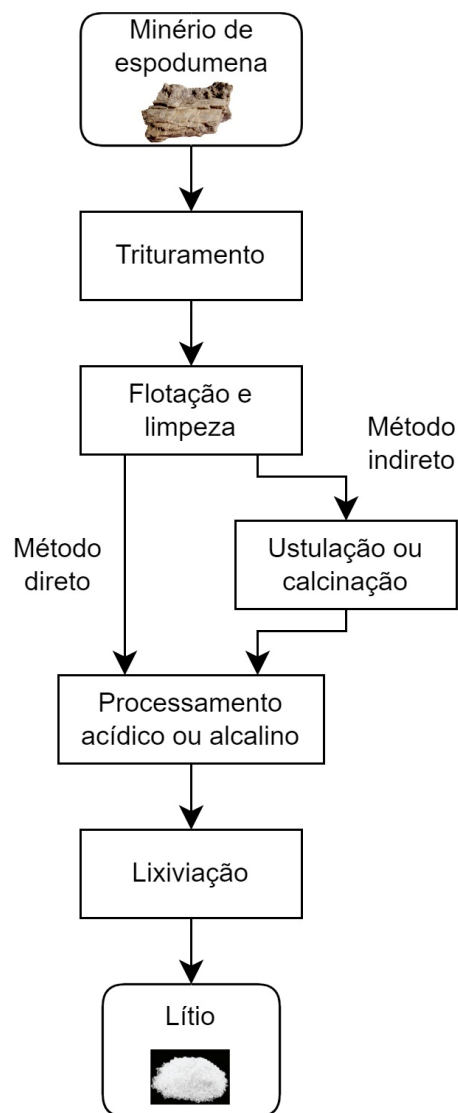


Figura 26 - Fluxograma simplificado do processamento de espodumena [67], [72].

Na Tabela 4 temos um resumo dos processos de extração de lítio a partir de pegmatitos.

Tabela 4 - Processos de extração de lítio a partir de pegmatitos [67].

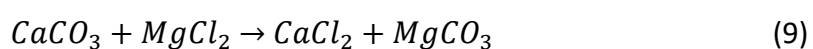
Método	Temperatura, Pressão e Duração	Taxa de recuperação do lítio e produto	Risco de toxicidade	Custo energia e químicos (€/tonelada lítio)	
Ácido sulfúrico	175-250°C a pressão atmosférica (1 hora)	85-90% Li ₂ SO ₃	Baixo	4800-6700	
Ácido fluorídrico	225-325°C a pressão atmosférica (1.5 horas)	87% LiF	Muito elevado	<2400	
Ácido clorídrico	108°C a pressão atmosférica (8 horas)	<90% LiCl	Muito elevado	4800-6700	
Processo indireto	Ácido nítrico	170°C a pressão de 2MPa (1 hora)	95% LiNO ₃	Elevado	4800-6700
	Carbonato de sódio	175-250°C a pressão de 0,8-4,3 MPa (1-3 horas)	90% LiHCO ₃	Médio	4800-6700
	Hidróxido de sódio	100-200°C a pressão de 0,1-1,7 MPa (-)	(-) Li ₂ CO ₃	Médio	4800-6700
	Carbonato de cálcio	100-205°C a pressão de 0,35-1,73 MPa (2 horas)	85-90% Li ₂ CO ₃	Médio	4800-6700

Processo direto	Ácido sulfúrico	250-400°C a pressão de 0,35-3,5 MPa (0,5-4 horas)	95% Li ₂ SO ₃	Baixo	4800-6700
	Ácido fluorídrico	230°C a pressão atmosférica (1.5 horas)	96% LiF	Muito elevado	<2400
	Hidróxido de sódio	200-500°C a pressão de 0,1-1,7 MPa (72 horas)	(-) Li ₂ CO ₃	Médio	2400-4800
	Carbonato de cálcio	800-1000°C a pressão atmosférica (3 hora)	80% LiOH	Médio	2400-6700

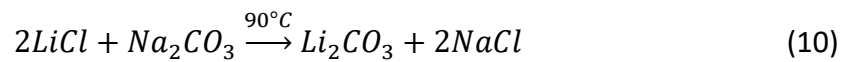
No caso de produção de lítio através de salmouras, o processo é mais simples e tem um custo de processamento 30% a 50% inferior, comparativamente ao caso de pegmatitos [73].

O processo começa após o bombeamento da salmoura dos depósitos subterrâneos para as lagoas, iniciando assim o processo de evaporação através da radiação solar. Esta etapa está dependente da exposição solar e da baixa precipitação, de modo a obter uma taxa de evaporação elevada, reduzindo assim o tempo total de processamento.

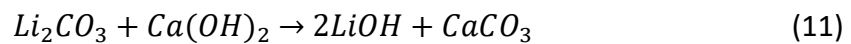
A evaporação permite o aumento de concentração dos sais na salmoura e a precipitação de impurezas. Esta solução passa então por diferentes lagoas, consoante o ponto do processo em que se encontra, de modo a obter um produto final com uma alta concentração de sais de potássio, cálcio e magnésio. Este concentrado é depois enviado para um processo de purificação, eliminando sais como o cálcio e o magnésio por precipitação, através, por exemplo, da adição de carbonato de cálcio (CaCO₃):



Isto resulta em uma salmoura final com uma concentração de 5,5% a 6,5% de cloreto de lítio (LiCl). De modo a obter carbonato de lítio (Li_2CO_3) a partir da solução, é então adicionado carbonato de sódio (Na_2CO_3) à temperatura de 90°C :



Ao carbonato de lítio (Li_2CO_3) pode ser adicionado hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), para obter hidróxido de lítio (LiOH):



O produto final é filtrado, lavado e seco, de modo a ser futuramente aplicado na indústria.

Este processo pode variar dependendo da composição química exata da salmoura, podendo haver etapas do processamento mais específicas para cada caso.

Na Figura 27 temos um fluxograma simplificado do processo de obtenção de lítio a partir de salmoura.

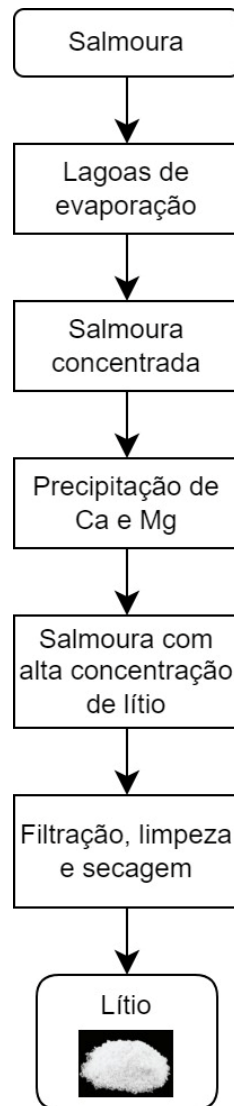


Figura 27 - Fluxograma simplificado do processamento de salmoura [74].

O custo de obtenção do lítio varia, dependendo do processo de extração e do tipo de processamento.

Na Tabela 5 temos um custo aproximado da produção de carbonato de lítio a partir de espodumena e de salmoura, sendo que este custo pode variar, dependendo da concentração de lítio e o tipo de processamento.

Tabela 5 - Custo de produção de carbonato de lítio a partir de espodumena e salmoura [75], [76].

Processo de extração	Extração do minério/ salmoura [€/ton. carb. de lítio eq.]	Processamento para carbonato de lítio [€/ton. carb. de lítio eq.]	Custo total [€/ton. carb. de lítio eq.]
Espodumena	2372	2847	5219
Salmoura	631	3321	3952

Nos novos métodos, como o caso do método de extração direta de lítio, o processo é realizado ao longo de um circuito fechado. Existem essencialmente três processos, apresentados na Figura 28, que podem ser aplicados. Será realizada uma análise a um procedimento generalizado deste método [77].

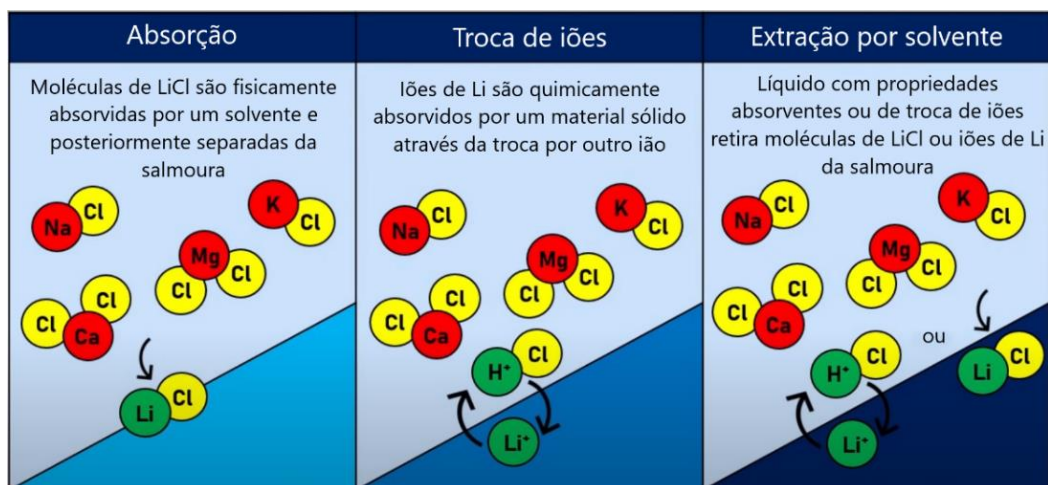


Figura 28 - Diferentes processos possíveis de aplicar no método de extração direta de lítio [78].

A salmoura, após bombeada dos depósitos subterrâneos, passa inicialmente por um sistema de filtragem de modo a remover resíduos sólidos, e entra então no sistema de processamento. Aqui, é adicionado e misturado um material seletivo de lítio que é depois bombeado por uma série de membranas que irá absorver o lítio, enviando o resto do conteúdo da salmoura de volta para os depósitos subterrâneos e o lítio para a etapa seguinte.

O lítio é então convertido a uma pasta e sujeito a uma lavagem, de modo a remover impurezas. Após a lavagem, esta pasta é transferida para um reator onde é também

adicionada uma solução concentrada de ácido clorídrico (HCl), dando origem a uma solução de cloreto de lítio (LiCl):



O cloreto de lítio é então sujeito a um refinamento e cristalização, obtendo-se uma solução final com uma alta concentração e pureza de lítio. Carbonato de lítio (Li₂CO₃) pode ser obtido a partir desta solução, através da adição de carbonato de sódio (Na₂CO₃).

Na Figura 29 está representado um fluxograma do processamento através do método de extração direta de lítio.

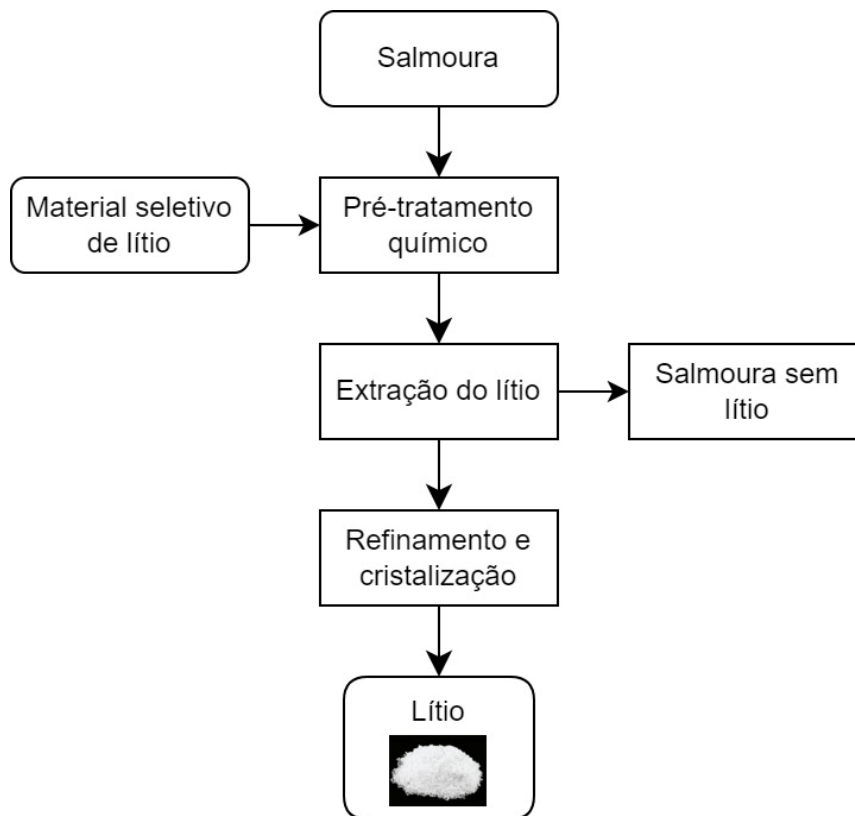


Figura 29 - Fluxograma simplificado do processamento de salmoura através do método de extração direta de lítio [78].

Na Tabela 6 temos uma comparação dos processos aplicados ao mineral, dependendo da sua origem.

Tabela 6 - Comparação das etapas de processamento de diferentes fontes de lítio [79].

Processo	Minas a céu aberto	Lagoas de evaporação de salmoura	Depósitos sedimentares	Extração direta de lítio
Bombeamento	Não	Sim	Não	Sim
Evaporação	Não	Sim	Não	Ocasionalmente
Mineração	Sim	Não	Sim	Não
Esmagamento	Sim	Não	Ocasionalmente	Não
Tratamento químico do mineral	Sim	Não	Sim	Não
Refinamento químico	Sim	Sim	Sim	Sim

2.4 Processos de transformação do lítio em produto de acumulação de energia

Os produtos de acumulação de energia à base de lítio, nomeadamente as células e baterias de íões de lítio, são constituídas por três principais componentes, o eletrólito e os dois elétrodos, cátodo e ânodo [80].

Na célula, o cátodo é o terminal positivo, enquanto o ânodo é o terminal negativo, estando separados pelo eletrólito. Na Figura 30 estão representados os três componentes.

