



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

MIGUEL DORES MARTINS

novembro de 2022

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

Miguel Dores Martins

1200221

2021/2022

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica



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

Miguel Dores Martins

1200221

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação do professor Doutor Francisco José Gomes da Silva e coorientação do Doutor Arnaldo Manuel Guedes Pinto e da Doutora Isabel Cristina Mendes Pinto.

2021/2022

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica



JÚRI

Presidente

Doutora Rafaela Carla Barros Casais

Professor Adjunto, ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto

Orientador

Professor Doutor Francisco José Gomes da Silva

Professor Coordenador com Agregação, ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto

Coorientador

Doutor Arnaldo Guedes Pinto

Professor Adjunto, ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutora Isabel Cristina Silva Barros Rodrigues Mendes Pinto

Professor Adjunto, ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto

Arguente

Doutor João Emílio Almeida

Professor Associado, ISTEAC – Instituto Superior de Tecnologias Avançadas do Porto

AGRADECIMENTOS

O culminar deste ciclo de estudos não seria possível sem a presença de uma série de pessoas que inclui, mas não se cinge às abaixo mencionadas:

À minha amiga Mestre Rajae Benamer, pela ajuda e motivação ao longo de todo o percurso académico.

À minha colega e amiga Mestre Catherine Novais, pelo acompanhamento e presença vincada ao longo do curso.

Ao Doutor Francisco Silva pela dedicação, acompanhamento, desafio e oportunidades que foi facultando.

À minha família próxima, Mestre Rafael Martins, Mestre Carolina Dores e Joaquim Martins, por me proporcionarem condições para fazer o caminho que fiz até agora.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto pelo acolhimento e oportunidades proporcionadas.

PALAVRAS-CHAVE

Lítio, Sustentabilidade, Extração, Reciclagem, Produção de baterias, Ciclo de vida.

RESUMO

As baterias de lítio fazem parte do quotidiano de qualquer cidadão há cerca de 30 anos, apesar de que o seu potencial tenha sido identificado no início do século XX. Estando presente numa variedade de dispositivos, que vão desde pequenos eletrodomésticos até carros elétricos e híbridos, o lítio é um elemento essencial nas mais recentes tecnologias aplicadas a baterias.

Na necessidade de mudança do hábito de usar combustíveis fósseis, a aplicação de lítio promete oferecer uma forma mais sustentável de lidar com o fornecimento de energia ao tornar dispositivos de armazenamento mais eficientes. O recurso ao lítio carrega consigo o fardo de tecnologias em baterias mais antigas, uma vez que a maioria dos materiais aplicados são bem conhecidos na indústria. Pouco foi feito na produção das baterias de lítio desde que se tornou uma indústria, comprometendo assim os benefícios ambientais no uso desta tecnologia. O consumo crescente esforça a extração de lítio e outros metais raros, com uma taxa de reciclagem ainda demasiado baixa para que esta indústria seja considerada uma economia circular. Para além dos indicadores ambientais quantificáveis, muitos outros intangíveis oferecem uma perspetiva de benefícios e desvantagens nesta indústria emergente.

Neste estudo, irá ser analisado o ciclo de vida de dispositivos de armazenamento de energia à base de lítio, desde a sua extração, transformação e reciclagem. Com recurso a vários estudos publicados na última década, foi possível identificar com clareza as diversas variáveis afetas ao ciclo de vida do lítio, que podem imediatamente reduzir a pegada ambiental desta tecnologia promissora. Para além das melhorias imediatas, a reciclagem provou ser uma forma altamente eficiente na recolha e reuso de enormes quantidades de lítio, e outros materiais na produção de baterias. Para além do lítio, é necessário um esforço significativo para melhorar a extração de outros materiais usados numa bateria.

KEYWORDS

Lithium, Sustainability, Extraction, recycling, Battery manufacturing, Life cycle.

ABSTRACT

Lithium batteries have been part of any citizen daily life for about 30 years, although the knowledge about their potential dates to the early XX century. Being present in a wide range of application, since small electronic appliances to hybrid or electric cars, lithium became an essential element to the most recent battery technology.

In the need of changing the harmful habits of fossil fuel usage, lithium applications promise to provide a more sustainable way to deal with energy supply and improve energy storage devices efficiency. Resorting to lithium carries the environmental burden of past battery technology, since the crushing majority of materials used are well-known in the industry. Little changes have been made in lithium batteries manufacturing since it first became an industry, compromising its potential environmental benefits. The growing consumption drives efforts to lithium and other scarce metals extraction, but recycling rates are still too low for this industry to be considered a circular economy. Besides the quantifiable environmental indicators, many other intangible ones offer an insight of the drawbacks and benefits of this emerging industry.

In this study, the lifecycle of lithium-based energy storage devices, since its extraction, processing, and recycling is put into perspective. Resorting to many studies published in the last decade, it was possible to clearly identify many process variables in the lithium lifecycle, whose can immediately reduce the environmental footprint of this promising technology. Besides immediate improvements, recycling is proven to be a highly efficient way to recover and reuse enormous amounts of lithium, and other materials in battery manufacturing. Beyond the lithium usage, a significant effort should be made to improve the supply of the remaining materials in a battery.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Lista de Unidades

μm	Micrometro
$\text{CO}_2 \text{ eq}$	Dióxido de carbono equivalente
g/l	Gramas por litro
h	Hora
kg	Quilograma
MJ	Mega joule
m	Metro
pm	Picometro
Wh/kg	Watt hora por quilograma

Lista de Símbolos

$\$$	Dólar americano
$\%$	Porcentagem

Lista de abreviaturas

<i>Aspergillus niger</i>	Espécie de fungo
CMC	Polímero composto por carboximetilcelulose
Cyanex 272	Ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico
GHG	Do inglês “green house gas”. Gases com efeito de estufa

LMO	Bateria cujo ânodo é composto por óxido de lítio manganês
LFPC	Bateria cujo ânodo é composto por fosfato de ferro-lítio
LTO	Bateria cujo cátodo é composto por titanato de lítio
LCO	Bateria cujo ânodo é composto por óxido de cobalto-lítio
NCA	Bateria cujo ânodo é composto por óxidos de lítio, níquel, cobalto e alumínio
NMC	Bateria cujo ânodo é composto por óxido de lítio, níquel, manganês, cobalto
PC-88A	Ácido bis (2-etilhexil) fosfórico. Usado como extrator de metais raros
PTFE	Polímero composto por politetrafluoretileno
ppm	Partes por milhão
PVA	Polímero composto por acetato de polivinila
PVDF	Polímero composto por fluoreto de polivinilideno
SBR	Co polímero elastómero composto por butadieno e estireno
SEI	Do inglês “solid electrolyte interface “. Interface sólida de eletrólito de lítio criada nas células na bateria de lítio
SiNW	Nano fios de carbono revestida a silício
SiNF	Nano fibra de carbono revestida a silício
TOA	Nome comercial de um diluente

Lista de compostos químicos

$(C_2F_2)_n$	Politetrafluoretileno
$(C_2H_2F_2)_n$	Fluoreto de polivinilideno
$(C_4H_6O_2)_n$	Acetato de polivinila
$(NH_4)_2SO_3$	Sulfito de amónia
$(NH_4)_2SO_4$	Sulfato de amónia
$Ba(OH)_2$	Hidróxido de bário
$C_2H_2O_4$	Ácido oxálico
$C_3H_6O_3$	Ácido lácteo
$C_4H_6O_5$	Ácido málico
C_4H_6	Butadieno
C_8H_8	Estireno
$C_6H_8O_7$	Ácido cítrico
CH_2CO_2H	Carboximetilcelulose
CH_2O_2	Ácido metanoico
Co_3O_4	Óxido de cobalto (II, III)
$Co(OH)_2$	Hidróxido de cobalto (II)
$Co(OH)_3$	Hidróxido de cobalto (III)
CO_2	Dióxido de carbono
CO_{2e}	Dióxido de carbono equivalente
D2EHPA	Ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico
Fe_2O_3	Óxido de ferro (III)

H_2O_2	Peróxido de hidrogénio
H_3BO_3	Ácido bórico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
$K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$	Lepidolite
$K(Li,Fe,Al)(AlSi_3)O_{10}(F,OH)_2$	Zinnwaldita
Li_2CO_3	Carbonato de lítio
Li_2O_2	Peróxido de lítio
Li_2SO_4	Sulfato de lítio
$LiAl(PO_4)(F,OH)$	Ambligonita
$LiAlSi_2O_6$	Esodumena
$LiAlSi_4O_{10}$	Petalite
LiOH	Hidróxido de lítio
MgCl	Cloreto de magnésio
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Cloreto de magnésio hexahidratado
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
Na_2SO_3	Sulfato de sódio
Na_2SO_4	Sulfito de sódio
Na_3PO_4	Fosfato trissódico
NaCl	Cloreto de sódio
NaClO	Hipoclorito de sódio

NH_3	Amoníaco
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Dihidrogenofosfato de amónia
$\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$	Hidróxido de níquel, manganês, cobalto
NMP	Metilpirrolidona
TiO_2	Dióxido de titânio

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Alocação percentual de lítio na indústria entre o ano 2010 e 2020 [1].	19
Figura 2 - Origem da oferta de lítio na indústria em 2020: 66% mineral, 30% salobra e 4% de outras fontes.	25
Figura 3 - Representação geográfica mundial dos maiores produtores de lítio em 2020: Austrália, Chile, China, Argentina, Brasil, Zimbabué e Portugal [1].	26
Figura 4 - Extração mundial de lítio entre os anos 2010 e 2020, em toneladas [1].	26
Figura 5 - Preço do Carbonato de lítio por tonelada do ano 2010 a 2020 [1] [17].	27
Figura 6 - Amostra de espodumena da mina Jiajika, na China. Representação de "Ab": Albite; "Qtz": Quartzo; "Mus": Moscovite; "Spd": Espodumena [15].	28
Figura 7 - Representação esquemática do processo de extração de compostos de lítio a partir de espodumena. Imagem criada através de https://app.diagrams.net/	30
Figura 8 - Extração aquosa de lítio no deserto do Atacama, no norte do Chile [14].	31
Figura 9 - Representação esquemática da extração de compostos de lítio a partir de salmouras. Imagem criada através de https://app.diagrams.net/	32
Figura 10 - Protótipo de um dispositivo de filtragem de lítio de água marinha por membrana seletiva desenvolvido pela Universidade da Geórgia, nos Estados Unidos da América [26].	34
Figura 11 - Representação esquemática da extração de lítio a partir de água do mar. Imagem criada através de https://app.diagrams.net/	34
Figura 12 - Microscopia eletrônica da disposição planar (a) e espacial (b) de uma amostra de NMC processado. Disposição espacial das partículas de material ativo (c), ligante (d) e conjunto material ativo e ligante (e) [36].	38
Figura 13 - Representação esquemática do processamento de eletrodos. Imagem gerada através de https://app.diagrams.net/	40
Figura 14 - Representação esquemática do processamento de células de bateria. Imagem gerada através de https://app.diagrams.net/	41
Figura 15 - Etapas de separação das baterias de lítio já granuladas: Separação por densidade, magnética, peneira e por flutuação em espuma. Imagem gerada por https://app.diagrams.net/	45
Figura 16 - Percentagem, em peso, de partículas de lítio em diferentes peneiras [66].	46
Figura 17 - Representação esquemática das diferentes etapas e alternativas do processo de reciclagem. Imagem gerada por https://app.diagrams.net/	53

Figura 18 - Consumo de lítio (A); Reservas de lítio (B) [25].	57
Figura 19 - Extração de lítio entre 2010 e 2020 [1].	58
Figura 20 - Percentagem do peso de metais preciosos em diferentes tipos de baterias de lítio [52].	61
Figura 21 - Ciclo de vida da bateria de lítio. Desperdício evidenciados na forma de percentagens. Imagem gerada por https://app.diagrams.net/	70
Figura 22 - Balanço dos gastos energéticos (A) e os gases com efeito de estufa (B) associados à extração e processamento de 1 kg de lítio, de acordo com diversos autores.....	72
Figura 23 - Balanço dos gastos energéticos (A) e os gases com efeito de estufa (B) associados à produção de baterias recorrendo a de 1 kg de lítio, de acordo com diversos autores.....	73
Figura 24 - Balanço energético da reciclagem de diferentes baterias consoante diversos autores. (A) reciclagem direta, (B) hidro metalúrgica e (C) piro metalúrgica.....	74
Figura 25 - Balanço de CO ₂ e da reciclagem de diferentes baterias consoante diversos autores. (A) reciclagem direta, (B) hidro metalúrgica e (C) piro metalúrgica.....	74
Figura 26 - Percentagens dos gastos energéticos associados aos cenários mais favoráveis e desfavoráveis de cada uma das etapas do ciclo de vida do lítio.....	76
Figura 27 - Percentagens das emissões de CO ₂ e associados aos cenários mais favoráveis e desfavoráveis de cada uma das etapas do ciclo de vida do lítio.....	76
Figura 28 - Balanço energético e de emissões de gases de efeito de estufa do ciclo de vida de baterias de lítio. Imagem gerada por https://app.diagrams.net/	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Minérios de lítio, composição química e respetiva quantidade teórica [15].....	28
Tabela 2 - Concentrações de iões de lítio e magnésio (g/L) em diferentes localizações geográficas [21] [24].	33
Tabela 3 - Materiais ativos comumente usados como cátodo: nome e constituição, composto de lítio e complemento usado e condições de fabrico.	35
Tabela 4 - Resumo de características de famílias de baterias de lítio.	37
Tabela 5 - Materiais ativos comumente usados como ânodo: nome e constituição, composto de lítio e complemento usado e condições de fabrico.	37
Tabela 6 - Materiais ligantes usados nos materiais ativos nas baterias de lítio.	39
Tabela 7 - Técnicas hidro metalúrgicas usadas na reciclagem de baterias de lítio.	49
Tabela 8 - Diferentes processos piro metalúrgicos usados na reciclagem de baterias de lítio.	52
Tabela 9 - Indústria extrativa de lítio: consumos e impactos.	60
Tabela 10 - Consumos energéticos e emissões de gases de efeito de estufa na produção de diferentes tipos de baterias.	62
Tabela 11 - Poupança energéticos e de emissões de gases de efeito de estufa na reciclagem de diferentes tipos de baterias, quando comparado com a produção das mesmas.	63
Tabela 12 - Propostas de trabalhos futuros.	92

ÍNDICE

1	CONTEXTUALIZAÇÃO	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
1.1	Objetivos	15
1.2	Metodologia	16
1.3	Estrutura da dissertação	16
2	APLICAÇÕES DO LÍTIO	19
2.1	Baterias	19
2.2	Cerâmicos	20
2.3	Lubrificantes	20
2.4	Metalurgia	20
2.5	Produção de polímeros	20
2.6	Tratamento de ar	20
2.7	Farmacêutica	21
3	LÍTIO NA INDÚSTRIA DE BATERIAS: DA EXTRAÇÃO À RECICLAGEM	25
3.1	Depósitos de lítio	25
3.2	Extração	27
3.2.1	Mineral	27
3.2.2	Salmoura	30
3.2.3	Marinha	33
3.3	Fabrico de baterias	35
3.3.1	Processamento de elétrodos	35
3.3.2	Cátodo	35
3.3.3	Ânodo	37

3.3.4	Materiais Auxiliares	38
3.3.5	Empacotamento e Ativação	41
3.4	Baterias em fim de vida	42
3.5	Reciclagem de baterias de lítio	42
3.5.1	Triagem	42
3.5.2	Desativação	43
3.5.2.1	Tratamento criogénico	43
3.5.2.2	Imersão	44
3.5.2.3	Pirólise	44
3.5.2.4	Descarga elétrica	44
3.5.3	Desmantelamento	44
3.5.4	Separação	45
3.5.4.1	Peneira	46
3.5.4.2	Flutuação por espuma	46
3.5.4.3	Separação magnética	47
3.5.4.4	Separação por densidade	47
3.5.5	Extração	47
3.5.5.1	Direta	47
3.5.5.2	Hidro metalurgica	48
3.5.5.3	Piro metalurgia	51
4	IMPACTOS AMBIENTAIS	57
4.1	Atividades extrativas	58
4.2	Produção de baterias	61
4.3	Reciclagem	63
4.4	Impactos na fauna e flora	65

5	LEVANTAMENTO DO CICLO DE VIDA E DISCUSSÃO DAS VÁRIAS ETAPAS	69
5.1	Levantamento do ciclo de vida	69
5.2	Discussão	71
5.2.1	Extração	71
5.2.2	Produção de baterias	72
5.2.3	Reciclagem	73
5.2.4	Ciclo de vida	75
5.2.5	Perspetivas de redução da pegada ambiental	77
5.2.6	Variáveis do processo	80
6	CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	90
6.1	Conclusões	90
6.2	Propostas de trabalhos futuros	92
	BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO	89

INTRODUÇÃO

1.1 Objetivos

1.2 Metodologia

1.3 Estrutura da dissertação

1 INTRODUÇÃO

O presente estudo pretende analisar o ciclo de vida do lítio, aplicado a sistemas de armazenamento de energia, desde o momento que é extraído da natureza, até que seja reciclado e novamente reintroduzido em aplicações do quotidiano.