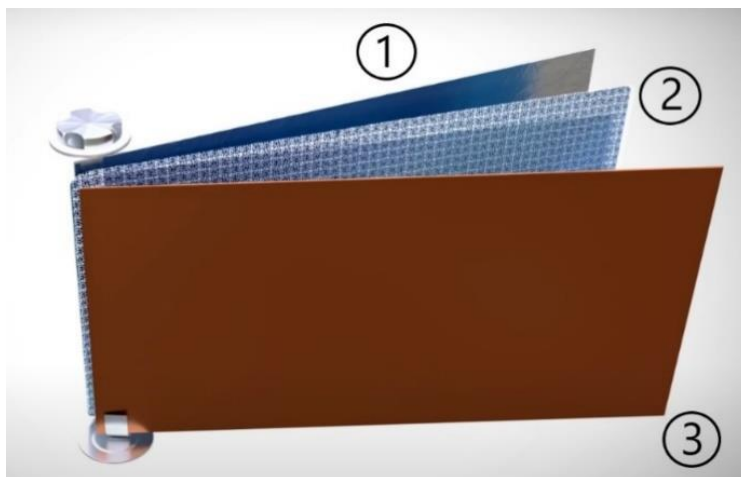


Figura 30 - Composição de uma célula de íões de lítio. (1- cátodo; 2- eletrólito e separador; 3- ânodo).

Estes componentes podem ser fabricados a partir de diferentes materiais, dependendo da aplicação e dos requisitos do produto final.

No caso do cátodo, podem ser diversas as composições químicas do material ativo, sendo as principais o óxido de lítio-cobalto (LiCoO_2), óxido de lítio-manganês (LiMn_2O_4), óxido de lítio-níquel-manganês-cobalto (LiNiMnCoO_2), óxido de lítio-níquel-cobalto-alumínio (LiNiCoAlO_2), fosfato de ferro de lítio (LiFePO_4) e óxido de lítio-níquel-cobalto-alumínio (LiNiCoAlO_2) [81]. A influência do uso dos diferentes materiais ativos no cátodo pode ser analisada na comparação efetuada no tópico 2.1.2.

Apesar das diferentes composições químicas que o cátodo pode ter, o processo de obtenção do material é muito similar, sendo atualmente usado um reator contínuo perfeitamente agitado (CSTR) para esse efeito [82], [83].

Neste reator, são inseridos os materiais que vão dar origem ao material ativo, exceto o carbonato ou hidróxido de lítio, em quantidades exatas, sendo estes diluídos em uma solução aquosa a uma temperatura e acidez específicas, enquanto a mistura está a ser agitada. Este processo causará uma reação entre os materiais dando origem a partículas sólidas que são mantidas em suspensão pelo agitar do reator.

A solução é então retirada do reator e as partículas sólidas são separadas, lavadas e secas, e posteriormente trituradas de modo a obter um tamanho de grão reduzido e consistente, evitando assim discrepâncias na potência e densidade energética ao longo do cátodo.

Após trituração, a solução é então aquecida juntamente com carbonato ou hidróxido de lítio, formando cristais. O uso de carbonato de lítio ou de hidróxido de lítio está dependente principalmente do conteúdo de níquel do produto, sendo o hidróxido usado em casos em que esse conteúdo é superior a 80%. Os cristais finais são o material ativo usado para fabrico do cátodo.

O fluxograma deste processo está representado na Figura 31.

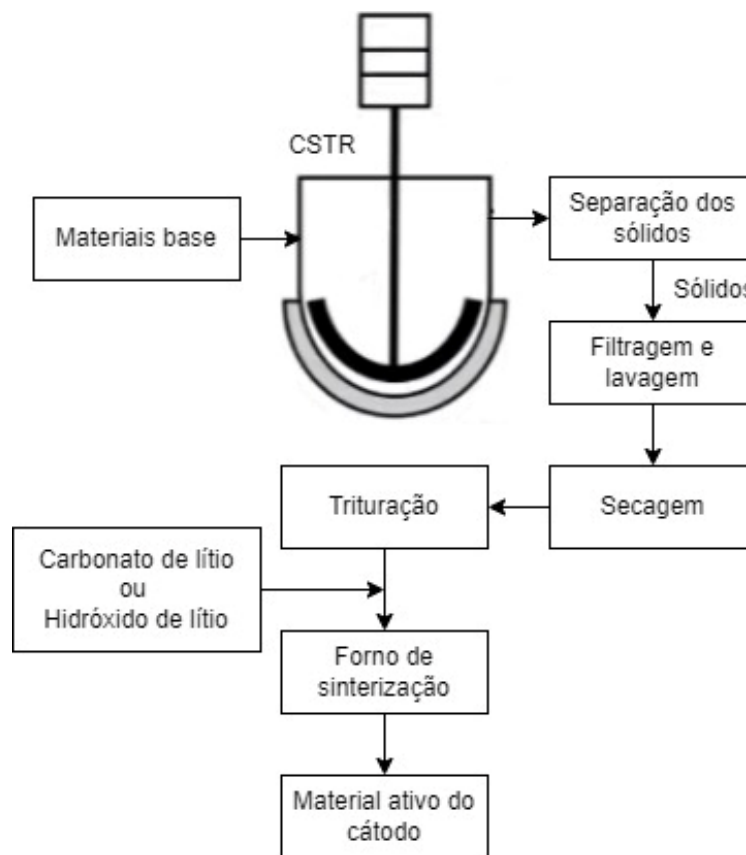


Figura 31 - Fluxograma da obtenção do produto ativo do cátodo através do processo CSTR [83].

No caso do ânodo, os materiais usados são tipicamente derivados de carbono, como a grafite, ou mais recentemente o uso de silício.

Na Figura 32 está representado NMC para fabrico do cátodo e na Figura 33 está representada a grafite para o fabrico do ânodo de uma célula de íões de lítio.



Figura 32 - NMC para fabrico do cátodo [84].



Figura 33 - Grafite para fabrico do ânodo [85].

O processo de fabrico dos elétrodos é igual para o cátodo e para o ânodo, alterando apenas os materiais usados [86]. Este processo inicia-se com a mistura de materiais ativos com um produto adesivo, passando depois para uma etapa onde estes materiais serão aplicados em folhas ultrafinas, que funcionam como coletores e distribuidores de eletrões. No caso do cátodo, é usada uma folha de alumínio, e no caso do ânodo é usada uma folha de cobre.

Após a aplicação do material ativo, as folhas passam por um forno que permite que o material adira à folha e, ao mesmo tempo, evaporar o adesivo adicionado na etapa anterior.

Na Figura 34 é possível ver um elétrodo, neste caso o ânodo, composto pela folha ultrafina de cobre coberta pela grafite. No caso do cátodo, o aspeto do elétrodo é similar, alterando apenas os materiais que o constituem.

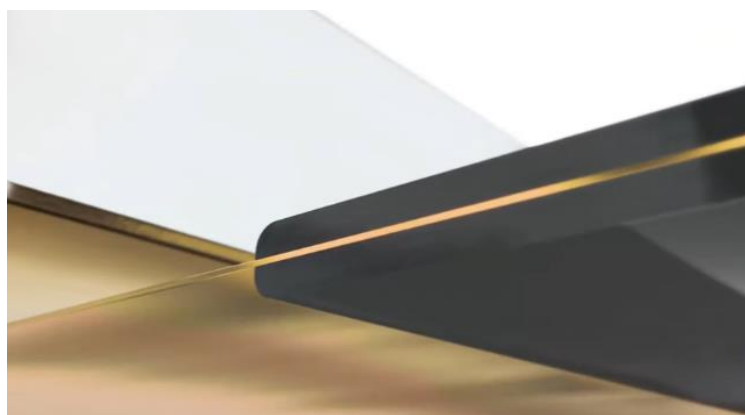


Figura 34 – Folha de cobre coberta com grafite.

No próximo passo, as folhas são submetidas ao processo de calandragem, o que permite preencher quaisquer vazios resultantes da aplicação dos materiais ativos e ao mesmo tempo obter uma espessura e densidade constante de material ao longo da folha do eletrodo [87]. As folhas são então cortadas às dimensões pretendidas para o processo final de montagem da bateria.

O fluxograma da Figura 35 mostra o processo de obtenção de ambos os eletrodos.

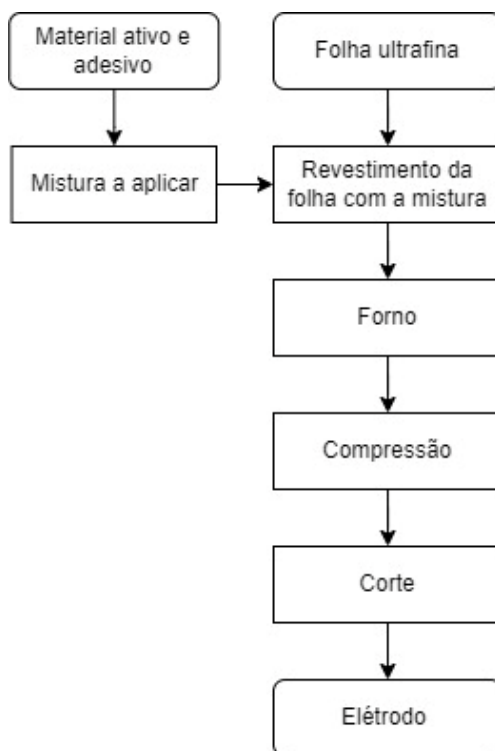


Figura 35 - Fluxograma do processo de obtenção dos eletrodos.

Para efetuar a montagem da célula de bateria final são usados os dois eletrodos e um separador semipermeável, tipicamente em polietileno ou polipropileno. Este separador tem como função evitar o contacto entre o ânodo e o cátodo, que caso aconteça pode causar incêndio ou mesmo explosão [88].

A geometria das células pode também variar dependendo da aplicação. Células quadradas são fabricadas quando há como objetivo a otimização de espaço, permitindo um melhor empilhamento comparativamente às células cilíndricas, mas apresentam mais complexidade e custo no processo de montagem. Neste tipo de células são usadas diversas camadas de eletrodos não conectadas entre si e separadas através do separador. Isto faz com que haja a necessidade de adicionar conexões em todas as camadas de eletrodos, de modo a ligar aos polos da célula.

Na Figura 36 é possível ver como ocorre a montagem de uma célula com forma quadrada.

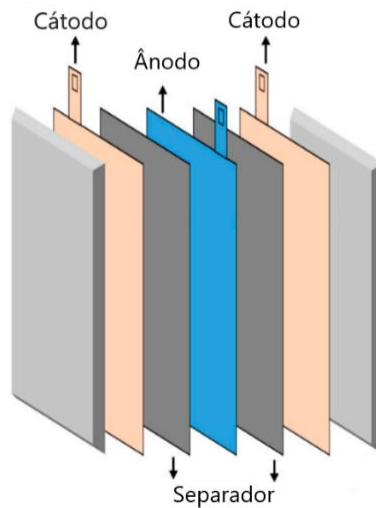


Figura 36 - Montagem de célula de lítio com forma quadrada [89].

No caso das células cilíndricas, as folhas do cátodo e ânodo são cortadas em tiras compridas e são posteriormente enroladas juntamente com o separador. Deste modo, a célula tem apenas dois elétrodos, um cátodo e um ânodo, o que simplifica a construção.

A Figura 37 demonstra o enrolamento usado para a montagem de uma célula de lítio com forma cilíndrica.

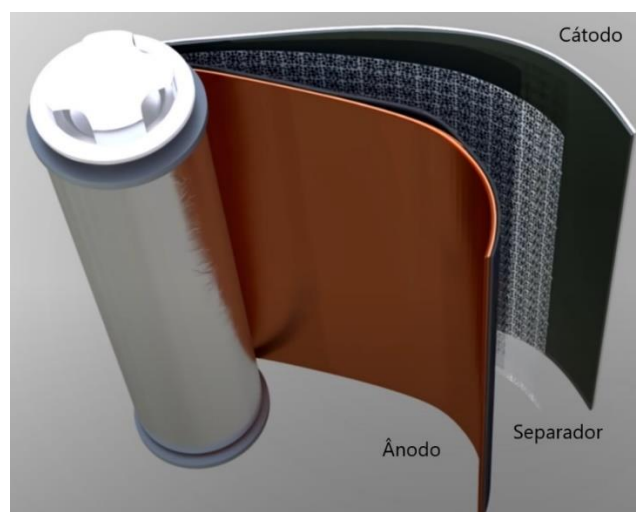


Figura 37 - Montagem de célula de lítio com forma cilíndrica [90].

O resultado desse processo é então inserido em recipientes próprios, onde é injetado o eletrólito e selado. A injeção do eletrólito é efetuada em ambiente bastante controlado, devido à elevada reatividade do eletrólito com a água. O eletrólito mais comumente usado em células de íões de lítio é o hexafluorofosfato (PF_6^-) [91].

As células passam então por um controlo onde tipicamente são sujeitas a um ciclo de carga e descarga para garantir a segurança da mesma, e para a formação da interface de eletrólito sólido (SEI). Esta interface impede o contacto direto dos eletrões com o eletrólito, aumentando assim a durabilidade. A Figura 38 apresenta o processo final de montagem para a obtenção de uma célula de íões de lítio.

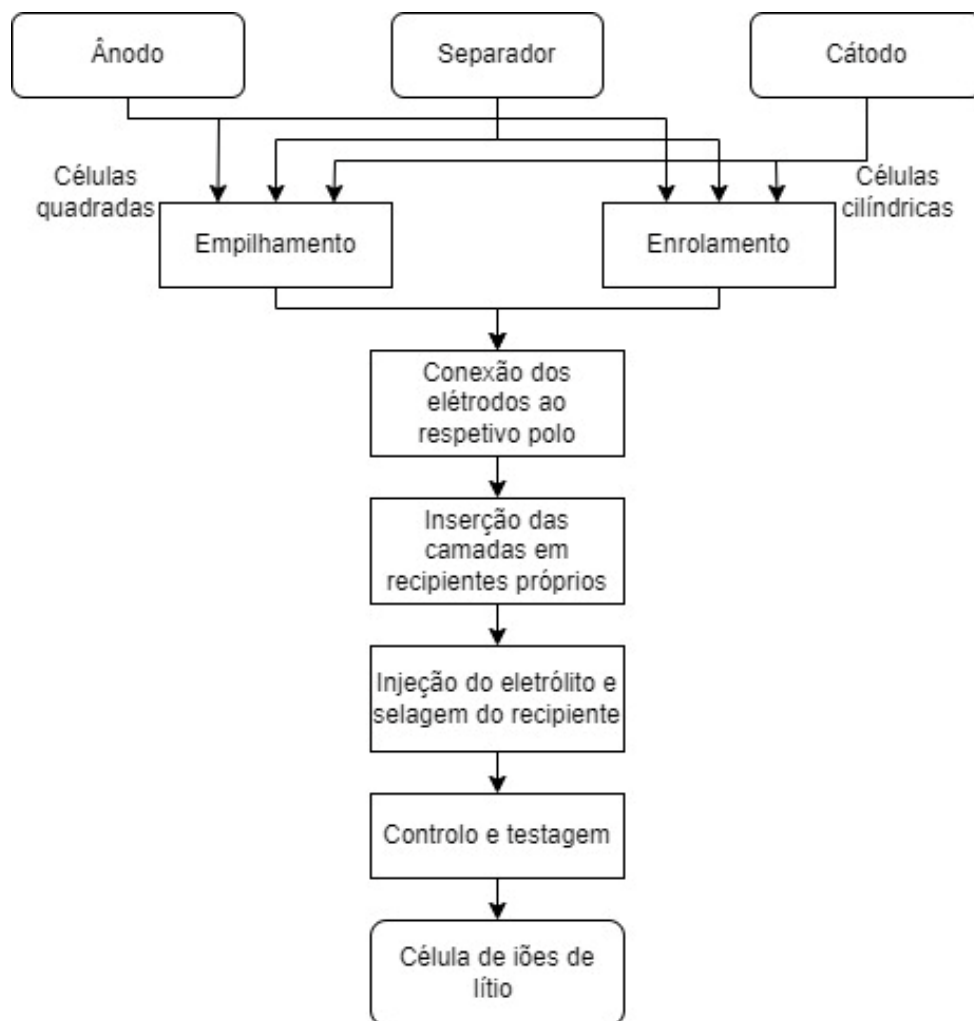


Figura 38 - Fluxograma do processo de montagem de uma célula de lítio [92].

2.5 Impactos ambientais da extração, transformação e industrialização do lítio

As tecnologias de armazenamento de energia à base de lítio permitem obter um impacto ambiental muito mais reduzido quando em utilização, comparativamente ao uso de combustíveis fósseis, mas devido ao uso de elementos químicos de difícil obtenção e processamento, esta tecnologia representa ainda um grande impacto ambiental na fase de produção.

Este impacto pode acontecer de diferentes formas como, por exemplo, através de poluição direta do ar, da água e do solo, ou pode ocorrer de forma indireta, como afetar a biodiversidade na região [93]–[95].

O real impacto proveniente da exploração, da transformação e da industrialização é por vezes difícil de medir, especialmente em países menos desenvolvidos, em que os problemas ambientais são por vezes ignorados [96].

Apesar do processo de extração e processamento de lítio não ter um impacto tão significativo comparando a processos de extração e processamento de outros minerais usados no fabrico de baterias de lítio, como é o caso do cobalto, este impacto é ainda assim bastante significativo [97].

Os diferentes processos de extração têm por vezes impactos ambientais bastante distintos e com diferentes intensidades. Por exemplo, o processo de extração em minas a céu aberto emite 48 vezes mais gases de efeito de estufa comparativamente ao processo de lagoas de evaporação de salmoura [98]. Na Tabela 7 temos o impacto ambiental resultante dos dois processos de extração mais usados, bem como uma comparação entre estes métodos. Esta análise foi realizada através dos métodos CML 2001 e USEtox 2.11. Estes métodos são comumente usados para realizar avaliações quantitativas dos impactos ambientais e impactos em humanos de um determinado processo, analisando diversas categorias.

Tabela 7 - Impacto ambiental do ciclo de vida para obter 1 kg de carbonato de lítio [98].

Impacto	Unidade	LPR	LPS	Relação LPR/LPS
GWP	Kg CO ₂ eq./Kg	15,69	3,29E-01	47,7
AP	Kg SO ₂ eq./Kg	1,36E-01	2,25E-03	60,4
EP	Kg P eq./Kg	1,94E-02	1,30E-03	14,9
POCP	Kg etileno eq./Kg	7,47E-03	1,33E-04	56,0
NRUnf	Kg Sb eq./Kg	6,31E-05	5,87E-06	10,8
NRUf	MJ/Kg	1,81E+02	3,69E+00	48,9
WU	Kg/Kg	2,33E+04	7,73E+02	30,2
HTPC	CTUeco/Kg	4,99E-07	5,26E-08	9,5
HTPNC	CTU/Kg	2,47E-06	1,42E-07	17,4
ETP	CTU/Kg	4,96E+04	5,31E+03	9,3

LPR - lítio proveniente de rochas (pegmatitos); LPS - lítio proveniente de salmoura; GWP - potencial de aquecimento global; AP – potencial de acidificação; EP - potencial de eutrofização; POCP - potencial de criação de ozono fotoquímico; NRUnf - recursos naturais não fósseis usados; NRUf - recursos naturais fósseis usados; WU - consumo de água; HTPC - toxicidade humana: potencial cancerígeno; HTPNC - toxicidade humana: potencial não cancerígeno; ETP - potencial de ecotoxicidade;

Pela Tabela 7 é possível verificar que o processo de extração e processamento de lítio proveniente de pegmatitos tem impactos consideravelmente mais gravosos comparativamente ao lítio proveniente de salmoura. Isto pode ser devido a que na extração e processamento de salmoura são usados processos naturais, como é o caso da radiação solar, o que evita o uso de processos mais poluentes, emitindo menos gases de efeito estufa, consumindo menos energia e menor consumo de água potável.

Apesar de ser um processo muito mais vantajoso relativamente ao impacto ambiental, também a extração e processamento de salmoura tem implicações ambientais significativas. Diversos estudos relacionam este tipo de extração com a descida de nível de depósitos de água potável nas regiões envolventes, impactando a vida animal, a agricultura e as comunidades [99], [100].

A exploração, apesar de ser um processo mais impactante visualmente, é apenas uma pequena parte do impacto ambiental na produção de lítio. Na Figura 39 temos a contribuição relativa dos diferentes processos no impacto ambiental, no caso de lítio obtido através de pegmatitos.

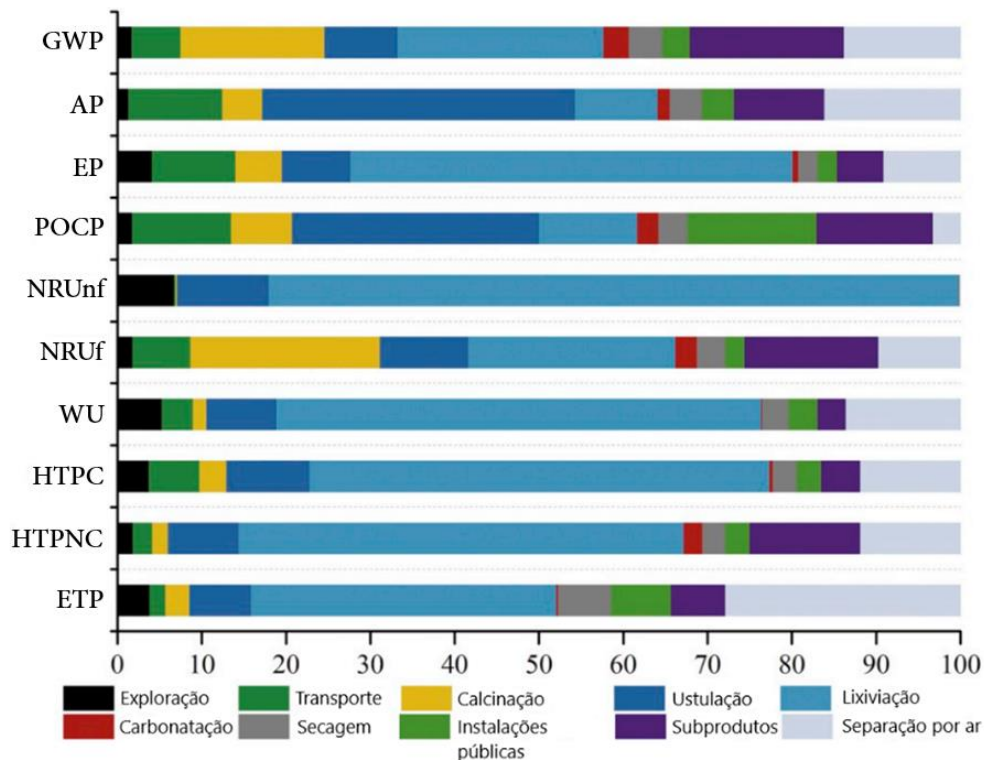


Figura 39 - Contribuição relativa das diferentes etapas de produção de lítio [98].

Na Figura 39 podemos verificar que etapas como a calcinação, a ustulação, a lixiviação e os subprodutos da produção, são os processos com maior impacto ambiental.

As emissões de poluição são derivadas essencialmente do uso de gás natural para funcionamento da caldeira no processo de calcinação, do uso de carbonato de sódio no processo de lixiviação e da eletricidade consumida. Outros fatores com menor influência são o processo de extração, a utilização de outros elementos químicos como o hidróxido de sódio, e o transporte, que por vezes pode ser longo, visto que em grande parte das situações o minério é transportado para outros países como a China para processamento [98].

Relativamente aos recursos usados, podem ser divididos em recursos fósseis e recursos não fósseis, em que os recursos fósseis são maioritariamente o gás natural e a eletricidade proveniente de combustíveis fósseis, usada para alimentar os equipamentos de produção. Os produtos não fósseis maioritariamente usados são o

carbonato de sódio e o hidróxido de sódio para o processo de lixiviação. A lixiviação é também o processo que tem o maior consumo de água, com 58% do total, sendo que, por cada kg de lítio produzido é consumido aproximadamente 13500 litros de água.

No tema da toxicidade, a etapa mais crítica é também a lixiviação tanto em potencial de doenças cancerígenas como para doenças não cancerígenas e ecotoxicidade. Isto advém do uso de materiais como o carbonato de sódio e o hidróxido de sódio, que são bastante nocivos para as pessoas e para o ambiente.

Apesar do grande impacto ambiental da produção de lítio, este representa apenas uma parte do impacto realizado pela obtenção dos materiais para o fabrico de baterias de íões de lítio. Na Figura 40, temos representado o impacto do lítio comparativamente ao impacto total de obtenção dos restantes materiais. A Figura 40-(a) apresenta os valores do potencial de aquecimento global e a Figura 40-(b) apresenta os valores da emissão da poluição.

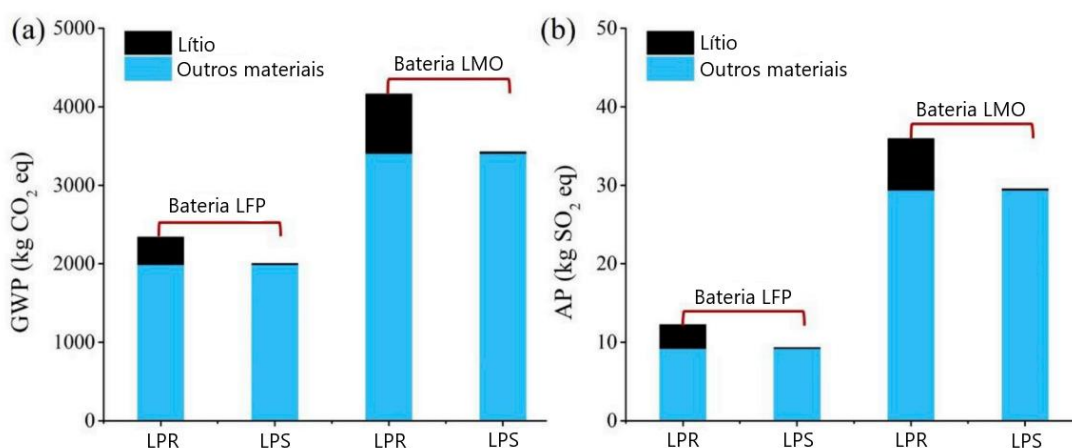


Figura 40 - Impacto ambiental da produção de dois tipos de bateria usando lítio produzido a partir de pegmatitos e salmoura [98].

Na Figura 40 é possível ver a diferença do impacto ambiental da produção de lítio e o impacto da produção dos restantes materiais [101]. A região preta da Figura 40 representa o impacto causado pela produção do lítio, e a região azul representa o impacto da produção dos restantes materiais usados no fabrico de baterias. A Figura 40 apresenta ainda uma comparação de impactos de diferentes baterias, LFP e LMO, e a diferença que o processo de obtenção do lítio faz no impacto total, sendo que no caso de lítio obtido através de salmoura o impacto é bastante reduzido comparativamente ao total.

Com uso de novos processos de extração, como a extração direta de lítio, é expectável que se consiga diminuir o impacto ambiental da produção de lítio. Apesar do processo ainda não ser aplicado em grande escala, e como consequência de ainda não ser

conhecido o impacto real da tecnologia, é expectável que esse seja inferior ao das outras tecnologias. Este processo permite diminuir o tempo necessário para produção, aumentar a percentagem de recuperação do lítio, eliminar diversas etapas usadas nos processos atuais, necessitar de uma área muito menor para operar e, caso associada com uma central termoelétrica, pode tornar-se uma tecnologia com neutralidade carbónica, produzindo a energia necessária para o processo de produção do lítio.

No processo de produção dos elétrodos e montagem da bateria, o impacto é quase na totalidade o consumo elevado de energia [102], [103]. Na Figura 41 temos a distribuição do consumo de energia ao longo do processo de produção de um módulo de baterias LMO, estando dividido no consumo da obtenção dos materiais, no consumo da produção dos elétrodos e restantes constituintes da bateria, e no consumo da montagem final do módulo de baterias.

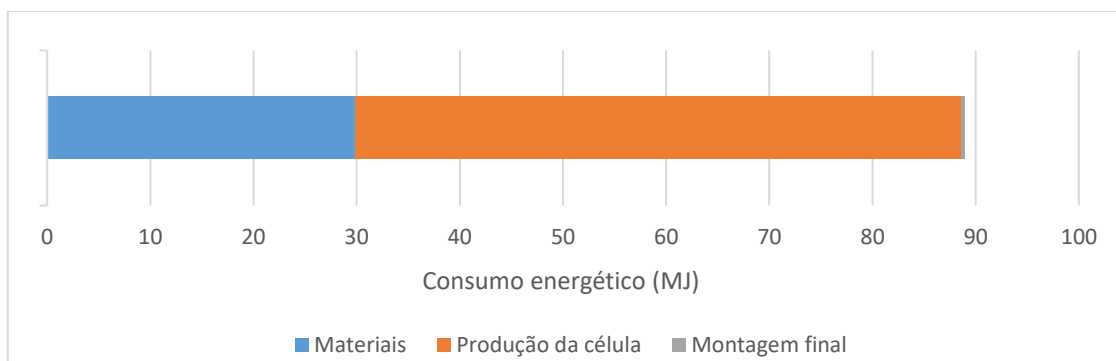


Figura 41 - Consumo de energia ao longo da produção de um módulo de baterias LMO [102].