As baterias de iões de lítio têm sido apontadas como o principal agente no combate ao aquecimento global, através da sua implementação no sector dos transportes, em oposição ao uso de combustíveis fósseis. De facto, os sistemas que integram lítio na sua composição, são capazes de ultrapassar obstáculos associados ao uso de baterias convencionais, tais como a longevidade, potência e capacidade. No entanto, esta indústria, tal como tantas outras, acarreta sérias ameaças ao meio ambiente, considerando a sua expansão exponencialmente crescente.

Tratando-se de um recurso natural finito, e dada a escassez generalizada de matérias-primas, há que perpetuar, tanto quanto possível, o uso de lítio através de boas práticas ao longo do seu ciclo de vida. Há que tratar o uso de lítio como uma oportunidade e não uma agravante no meio ambiente e económico.

Nesta dissertação pretende-se escrutinar a aplicação do lítio em soluções de armazenamento de energia, numa temática que é relativamente recente, integrando-se como momento de avaliação final do Mestrado em Engenharia Mecânica do ramo de Materiais e Tecnologias de Fabrico, no Instituto Superior de Engenharia do Porto, e visa a atribuição do título académico de Mestre em Engenharia Mecânica.

1.1 Objetivos

O principal objetivo do presente estudo, é a avaliação da viabilidade atual e futura do recurso a baterias de iões de lítio em detrimento a outras tecnologias de armazenamento de energia. Este objetivo reparte-se nos seguintes:

- Levantamento das necessidades e aplicações do lítio.
- Caracterização das fontes e métodos de captação de lítio, produção de baterias e reciclagem das mesmas.
- Identificação e otimização das variáveis dos diversos processos associados ao ciclo de vida do lítio.
- Avaliação qualitativa e quantitativa dos danos ambientais, ecológicos e sociais associados à indústria de baterias de iões de lítio.

1.2 Metodologia

Tratando-se de uma pesquisa bibliográfica, foi aplicado um método exploratório de forma a sustentar o raciocínio lógico exposto. A pesquisa foi gradualmente ajustada, aos vários temas abordados, para que fossem retratados de forma concisa no presente trabalho.

As matérias expostas foram retiradas em revistas científicas, e pontualmente alguns sítios eletrónicos governamentais ou entidades de relevo.

1.3 Estrutura da dissertação

Este estudo encontra-se dividido em cinco capítulos:

Um primeiro capítulo, introdutório, que contem a contextualização do tema, objetivos e metodologia aplicada.

No segundo capítulo, é feito um pequeno enquadramento do uso atual do lítio em diversas indústrias.

O terceiro capítulo é exposto o mercado atual do lítio, as suas aplicações, e é explorado cada etapa do ciclo de vida do lítio, desde a sua extração, produção de baterias e a sua reciclagem.

O quarto capítulo que, para além de expor os impactos ambientais intangíveis, quantifica-os sempre que possível.

O quinto capítulo, com base na informação desenvolvida anteriormente, faz uma análise crítica da sustentabilidade das baterias de lítio nos moldes atuais.

Por fim, nas conclusões, é feito um apanhado de todos os tópicos abordados, assim como propostas para trabalhos futuros.

APLICAÇÕES DE LÍTIO

2.1 Baterias

2.2 Cerâmicos

2.3 Lubrificantes

2.4 Produção de polímeros

2.5 Tratamento de ar

2.6 Farmacêutica

2 Aplicações do lítio

Dadas as suas características físicas e químicas, o lítio é utilizado não só na produção de baterias, como também numa variedade de indústrias e sectores. No período compreendido entre 2010 e 2020, a sua distribuição variou consoante a Figura 1 [1].

Durante este período a alocação de lítio a baterias cresceu acentuadamente tendo alcançado, no ano de 2016, mais de 50% do uso total deste recurso e 75% em 2020 [1].

Nos seus estudos sobre a reciclagem e problemas ambientais do uso de lítio, Costa et al. [2] previu, com sucesso, a tendência do preço por tonelada para o período de 2019 e 2020. Assumindo como verdadeiras as restantes premissas tanto o preço como a extração irão continuar a aumentar nos próximos anos.

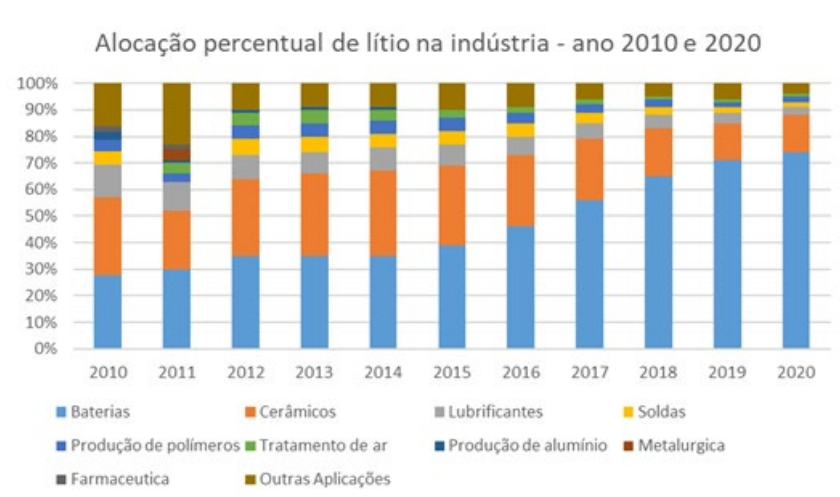


Figura 1 - Alocação percentual de lítio na indústria entre o ano 2010 e 2020 [1].

2.1 Baterias

Na produção das mais recentes baterias, o uso de compostos à base de lítio é transversal às diversas ofertas do mercado. Para além de lítio, estes compostos contêm frações de outros metais como ferro, níquel, cobalto e manganês [3]. A presença de lítio em baterias admite, além de uma elevada diferença de potencial, uma elevada densidade de energia que, por sua vez, pode possibilitar um elevado alcance num veículo ou um amplo tempo de funcionamento num aparelho eletrónico [4]. Estas baterias são frequentemente recarregáveis.

2.2 Cerâmicos

Na indústria cerâmica, o lítio é frequentemente usado como meio de processamento da sílica baixando-lhe a viscosidade, o ponto de fusão e o coeficiente de expansão térmica, mas aumentando-lhe a resistência mecânica. Quando é aplicado carbonato de lítio (Li_2CO_3) a um revestimento cerâmico, o calor do cozimento reduz o composto a um óxido, conferindo-lhe todas as propriedades anteriormente mencionadas.

2.3 Lubrificantes

O hidróxido de lítio pode ser combinado com uma gordura para produzir o sabão estearato de lítio. Este sabão, além de espessar óleos, também é um bom lubrificante, versátil e eficaz a altas temperaturas [5].

2.4 Metalurgia

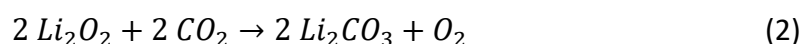
Na metalurgia, o lítio é aplicado maioritariamente como aditivo. O carbonato de lítio promove a fluidificação de metais em processos de fundição [6], já o fluoreto do lítio reduz a temperatura de fusão e aumenta a resistência de alumínio [7]. Na soldadura o lítio é usado como fluxo, facilita a fusão dos materiais enquanto elimina os óxidos formados aquando do processo [8] [9].

2.5 Produção de polímeros

Compostos orgânicos de lítio, são frequentemente usados na indústria dos polímeros como catalisadores/inibidores, devido às suas propriedades alcalinas. Além destas funções, os mesmos compostos são usados como reagentes na formação de ligações carbono-carbono [10].

2.6 Tratamento de ar

Compostos de lítio são usados na reciclagem de ar em veículos estanques tais como submarinos ou aviões. São preferencialmente usados peróxidos ou hidróxidos de lítio em alternativa aos demais metais alcalinos, dado o seu peso mais reduzido. O peróxido de lítio não só capta dióxido de carbono transformando-o em carbonato de lítio, como também liberta oxigénio, conforme a Equação 2 [11].



2.7 Farmacêutica

Na indústria farmacêutica, o lítio é usado no tratamento da doença bipolar, esquizofrenia, casos severos de depressão e outras do foro psiquiátrico [12].

LÍTIO NA INDÚSTRIA DE BATERIAS: DA EXTRAÇÃO À RECICLAGEM

3.1 Depósitos de lítio

3.2 Extração

3.3 Fabrico de baterias

3.4 Baterias em fim de vida

3 LÍTIO NA INDÚSTRIA DE BATERIAS: DA EXTRAÇÃO À RECICLAGEM

3.1 Depósitos de lítio

De acordo com o anuário da agência estatal americana dos Serviços Geológicos dos Estados Unidos (United States Geological Survey) [1], os mais recentes levantamentos (2020), estimam a existência de 89 milhões de toneladas de lítio em reservas continentais, mais do dobro, quando comparado com os 30 milhões de toneladas estimados em 2010. Estas reservas contemplam não só minerais, como também lençóis freáticos ou lagoas salgadas com teor de lítio suficientemente alto para ser extraído.

Usando técnicas ainda experimentais é possível extrair o lítio diluído em meio marinho que, apesar da sua baixa concentração, é estimado que contenha cerca de 230 mil milhões de toneladas [13] [14].

Cerca de 66% do lítio utilizado na indústria tem origem mineral, 30% tem origem aquosa continental e os restantes 4% tem origens diversas, que incluem a exploração marítima, geotermal e colóide (proveniente de lamas), conforme representado na Figura 2 [15] [16].

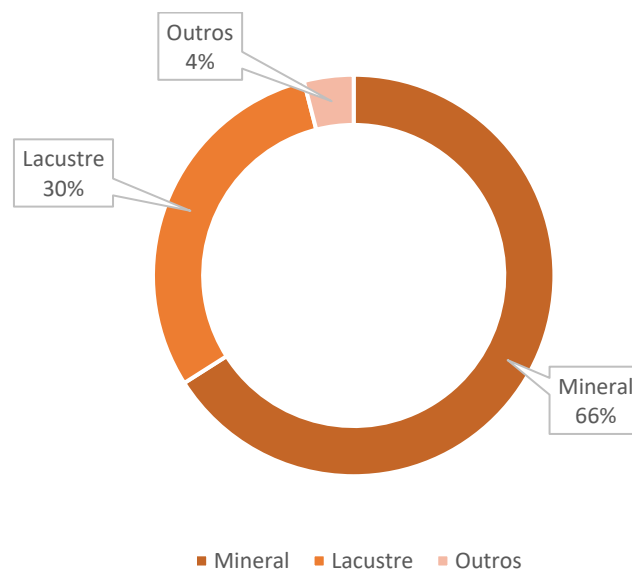


Figura 2 - Origem da oferta de lítio na indústria em 2020: 66% mineral, 30% salobra e 4% de outras fontes.

Enquanto a extração do lítio, em corpos de água, prevalece em países sul americanos, a generalidade dos produtores recorre a reservas minerais. A Figura 3 representa geograficamente os maiores produtores de lítio em 2020. Para além destes, muitos outros países planeiam iniciar ou desenvolver o processo extrativo de lítio [1].

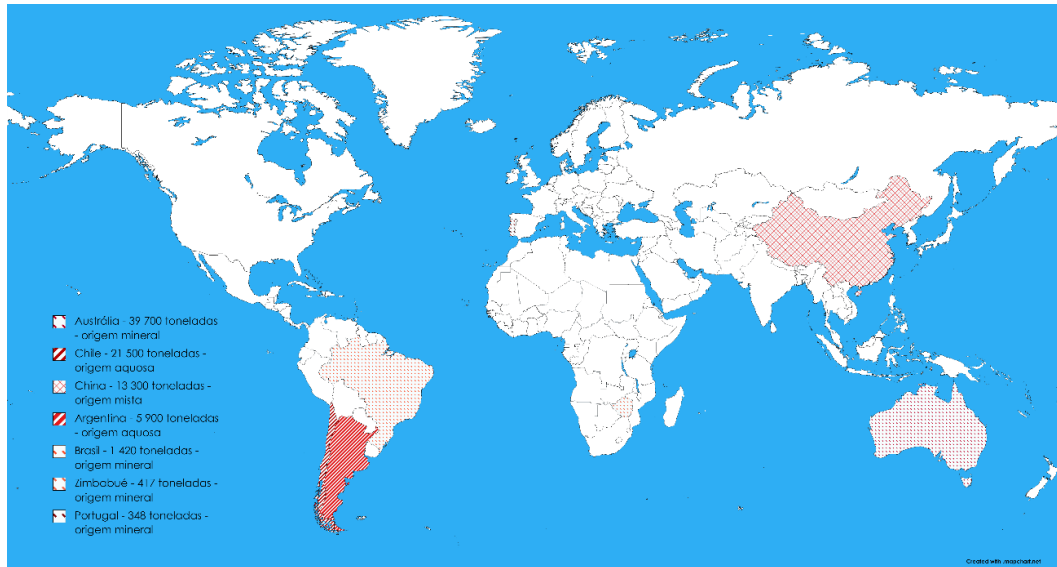


Figura 3 - Representação geográfica mundial dos maiores produtores de lítio em 2020: Austrália, Chile, China, Argentina, Brasil, Zimbabué e Portugal [1].

O crescimento acentuado da procura de lítio nos sectores de transportes e eletrónica é acompanhado pela sua extração que terá duplicado em menos de uma década, alcançando 82 500 toneladas em 2020, conforme a Figura 4 [1]. Estes valores podem ser indicativos de uma tendência para um consumo desmesurado uma vez que, nos últimos anos, a extração excedeu sistematicamente as estimativas dos anos anteriores.