É possível verificar na Figura 41, que perto de dois terços do consumo de energia total é usado na produção dos componentes da célula. Na Figura 42 estão indicadas as etapas desse processo com o maior consumo de energia.

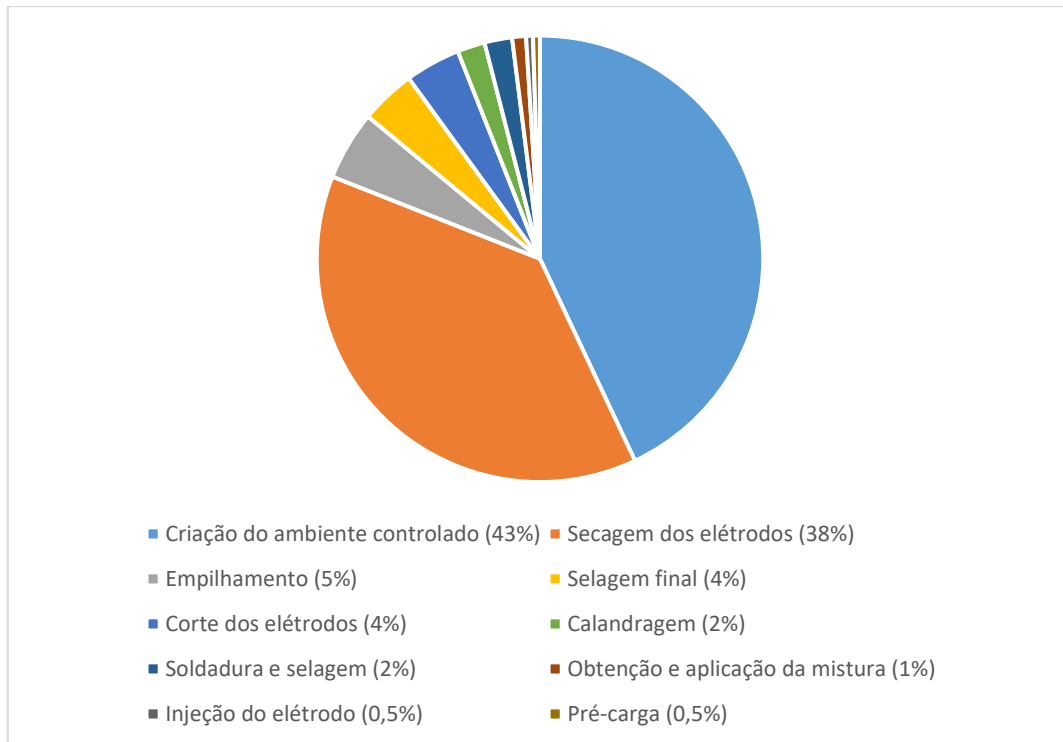


Figura 42 - Distribuição do consumo de energia no processo de produção da célula [102].

Pela Figura 42 é possível verificar que a necessidade de um ambiente controlado, aquando do fabrico dos componentes das células, para que não haja contaminação, é o fator com o maior consumo de energia seguido pelo processo de secagem dos eletrodos. Apenas estes dois fatores são responsáveis por 81% da energia consumida neste processo e 53% do consumo total de energia no fabrico de um módulo de baterias LMO.

Outro fator que influencia o impacto ambiental é o formato da célula, sendo que apesar do consumo energético total ser similar para o fabrico de células quadradas e cilíndricas, quando são analisadas as emissões de gases com efeito estufa das células quadradas, são aproximadamente 10% superiores às emissões das células cilíndricas [104].

2.5.1 Técnicas de minimização do impacto ambiental

Técnicas de minimização do impacto ambiental podem ser aplicadas nas diversas etapas, desde a obtenção do lítio até ao fabrico e montagem da célula.

No caso da extração, novas tecnologias e a evolução das existentes atualmente, permitem obter métodos mais eficientes e com menos impacto ambiental. Métodos

como a extração direta de lítio permitem reduzir consideravelmente a pegada ambiental comparativamente aos métodos atuais, enquanto nos métodos atuais a introdução de fontes de energia renováveis e a criação de centrais de processamento junto aos locais de extração permitem diminuir drasticamente o consumo de combustíveis fósseis nas etapas de extração e transporte. A reciclagem da água utilizada no processo, e a utilização de químicos menos tóxicos, são também fatores importantes de modo a reduzir o impacto ambiental no ecossistema envolvente [105].

Novas fontes de lítio são também necessárias de modo a responder ao crescente aumento da procura. A criação de infraestruturas de recolha, e uma melhor educação da população para o descarte de baterias em fim de vida, permitem garantir a diminuição do impacto ambiental causado pelo descarte incorreto, bem como, a reutilização e a reciclagem destas baterias.

A reutilização para outras aplicações e a reciclagem de células e baterias em fim de vida, são soluções com um impacto muito inferior à exploração de lítio, permitindo assim diminuir a quantidade de minério que é necessário extrair e o consumo de recursos naturais.

Nos restantes processos de produção da célula e da montagem final, devido a serem processos com muito consumo energético, a introdução de fontes renováveis, pode permitir diminuir drasticamente o impacto ambiental [106].

O uso de baterias de lítio com composições químicas de menor impacto ambiental pode também ajudar a reduzir o impacto total, como é possível verificar na Figura 40.

2.6 Reconversão ou descarte do lítio

O tempo de vida e o número de ciclos de uma bateria de íões de lítio está dependente de vários fatores, desde a sua composição química, as temperaturas de funcionamento, a aplicação e o tipo de ciclos de carregamentos a que está sujeita. Todos estes fatores podem prolongar o tempo de vida e o número de ciclos [107].

Na Tabela 8 temos os valores de tempo de vida útil do lítio e de outros sistemas de armazenamento de energia, bem como os valores de energia específica e potência específica de cada sistema.

Tabela 8 – Tempo de vida útil de diferentes sistemas de armazenamento de energia em comparação à energia específica e potência específica de cada sistema [108].

Tipo de armazenamento de energia	Tempo de vida útil (anos)	Energia específica (Wh/kg)	Potência específica (W/kg)
Íons de lítio	5-20	75-200	80-370
Chumbo-ácido	5-15	15-50	25-415
Sódio-enxofre	5-20	100-240	150-230
Sódio-níquel	8-14	100-120	150-200
Níquel-cádmio	5-20	30-80	50-300
Redox de vanádio	5-20	10-35	80-166

Dependendo da condição em que a bateria de lítio se encontra, estas podem ser enviadas para três processos. O primeiro processo é a reutilização, este é usado quando uma bateria ainda se encontra em boas condições para ser usada em aplicações com menos requisitos que a primeira aplicação. O número de baterias que passam por este processo é atualmente bastante reduzido, apesar de ser o processo com menor impacto ambiental.

O segundo processo é a reciclagem, este processo permite extrair os metais raros de modo a darem origem a novas baterias. É utilizado quando a bateria se encontra danificada ou em fim de vida útil. Atualmente cerca de 5% das baterias de íons de lítio passam por este processo.

No caso de os processos anteriores não serem possíveis é usado o último processo, o descarte da bateria.

2.6.1 Processos de reutilização

O processo de reutilização é maioritariamente aplicado em baterias provenientes de veículos elétricos. Estas baterias são normalmente descartadas dos veículos quando a sua degradação atinge valores de 80 a 85% da capacidade original da bateria por não cumprirem os requisitos necessários para esta aplicação. Sendo assim, muitas dessas baterias são reutilizadas em aplicações estacionárias, como em sistemas de

armazenamento de energia [109]. A diminuição da capacidade de carga das baterias de íões de lítio resulta da interface de eletrólito sólido (SEI). Esta interfase é formada aquando do primeiro ciclo de carregamento da bateria, em que os primeiros íões de lítio, ao passar do cátodo para o ânodo através do eletrólito, reagem com a grafite, dando origem à interface de eletrólito sólido. A criação e manutenção desta interface dá origem a um consumo de íões de lítio ao longo da vida da bateria, diminuindo a quantidade de íões de lítio disponíveis para o armazenamento de energia, resultando assim na diminuição de capacidade da bateria. A função desta interface é prevenir o contacto direto entre os eletrões e o eletrólito, prevenindo a sua degradação.

Na Figura 43 temos a evolução normal da perda de capacidade ao longo do tempo e do número de ciclos.

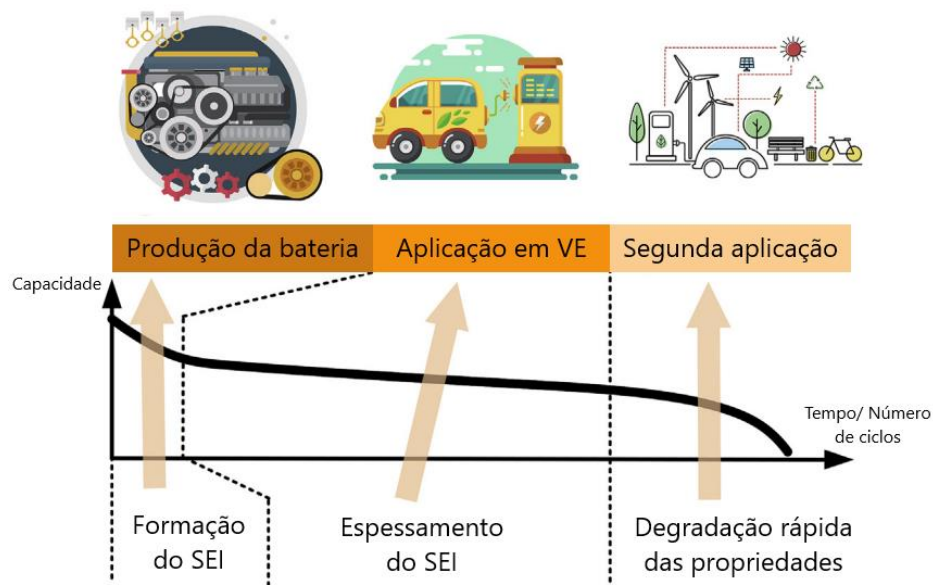


Figura 43 - Evolução da perda de capacidade de uma bateria de lítio [109].

A reutilização permite obter um tempo de vida maior, já que em aplicações estacionárias a capacidade da bateria pode atingir valores muito inferiores comparando a aplicações como os veículos elétricos [110].

Para que uma bateria proveniente de um veículo elétrico possa ser reutilizada, tem de ser sujeita a um processamento em que os módulos são desmontados, é conferida a segurança da bateria e é novamente montada num formato mais indicado para aplicações estacionárias, com novos sistemas de segurança e controlo [111].

Apesar de a reutilização ser uma solução com diversas mais-valias, como a extensão do ciclo de vida e a diminuição da procura por novas baterias, diminuindo assim o impacto ambiental causado pelo fabrico da tecnologia, a escala desta aplicação é ainda

reduzida, muito devido a que o número de veículos elétricos com baterias a chegar ao fim de vida útil é ainda reduzido. No entanto, prevê-se nos próximos tempos que uma quantidade significativa das baterias retiradas de veículos elétricos sejam reutilizadas para aplicações estacionárias de armazenamento de energia, de modo a prolongar a vida da bateria.

No fim do processo de reutilização, quando a capacidade da bateria atinge valores demasiados baixos até para aplicações de armazenamento de energia estacionárias, estas podem também ser enviadas para o processo de reciclagem.

2.6.2 Processos de reciclagem

A reciclagem de baterias de íões de lítio é um setor em rápida expansão. Com o aumento rápido da procura por matéria-prima para o fabrico de novas baterias de lítio e o aumento da quantidade de baterias a entrar na fase de fim de vida útil nos próximos anos, a reciclagem é uma solução que pode permitir resolver ambos os problemas, através da transformação de baterias antigas em matéria-prima para a produção de novas, evitando assim o aumento da extração de recursos naturais e o impacto ambiental do descarte das baterias em fim de vida que comumente acabam em aterros [112].

Aproximadamente 80% das baterias de íões de lítio são atualmente usadas em pequenos dispositivos eletrónicos, como telemóveis e computadores e apenas os restantes 20% são usadas em veículos elétricos ou em armazenamento de energia. Em 2012 o descarte de baterias de lítio foi estimado em 10700 toneladas, enquanto em 2020 a estimativa foi de 250000 toneladas e é expectável que continue a subir com previsões a apontarem para 464000 toneladas em 2025, devido ao crescente mercado de veículos elétricos e de sistemas de armazenamento de energia [113].

As baterias em fim de vida ou danificadas são entregues em instituições governamentais ou empresas privadas para serem recicladas ou descartadas da forma correta, mas atualmente apenas 2 a 5% das baterias na Austrália, na Europa e nos Estados Unidos passam por este processo. Isto deve-se à falta de informação da população geral e por vezes à falta de infraestrutura para recolher e transportar estas baterias em fim de vida. Devido a esta baixa taxa de recolha de baterias de lítio, a taxa de reciclagem é também bastante baixa, sendo que menos de 1% do lítio é efetivamente reciclado [114], mas com o aumento do consumo deste tipo de baterias é expectável que este valor suba consideravelmente nos próximos anos. Na Figura 44 temos a estimativa do mercado global de reciclagem de baterias de lítio para o ano de 2030, comparativamente ao ano 2021.

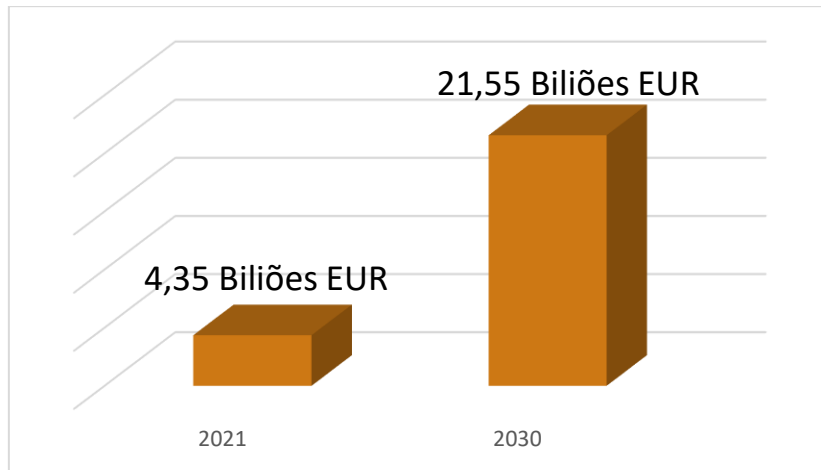


Figura 44 - Evolução do mercado de reciclagem de baterias de lítio [115].