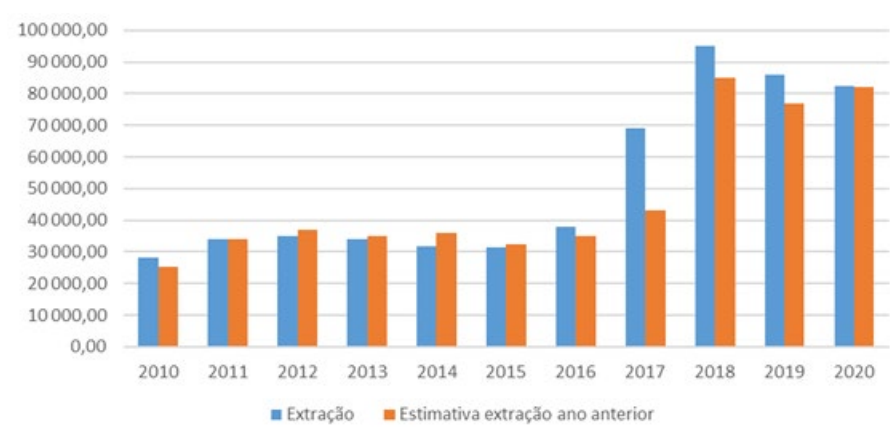


Figura 4 - Extração mundial de lítio entre os anos 2010 e 2020, em toneladas [1].

Os preços oscilantes do carbonato de lítio, retratados na Figura 5, devem-se a uma combinação de fatores, tais como:

- Desinvestimento por parte de potências mundiais – No ano de 2015 a China decidiu abrandar a produção de veículos elétricos [1];
- Abertura ou expansão de locais de operação – com uma maior oferta, o preço tende a diminuir [17];
- Encerramento de locais de operação – motivados por movimentos sociais e ambientais [1].

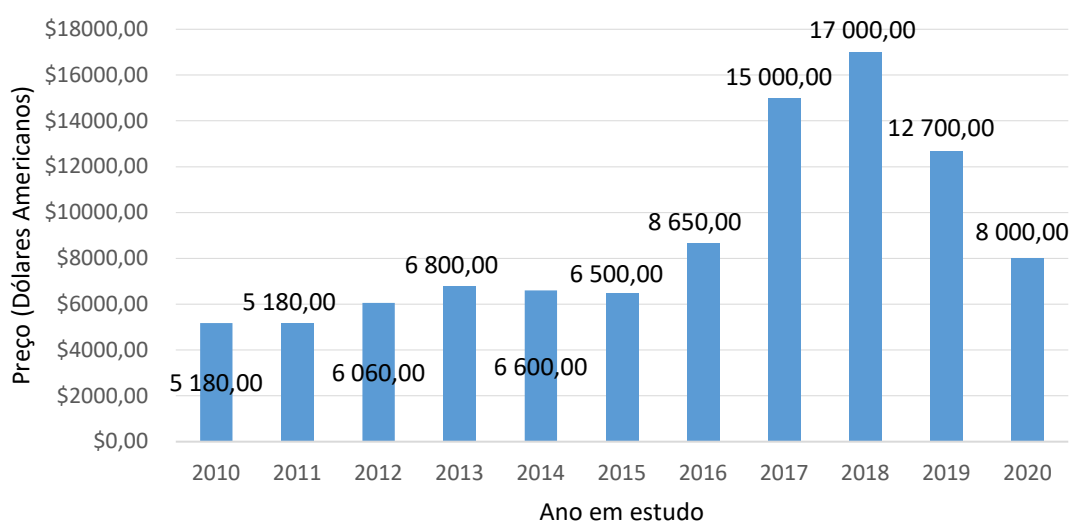


Figura 5 - Preço do Carbonato de lítio por tonelada do ano 2010 a 2020 [1] [17].

3.2 Extração

Sendo considerado um elemento raro e altamente reativo, o lítio é frequentemente encontrado em quantidades vestigiais e associado a outros elementos químicos: inserido numa rede cristalina mineral, em suspensão aquosa ou associado a um sal. Consoante a sua origem, os métodos de captação de lítio diferem grandemente [18].

3.2.1 Mineral

O lítio pode ser encontrado numa variedade de minerais classificados como aluminossilicatos, inseridos em rochas pegmatíticas presentes em granitos. Estas rochas apresentam um grão grosseiro, conforme representado na Figura 7, dado que são formadas pelo arrefecimento lento de magma, possibilitando a formação de cristais grandes.

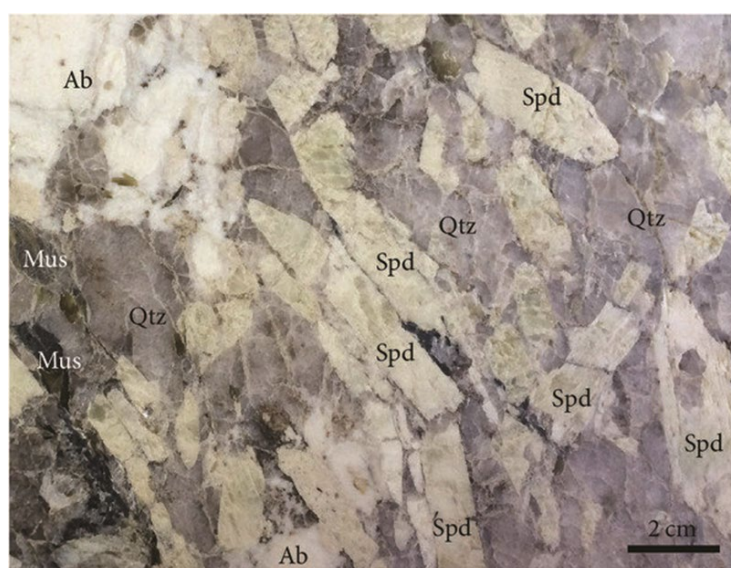


Figura 6 - Amostra de espodumena da mina Jiajika, na China. Representação de "Ab": Albite; "Qtz": Quartzo; "Mus": Moscovite; "Spd": Espodumena [15].

Existe uma variedade de minerais ricos em lítio, sendo os mais comumente explorados a espodumena, petalite, lepidolite, zinnwaldita e ambligonite. Estes diferentes minerais contêm um teor de óxido de lítio (Li_2O) que varia entre os 1 e 10%, consoante a Tabela 1.

Tabela 1 - Minérios de lítio, composição química e respetiva quantidade teórica [15].

Nome do minério	Composição química	Quantidade de Li_2O (%)
Espodumena	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	4.5-8.0
Petalite	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2.0-4.0
Lepidolite	$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	1.2-5.9
Zinnwaldita	$\text{K}(\text{Li},\text{Fe},\text{Al})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	3.3-7.7
Ambligonite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$	4.5-10.0

O processo de extração de lítio da espodumena e petalite permaneceu praticamente inalterado desde que foi originalmente aplicado conseguindo atualmente recuperar cerca de 90% do lítio. Inicialmente o minério pegmatítico é arrancado mecanicamente de filões e, posteriormente, triturado para possibilitar o aumento da eficiência dos processos vindouros [15].

O minério, agora esmagado, é filtrado de forma a isolar a espodumena dos restantes minerais. Esta espodumena, que não sofreu qualquer alteração desde a sua extração, é denominada α devido à sua estrutura cristalina compacta e altamente tolerante a ácidos. Para que o lítio seja eficazmente extraído destes minerais, a estrutura cristalina é modificada através de um tratamento térmico e posterior calcinação, dando origem à espodumena β . A calcinação, que ocorre a temperaturas não inferiores a 950°C durante um período de 30 minutos, leva a um aumento de 27% do volume da espodumena, tornando-a suscetível à digestão com ácido sulfúrico [15].

Esta etapa do processo, exclusiva da espodumena, permite que o mineral se separe dos restantes por crepitação, fenómeno que não se verifica noutros minérios de lítio [15].

Da reação de ácido sulfúrico com a espodumena β resulta montmorilonite, uma lama, e sulfato de lítio (Li_2SO_4), conforme a Equação 1 [15].



O sulfato de lítio é subtraído da mistura usando água e posteriormente precipitado e purificado podendo ainda ser transformado, por eletrólise, em hidróxido de lítio (LiOH), ou por carbonatação em carbonato de lítio (Li_2CO_3). Estes compostos de lítio podem agora ser usados nas diversas indústrias existentes. Na Figura 7 é possível sumarizar num diagrama o processo genérico de extração de lítio a partir do minério de espodumena [15].

Muitos outros processos, patenteados e descritos na literatura, são possíveis, mas não são comercialmente aplicáveis devido à sua duração prolongada, baixa eficiência na extração de lítio e altas temperaturas [15].

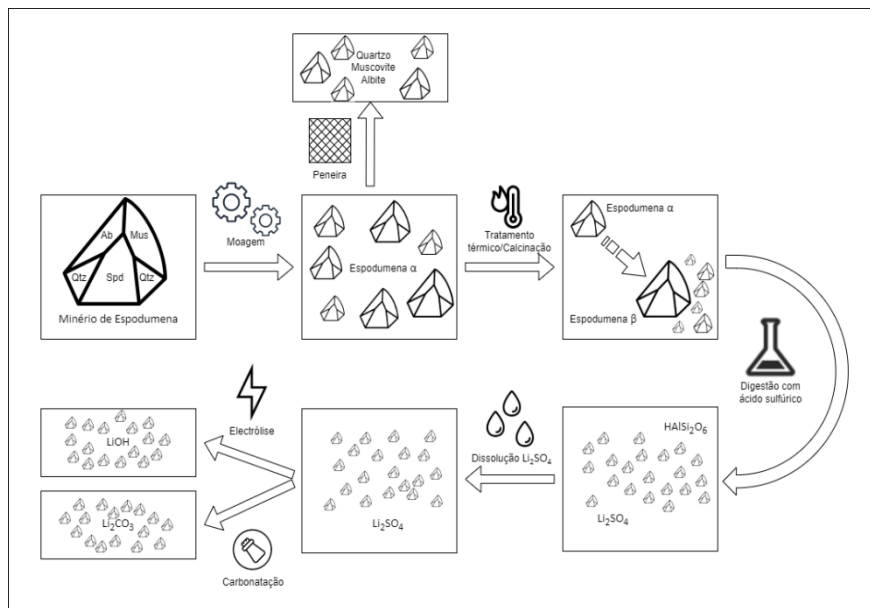


Figura 7 - Representação esquemática do processo de extração de compostos de lítio a partir de espodumena. Imagem criada através de <https://app.diagrams.net/>.

3.2.2 Salmoura

Os métodos atuais de extração de lítio, a partir de lagoas salgadas, passam por remover o excesso de água e precipitar os iões dissolvidos na forma de sais. As águas, com elevadas quantidades de iões dissolvidos dos quais incluem o lítio (entre 1500 e 6000 ppm), são bombeadas a partir do subsolo, a 1.5 m até 60 m de profundidade, para lagoas rasas à superfície [19] [20]. As águas são posteriormente evaporadas e/ou filtradas, por forma a isolar o lítio e finalmente precipitá-lo na forma de um sal [21].

A norte do Chile, o maior produtor de lítio de origem lacustre tem as suas operações sediadas no planalto Atacama e conta com lençóis freáticos bastante próximos da superfície que carregam o maior depósito continental de lítio do mundo (50 milhões das 80 milhões de toneladas de lítio em 2020) [1] [20]. Esta região desértica é beneficiada pela elevada altitude (cerca de 2400 m), baixa precipitação anual (83 mm) e elevada exposição solar, essenciais para o processo de evaporação da água, possibilitando assim a extração do lítio [19] [20].

Numa primeira fase, as águas bombeadas para a superfície são distribuídas por lagoas sequencialmente mais saturadas em iões, tal como ilustra a Figura 8. Ao longo de 6 a 9 meses, é extraído cloreto de potássio (KCl) [19].



Figura 8 - Extração aquosa de lítio no deserto do Atacama, no norte do Chile [14].

Na segunda fase de extração, a evaporação prossegue por mais 4 a 5 meses, até que a concentração de lítio atinja os 6% em peso [19] [22].

Ao longo dos vários lagos, os efluentes são devolvidos ao sistema freático. Outros compostos, tais como ácido bórico (H_3BO_3), cloreto de magnésio ($MgCl$), halite ($NaCl$), sulfato de lítio (Li_2SO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4) e outros sulfatos são extraídos [19] [23]. Da extração destes sais surge uma oportunidade económica no processo da purificação de lítio como produto final [22].

Durante as diversas fases de evaporação, quando a concentração de lítio na salmoura alcança os 4.4%, minerais de carnalita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$) e bischofite ($MgCl_2.6H_2O$) começam a precipitar. Para além destes minerais, também podem ser encontrados magnésio e boro, numa concentração de 1 a 4% e 0.5 a 1%, respetivamente. Por este motivo, a salmoura, já com uma concentração de 6% lítio, tem que ser purificada através da remoção destas impurezas. Só assim é possível sintetizar carbonato ou hidróxido de lítio de alta pureza [22].

A salmoura é agora sujeita a um novo processo de evaporação e, posteriormente, tratada com carbonato de sódio, gerando assim carbonato de lítio ou hidrolisada em hidróxido de lítio [19] [22]. O processo genérico de extração de lítio a partir de salmoura pode ser sumariado pelo diagrama na Figura 9.

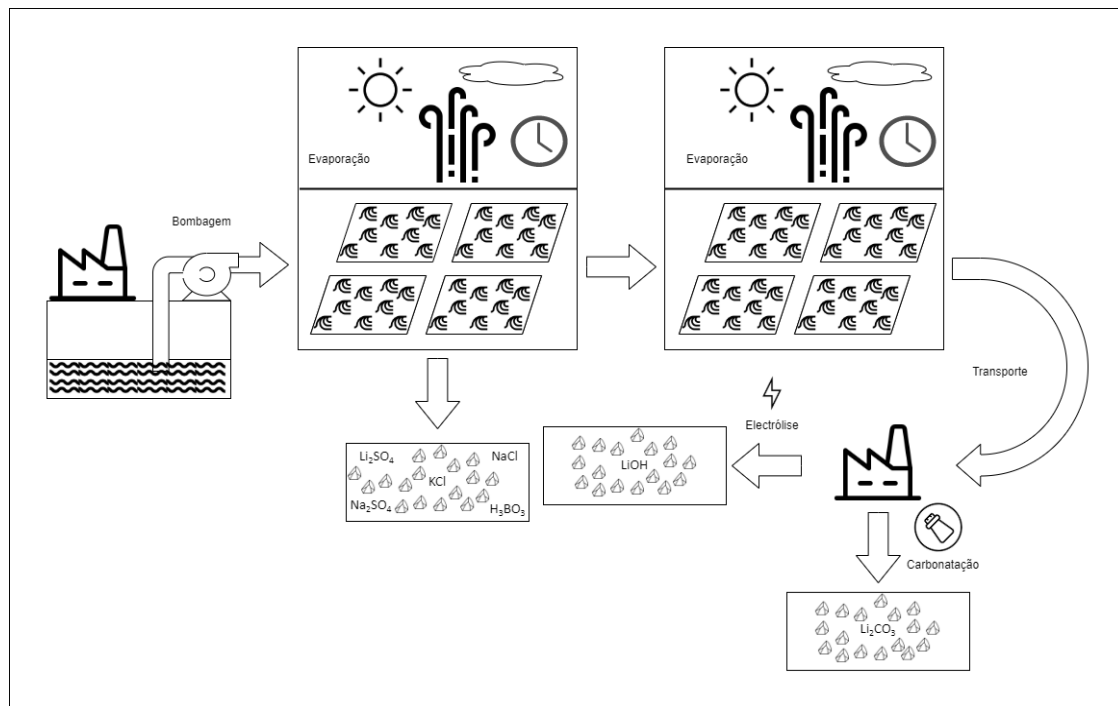


Figura 9 - Representação esquemática da extração de compostos de lítio a partir de salmouras. Imagem criada através de <https://app.diagrams.net/>.

Um dos maiores desafios da extração nas lagoas salgadas é a relação do conteúdo de íões de magnésio e lítio dissolvidos e as suas parecências químicas [21]. Quando o quociente entre a concentração de íões de magnésio e concentração de íões de lítio é superior a 6, os métodos simples e tradicionais de precipitação não são aplicáveis, observando-se frequentemente um grande desperdício de lítio. Até mesmo a filtragem de íões é posta em causa dada a dimensão aproximada do íão magnésio (72 pm) e lítio (76 pm) [24]. Com base neste facto, e tendo em conta a Tabela 2, é fácil explicar a dimensão das operações de extração de lítio do Chile.

Tabela 2 - Concentrações de íões de lítio e magnésio (g/L) em diferentes localizações geográficas [21] [24].

Localização	Concentração de íões Li ⁺	Concentração de íões Mg ²⁺	Quociente Mg ²⁺ /Li ⁺
Atacama, Chile	3.02	17.60	5.83
Uyuni, Bolívia	0.84	17.60	20.95
Great salt lake, EUA	0.04	9.38	234.50
Qarhan, China	0.08	115.00	1437.50
Yiliping, China	0.38	24.15	63.55
Longmucuo, China	1.21	89.50	73.97
Oeste Taijinar, China	0.26	15.36	59.08
Este Taijinar, China	0.14	5.64	40.29

3.2.3 Marinha

Um outro meio de extração de lítio por via aquosa que tem vindo a ganhar relevância é por via marítima. Embora os oceanos contenham 98% das reservas de lítio no mundo, as concentrações rondam apenas os 0.1 e 0.2 ppm, inviabilizando a maioria das técnicas convencionais de extração. Uma técnica de natureza eletroquímica, embora experimental, pode ser aplicado em qualquer oceano e ser inteiramente abastecida por energias renováveis [25]. Dispositivos funcionalmente similares ao protótipo apresentado na Figura 10 poderão um dia ser usados nas zonas costeiras, na extração de lítio. Estes dispositivos são fundamentalmente pilhas eletroquímicas modificadas, uma vez que contam com membranas seletivas que filtram, por dimensão, os íões de lítio.

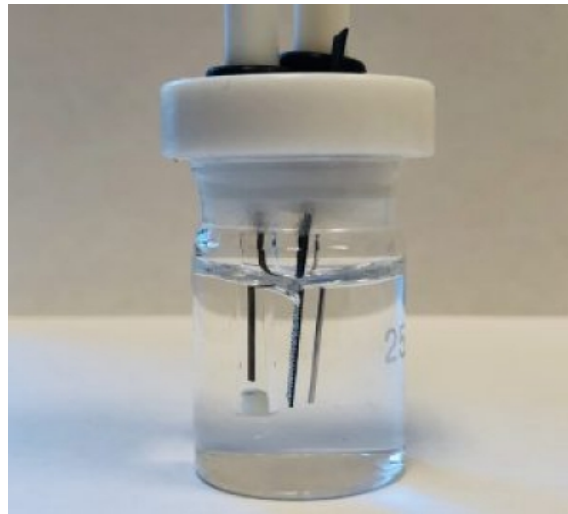


Figura 10 - Protótipo de um dispositivo de filtragem de lítio de água marinha por membrana seletiva desenvolvido pela Universidade da Geórgia, nos Estados Unidos da América [26].

Tal como uma pilha, os iões de lítio são captados da água do mar com recurso à passagem de corrente. A água do mar processada é agora expulsa do sistema para que um solvente capte os iões de lítio capturados anteriormente através de uma corrente elétrica inversa. O ciclo é então reiniciado, conforme ilustrado na Figura 11 [27].

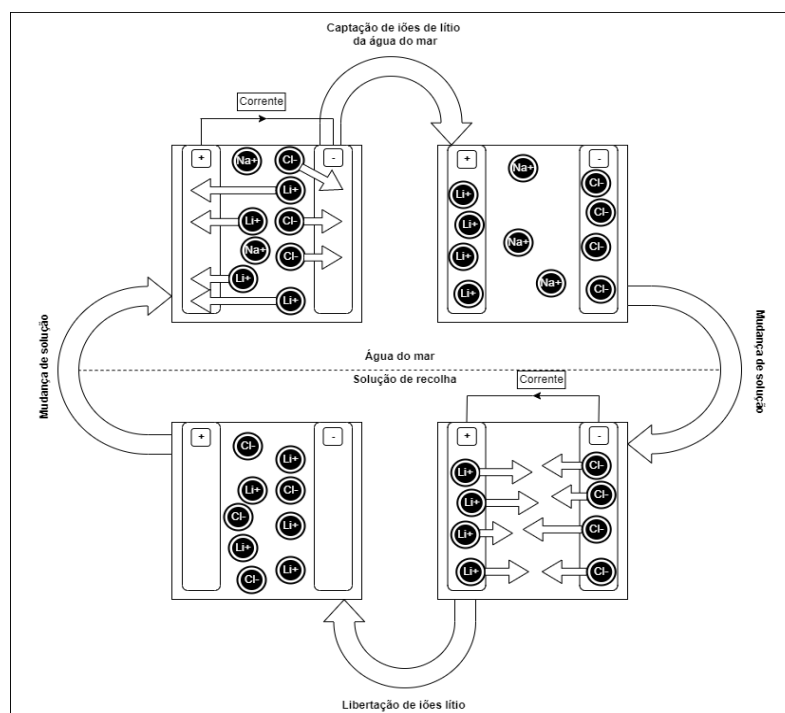


Figura 11 - Representação esquemática da extração de lítio a partir de água do mar. Imagem criada através de <https://app.diagrams.net/>.

3.3 Fabrico de baterias

Após a extração e purificação de carbonato de lítio este é transportado e diretamente usado no fabrico de baterias através de um conjunto de processos descritos nos próximos capítulos.

3.3.1 Processamento de elétrodos

O processo inicia-se com a preparação de uma pasta com características anódica e outra catódica que farão parte de cada um dos elétrodos da pilha. Normalmente, as pastas anódica e catódica são aplicadas, separadamente, em coletores de corrente na forma de uma folha de cobre e outra de alumínio, respetivamente. Ambas as pastas são compostas por um material ativo, um solvente, um ligante e, frequentemente, aditivos, tais como espessantes, dispersantes, agentes condutores e outros.

3.3.2 Cátodo

As baterias são identificadas pelo material ativo usado no cátodo que resulta da combinação entre um composto de lítio e outros metálicos. A Tabela 3 sumariza os materiais ativos mais usados no fabrico de cátodo.

Tabela 3 - Materiais ativos comumente usados como cátodo: nome e constituição, composto de lítio e complemento usado e condições de fabrico.

Material ativo	Composto de lítio	Complemento	Condições de processamento	Fonte
LiCoO ₂ – Óxido de cobalto-lítio (LCO).	LiOH	Co(OH) ₂ , Co(NO ₃) ₂	Alternadamente aquecido a 100°C e calcinado a 800°C.	[28]
LiFePO ₄ – Fosfato de ferro-lítio (LFP).	Li ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , C	Aquecimento a 350°C e sinterização a 700°C (Atmosfera inerte).	[3]

Material ativo	Composto de lítio	Complemento	Condições de processamento	Fonte
LiMnO ₂ – Óxido de lítio manganês (LMO)	LiBr	NaMnO ₂	Permuta iónica durante 6h a 8h em hexanol.	[29]
LiNi _{1-x-} _y Mn _x Co _y O ₂ – Óxido de lítio, níquel, manganês, cobalto (NMC).	Li ₂ SO ₄	Ba(OH) ₂ , Ni _{1-x-} _y Mn _x Co _y (OH) ₂	Agitação sónica (sintetização de hidróxido de lítio monohidratado a partir de sulfato de lítio usando hidróxido de bário). Precipitação química e posterior aquecimento a 750°C numa atmosfera de oxigénio (preparação de NMC).	[30] [31]

No trabalho da economia circular de baterias de lítio, Ali et al. [32] compilou, de entre outros, os principais parâmetros que as caracterizam, conforme a Tabela 4. Nesta tabela é perceptível que a utilização de diferentes materiais, como ânodo, influenciam grandemente não só a longevidade da bateria, como também a sua aplicação. Baterias do tipo LTO, altamente fiáveis, são ideais para aplicações aeroespaciais ou militares, enquanto baterias tipo NMC, com uma grande energia específica, vão ao encontro das necessidades dos veículos elétricos.

Tabela 4 - Resumo de características de famílias de baterias de lítio.

Parâmetro	Ânodo					
	LCO	LMO	NMC	LFP	NCA	LTO
Voltagem	3.0-4.2	3.0-4.2	3.0-4.4	2.5-3.7	3.0-4.2	1.8-2.9
Energia específica (Wh/kg)	150-200	100-150	150-220	90-120	200-260	60-110
Ciclos	500-1000	300-700	1000-2000	2000+	500	7000-20000

3.3.3 Ânodo

Os restantes componentes da pilha são relativamente constantes independentemente do cátodo usado. Por motivos económicos, o material ativo do ânodo é usualmente composto apenas por grafite pura. Existem pilhas com usos pontuais de compostos de silicone, ligas de cobalto, ou titanato de lítio. Os materiais ativos do ânodo, descritos anteriormente, foram sumarizados na Tabela 5.

Tabela 5 - Materiais ativos comumente usados como ânodo: nome e constituição, composto de lítio e complemento usado e condições de fabrico.

Material ativo	Composto de lítio	Complemento	Condições de processamento	Fonte
C – Grafite	-	$C_6H_2(C_2O_3)_2$	Carbonização a 1000°C de dianidrido piromelítico.	[33]
$Li_4Ti_5O_{12}$ – Titanato de lítio (LTO).	LiOH ou Li_2CO_3	TiO_2	Sinterização entre 670°C e 800°C	[34]
SiNW/SiNF – Nanoestruturas (fibras ou tubos) de silicone revestidos com carbono.	-	C, Si	Centrifugação de polímero com precursor à base de silício. Pirólise e redução em vácuo com recurso a magnésio.	[35]

3.3.4 Materiais Auxiliares

Além de diversos aditivos, as partículas dos materiais ativos de cada eletrodo contactam entre si através de um material ligante de origem polimérica. A Figura 12 ilustra a disposição espacial dos diferentes componentes num cátodo de NMC.

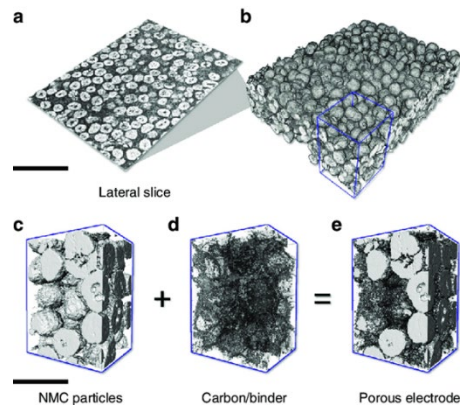


Figura 12 - Microscopia eletrónica da disposição planar (a) e espacial (b) de uma amostra de NMC processado. Disposição espacial das partículas de material ativo (c), ligante (d) e conjunto material ativo e ligante (e) [36].

Os materiais ligantes, sumarizados na Tabela 6, além de formarem uma ponte elétrica entre as partículas do material ativo, conferem a adesão de todo o conjunto que compõe cada eletrodo ao seu coletor de corrente. Idealmente, estes materiais devem ser:

- Quimicamente inertes, uma vez que contactam, não só com o coletor de corrente e os eletrodos, como também, com o eletrólito e o dielétrico [37];
- Flexíveis [38];
- Adesivos [38];
- Volumetricamente estável à temperatura [37];
- Mecanicamente resistente [38];
- Molhável pelo solvente usado aquando da mistura do eletrodo, para que seja disperso por todo o material ativo [37];
- Eletricamente condutor [38];
- Eletricamente estável, de forma a não ser oxidado nem reduzido aquando do funcionamento da bateria [37];
- Ecológicos [38].

Tabela 6 - Materiais ligantes usados nos materiais ativos nas baterias de lítio.

Ligante	Composição química	Características
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	$(C_2H_2F_2)_n$	Inerte para com ácidos e bases, mecanicamente resistente. Pouco flexível, fraco condutor elétrico, pouco aderente ao coletor de corrente e grande absorvente de solvente. [37]
Politetrafluoretileno (PTFE)	$(C_2F_4)_n$	Funcionalmente similar ao PVDF. [37]
Acetato de polivinil (PVA)	$C_4H_5ClO_2$	Compatível com meio aquoso. Termicamente resistente associado a uma grande expansão volúmica. [37]
Carboximetilcelulose (CMC)	CH_2CO_2H	Flexível, coesivo, mecanicamente resistente. Eficácia depende da dimensão das partículas do material ativo. [37]
Borracha de estireno butadieno (SBR)	$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CHC_6H_5$	Pouco absorvente do solvente, coesivo e flexível. Eficácia depende da dimensão das partículas do material ativo. [37]

Antes da cura do ligante é adicionado um solvente que o dispersa entre as partículas do material ativo e que confere à mistura uma coesão temporária. Devido às restrições químicas impostas pelos vários elementos da mistura é usual o uso de solventes orgânicos, como a metilpirrolidona (NMP), em vez de solventes aquosos, dado que [38] [39]:

- A basicidade da mistura, usando solventes aquosos, corrói o coletor de corrente de alumínio;
- Os solventes aquosos limitam a dispersão das partículas;
- Não envolvem eficientemente o dielétrico;
- Uso adicional de aditivos para corrigir as incompatibilidades.

Após a aplicação das pastas, ocorre o tratamento térmico do elétrodo que permite a cura do ligante e a evaporação do solvente. Sendo um produto dispendioso e altamente tóxico, grande parte do solvente é reciclado e reaproveitado.

De seguida, o conjunto é calandrado para que o material ativo adquira a espessura desejada [40], e cortado no formato da bateria [41]. Justificada pela reatividade do lítio na presença de água, a partir deste ponto de produção, as células são secas a vácuo e manuseadas em ambiente controlado para prevenir a presença de humidade [41].

A preparação do elétrodo pode ser sumarizada através do diagrama da Figura 13. Todo o processo ocorre continuamente, desde o desenrolar das folhas metálicas, aplicação da pasta, secagem e calandragem.

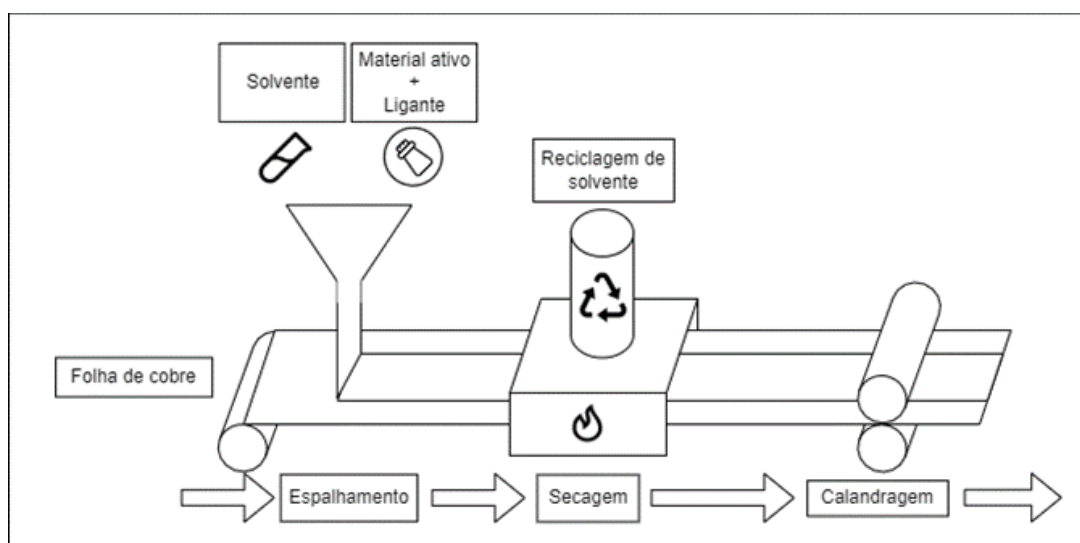


Figura 13 - Representação esquemática do processamento de elétrodos. Imagem gerada através de <https://app.diagrams.net/>.