O processo de reciclagem de baterias de íões de lítio é efetuado por duas etapas, inicialmente um pré-tratamento com o objetivo de separar o material ativo de outros materiais como os separadores, os coletores de corrente e outros constituintes da bateria, e posteriormente o tratamento do material ativo recolhido, de modo a extrair os materiais que o constituem, nomeadamente o lítio [113], [116], [117].

O pré-tratamento da reciclagem de baterias de lítio começa pela descarga total da bateria, de modo a garantir a segurança das próximas etapas. Caso contrário pode causar explosões ou a emissão de gases tóxicos devido a curtos-circuitos. Após garantir a descarga total da bateria, há três principais tratamentos disponíveis para obtenção do material ativo da bateria, o tratamento mecânico, o tratamento por solvente e através de calcinação.

No tratamento mecânico as baterias são trituradas através de diversos mecanismos, geralmente em ambiente com ausência de ar, de modo a prevenir qualquer reação entre os componentes. A solução do trituramento passa então para uma fase de separação dos materiais constituintes, através da diferença de densidades e propriedades magnéticas dos materiais, obtendo assim o material ativo dos elétrodos de onde será extraído o lítio e outros metais raros. A grafite pode ser retirada da solução do material ativo através de flotação, resultando em uma solução com apenas os metais raros. Da separação resultam também diferentes materiais como plástico, alumínio e cobre, que podem ser enviados para outros processos de reciclagem. Este pré-tratamento mecânico é o mais utilizado atualmente, por ser relativamente simples e por ser de fácil escalabilidade, apesar da separação perfeita dos materiais ser por vezes difícil de garantir.

Outro tipo de pré-tratamento é pela utilização de solventes. Neste caso, é necessário proceder à desmontagem da bateria por completo, de modo a obter os elétrodos. Estes elétrodos, são inseridos num solvente que irá separar o material ativo das folhas

de cobre e alumínio. O solvente mais comumente usado é o N-metil-2-pirrolidona (NMP) a uma temperatura de 100°C. Este tipo de solvente em grandes quantidades apresenta uma ecotoxicidade alta, principalmente para o meio aquático, sendo assim, o processo necessita de ambiente controlado para minimizar o risco de contaminações [118]. Devido à ecotoxicidade causada pelo uso de solventes o uso deste processo é muito reduzido.

No fim da reação com o solvente, são separadas as folhas do elétrodo, resultando no material ativo pronto para posterior tratamento para obtenção dos metais raros.

O terceiro e último pré-tratamento disponível é através da calcinação. Também neste processo é necessário proceder à desmontagem das baterias, de modo a obter os elétrodos. Estes são depois sujeitos ao tratamento de calcinação a temperaturas entre 150 e 500°C, o que vai reduzir a força de adesão do material ativo às folhas, permitindo separar os dois componentes facilmente. Este pré-tratamento não é atualmente utilizado comercialmente, devido a necessitar de equipamento dispendioso e por ter um consumo elevado de energia.

Na Figura 45 temos um fluxograma que explica os processos de pré-tratamento.

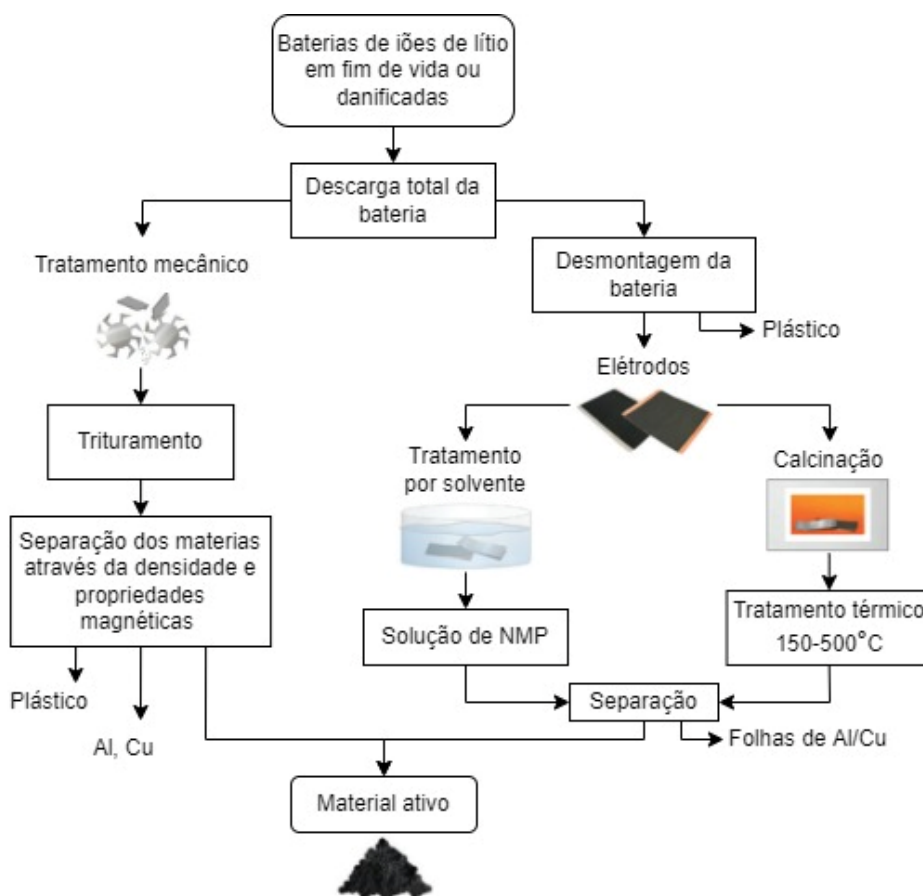


Figura 45 - Fluxograma do pré-tratamento para reciclagem de baterias de lítio [113].

Após o pré-tratamento, é possível a extração do lítio presente no material ativo através de três métodos: pirometalurgia, hidrometalurgia e extração eletroquímica.

O primeiro método, a pirometalurgia, usa calcinação a temperaturas superiores a 700°C para remover materiais orgânicos através de evaporação e para causar reações no material ativo, obtendo assim carbonato de lítio (Li_2CO_3) e óxidos metálicos.

A solução calcinada, é sujeita ao processo de lixiviação em água, o que vai permitir a dissolução do carbonato de lítio, sendo depois filtrada para remover os óxidos metálicos. A água é posteriormente evaporada, obtendo assim carbonato de lítio.

Este método requer uma grande quantidade de solvente, devido à baixa solubilidade do carbonato de lítio e requer também equipamento dispendioso e tem um elevado consumo energético devido ao processo de calcinação.

O fluxograma da obtenção de lítio reciclado através do método de pirometalurgia está representado na Figura 46.



Figura 46 – Fluxograma da reciclagem do lítio através de pirometalurgia [113].

O segundo método é através da hidrometalurgia, neste processo o material ativo é primeiramente ionizado através da adição de ácidos e bases, sendo de seguida sujeito a uma lixiviação de modo a obter iões de lítio que posteriormente podem ser extraídos.

A extração do lítio ionizado pode ser alcançada por três processos, o primeiro e o mais usado é através da precipitação. Este processo utiliza a diferença de solubilidade a uma determinada temperatura e pH dos diferentes metais, para que com a ajuda de aditivos precipitantes seja possível precipitar os diferentes metais em diferentes momentos, de modo a isolar cada um dos metais e permitindo obter uma solução de carbonato de lítio.

Outro processo de extração do lítio ionizado é através da extração por solvente. Neste caso, são adicionados químicos de modo a precipitar os restantes metais que são depois removidos através de filtragem, resultando numa solução concentrada de lítio que, com a adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3), resulta num precipitado de carbonato de lítio.

O último processo de extração do lítio ionizado é através do uso de materiais seletivos. Neste caso é adicionado um material seletivo de lítio na solução, de modo a absorver o conteúdo de lítio presente, sendo depois sujeito a uma nova lixiviação, de modo a remover o lítio do material seletivo e com a adição de carbonato de sódio ocorre a precipitação de carbonato de lítio.

Na Figura 47 estão representados os procedimentos para obtenção de lítio reciclado pelo processo de hidrometalurgia.



Figura 47 - Fluxograma da reciclagem do lítio através de hidrometalurgia [113].

O último método de extração de lítio a partir do material ativo é através de uma extração eletroquímica. Este método separa o lítio do material ativo através de eletrólitos sólidos, que são apenas permeáveis ao lítio. O material ativo começa por ser dissolvido em água que é inserida num cátodo. Este cátodo está ligado a um ânodo através de um eletrólito sólido e através de uma fonte externa que fornece carga ao sistema. Quando o sistema está em modo de carregamento, devido à fonte externa, os elétrons irão passar do cátodo para o ânodo através da fonte externa, e os íons de lítio irão atravessar o eletrólito sólido de modo a chegar ao ânodo.

De forma a obter o lítio, este ânodo sofre descarga, transferindo os íons de lítio para um segundo cátodo, também conectado por um eletrólito sólido onde, através de uma reação eletroquímica, dá origem a carbonato de lítio.

Na Figura 48 temos a representação do processo de extração eletroquímica.

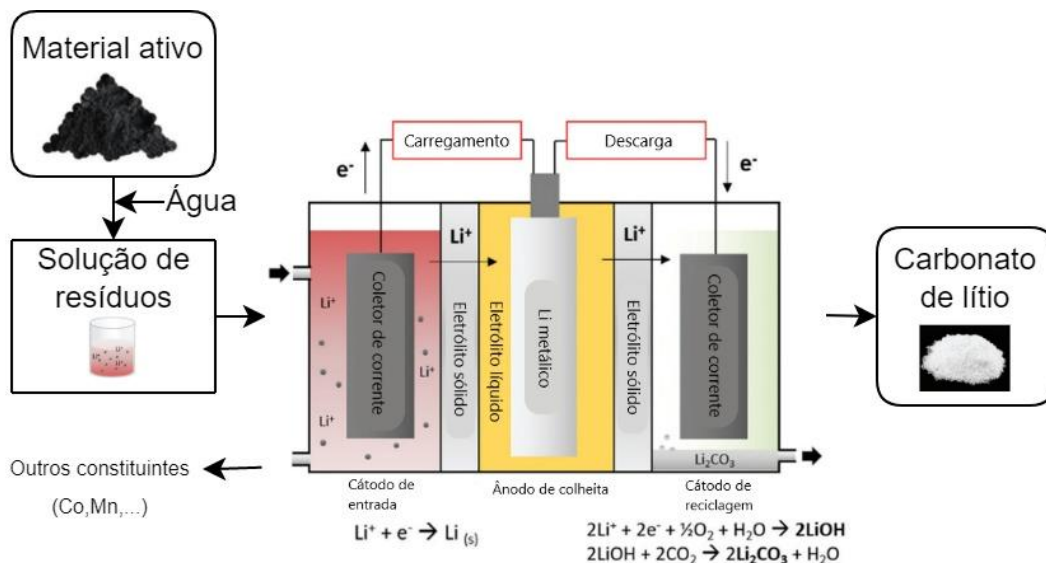


Figura 48 - Reciclagem do lítio através de extração eletroquímica [113].

Na Tabela 9 temos uma comparação da eficiência, da pureza final, dos potenciais impactos ambientais e do estado de comercialização dos diferentes processos de reciclagem de lítio.

Tabela 9 - Comparação entre os processos de reciclagem do lítio [113].

Método de reciclagem	Eficiência da reciclagem [%]	Pureza [%]	Potenciais poluentes	Prontidão comercial
Pirometalurgia	80-98,9	98-99,95	Compostos orgânicos voláteis	Em comercialização
Hidrometalurgia (precipitação)	76-98,2	96,5-99,97	Resíduos inorgânicos e ácidos	Em comercialização
Hidrometalurgia (extração por solvente)	72-86,2	74,2-99,7	Resíduos inorgânicos, orgânicos e ácidos	Em pesquisa
Hidrometalurgia (absorção seletiva)	81,2	>99,5	Resíduos ácidos	Em pesquisa
Extração eletroquímica	75-92	>99	-	Em pesquisa

Na Figura 49 temos uma comparação do desempenho em diferentes aspectos de cada processo de obtenção de lítio reciclado.

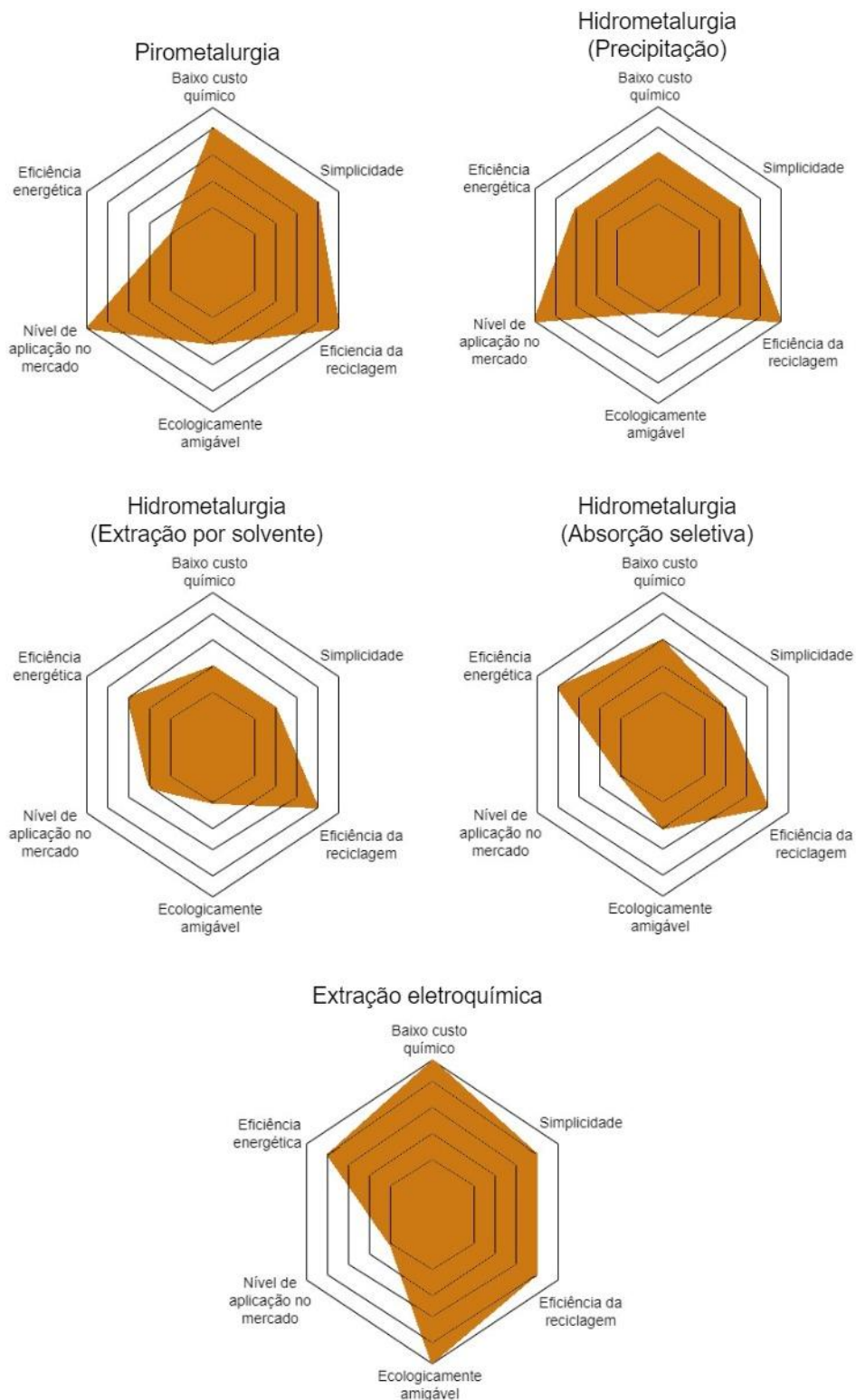


Figura 49 - Comparação dos processos de reciclagem de lítio [113].