Um processo alternativo ao fabrico dos elétrodos, é a deposição electrostática de uma pasta seca, sem solvente. O material ativo, ligante e aditivos, em pó, são projetados em cada um dos coletores de corrente enquanto ambos estão sujeitos a uma determinada voltagem [42] [43]. Mesmo com a ausência de solvente, o ligante tem de ser aquecido, e todo o conjunto calandrado, para garantir a coesão mecânica do elétrodo [42].

3.3.5 Empacotamento e Ativação

Após o processo de calandragem, ambos os elétrodos são cortados consoante a dimensão da pilha, empilhados, e os terminais de cada conjunto são posteriormente soldados. Embora a soldadura por resistência seja usada no processo, a ultrassónica é preferida por ressaltar eventuais danos à pilha [41].

Na fase seguinte o empacotamento e uso de fluído eletrólito depende maioritariamente do desenho e função da bateria: os elétrodos podem ser enrolados e inseridos num compartimento cilíndrico, cunhados em moeda, empacotados numa bolsa ou instalados numa caixa [44].

Após a montagem da bateria, esta é pré-carregada, maturada e testada num processo que pode demorar até 3 semanas. A fase de maturação permite a formação de uma barreira sólida junto do ânodo, conhecida como interface sólida do eletrólito (do inglês *solid electrolyte interface* ou *SEI*). Esta interface previne a formação de dendrites de lítio que, ao perfurar o dielétrico, provocam o curto-circuito da bateria [41].

O processo genérico das etapas finais do fabrico de baterias pode ser representado através da Figura 14.

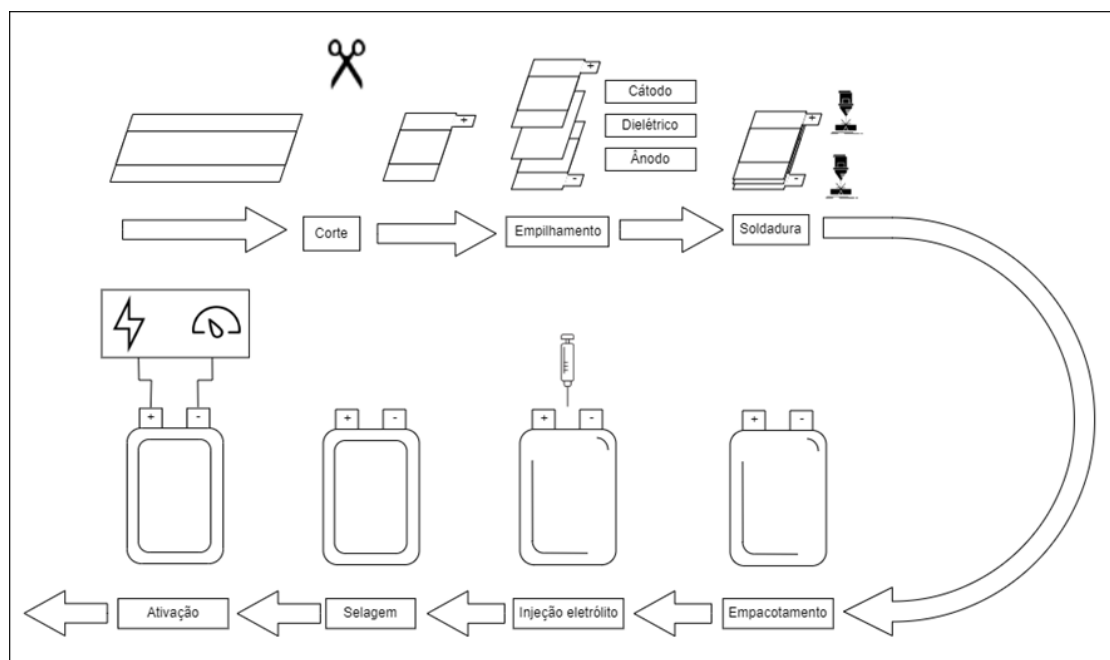


Figura 14 - Representação esquemática do processamento de células de bateria. Imagem gerada através de <https://app.diagrams.net/>.

3.4 Baterias em fim de vida

Ao fim de um largo número de ciclos de carga/descarga, que podem alcançar os milhares consoante o modelo da bateria, estas tornam-se inutilizáveis. Por vezes têm um tempo de vida encurtado devido a defeitos de fabrico ou condições de uso abusivas. Apesar dos diversos modos de falha, é possível nomear a membrana dielétrica como a principal causa pois, quando danificada, permite um eventual curto-circuito causado pelo contacto entre os dois elétrodos [45] [46].

Com o uso continuado de uma bateria o utilizador verifica uma gradual diminuição da sua capacidade. Este fenómeno é um efeito colateral do processo eletroquímico e ocorre quando os iões de lítio são precipitados na forma de uma membrana sólida (SEI) ou dendrites, junto ao cátodo, além da fase de maturação [47].

No estudo de longevidade de baterias em sistemas de captação de energia solar Beltran et al. [48] concluí que unidades mais pequenas têm melhor desempenho do que as de maiores dimensões. Este estudo prevê também que, embora as baterias LFP conservem melhor as suas características quando comparadas com as NMC, ambas excedem 12 anos de operação com uma eficiência acima dos 80%.

3.5 Reciclagem de baterias de lítio

Para a criação de uma economia circular de um recurso não renovável, a reciclagem assume um papel vital. Estima-se que apenas 5% das baterias de lítio foram recicladas em 2020 [49], e que até 2025 apenas 9% irão ser recicladas [50].

O processo de reciclagem de baterias é altamente eficiente na recuperação de materiais economicamente relevantes como o lítio, alumínio, cobre, cobalto, níquel e outros [51] [52] [53]. A industrialização do processo é limitada, devido à complexidade e variedade dos modelos encontrados no mercado [32] [54]. Com os obstáculos levantados, as empresas tendem a limitar a sua atividade a tipos específicos de baterias: veículos, pequenos dispositivos eletrónicos, pela constituição química do ânodo, ou outros critérios [55].

Nos subcapítulos seguintes são apresentadas as várias fases associadas à reciclagem de baterias de lítio.

3.5.1 Triagem

É frequente que as baterias não sejam amovíveis dos dispositivos onde operam e, como tal, o descarte não se deve apenas à sua falha. Numa primeira abordagem, as baterias

são isoladas e testadas manualmente para que se verifique a necessidade de serem recicladas ou apenas reutilizadas [53].

As baterias provenientes de veículos elétricos, que percam até 20% a 30% da sua capacidade, são elegíveis a ser reutilizadas em aplicações estacionárias mais estáveis ou pequenos utensílios elétricos. A reconversão das baterias é similar à sua reciclagem direta, sendo apenas diferenciada pela intervenção residual ou até inexistente, que minimiza drasticamente os custos [56].

As baterias já testadas, que de facto irão ser submetidas ao processo de reciclagem, são inicialmente isoladas de cabos e outros componentes periféricos [57].

3.5.2 Desativação

Após a triagem, as baterias que não possam ser reutilizáveis são submetidas, nesta fase, a um conjunto de processos que as tornam aptas para serem recicladas. Para um manuseamento seguro, as baterias são desativadas por técnicas criogénicas, de imersão, pirolíticas ou por descarga elétrica [58].

Os diversos componentes da bateria têm a capacidade de entrar em combustão, se ocorrer um curto-circuito, ou até mesmo explodir. Estes incidentes são possíveis de ocorrer mesmo numa atmosfera privada de oxigénio, uma vez que a constituição química dos componentes da bateria o permite [59].

As técnicas abaixo descritas permitem não só um manuseamento seguro das baterias em etapas vindouras, como também preservar a estabilidade química dos componentes para posterior recuperação.

3.5.2.1 Tratamento criogénico

Nesta técnica, as baterias são banhadas com nitrogénio líquido e posteriormente armazenadas a baixas temperaturas ou imediatamente desmanteladas. Sob estas condições, o eletrólito congela e o lítio, mesmo que metálico, torna-se consideravelmente menos reativo. Dadas as temperaturas envolvidas, o material ligante ultrapassa a temperatura de transição vítrea tornando-se quebradiço e facilitando o processo de desmantelamento [59].

Tratando-se de um processo energeticamente dispendioso, é apenas replicável em pequena escala [59].

3.5.2.2 *Imersão*

As baterias são submersas numa solução salina, na qual os iões do sal dissolvido dissipam grande parte de energia contida na bateria, tornando-a segura de manusear em posteriores etapas de reciclagem [59].

Esta metodologia, embora simples e pouco dispendiosa, pode revelar-se pouco segura dada a elevada reatividade do lítio na presença de água. Se o invólucro da bateria ainda estiver intacto, este pode ser danificado pelo ambiente eletroquímico que se encontra. Além do perigo de explosão, a eletricidade contida na bateria pode eletrolisar a água libertando vapores de cloro e hidrogénio, no caso de se usar cloreto de sódio como sal. É frequente a necessidade de tratar os efluentes usando esta técnica devido aos compostos químicos que se dissolvem durante o processo [59].

3.5.2.3 *Pirólise*

A pirólise de baterias é iniciada com um pré-aquecimento a temperaturas entre os 100°C e os 150°C para que o material ativo seja removido dos coletores de corrente. Após esta etapa, os materiais são sujeitos a uma temperatura de 500°C a 900°C para que o ligante e o carbono possam ser calcinados [60].

Este método, além dos elevados custos energéticos, reduz o leque de produtos possíveis de extrair, uma vez que são consumidos ou transformados em compostos perigosos como o ácido fluorídrico. De todos os métodos, este é o menos seguro, dado que as elevadas temperaturas provocam a dilatação, rutura e eventual explosão da bateria, apesar do uso de gases inertes, tais como o azoto, para mitigar esse risco [59].

3.5.2.4 *Descarga elétrica*

A descarga elétrica seria idealmente usada como parte do processo de reciclagem, já que é possível extrair, através de um resistor, a energia contida na bateria. Esta técnica está associada a um manuseamento quase exclusivamente manual das baterias, devido aos diferentes modelos no mercado, mecanismos de proteção e outros [59].

3.5.3 *Desmantelamento*

No processo de desmantelamento, a bateria é manualmente dividida por componentes (ânodo, cátodo, invólucro e periféricos), com recurso a ferramentas básicas de corte.

Os materiais periféricos, como cabos e invólucro de cobre, alumínio ou aço, são imediatamente aproveitados e diretamente reciclados. Por outro lado, o ânodo e cátodo, são retalhados, esmagados e moídos, de forma a reduzir o seu tamanho e

segregar os diferentes materiais tanto quanto possível para as etapas seguintes da reciclagem [61].

3.5.4 Separação

Esta fase da reciclagem prevê um conjunto de tratamentos a que as partículas das baterias retalhadas são sujeitas para que os diversos elementos químicos sejam separados conforme as suas propriedades físicas. A Figura 15 representa esquematicamente os diferentes processos de separação que irão ser abordados posteriormente [62].

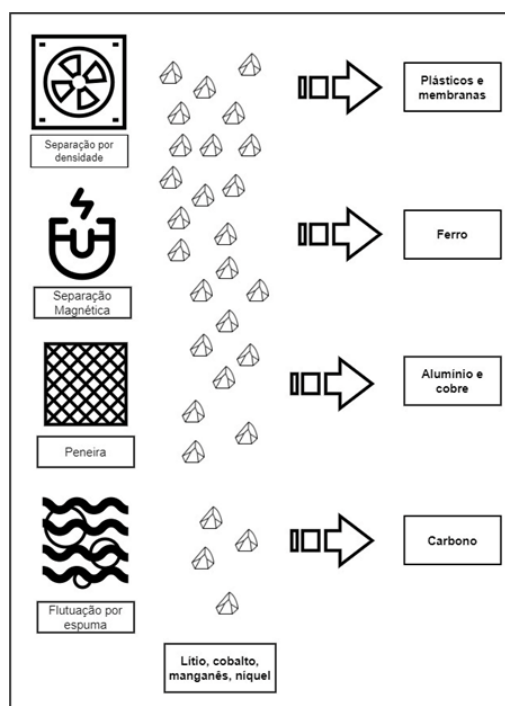


Figura 15 - Etapas de separação das baterias de lítio já granuladas: Separação por densidade, magnética, peneira e por flutuação em espuma. Imagem gerada por <https://app.diagrams.net/>.

A separação é um passo necessário à boa eficiência da reciclagem direta e hidro metalúrgica, mas é opcional à reciclagem pirometalúrgica [63].

Nos estudos da segregação do material ativo dos coletores de corrente, He et al. [64] evidenciou a importância de tratamentos químicos, ou uso de processos térmicos, anteriores à etapa de separação, para a eliminação do ligante e assim separar o material ativo dos coletores de corrente. Com a presença deste material orgânico, o processo de separação é severamente comprometido, uma vez que:

- O material ativo ainda estará ligado aos coletores de corrente quando peneirado;

- As propriedades que diferenciam os materiais na separação por flutuação e por densidade são anuladas;
- Compromete a pureza do material reciclado.

3.5.4.1 Peneira

As baterias, agora reduzidas a partículas de pequenas dimensões, são separadas por calibre, através de uma série de malhas, para posterior processamento.

Numa revisão sobre os processos de pré-tratamento na reciclagem das baterias de lítio, Kim et al. [65] compilou uma série de estudos que relaciona o tamanho das partículas retalhadas com o seu conteúdo. Nesses estudos, as partículas de maior dimensão (acima de 2360 μm) apresentam um maior conteúdo de alumínio e cobre, provenientes dos coletores de corrente, enquanto as partículas de menor dimensão (abaixo de 38 μm) são, geralmente, compostas pelos elementos dos materiais ativos, como o cobalto ou lítio.

Ao examinar a composição das diversas granulometrias das baterias esmagadas e retalhadas, Granata et al. [66] quantificou a presença de diversos elementos químicos de relevo. Enquanto a maioria do alumínio e cobre pode ser encontrado em partículas de dimensões superiores, cerca de 40 a 50% dos restantes elementos, incluindo lítio, são encontrados em malhas com dimensão inferior a 0.125 mm, conforme ilustra a Figura 16.

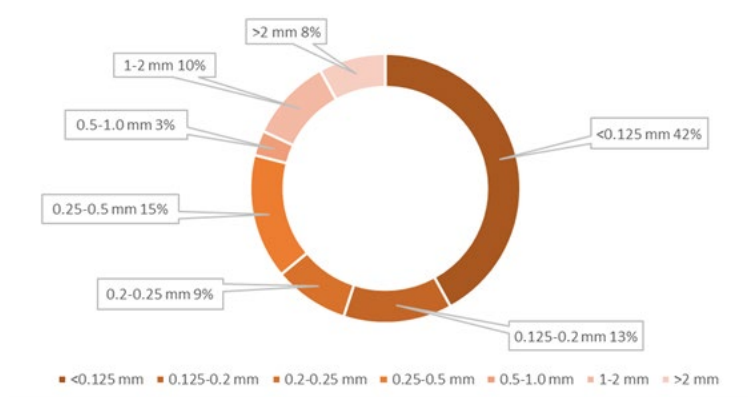


Figura 16 - Percentagem, em peso, de partículas de lítio em diferentes peneiras [66].

3.5.4.2 Flutuação por espuma

Esta técnica separa as partículas dos elétrodos, em meio aquoso, com auxílio de bolhas de ar criadas por um mecanismo de centrifugação. A grafite, predominantemente presente no ânodo, é hidrofóbica, e como tal irá aderir à superfície das bolhas formadas

aquando deste processo. Por outro lado, compostos de lítio e outros metais presentes no cátodo, são hidrofílicos e, como tal, irão ser depositados no fundo do recipiente [67]. Como referido anteriormente, a eficiência desta técnica está intimamente relacionada com a eliminação do material ligante, podendo comprometer a tensão superficial das partículas.

3.5.4.3 Separação magnética

A separação magnética permite retirar perto de 100% das partículas de ferro ou aço, com origem no invólucro da bateria ou sistemas periféricos, da bateria retalhada. Este processo pode ainda ser combinado com outras técnicas, como a flutuação por espuma, em meio húmido, e ainda assim manter taxas de recuperação de lítio, cobalto e grafite acima de 91% [62].

3.5.4.4 Separação por densidade

Neste processo as baterias retalhadas são processadas por uma série de mecanismos de forma a categorizar a densidade de cada partícula. É comum o uso de mesas vibratórias, sistemas pneumáticos ou o uso de líquidos de densidade intermédia para uma separação eficaz. O processo tem como principal objetivo a separação do dielétrico, plásticos e outras membranas do restante material [62].

Nos estudos da separação pneumática de elétrodos em baterias de lítio, Bi et al. [68] conseguiu alcançar uma taxa de recuperação de alumínio e cobre, proveniente dos coletores de corrente, de 96% e 97% respetivamente e ainda assim recuperar 97% do material ativo em processos posteriores.

3.5.5 Extração

Na etapa da reciclagem, foram identificadas 3 formas de recuperar lítio, e outros materiais: A reciclagem direta, o recurso a técnicas hidro metalúrgicas e piro metalúrgicas, que irão ser detalhadas nos subcapítulos vindouros.

3.5.5.1 Direta

Imediatamente após a fase de separação dos diversos componentes da bateria, é possível reaproveitar diretamente o material ativo do cátodo inserindo-o no fabrico de novas baterias. Este processo limita o uso de solventes, reduz os consumos energéticos e tantos outros obstáculos encontrados nos outros tipos de extração [32] [63].

É frequente a necessidade de enriquecer o conteúdo em lítio, devido ao uso da bateria, e purificar o material reciclado para remover partículas indesejadas originárias de anteriores etapas de separação [32] [63].

Tendo em conta a simplicidade deste processo, este só é aplicável a baterias com uma composição química bem conhecida e definida, excluindo assim as NMC [63].

3.5.5.2 Hidro metalúrgica

A hidro metalúrgica faz uso de químicos e agentes biológicos (ácidos, bases ou outros) em meio aquoso, através de diversas técnicas, para dissolver, e mais tarde precipitar e purificar determinados metais. Mais do que uma técnica pode ser usada no âmbito da recolha de metais das baterias de lítio, de forma a minimizar o desperdício [63].

Associados a este processo estão taxas de recolha de metais elevadas, baixos consumos energéticos e um elevado volume de efluente a ser tratado. O desafio deste processo encontra-se na separação de certos elementos químicos com propriedades similares, tais como o alumínio, cobalto, níquel, ferro, manganês e cobre [32] [63].

A Tabela 7 compila uma série de métodos hidro metalúrgicos de extração de lítio, e outros metais.

Tabela 7 - Técnicas hidro metalúrgicas usadas na reciclagem de baterias de lítio.

Processo	Agente precursor	Eficiência de recuperação (%)								Fonte
		Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe	P	
Lixiviação	(NH ₄) ₂ SO ₄ ; NH ₃ ; Na ₂ SO ₃	96.7	94.8	88.4	6.34	-	-	-	-	[69]
	(NH ₄) ₂ SO ₃ ; (NH ₄) ₂ SO ₄	98	98	81	92	-	-	-	-	[70]
	HCl	99.2	-	95-98	90-99	-	-	-	-	[71]
	H ₂ SO ₄ ; H ₂ O ₂	99.7	99.7	99.7	99.7	-	-	-	-	[72]
	H ₂ SO ₄ ; H ₂ O ₂	96.85	-	-	-	-	-	0.027	1.95	[73]
	H ₂ O ₂ ; CH ₂ O ₂	99.93	-	-	-	-	-	-	-	[74]
	C ₂ H ₂ O ₄	98	-	-	-	-	-	-	-	[75]
	C ₂ H ₂ O ₄	81	-	-	-	-	-	-	-	[76]
	Aspergillus niger	100	54	64	77	100	75	-	-	[77]
	Aspergillus niger	95	38	45	70	100	65	-	-	[78]
Solvente	D2EHPA; PC-88A	-	-	99.5	-	-	-	-	-	[79]

Processo	Agente precursor	Eficiência de recuperação (%)								Fonte
		Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe	P	
Solvente	Cyanex 272; TOA	99.6	99.7	99.6	-	-	-	-	-	[80]
	D2EHPA; Cyanex 272	-	-	95	-	-	-	-	-	[81]
Precipitação química	C ₂ H ₂ O ₄ ; H ₃ PO ₄	88	-	99	-	-	-	-	-	[82]
	Na ₂ CO ₃ ; Na ₃ PO ₄	74.72-92.21	-	-	-	-	-	-	-	[83]
	H ₃ PO ₄	82.55	-	-	-	-	-	93.05	-	[84]
	NaClO	-	-	-	97.7	-	-	-	-	[71]
	Na ₃ PO ₄	95.56	-	-	-	-	-	-	-	[73]
	Sol-gel	C ₆ H ₈ O ₇	99.1	98.7	99.8	95.2	-	-	-	-
C ₃ H ₆ O ₃		97.7	98.2	98.9	96.0	-	-	-	-	[86]
C ₄ H ₆ O ₅		95.06	95.06	95.06	95.06	-	-	-	-	[87]

3.5.5.3 Piro metalurgia

Neste processo, as baterias são calcinadas indiscriminadamente como um todo, ou por componente, a uma temperatura a rondar os 1000°C. Como resultado, é possível obter uma liga de cobre, cobalto, ferro e níquel e escória de lítio, alumínio e manganês que podem ser posteriormente separados por processos hidro metalúrgicos [32] [63].

Devido à natureza do processo, embora seja o mais usado no processo de reciclagem, este não contempla a recuperação de plásticos, eletrólitos ou sais de lítio que representam até 50% do peso total da bateria. A piro metalurgia, como método de reciclagem, acarreta grandes consumos energéticos, impactos ambientais acrescidos devido aos componentes consumidos aquando da calcinação e uma eficiência reduzida na recuperação dos metais da bateria [32] [63].

De entre outros, a Tabela 8 compila algumas técnicas piro metalúrgicas recentes.

Tabela 8 - Diferentes processos pirometalúrgicos usados na reciclagem de baterias de lítio.

Processo	Eficiência de recuperação (%)						Comentários	Fonte
	Li	Ni	Co	Mn	Cu	C		
Escória MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ; Fundição a 1450°C durante 30 minutos.	94.85	99.30	99.79	79.86	99.30	-	Processo focado na recuperação de Li e Mn.	[88]
Escória SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ -Li ₂ O com cloração a 1000°C durante 90 minutos.	97.45	-	-	-	-	-	Método experimental.	[89]
Atmosfera sem oxigénio a 1000°C durante 90 minutos com separação magnética.	98.93	-	95.72	-	-	91.05	Reciclagem de baterias LCO.	[90]
700°C durante 30 minutos em vácuo (<1 kPa).	81.90	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	Reciclagem de baterias LCO, LMO e NMC.	[91]
Calcinação a 800°C durante 45 minutos em atmosfera sem oxigénio.	91.30	-	-	95.11	-	-	Reciclagem com de baterias LMO com foco na recuperação de lítio e manganês.	[92]
Calcinação a 650°C durante 3 horas com uma dosagem de carbono de 19.9%; Lixiviação água carbonatada e ácido.	84.7	99	99	99	-	-	Reciclagem simplificada de baterias NMC.	[93]

A Figura 17 representa esquematicamente os diferentes processos e etapas, abordados anteriormente, no âmbito da reciclagem de baterias de lítio.

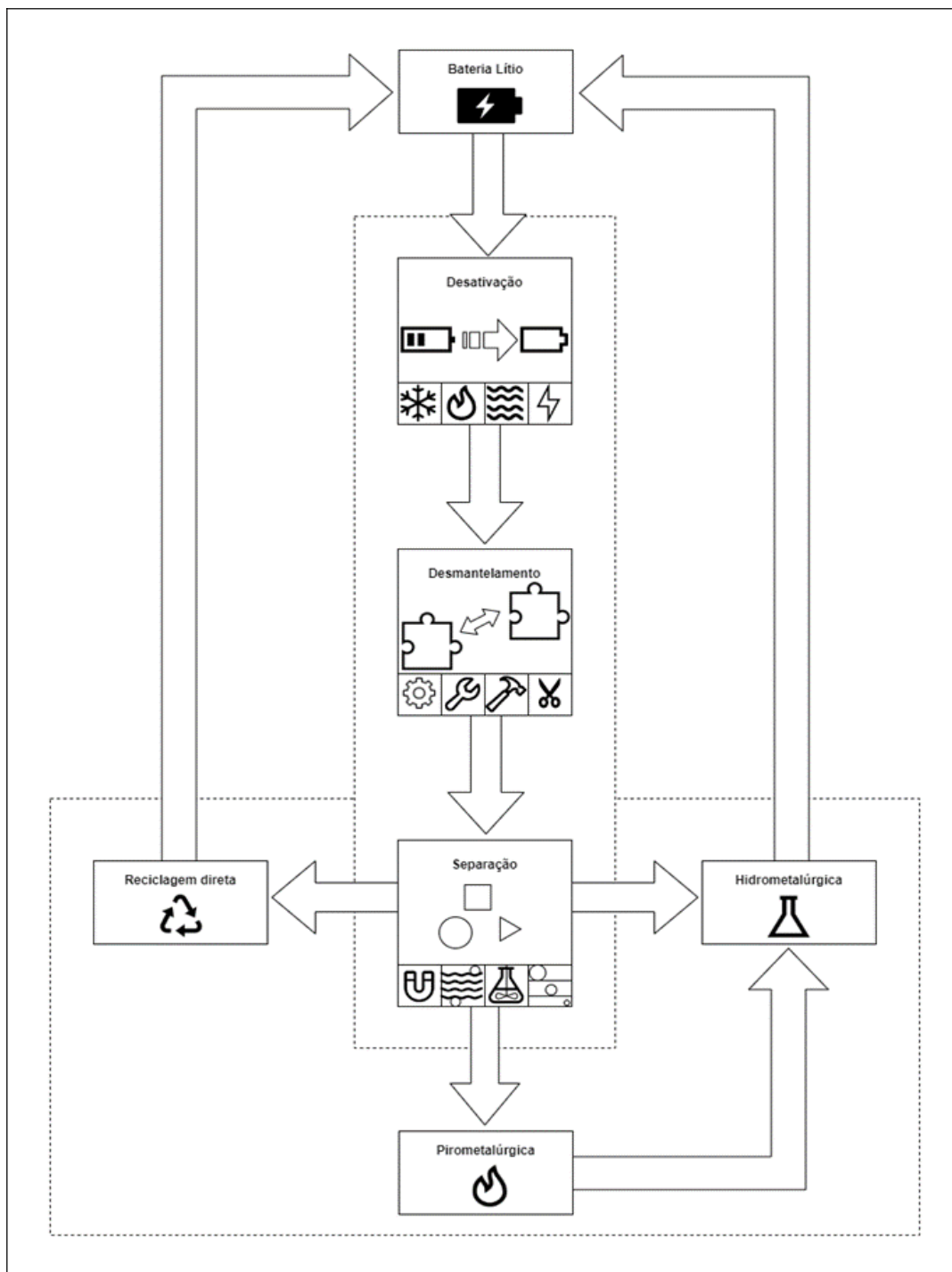


Figura 17 - Representação esquemática das diferentes etapas e alternativas do processo de reciclagem. Imagem gerada por <https://app.diagrams.net/>.

IMPACTOS AMBIENTAIS

4.1 Atividades extrativas

4.2 Produção de baterias

4.3 Reciclagem

4.4 Impactos na fauna e flora

4 IMPACTOS AMBIENTAIS

O uso sustentável de qualquer recurso levanta um leque de questões que cobrem, desde a sua obtenção até ao seu descarte. Muitas destas questões estão relacionadas com a ecologia das várias etapas que o recurso atravessa que, por consequência, tem implicações socioeconómicas e outras intangíveis [25].

Durante os estudos da extração de lítio metálico da água do mar, Yang et al. [25] estimou que entre o ano de 2045 e 2050 mais de um terço (5 milhões de toneladas) das reservas terrestres de lítio (14 milhões de toneladas) terão sido consumidas. Estes dados resultaram da projeção da tendência exponencialmente crescente do uso de carros elétricos e híbridos, conforme a Figura 18 do mesmo artigo.

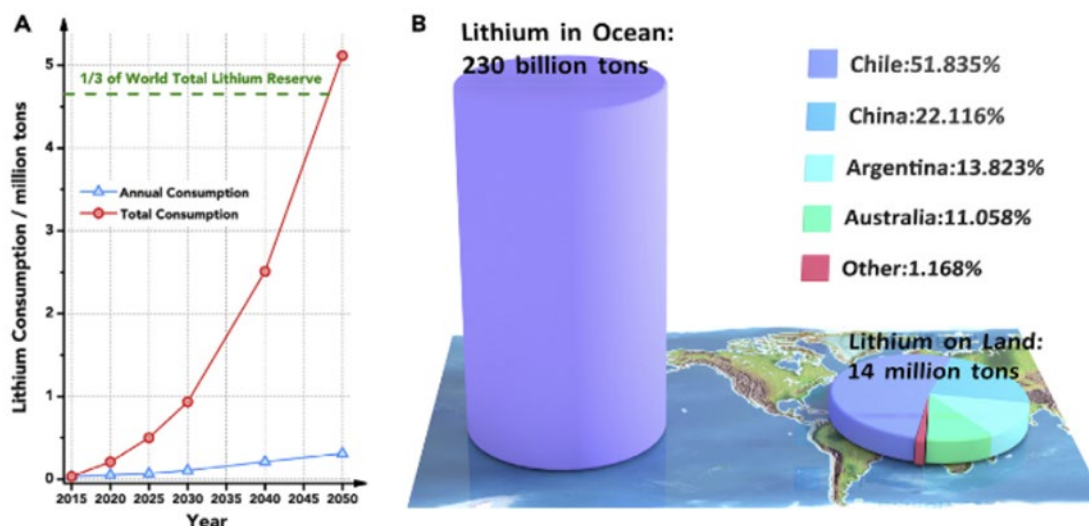


Figura 18 - Consumo de lítio (A); Reservas de lítio (B) [25].