2.6.3 Impacto ambiental do descarte

Atualmente, cerca de 95% das baterias de lítio em fim de vida não são recolhidas para reciclagem [119], prevendo-se que grande parte dessas baterias são descartadas no lixo comum e enviadas para aterros sem qualquer pré-tratamento e sem garantir a segurança das mesmas. Isto deve-se principalmente à falta de legislação, à falta de educação da população relativamente aos perigos e muitas vezes pela falta de infraestruturas de recolha, transporte e descarte correto da tecnologia em muitos países [120].

Cerca de 4% de todo o lixo enviado para aterro é eletrónico, muitas vezes contendo baterias de lítio. Isto constitui um grande perigo, não só na fase de recolha e transporte do lixo comum, mas também no aterro devido ao risco de explosão, fogo e contaminação, mesmo anos após o descarte [120].

Nos últimos anos tem ocorrido um aumento dos incidentes de explosões e fogos aquando do tratamento do lixo comum em aterros, devido à presença de baterias de lítio. Estas explosões e fogos são resultado de curto-circuitos que podem ocorrer mesmo anos após o descarte, e são normalmente difíceis de combater devido à natureza química dos mesmos, Figura 50.



Figura 50 - Incêndio em um veículo de recolha de lixo comum causado por uma bateria de lítio [121].

Os episódios de explosões e incêndios cada vez mais comuns têm um grande impacto ambiental, libertando gases nocivos para a atmosfera e contaminantes para o solo e lençóis de água subterrâneos, por vezes afetando a população envolvente com doenças respiratórias, cardiovasculares e perturbações no sistema endócrino.

O impacto ambiental resulta de emissões de pós, vapores e gases nocivos emitidos para a atmosfera devido a incêndios e a explosões, mas também da degradação biológica e química das baterias ao longo do tempo, que emitem metais pesados e

produtos químicos contaminando o solo, lençóis subterrâneos de água e águas da chuva [120]. A escala deste impacto ambiental pode variar dependendo do tipo de baterias e dos metais tóxicos que a constituem, sendo possível diminuir o impacto substituindo metais mais tóxicos, como é o caso do cobalto e do níquel, por metais menos tóxicos, como o manganês, aquando da produção da bateria.

Estes impactos podem também ser atenuados com a introdução de novas legislações com maior controlo e maior investimento em educação e em infraestruturas de recolha e reciclagem das baterias de lítio, ou pré-tratamento em caso de descarte, de modo a eliminar os perigos e impactos.

2.7 Ciclo de vida do lítio

Na Figura 51 temos um resumo do ciclo de vida do lítio em aplicações de armazenamento de energia.

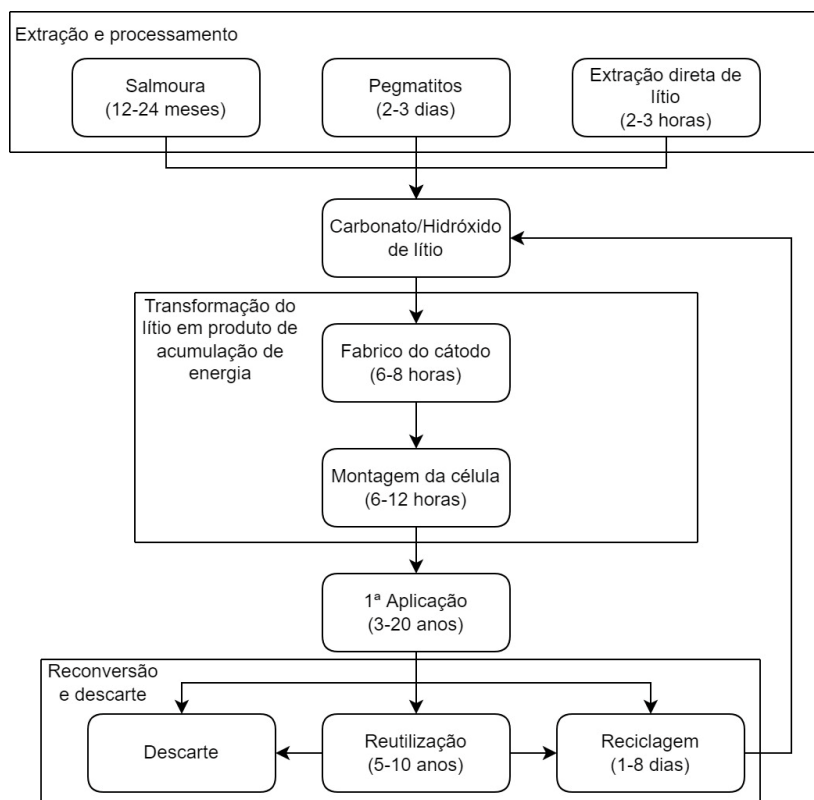


Figura 51 - Duração e etapas do ciclo de vida do lítio (valores temporais não incluem transportes e armazenamentos) [122]–[125].

É possível verificar através da Figura 51 que a duração do ciclo de vida do lítio pode variar consideravelmente, dependendo de fatores como o método de extração e processamento, a composição química da célula fabricada, a aplicação e a possibilidade de reutilização.

A aplicação é a etapa com mais influência na duração do ciclo de vida do lítio, sendo que esta etapa pode variar de entre 3 anos em aplicações de pequenos dispositivos eletrônicos até 20 anos em veículos elétricos ou grandes sistemas de armazenamento de energia.

Um fator que permite estender consideravelmente a duração da vida do lítio é a reciclagem. Este processo pode ser aplicado sistematicamente, permitindo recuperar com elevada eficiência o lítio que de outro modo seria descartado, aplicando este no fabrico de novos sistemas de armazenamento de energia.

Os valores temporais apresentados na Figura 51 não incluem transportes e armazenamentos entre as diferentes etapas, sendo que estes podem variar desde alguns dias até meses.

2.8 Soluções alternativas ao lítio

Atualmente, o mercado de armazenamento de energia é predominado pelas baterias de íões de lítio, mas novas e antigas tecnologias têm sido desenvolvidas à procura de uma alternativa com um menor impacto ambiental e a um custo mais reduzido.

Alguns exemplos destes novos sistemas de armazenamento de energia são novos tipos de baterias, armazenamento através do hidrogénio e métodos que usam a gravidade como sistema de armazenamento.

Dos diferentes tipos de baterias em desenvolvimento, um que se destaca é as novas baterias de íões de sódio [126], [127]. Este tipo de bateria é atualmente usado em muito pequena escala, mas devido a terem uma baixa densidade energética nunca foram uma substituição viável às baterias de íões de lítio, mas com recentes desenvolvimentos isso pode mudar. Este tipo de tecnologia destaca-se comparativamente às baterias de lítio por ser fabricada em materiais não tóxicos, com uma grande abundância e de fácil obtenção, reduzindo assim o impacto ambiental e o custo comparativamente às baterias atuais.

Uma das empresas que se destaca no desenvolvimento desta tecnologia é a empresa chinesa CATL. É esperado que a bateria de íões de sódio desenvolvida pela CATL entre no mercado em 2023 com uma densidade energética de 160 kWh/kg, Figura 52, sendo que a empresa se encontra em desenvolvimento de uma bateria com 200 kWh/kg

[128]. Apesar da menor densidade energética comparando ao lítio, este tipo de baterias tem uma melhor estabilidade térmica e um tempo de vida superior, sendo uma tecnologia ideal para armazenamento estático de energia.



Figura 52 - Primeira geração de baterias de íões de sódio da CATL [129].

Outra nova tecnologia de armazenamento são as baterias de fluxo. Este tipo de baterias já conhecido há décadas, mas nunca foram alvo de grandes investimentos por serem volumosas e bastante pesadas. As baterias de fluxo mais promissoras para a aplicação de armazenamento de energia são à base de ferro que, ao contrário das de lítio que armazenam apenas poucas horas de carga, são desenhadas para armazenar energia para longa duração. Esta tecnologia apresenta uma densidade energética teórica de 764 kWh/kg, bastante superior a qualquer bateria de lítio e a 10% do custo de uma bateria de lítio [130].

A utilização das baterias de fluxo de ferro está limitada a aplicações estacionárias, devido a serem de grande volume e peso.

O hidrogénio é outro método atualmente em utilização em pequena escala para armazenamento de energia. Este processo consiste na utilização do excesso de energia produzida por fontes renováveis para obter hidrogénio através de eletrólise da água. Este hidrogénio obtido pode futuramente ser utilizado através do processo inverso para gerar energia, de modo a alimentar a rede em períodos de baixa produção das energias renováveis, Figura 53. Algumas das vantagens deste método é que o hidrogénio pode ser armazenado durante grandes períodos de tempo e pode também ser usado em soluções de mobilidade através de uma célula de combustível [131].



Figura 53 - Sistema de produção e armazenamento de hidrogênio [132].

Também podem ser utilizados métodos mecânicos de armazenamento de energia, como centrais hidrelétricas reversíveis. Estes métodos usam a energia produzida em excesso para bombear água para uma altitude superior, para que posteriormente, pela ação da gravidade, seja gerada energia através de uma turbina. A desvantagem deste método é a baixa densidade energética, sendo necessário ocupar grandes áreas para que seja um projeto viável. Outros novos métodos mecânicos como o empilhamento usam o mesmo conceito, usando a energia em excesso para fazer um empilhamento de blocos com grande massa através de uma grua e, quando é necessário gerar energia, esses blocos fazem o caminho inverso.

Na Figura 54 temos um exemplo de uma central hidroelétrica reversível.



Figura 54 - Central hidroelétrica reversível [133].

CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

3.1 Conclusões

3.2 Propostas de trabalhos futuros

3 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

3.1 Conclusões

A presente dissertação focou-se na análise do ciclo de vida do lítio para aplicações de armazenamento de energia, desde a sua extração até ao seu descarte ou reciclagem.

A análise começou com um estudo da história e das propriedades do lítio e os motivos do porquê de ser um material ideal para aplicações de armazenamento, e posteriormente foi realizado um estudo dos processos de extração de lítio em utilização e de processos em fase de estudo ou em início de comercialização. Foi concluído que, de entre os processos em utilização, a extração de lítio de salmoura, apesar de ser um processo mais demorado e mais dependente de fatores externos como a meteorologia, é o processo de extração mais viável, devido a ter um impacto ambiental muito inferior ao processo de extração a partir de pegmatitos, mas novos processos em fase de início de comercialização, como a extração direta de lítio, poderão diminuir ainda mais o impacto ambiental.

Foi concluído neste tópico que, devido ao grande aumento de procura de lítio previsto para os próximos anos e a disponibilidade limitada de recursos naturais, a solução para a extração do lítio não passará por apenas um processo, mas por uma conjugação de vários métodos de extração.

Foram também analisados os processos de transformação do mineral em lítio que pode ser aplicado no fabrico de tecnologia de armazenamento de energia. Também nesta fase foi concluído que o processamento de pegmatitos para obtenção de lítio é bastante mais dispendioso e com maior impacto ambiental do que o processamento de salmoura, isto por causa do elevado consumo de energia e do uso de produtos químicos nocivos no processo.

O processo de produção e montagem dos componentes da bateria é o mesmo independentemente do processo de extração, tendo pequenas variações dependendo da composição química e da forma física da célula da bateria.

Relativamente ao final de vida útil das baterias de lítio, foi analisada a possibilidade de reutilização, de reciclagem e quando é que as baterias deverão ser descartadas.

Foi concluído que o processo de reutilização é o que representa um menor impacto ambiental e económico, por permitir estender a vida da bateria, sendo que nem sempre é possível reutilizar baterias.

No caso da reciclagem, foram analisados os processos que podem ser aplicados, e que embora alguns dos processos de reciclagem representem algum tipo de impacto ambiental, este é bastante inferior aos da obtenção de lítio proveniente de pegmatitos ou salmoura.

No caso de descarte, foi analisado como este é comumente efetuado, os impactos e os perigos, concluindo que devido à falta de infraestruturas, de legislação e de educação da população geral, este acaba muitas vezes por acontecer em aterros comuns, causando perigos e grandes impactos ambientais.

Por fim, foi realizada uma análise de outras tecnologias em desenvolvimento para armazenamento de energia, concluindo que algumas dessas novas tecnologias, com menor impacto ambiental e menor custo, podem ser introduzidas no mercado como alternativas às baterias de íões de lítio em diversas aplicações, principalmente em casos de aplicações estacionárias.

3.2 Propostas de trabalhos futuros

Como propostas para trabalhos futuros podem ser realizados estudos ao ciclo de vida de outros materiais que compõem as baterias de íões de lítio, nomeadamente o cobalto, o níquel e o manganês, e também uma análise mais detalhada de todo o processo de reciclagem, realizando uma análise mais aprofundada de todos os processos disponíveis, quantificando quais os impactos ambientais do processo.

Outro estudo que pode ser realizado é a comparação entre as atuais baterias de íões de lítio e as novas baterias de íões de sódio de modo a determinar qual apresenta melhores propriedades em diferentes aplicações.

**BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES
DE INFORMAÇÃO**

BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO

- [1] “Energy consumption by source, World,” 2021. <https://ourworldindata.org/grapher/energy-consumption-by-source-and-region?stackMode=absolute> (accessed Apr. 02, 2022).
- [2] “Energy consumption by source, Europe,” 2021. <https://ourworldindata.org/grapher/energy-consumption-by-source-and-region?stackMode=absolute&country=~Europe> (accessed Apr. 02, 2022).
- [3] “Energy consumption by source, Portugal,” 2021, Accessed: Apr. 02, 2022. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/grapher/energy-consumption-by-source-and-region?stackMode=absolute&country=~PRT>
- [4] M. E. Weeks, *Discovery of the elements*. 1956.
- [5] “Mineral profile Lithium Definitions, mineralogy and deposits Definitions and characteristics,” 2016. [Online]. Available: www.MineralsUK.com
- [6] R. Harbison, M. Bourgeois, and G. Johnson, *Hamilton and Hardy’s Industrial Toxicology, 6th Edition*. 2015.
- [7] J. Dye, “Lithium,” *Encyclopedia Britannica*, Mar. 21, 2021. <https://www.britannica.com/science/lithium-chemical-element> (accessed Apr. 15, 2022).
- [8] “Lithium - Discovery, Occurrence, Properties, Production and Applications of Lithium,” 2006. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3503> (accessed Apr. 05, 2022).
- [9] “LITHIUM, A KEY COMPONENT IN BATTERIES,” 2021. <https://www.ifpenergiesnouvelles.com/article/lithium-energy-transition-more-resource-issue> (accessed Apr. 07, 2022).
- [10] L. H. Aliyah, A. T. Katrina, and M. Hasmaliza, “Preliminary Study on the Development of New Composition Lithium Aluminosilicate Glass Ceramic,” 2019. [Online]. Available: www.sciencedirect.com
- [11] J. Lu, H. Wang, J. Zhu, Q. Zheng, L. Ding, and W. Jiang, “Preparation and characterization of high-strength glass-ceramics via ion-exchange method,” *Materials*, vol. 14, no. 19, Oct. 2021, doi: 10.3390/ma14195477.

- [12] S. M. Salman, S. N. Salama, and E. A. Mahdy, "Crystallization characteristics and properties of lithium germanosilicate glass-ceramics doped with some rare earth oxides," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 58, no. 3, pp. 94–102, May 2019, doi: 10.1016/j.bsecv.2018.08.001.
- [13] T. Zhao, M. M. Lian, Y. Qin, J. F. Zhu, X. G. Kong, and J. F. Yang, "Improved performances of lithium disilicate glass-ceramics by seed induced crystallization," *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 10, no. 3, pp. 614–626, Jun. 2021, doi: 10.1007/s40145-021-0463-4.
- [14] F. Habashi, *Encyclopedia of Metalloproteins*. Springer New York, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-1533-6.
- [15] A. A. A. Almeida, "O Lítio na bioquímica e terapêutica," *Revista de Ciência Elementar*, vol. 8, no. 3, Sep. 2020, doi: 10.24927/rce2020.036.
- [16] A. Vita, L. de Peri, and E. Sacchetti, "Lithium in drinking water and suicide prevention: A review of the evidence," *International Clinical Psychopharmacology*, vol. 30, no. 1. Lippincott Williams and Wilkins, pp. 1–5, Jan. 12, 2015. doi: 10.1097/YIC.000000000000048.
- [17] J. Ng, M. Sjöstrand, and N. Eyal, "Adding Lithium to Drinking Water for Suicide Prevention - The Ethics," *Public Health Ethics*, vol. 12, no. 3, pp. 274–286, Nov. 2019, doi: 10.1093/phe/phz002.
- [18] J. K. Rybakowski and E. Ferencztajn-Rochowiak, "Mini-review: Anomalous association between lithium data and lithium use," *Neuroscience Letters*, vol. 777, p. 136590, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.neulet.2022.136590.
- [19] G. M. Goodwin *FMedSci et al.*, "Lithium toxicity profile: a systematic review and meta-analysis," *Lancet*, vol. 379, pp. 721–749, 2012, doi: 10.1016/S0140.
- [20] M. G. A. Nassef, M. Soliman, B. G. Nassef, M. A. Daha, and G. A. Nassef, "Impact of Graphene Nano-Additives to Lithium Grease on the Dynamic and Tribological Behavior of Rolling Bearings," *Lubricants*, vol. 10, no. 2, p. 29, Feb. 2022, doi: 10.3390/lubricants10020029.
- [21] M. Sadeghalvaad, E. Dabiri, and P. Afsharimoghadam, "Lithium lubricating greases containing carbon base nano-additives: preparation and comprehensive properties evaluation," *SN Applied Sciences*, vol. 1, no. 3, Mar. 2019, doi: 10.1007/s42452-019-0289-7.
- [22] A. Mohamed, M. Hamdy, M. Bayoumi, and T. Osman, "Synthesis and tribological properties of nanogrease," *Industrial Lubrication and Tribology*, vol. 70, no. 3, pp. 512–518, 2018, doi: 10.1108/ILT-08-2017-0228.
- [23] H. Chang, M. J. Kao, J. de Luo, and C. W. Lan, "Synthesis and effect of nanogrease on tribological properties," *International Journal of Precision*

- Engineering and Manufacturing*, vol. 16, no. 7, pp. 1311–1316, Jun. 2015, doi: 10.1007/s12541-015-0171-5.
- [24] T. Dursun and C. Soutis, “Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys,” *Materials and Design*, vol. 56. Elsevier Ltd, pp. 862–871, 2014. doi: 10.1016/j.matdes.2013.12.002.
- [25] T. Dorin, A. Vahid, and J. Lamb, “Aluminium Lithium Alloys,” in *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, Elsevier, 2018, pp. 387–438. doi: 10.1016/B978-0-08-102063-0.00011-4.
- [26] J. C. Williams and E. A. Starke, “Progress in structural materials for aerospace systems,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 19, pp. 5775–5799, Nov. 2003, doi: 10.1016/j.actamat.2003.08.023.
- [27] L. Kavanagh, J. Keohane, G. G. Cabellos, A. Lloyd, and J. Cleary, “Global lithium sources-industrial use and future in the electric vehicle industry: A review,” *Resources*, vol. 7, no. 3. MDPI AG, 2018. doi: 10.3390/resources7030057.
- [28] I. E. Lyublinski, A. v. Vertkov, and V. A. Evtikhin, “Application of lithium in systems of fusion reactors. 1. Physical and chemical properties of lithium,” *Plasma Devices and Operations*, vol. 17, no. 1, pp. 42–72, Mar. 2009, doi: 10.1080/10519990802703277.
- [29] B. Scrosati, “History of lithium batteries,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 7–8. pp. 1623–1630, Jul. 2011. doi: 10.1007/s10008-011-1386-8.
- [30] M. v. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paoletta, and K. Zaghib, “Brief history of early lithium-battery development,” *Materials*, vol. 13, no. 8, Apr. 2020, doi: 10.3390/MA13081884.
- [31] H. Aral and A. Vecchio-Sadus, “Lithium: Environmental pollution and health effects,” in *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, 2019, pp. 116–125. doi: 10.1016/B978-0-444-63951-6.00531-3.
- [32] A. Masias, J. Marcicki, and W. A. Paxton, “Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications,” *ACS Energy Letters*, vol. 6, no. 2. American Chemical Society, pp. 621–630, Feb. 12, 2021. doi: 10.1021/acseenergylett.0c02584.
- [33] M. v. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paoletta, and K. Zaghib, “Brief history of early lithium-battery development,” *Materials*, vol. 13, no. 8, Apr. 2020, doi: 10.3390/MA13081884.
- [34] M. H. B. Braga, “O lítio e a bateria de íão-Li,” *Revista de Ciência Elementar*, vol. 8, no. 3, Sep. 2020, doi: 10.24927/rce2020.033.

- [35] L. V. Thomas, O. Schmidt, A. Gambhir, S. Few, and I. Staffell, "Comparative life cycle assessment of lithium-ion battery chemistries for residential storage," *Journal of Energy Storage*, vol. 28, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101230.
- [36] U. Galvão Romão, A. Dias de Carvalho, and A. de Carvalho Junior, "BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO ESTADO DA ARTE E APLICAÇÕES," 2019.
- [37] Fragozo Henrique and Nogueira Teresa, "Baterias de íões de lítio, a chave da eletrificação automóvel," 2020.
- [38] Jeff Shepard, "The difference between lithium ion and lithium polymer batteries," 2021, Accessed: Apr. 14, 2022. [Online]. Available: <https://www.batterypowertips.com/difference-between-lithium-ion-lithium-polymer-batteries-faq/>
- [39] B. Rowden, N. Garcia-Araez, and Senentxu Méndez, "Baterias de íões-lítio: a revolução na mobilidade elétrica?," in *Energy Reports*, May 2020, vol. 6, pp. 10–18. doi: 10.1016/j.egy.2020.02.022.
- [40] F. Strauss *et al.*, "Gas Evolution in Lithium-Ion Batteries: Solid versus Liquid Electrolyte," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, no. 18, pp. 20462–20468, May 2020, doi: 10.1021/acsami.0c02872.
- [41] J. Chen, X. Huang, and H. Wang, "Lithium Battery, About Its History, Future Development, Environmental Impact and System Economics," 2022.
- [42] J. Zhang *et al.*, "Unraveling the Intra and Intercycle Interfacial Evolution of Li6PS5Cl-Based All-Solid-State Lithium Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 4, Jan. 2020, doi: 10.1002/aenm.201903311.
- [43] X. Chen, Z. Guan, F. Chu, Z. Xue, F. Wu, and Y. Yu, "Air-stable inorganic solid-state electrolytes for high energy density lithium batteries: Challenges, strategies, and prospects," *InfoMat*, vol. 4, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.1002/inf2.12248.
- [44] bp, "Full report – Statistical Review of World Energy 2021," 2021.
- [45] "Major countries in worldwide lithium mine production in 2021," 2022. <https://www.statista.com/statistics/268789/countries-with-the-largest-production-output-of-lithium/> (accessed Apr. 15, 2022).
- [46] "Lithium." <https://www.benchmarkminerals.com/lithium/> (accessed Apr. 20, 2022).
- [47] "Global lithium (Li) mines, deposits and occurrences (November 2021)," *British Geological Survey*, 2021. https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/global_critical_metal_deposit_maps/G2122_052_V4CMYK.pdf (accessed Apr. 18, 2022).

- [48] Conrad Kamienski, Daniel McDonald, Marshall Stark, and John Papcun, "LITHIUM AND LITHIUM COMPOUNDS," 2004.
- [49] "Tianqi lithium." <http://en.tianqilithium.com/> (accessed Apr. 20, 2022).
- [50] "Lithium - Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply," 2017. doi: 10.3133/pp1802K.
- [51] "Espodumena," 2008. <http://e-escola.tecnico.ulisboa.pt/topico.asp?id=467> (accessed Apr. 21, 2022).
- [52] J. D. Graham, J. A. Rupp, and E. Brungard, "Lithium in the green energy transition: The quest for both sustainability and security," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 13, no. 20, Oct. 2021, doi: 10.3390/su132011274.
- [53] Attila Goren, Carlos Costa, and Senentxu Lanceros-Méndez, "Baterias de iões-lítio: a revolução na mobilidade elétrica?"
- [54] "LITHIUM WORK GROUP INTRODUCTORY NOTE," 2017.
- [55] "O lítio no norte e centro," 2021. <https://miningwatch.pt/> (accessed Apr. 24, 2022).
- [56] G. Liu, Z. Zhao, and A. Ghahreman, "Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review," *Hydrometallurgy*, vol. 187, pp. 81–100, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.05.005.
- [57] Dave Sherwood, "Chile indigenous group asks regulators to suspend lithium miner SQM's permits," *Reuters*, 2021, Accessed: Apr. 25, 2022. [Online]. Available: <https://www.reuters.com/business/environment/chile-indigenous-group-asks-regulators-suspend-lithium-miner-sqms-permits-2021-09-13/>
- [58] Y. Sun, Q. Wang, Y. Wang, R. Yun, and X. Xiang, "Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine," *Separation and Purification Technology*, vol. 256, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117807.
- [59] W. Liu and D. B. Agusdinata, "Interdependencies of lithium mining and communities sustainability in Salar de Atacama, Chile," *Journal of Cleaner Production*, vol. 260, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120838.
- [60] W. T. Stringfellow and P. F. Dobson, "Technology for the recovery of lithium from geothermal brines," *Energies*, vol. 14, no. 20. MDPI, Oct. 01, 2021. doi: 10.3390/en14206805.
- [61] Daniel Gleeson, "E3 Metals receives provincial funding for Direct Lithium Extraction pilot," 2021. <https://im-mining.com/2021/04/06/e3-metals-receives-provincial-funding-direct-lithium-extraction-pilot/> (accessed Apr. 28, 2022).

- [62] “Controlled Thermal Resources U.S. lithium production,” 2022. <https://www.youtube.com/watch?v=3epceXRlxkM> (accessed Apr. 30, 2022).
- [63] “Controlled Thermal Resources.” <https://www.thermal.com/projects> (accessed Apr. 30, 2022).
- [64] Controlled Thermal Resources, “Environmental & Community Fact Sheet,” 2022.
- [65] S. Ibarra-Gutiérrez, J. Bouchard, M. Laflamme, and K. Fytas, “Project economics of lithium mines in Quebec: A critical review,” *Extractive Industries and Society*, vol. 8, no. 4, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.exis.2021.100984.
- [66] “Share of top three producing countries in total processing of selected minerals and fossil fuels,” 2019. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/share-of-top-three-producing-countries-in-total-processing-of-selected-minerals-and-fossil-fuels-2019> (accessed Apr. 28, 2022).
- [67] A. Karrech, M. R. Azadi, M. Elchalakani, M. A. Shahin, and A. C. Seibi, “A review on methods for liberating lithium from pegmatites,” *Minerals Engineering*, vol. 145. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2020. doi: 10.1016/j.mineng.2019.106085.
- [68] C. Dessemond, F. Lajoie-Leroux, G. Soucy, N. Laroche, and J. F. Magnan, “Spodumene: The lithium market, resources and processes,” *Minerals*, vol. 9, no. 6, Jun. 2019, doi: 10.3390/min9060334.
- [69] Hamish Hastie, “World’s biggest lithium plant switched on south of Perth,” 2019. <https://www.smh.com.au/business/companies/world-s-biggest-lithium-plant-switched-on-south-of-perth-20190910-p52pvm.html> (accessed Apr. 30, 2022).
- [70] F. Meng, J. McNeice, S. S. Zadeh, and A. Ghahreman, “Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 42, no. 2. Bellwether Publishing, Ltd., pp. 123–141, 2021. doi: 10.1080/08827508.2019.1668387.
- [71] L. Bieseki, v. R. M. Melo, E. V. Sobrinho, D. M. A. Melo, and S. B. C. Pergher, “Extração de lítio de amostras de β -espodumênio,” 2013.
- [72] “Mineral profile Lithium Definitions, mineralogy and deposits Definitions and characteristics,” 2016. [Online]. Available: www.MineralsUK.com
- [73] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, “Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review,” *Hydrometallurgy*, vol. 150. Elsevier, pp. 192–208, 2014. doi: 10.1016/j.hydromet.2014.10.012.
- [74] “Recuperação de lítio de salmouras.” <https://www.lenntech.com.pt/processes/lithium-recovery.htm> (accessed Apr. 23, 2022).