De facto, e consoante os anuários da *United States Geological Survey* [1], o total de lítio extraído na década de 2010 a 2020 excedeu as 500 mil toneladas, com uma tendência de crescimento exponencial, conforme retratado na Figura 19.

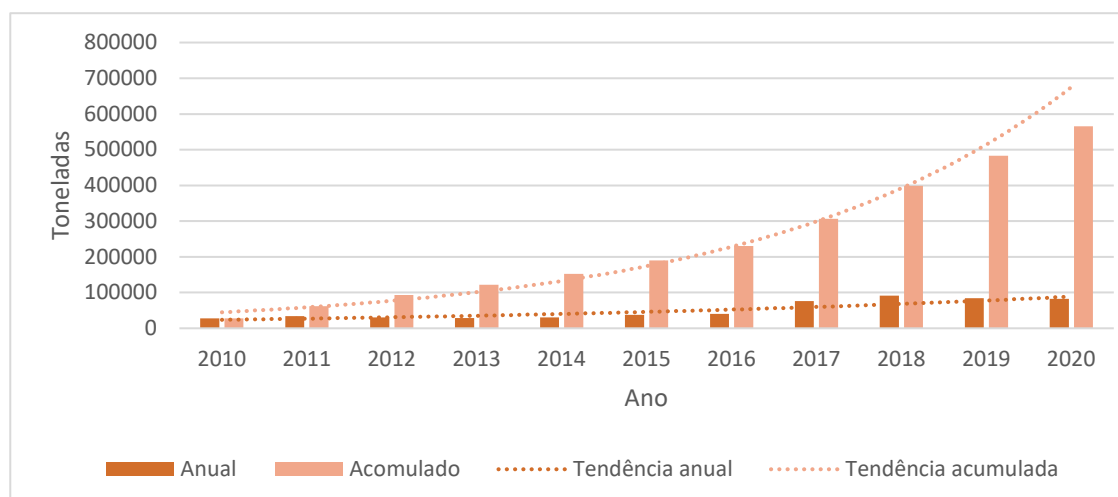


Figura 19 - Extração de lítio entre 2010 e 2020 [1].

As preocupações no uso de lítio acompanham a sua procura exponencialmente crescente que surge como uma forma de minimizar os efeitos do aquecimento global.

Existe um grande leque de indicadores que quantificam os impactos ambientais, entre os quais se podem destacar o uso de energia elétrica proveniente de tanto fontes renováveis como não renováveis, que estão intrinsecamente ligadas à emissão de gases.

4.1 Atividades extrativas

Os impactos ambientais quantificáveis de extração de lítio são reduzidos quando este é extraído de aquíferos. As condições ambientais locais são suficientemente favoráveis para evaporar a água e aumentar a concentração de lítio até 6%, com uma intervenção humana vestigial. Esta quantidade de água a evaporar pode variar, não só derivada da concentração de íões de lítio na salmoura, como também pelo rácio de íões de magnésio/ lítio: quanto maior o rácio, maior o desperdício e por consequência maior a quantidade de salmoura a processar [94]. No caso do Salar Atacama, no Chile, é possível extrair o equivalente a 1 kg de lítio, fazendo evaporar 130 kg de água enquanto no Salar Uyuni, na Bolívia, seria preciso evaporar 630 kg de água [95].

Quanto à extração de minérios ricos em lítio, muita da água e dos excipientes minerais não são tratados [96].

Num contexto experimental, com um peso irrelevante nos mercados mundiais, é possível extrair lítio de água do mar. Dada a concentração de lítio nos oceanos, seria preciso processar uma enorme quantidade de água para extrair uma quantidade de lítio satisfatória [97].

A Tabela 9 condensa alguns impactos associados a cada tipo de processo anteriormente referidos sob o ponto de vista de diversos autores.

Tabela 9 - Indústria extrativa de lítio: consumos e impactos.

Origem	CO ₂ e (kg)	Energia (MJ)	Água (kg)	Comentário	Fonte
Salobra	2.7-3.1	31.3-38.8	18.5-40.1	Li ₂ CO ₃ produzido no Chile	[98]
	6.9-7.3	77.9-85.7	34-57.3	LiOH.H ₂ O produzido no Chile	[98]
	2.0	28.4	-	Li ₂ CO ₃ produzido no Chile, China, Argentina e Estados Unidos	[97]
Mineral	16.1	192.7	72.4	LiOH.H ₂ O produzido na China e Austrália	[98]
	20.8	223.5	80.4	Li ₂ CO ₃ produzido na China e Austrália	[98]
	15.7	180.8	23.3	Li ₂ CO ₃ produzido na China	[96]
	2.3	33.9	-	Li ₂ CO ₃ produzido na Austrália, Brasil, Canada, China, Portugal e Zimbabwe	[97]
Marinha	-	274.82	5430	Processo experimental	[99]

Para além dos impactos ambientais expostos anteriormente, existem outras consequências intangíveis na extração de lítio dos lençóis freáticos que surgem na forma de relatos dos habitantes locais compilados por Liu et al. [100]. Nestes relatos, os locais testemunham como, sem qualquer tipo de explicação, a paisagem muda de seca para húmida, ou vice-versa, contrariando as suas memórias de anos mais longínquos.

Na extração mineral e transformação de derivados de lítio, é frequente que os excipientes e a água não sejam tratados, e que sejam simplesmente descartados. Desses subprodutos fazem parte ácidos, lamas e químicos em suspensão ou dissolvidos [96]. Além destes impactos ambientais diretos, as atividades de extração minerais são frequentemente associadas ao rearranjo paisagista, interferindo assim em cursos de água e ecossistemas locais [101].

Quanto à extração de lítio a partir de água do mar, e mesmo tratando-se de um processo experimental, Li et al. [99] estima que esta atividade tenha impactos profundos nos ecossistemas costeiros. Apesar da tecnologia existir, e que esta seja compatível com energias renováveis, seria preciso uma extensa implementação de sistemas para satisfazer as necessidades de lítio atuais.

4.2 Produção de baterias

Dada a variedade de diferentes tipos de baterias no mercado, com diferentes composições químicas, e por consequência diferentes teores de lítio conforme Figura 20, é possível segmentar os impactos ambientais.

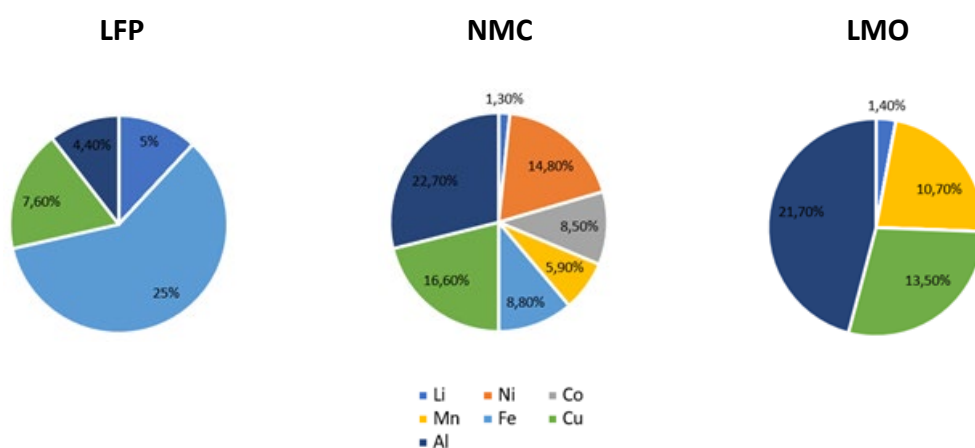


Figura 20 - Percentagem do peso de metais preciosos em diferentes tipos de baterias de lítio [52].

Os valores retratados na Tabela 10 contemplam apenas a produção da célula das baterias de lítio. Essa célula é composta apenas pelos elétrodos, coletores de corrente, dielétrico, eletrólito e a cápsula onde o conjunto se insere.

Tabela 10 - Consumos energéticos e emissões de gases de efeito de estufa na produção de diferentes tipos de baterias.

Origem	Energia (MJ) por quilo de célula de bateria	CO₂e (kg) por quilo de célula de bateria	Estimativa de energia (MJ) por quilo de lítio	Estimativa de CO₂e (kg) por quilo de lítio	Fonte
LMO	2.7	5.1	0.04	0.04	[102]
	1.3	6	0.02	0.08	[103]
	2.3-2.9	5	0.03-0.04	0.07	[104]
NMC	40	2.4	0.56	0.03	[55]
	61.6	11.2	0.8	0.15	[105]
	80	22	1.04	0.29	[106]
	40	11.2	0.52	0.15	[55]
LFP	80	22	4	1.1	[106]
	84	8.8	4.2	0.44	[55]

É possível constatar que a produção de baterias tipo LMO são ecologicamente mais viáveis quando comparadas com as restantes. Destes dados também é possível concluir que, apesar de valores semelhantes, a produção de baterias tipo LFP acarretam maiores danos ao ambiente.

No trabalho sobre a sustentabilidade da indústria das baterias de lítio, Yang et al. [52] estimou que de facto a produção de baterias tipo LMO são menos poluentes. Concluiu ainda que os impactos ambientais da produção de baterias tipo NMC ou LFP dependem do país onde são produzidas.

Liu et al. [41] atribuíram as maiores parcelas do consumo energético na produção de baterias à fase de secagem do material ativo após a aplicação nos coletores de corrente,

(47%) e à etapa final de maturação das células (29%). Cada uma das restantes fases de produção de baterias não ultrapassam os 6% do total de energia consumida.

Por vezes a produção de baterias de lítio envolve sistemas de periféricos que não foram contemplados na análise acima. No estudo sobre o impacto da reciclagem do lítio no seu ciclo de vida, Dunn et al. [102] e Dai et al. [107] atribuíram a maioria dos gastos energéticos e emissões de gases com efeito de estufa a componentes periféricos da bateria em alumínio, como o sistema de arrefecimento.

4.3 Reciclagem

Da informação encontrada, foi possível compilar a Tabela 11 que indica os consumos energéticos e emissões de gases de efeito de estufa associados a cada processo.

Os diversos autores relacionam os gastos energéticos e emissão de gases com efeito de estufa da reciclagem à produção da própria bateria, como tal, estes valores são apresentados na forma de uma poupança, em percentagens.

Tabela 11 - Poupança energéticos e de emissões de gases de efeito de estufa na reciclagem de diferentes tipos de baterias, quando comparado com a produção das mesmas.

Origem	Energia (MJ) por quilo de lítio	CO ₂ e (kg) por quilo de lítio	Comentários	Fonte
	-52%	-	Poupança quando comparado com a produção de baterias tipo LMO	[102]
Direta	-19% a -2%	-19% a -2%	Poupança quando comparado com a produção de baterias tipo LCO, LMO, LFP e NMC	[108]
	-70% a -20%	-50%	Poupança quando comparado com a produção de baterias tipo LCO e LMO	[109]
	-66%	-	Poupança quando comparado com a	[110]

produção de baterias tipo NMC				
Origem	Energia (MJ) por quilo de lítio	CO2e (kg) por quilo de lítio	Comentários	Fonte
Hidro metalurgia	-70% a -20%	-50%	Poupança quando comparado com a produção de baterias tipo LCO e LMO	[109]
	-91.45%	-93.38%	Poupança quando comparado com a produção de baterias tipo NMC	[111]
Piro metalurgia	-40% a -25%	-40% a -25%	Poupança quando comparado com a produção de baterias tipo LCO, LMO, LFP e NMC	[108]
	-70% a -20%	-50%	Poupança quando comparado com a produção de baterias tipo LCO e LMO	[109]

Para além das percentagens listadas, no seu trabalho sobre reciclagem de baterias de lítio, Boyden et al. [112] estimou que a energia despendida na reciclagem de baterias, associado a um quilo de lítio, através da hidro metalurgia é de 0.68 MJ e 1.32 MJ através de piro metalurgia.

Dos processos listados, é frequente que a hidro metalurgia complemente a piro metalurgia para uma separação mais criteriosa dos materiais. Mesmo que a reciclagem do material ativo não tenha como objetivo a produção de novas baterias, as soluções de uma liga com alto teor em níquel, oferecidas pela piro metalurgia, são apreciadas pelo setor da construção [113].

4.4 Impactos na fauna e flora

Na origem da disseminação e contaminação de lítio, associado à utilização de baterias, podem ser apontadas duas ameaças distintas e imediatas à fauna e flora: a indústria extrativa e o descarte indevido de baterias [2].

Com o crescente aumento dos preços do lítio, locais anteriormente considerados economicamente inviáveis à extração, são agora vistos como uma oportunidade de negócio. A exploração de lítio ganha assim terreno em novos locais com o potencial de poluir localmente os ecossistemas [2].

Uma vez que apenas uma fração das baterias são recicladas [49], as restantes são descartadas sem qualquer cuidado adicional, acabando em lixeiras ou outros locais. Nestes locais, as baterias estão suscetíveis de poluir os ecossistemas locais através da libertação dos materiais que contêm, por meio de cursos naturais de água como a chuva ou rios. Para além do lítio, uma bateria normalmente contém, para além de eletrólitos à base de solventes orgânicos, metais pesados como cobalto, níquel, zinco e cobre que são tóxicos para a generalidade dos seres vivos [17].

Independentemente da origem da poluição, o lítio interfere com os mecanismos de absorção de sódio, potássio e outros minerais, essenciais ao bom funcionamento metabólico na fauna aquática. Em plantas, o lítio absorvido pelas raízes, reduz a atividade metabólica e, por extensão, a fotossíntese [114] [115].

O ser humano faz uso do lítio, em quantidades moderadas, para o tratamento de doenças do foro psiquiátrico tais como a esquizofrenia ou depressão. No entanto, o consumo acima de níveis recomendados, pode causar danos nos sistemas cardíaco, nervoso e nefrágico. É de esperar sintomas como náuseas, vômito, episódios de psicose, miocardite, espasmos musculares e coma [114].

LEVANTAMENTO DO CICLO DE VIDA E DISCUSSÃO DAS VÁRIAS ETAPAS

5.1 Levantamento do ciclo de vida

5.2 Discussão

5 Levantamento do ciclo de vida e discussão das várias etapas

5.1 Levantamento do ciclo de vida

O uso de baterias de lítio não assegura, por si, a neutralidade de emissões de gases com efeito de estufa, dado que muitos países ainda fazem uso de combustíveis fósseis, como o gás natural e o carvão mineral, para a geração de energia elétrica [17] [116] [117]. No entanto, a temática do aquecimento global fez acelerar a procura de baterias de lítio na última década, com uma tendência exponencial no seu consumo nos próximos anos [118] [119].

Watari et al. [120] examinou a sustentabilidade da transição energética e concluiu que, embora a implementação de uma economia circular possa moderar a extração de recursos naturais, a tendência de atividades mineiras é crescente devido ao consumo exponencial de baterias. Concluiu ainda que os recursos extraídos para que esta transição aconteça provém de países que atravessam crises sociais e políticas com graves problemas sociais.

O fim de vida de uma bateria não deve acabar com o simples descarte da mesma [121]. Para estimular aquela que é agora uma economia quase linear, e fechar o ciclo de uma economia idealmente circular [121], há que tomar medidas urgentes, com especial ênfase na reciclagem [122].