- [75] “Producing high-quality battery-grade lithium carbonate in South America,” 2022. <https://www.innovationnewsnetwork.com/high-quality-battery-grade-lithium-carbonate-south-america/18305/> (accessed May 09, 2022).
- [76] “Forecast cost to produce battery-grade lithium carbonate by feedstock in 2025,” 2019. <https://www.statista.com/statistics/1081022/battery-grade-lithium-carbonate-production-cost-by-feedstock/> (accessed May 09, 2022).
- [77] M. A. Mckibben, “Lithium and Other Geothermal Mineral and Energy Resources Beneath the Salton Sea Related papers,” 2021.
- [78] I. Warren, “Techno-Economic Analysis of Lithium Extraction from Geothermal Brines,” 2019. [Online]. Available: www.nrel.gov/publications.
- [79] Alex Grant, “The Sedimentary Lithium Opportunity,” 2019. <https://www.jadecove.com/research/sedimentarylithium> (accessed Apr. 24, 2022).
- [80] Y. Liu, R. Zhang, J. Wang, and Y. Wang, “iScience Perspective Current and future lithium-ion battery manufacturing,” 2021, doi: 10.1016/j.isci.
- [81] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: Present and future,” *Materials Today*, vol. 18, no. 5. Elsevier B.V., pp. 252–264, Jun. 01, 2015. doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [82] W. B. Hawley and J. Li, “Electrode Manufacturing for Lithium-Ion Batteries-Analysis of Current and Next 2 Generation Processing 3 4 5.” [Online]. Available: <http://energy.gov/downloads/doe-public-access-plan>
- [83] G. Zang, J. Zhang, S. Xu, and Y. Xing, “Techno-economic analysis of cathode material production using flame-assisted spray pyrolysis,” *Energy*, vol. 218, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119504.
- [84] “Nmc Powder for Lithium Battery Cathode.” <https://gelonlib.en.made-in-china.com/product/obAJQRwOdpr/China-Nmc-Powder-for-Lithium-Battery-Cathode-Materials.html> (accessed May 01, 2022).
- [85] “Battery-grade graphite.” <https://www.nanotrunk.com/high-purity-d50-85micro-spherical-graphite-powder-p00256p1.html> (accessed May 01, 2022).
- [86] R. Gonçalves, S. Lanceros-Méndez, and C. M. Costa, “Electrode fabrication process and its influence in lithium-ion battery performance: State of the art and future trends,” *Electrochemistry Communications*, vol. 135, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.elecom.2022.107210.
- [87] M. Duquesnoy, I. Boyano, L. Ganborena, P. Cereijo, E. Ayerbe, and A. A. Franco, “Machine learning-based assessment of the impact of the manufacturing process on battery electrode heterogeneity,” *Energy and AI*, vol. 5, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.egyai.2021.100090.

- [88] A. Li *et al.*, “A review on lithium-ion battery separators towards enhanced safety performances and modelling approaches,” *Molecules*, vol. 26, no. 2. MDPI AG, Jan. 01, 2021. doi: 10.3390/molecules26020478.
- [89] S. Yoo, C. Hong, K. T. Chong, and N. Seul, “Analysis of pouch performance to ensure impact safety of lithium-ion battery,” *Energies (Basel)*, vol. 12, no. 15, Jul. 2019, doi: 10.3390/en12152865.
- [90] “Lithium-ion battery, How does it work?,” 2019. <https://www.youtube.com/watch?v=VxMM4g2Sk8U&t=553s> (accessed Apr. 18, 2022).
- [91] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, and Y. Lu, “Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond,” *Green Energy and Environment*, vol. 1, no. 1. KeAi Publishing Communications Ltd., pp. 18–42, Apr. 01, 2016. doi: 10.1016/j.gee.2016.04.006.
- [92] “Lithium Battery Manufacturing.” https://www.mpoweruk.com/battery_manufacturing.htm (accessed May 02, 2022).
- [93] R. B. Kaunda, “Potential environmental impacts of lithium mining,” *Journal of Energy and Natural Resources Law*, vol. 38, no. 3, pp. 237–244, Jul. 2020, doi: 10.1080/02646811.2020.1754596.
- [94] D. B. Agusdinata, W. Liu, H. Eakin, and H. Romero, “Socio-environmental impacts of lithium mineral extraction: Towards a research agenda,” *Environmental Research Letters*, vol. 13, no. 12, Dec. 2018, doi: 10.1088/1748-9326/aae9b1.
- [95] A. C. Schomberg, S. Bringezu, and M. Flörke, “Extended life cycle assessment reveals the spatially-explicit water scarcity footprint of a lithium-ion battery storage,” *Communications Earth & Environment*, vol. 2, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s43247-020-00080-9.
- [96] K. Awuah-Offei and A. Adekpedjou, “Application of life cycle assessment in the mining industry,” *International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 16, no. 1, pp. 82–89, Jan. 2011, doi: 10.1007/s11367-010-0246-6.
- [97] J. C. Kelly, M. Wang, Q. Dai, and O. Winjobi, “Energy, greenhouse gas, and water life cycle analysis of lithium carbonate and lithium hydroxide monohydrate from brine and ore resources and their use in lithium ion battery cathodes and lithium ion batteries,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 174, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105762.
- [98] S. Jiang *et al.*, “Environmental impacts of lithium production showing the importance of primary data of upstream process in life-cycle assessment,” *Journal of Environmental Management*, vol. 262, May 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110253.

- [99] “Lítio reforça disputa entre empresas e comunidades no Chile,” 2020. <https://dialogochino.net/pt-br/industrias-extrativistas-pt-br/37907-litio-reforca-disputa-entre-empresas-e-comunidades-no-chile/> (accessed May 05, 2022).
- [100] B. Jerez, I. Garcés, and R. Torres, “Lithium extractivism and water injustices in the Salar de Atacama, Chile: The colonial shadow of green electromobility,” *Political Geography*, vol. 87, May 2021, doi: 10.1016/j.polgeo.2021.102382.
- [101] Y. Liang *et al.*, “Life cycle assessment of lithium-ion batteries for greenhouse gas emissions,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 117, pp. 285–293, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.resconrec.2016.08.028.
- [102] C. Yuan, Y. Deng, T. Li, and F. Yang, “Manufacturing energy analysis of lithium ion battery pack for electric vehicles,” *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, vol. 66, no. 1, pp. 53–56, 2017, doi: 10.1016/j.cirp.2017.04.109.
- [103] M. Chordia, A. Nordelöf, and L. A. W. Ellingsen, “Environmental life cycle implications of upscaling lithium-ion battery production,” *International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 26, no. 10, pp. 2024–2039, Oct. 2021, doi: 10.1007/s11367-021-01976-0.
- [104] R. E. Ciez and J. F. Whitacre, “Examining different recycling processes for lithium-ion batteries,” *Nature Sustainability*, vol. 2, no. 2, pp. 148–156, Feb. 2019, doi: 10.1038/s41893-019-0222-5.
- [105] V. Flexer, C. F. Baspineiro, and C. I. Galli, “Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing,” *Science of the Total Environment*, vol. 639. Elsevier B.V., pp. 1188–1204, Oct. 15, 2018. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.223.
- [106] Q. Dai, J. C. Kelly, L. Gaines, and M. Wang, “Life cycle analysis of lithium-ion batteries for automotive applications,” *Batteries*, vol. 5, no. 2, Jun. 2019, doi: 10.3390/batteries5020048.
- [107] C. K. Chang, “Factors affecting capacity design of lithium-ion stationary batteries,” *Batteries*, vol. 5, no. 3. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Sep. 01, 2019. doi: 10.3390/batteries5030058.
- [108] A. A. Kebede, T. Kalogiannis, J. van Mierlo, and M. Berecibar, “A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 159. Elsevier Ltd, May 01, 2022. doi: 10.1016/j.rser.2022.112213.
- [109] X. Han *et al.*, “A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle,” *eTransportation*, vol. 1. Elsevier B.V., Aug. 01, 2019. doi: 10.1016/j.etrans.2019.100005.

- [110] M. Pagliaro and F. Meneguzzo, "Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight," *Heliyon*, vol. 5, no. 6. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2019. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01866.
- [111] L. Ahmadi, S. B. Young, M. Fowler, R. A. Fraser, and M. A. Achachlouei, "A cascaded life cycle: reuse of electric vehicle lithium-ion battery packs in energy storage systems," *International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 22, no. 1, pp. 111–124, Jan. 2017, doi: 10.1007/s11367-015-0959-7.
- [112] T. C. Wanger, "The Lithium future-resources, recycling, and the environment," *Conservation Letters*, vol. 4, no. 3, pp. 202–206, Jun. 2011, doi: 10.1111/j.1755-263X.2011.00166.x.
- [113] H. Bae and Y. Kim, "Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: A review," *Materials Advances*, vol. 2, no. 10. Royal Society of Chemistry, pp. 3234–3250, May 21, 2021. doi: 10.1039/d1ma00216c.
- [114] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: A review," *Separation and Purification Technology*, vol. 172. Elsevier B.V., pp. 388–403, Jan. 01, 2017. doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.031.
- [115] "Lithium-ion Battery Recycling Market by End Use," 2021. <https://www.researchandmarkets.com/reports/4990429/lithium-ion-battery-recycling-market-by-end-use> (accessed May 06, 2022).
- [116] A. R. Shekhar, M. H. Parekh, and V. G. Pol, "Worldwide ubiquitous utilization of lithium-ion batteries: What we have done, are doing, and could do safely once they are dead?," *Journal of Power Sources*, vol. 523. Elsevier B.V., Mar. 01, 2022. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231015.
- [117] H. J. Kim *et al.*, "A comprehensive review of li-ion battery materials and their recycling techniques," *Electronics (Switzerland)*, vol. 9, no. 7. MDPI AG, pp. 1–44, Jul. 01, 2020. doi: 10.3390/electronics9071161.
- [118] F. Tarrass and M. Benjelloun, "Health and environmental effects of the use of N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent in the manufacture of hemodialysis membranes: A sustainable reflexion," *Nefrología*, vol. 42, no. 2, pp. 122–124, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.nefro.2021.05.003.
- [119] J. Porzio and C. D. Scown, "Life-Cycle Assessment Considerations for Batteries and Battery Materials," *Advanced Energy Materials*, vol. 11, no. 33. John Wiley and Sons Inc, Sep. 01, 2021. doi: 10.1002/aenm.202100771.
- [120] W. Mrozik, M. A. Rajaeifar, O. Heidrich, and P. Christensen, "Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries," *Energy and Environmental Science*, vol. 14, no. 12. Royal Society of Chemistry, pp. 6099–6121, Dec. 01, 2021. doi: 10.1039/d1ee00691f.

- [121] Connor and Phoebe, "An Analysis of Lithium-ion Battery Fires in Waste Management and Recycling," 2021.
- [122] A. Battistel, M. S. Palagonia, D. Brogioli, F. la Mantia, and R. Trócoli, "Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 23. Wiley-VCH Verlag, Jun. 01, 2020. doi: 10.1002/adma.201905440.
- [123] P. Haidl, A. Buchroithner, B. Schweighofer, M. Bader, and H. Wegleiter, "Lifetime analysis of energy storage systems for sustainable transportation," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 11, no. 23, Dec. 2019, doi: 10.3390/su11236731.
- [124] "Standard Lithium LiSTR - Direct Lithium Extraction Demo Plant," 2019. <https://www.youtube.com/watch?v=6XeZ2B9Hi6M> (accessed May 19, 2022).
- [125] "How long do electric car batteries last?," 2021. <https://blog.evbox.com/uk-en/ev-battery-longevity> (accessed May 19, 2022).
- [126] A. Rudola *et al.*, "Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion's journey and outlook," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 13. Royal Society of Chemistry, pp. 8279–8302, Apr. 07, 2021. doi: 10.1039/d1ta00376c.
- [127] C. Q. X. Lim and Z. K. Tan, "Prussian White with Near-Maximum Specific Capacity in Sodium-Ion Batteries," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, no. 6, pp. 6214–6220, Jun. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c00987.
- [128] "CATL new patent allows anode-free sodium-ion battery density to go above 200Wh/Kg," 2022. <https://carnewschina.com/2022/01/13/catl-new-patent-allows-anode-free-sodium-ion-battery-density-to-go-above-200wh-kg/> (accessed May 08, 2022).
- [129] "CATL Unveils Its Latest Breakthrough Technology by Releasing Its First Generation of Sodium-ion Batteries," 2021. <https://www.catl.com/en/news/665.html> (accessed May 08, 2022).
- [130] R. D. McKerracher, C. Poncedeleon, R. G. A. Wills, A. A. Shah, and F. C. Walsh, "A review of the iron-air secondary battery for energy storage," *ChemPlusChem*, vol. 80, no. 2. Wiley-VCH Verlag, pp. 323–335, 2015. doi: 10.1002/cplu.201402238.
- [131] S. Mellino, A. Petrillo, V. Cigolotti, C. Autorino, E. Jannelli, and S. Ulgiati, "A Life Cycle Assessment of lithium battery and hydrogen-FC powered electric bicycles: Searching for cleaner solutions to urban mobility," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 3, pp. 1830–1840, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.146.

-
- [132] “Italian oil giant Eni signs deal to develop Green Hydrogen in Egypt,” 2021. <https://renewafrica.biz/green-hydrogen/italian-oil-giant-eni-signs-deal-to-develop-green-hydrogen-in-egypt/> (accessed May 07, 2022).
- [133] “The Future Of Energy Storage Beyond Lithium Ion,” 2020. <https://www.youtube.com/watch?v=EoTVtB-cSps&t=555s> (accessed May 08, 2022).