A maioria do lítio reciclado vem, atualmente, de baterias recarregáveis e não recarregáveis [123] devido ao seu alto conteúdo [111]. Infelizmente menos de 5% das baterias são recicladas [49], com a expectativa de que este número alcance os 9% em 2025 [50]. Estas percentagens refletem o enorme desperdício atual de lítio e outros metais preciosos, uma vez que até 40% do peso da bateria [32] represente o ânodo [112] [124] [125].

A indústria das baterias de lítio é ameaçada pela escassez de outras matérias-primas, nomeadamente o cobalto. Nos estudos do papel do cobalto na mobilidade elétrica, Seck et al. [126], estimou que 83.2% das fontes deste metal identificadas até 2013 estarão esgotadas até 2050. No mesmo estudo, o autor considera de urgente importância a priorização do consumo de cobalto e a sua recuperação, através da reciclagem das baterias de lítio.

No decorrer deste estudo, foi possível compilar as eficiências associadas a cada processo ao longo do ciclo de vida do uso de lítio em baterias. Apesar de apenas a produção de baterias não ter registado qualquer tipo de desperdício, há que salientar que a maior

perda de lítio no seu ciclo de vida está na ausência de reciclagem, na etapa imediatamente após o consumo. A Figura 21 esquematiza o ciclo de vida do lítio aplicado a baterias, onde as setas representam o fluxo de lítio.

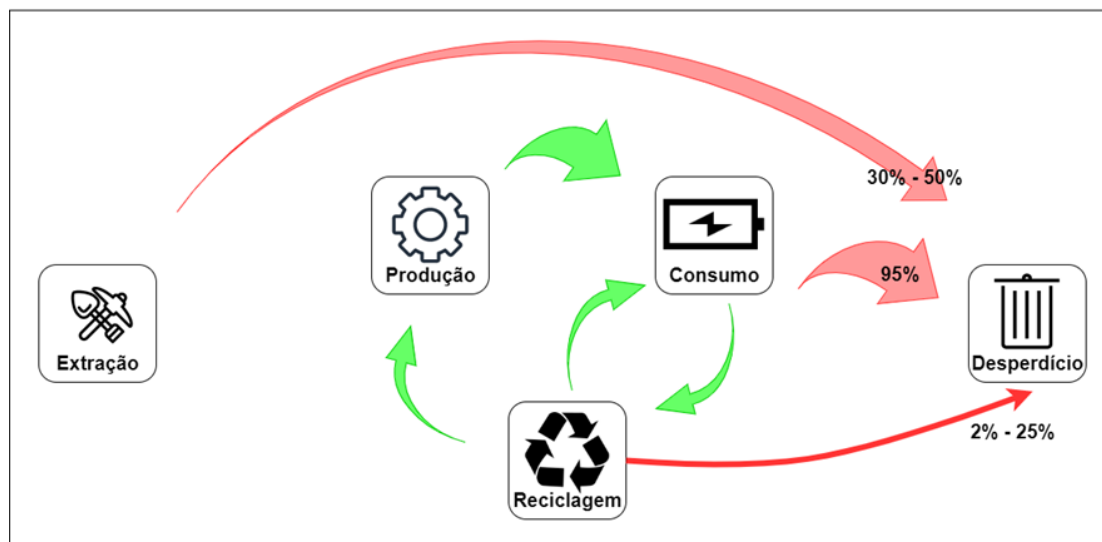


Figura 21 - Ciclo de vida da bateria de lítio. Desperdício evidenciados na forma de percentagens. Imagem gerada por <https://app.diagrams.net/>.

Pela representação esquemática, e os valores apresentados, é evidenciado a quase linearidade da economia na indústria das baterias de lítio.

No processo de extração através de salmouras, até 50% do lítio é desperdiçado na fase de evaporação [16]. As perdas podem ser maiores dependendo do rácio de Mg/Li dissolvidos: quanto maior o rácio, maior o desperdício [94]. Este método continua intimamente dependente das condições climáticas e geográficas, tais como a precipitação, humidade, atividade eólica e altitude. Dado estas dependências, o tempo de extração alcança uma janela de tempo que pode chegar a um ano.

Quanto à extração mineral de lítio, e apesar de que o processo seja bastante eficiente, foi possível identificar algumas melhorias. Sendo que a concentração de lítio na espodumena seja relativamente alta, o mineral é bastante resistente a ataques ácidos e alcalinos. O melhor agente de lixiviação é o cloreto de sódio que permite uma extração de lítio de cerca de 98%, fazendo com que a eficiência global do processo caia na fase de esmagamento do minério [127].

Do processamento, o lítio é transportado para uma fábrica, e é diretamente transformado em baterias, juntamente com outros matérias. De acordo com a pesquisa realizada, não se verificou qualquer desperdício de lítio nesta fase do ciclo de vida.

Num futuro próximo, é possível reduzir o conteúdo em lítio nos elétrodos através da produção de baterias tipo LFP, NMC e LCO. Apesar das necessidades de lítio serem menores nestes tipos de baterias, seria necessário um incremento no uso de níquel, cobalto e manganês para a sua produção. Com este ajuste, seria de esperar um aumento nos preços de extração dos demais materiais, na produção da bateria e um maior impacto ambiental [128]. Enquanto são necessários 28.43 kWh de energia para extrair um quilo de lítio [97], seriam precisos 79.17 kWh para extrair um quilo de cobalto e 46.39 kWh para extrair um quilo de níquel [129].

Após a produção das baterias, estas são incorporadas nos mais diversos dispositivos eletrónicos. Ao cumprir a sua função, são frequentemente descartadas em aterros. Apesar da alta eficiência na recuperação de lítio (entre 2% a 25% de desperdício), e outros materiais, apenas 5% das baterias são recicladas ou reintegradas noutros sistemas de armazenamento de energia. Os materiais extraídos da reciclagem são então reintegrados no ciclo das baterias de lítio, complementando a oferta de materiais virgens.

5.2 Discussão

Nos seguintes pontos serão analisadas, por etapa, o ciclo de vida do lítio aplicado a dispositivos de armazenamento de energia, com base na informação explorada anteriormente.

5.2.1 Extração

Apesar dos valores de emissões e consumos energéticos serem baixos para a extração e transformação de lítio por via aquosa, estes estão associados a áreas geográficas muito maiores quando equiparados à extração mineral. A extração de lítio via lençóis freáticos pode impactar a dinâmica de uma bacia hidrográfica, ligada a diversos ecossistemas, porém, dada essa dimensão geográfica, os impactos negativos beneficiam da oportunidade de serem mitigados.

É possível, com soluções atualmente disponíveis, repor grande parte da água extraída do subsolo e minimizar os impactos relativos a esta atividade. Sem o auxílio de tais soluções, e tendo em conta o exponencial crescimento da procura de produtos à base de lítio, a extração não é sustentável do ponto de vista ecológico.

A extração mineral de lítio, embora esteja restrita a uma determinada área de interesse geológico, pode estar ligada a um curso de água que por sua vez amplia os danos causados pelas atividades de mineração. Presentemente, e consoante o estudo realizado em capítulos anteriores, não é possível mitigar os graves e imediatos danos terrestres em ecossistemas, nomeadamente o rearranjo paisagístico.

A máxima energia despendida na extração de lítio por via aquosa é apenas comparável com as estimativas mais otimistas da exploração mineira que se localiza numa ordem de grandeza superior. Estes dados são evidenciados na Figura 22, que são baseados nos valores da Tabela 9.

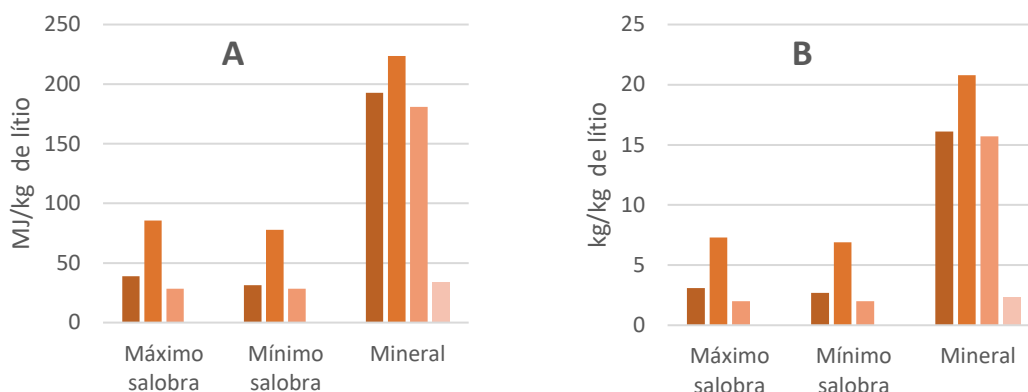


Figura 22 - Balanço dos gastos energéticos (A) e os gases com efeito de estufa (B) associados à extração e processamento de 1 kg de lítio, de acordo com diversos autores.

É possível constatar que o produto obtido (carbonato ou hidróxido de lítio) está intimamente ligado à ecologia do processo, contudo, nem todos os compostos químicos são compatíveis com os diversos processos de produção de baterias. Com estes dados não foi possível relacionar o local de exploração com os impactos ambientais gerados.

Quanto à extração marítima de lítio, tudo indica que a localização onde estas soluções sejam aplicadas ditará o seu sucesso ecológico e económico. Estimativas apontam que a implementação desta solução em zonas costeiras irá impactar os ecossistemas locais, já uma localização remota poderá tornar a extração economicamente impraticável quando comparando a quantidade de lítio extraído com os custos de manutenção e transporte.

5.2.2 Produção de baterias

O processo de produção de baterias de lítio pouco mudou desde a sua criação, no entanto, já vários parâmetros foram otimizados. Muitos obstáculos foram levantados na formulação dos elétrodos, com especial ênfase nas incompatibilidades químicas dos diversos intervenientes.

Embora não tenham sido quantificados os impactos ambientais da aplicação electrostática de elétrodos, esta solução promete contornar as incompatibilidades químicas existentes. Para além disso, é ainda possível anular o uso de NMP aquando da formulação das pastas e recorrer a um ligante alternativo, que seja mais ecológico e funcionalmente mais capaz.

Conforme os dados anteriormente explorados na Tabela 10, e agora expostos na Figura 23, as baterias tipo LMO são ecologicamente mais viáveis. Estas baterias comportam uma fração dos impactos ambientais quando comparadas com outros tipos.

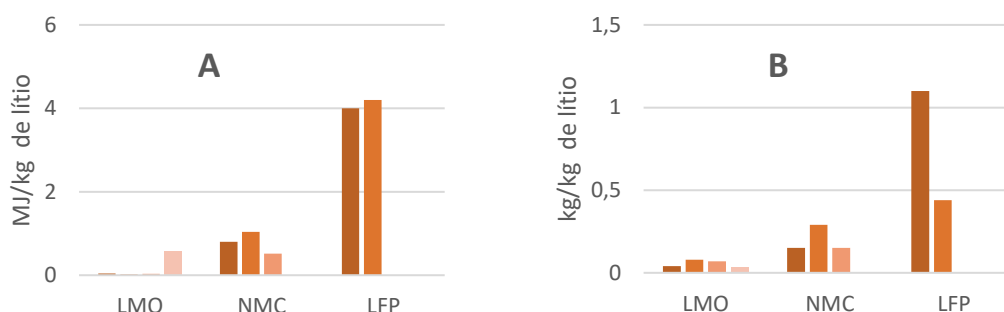


Figura 23 - Balanço dos gastos energéticos (A) e os gases com efeito de estufa (B) associados à produção de baterias recorrendo a de 1 kg de lítio, de acordo com diversos autores.

Atendendo às especificidades de cada aplicação, seria contraproducente focar a produção num tipo de bateria. Esta ação provavelmente levaria a um desgaste rápido da bateria, encurtando o seu tempo de vida, e por consequência induziria maiores esforços na reciclagem das mesmas. Além da produção e reciclagem, a seleção de um leque mais restrito de tipos de baterias levaria à provável redução na procura de compostos de lítio.

Seria possível satisfazer a procura de baterias, para aplicações menos exigentes, através da reutilização. Com esta alternativa, muitas das preocupações associadas à reciclagem de baterias, são eliminadas.

5.2.3 Reciclagem

A reciclagem de baterias aparenta ainda estar numa fase muito pouco maturada, ainda que muito projetos estejam a decorrer com vista expandir este setor. É certo que a disponibilidade geográfica do lítio está restrita a poucos países, mas a reciclagem oferece a oportunidade económica para que tantos outros contribuam para o seu fornecimento.

Os benefícios ambientais inerentes à reciclagem vão desde o fornecimento de lítio, em detrimento da extração da natureza, como também das longas distâncias de transporte até aos locais onde é consumido, e ainda o correto tratamento de baterias em fim de vida.

A Figura 24 sumariza os gastos energéticos associados à reciclagem de baterias, que resultam da percentagem definida na Tabela 11 em relação aos valores da sua produção, na Tabela 10. Quanto às emissões de gases com efeito de estufa, sumarizado na Figura 25, foi aplicado o mesmo método, usando as Tabela 11 e Tabela 10. Ambas as figuras desmembram os impactos ambientais quantificáveis associados a cada tipo de reciclagem: direta, hidro metalúrgica e piro metalúrgica.

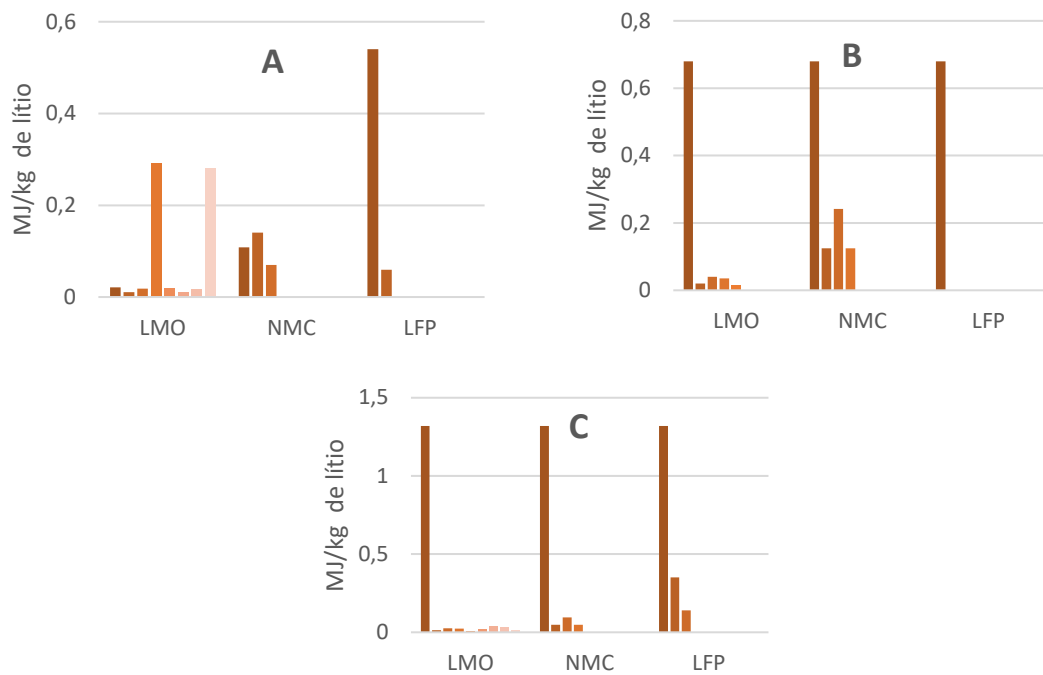


Figura 24 - Balanço energético da reciclagem de diferentes baterias consoante diversos autores. (A) reciclagem direta, (B) hidro metalúrgica e (C) piro metalúrgica.

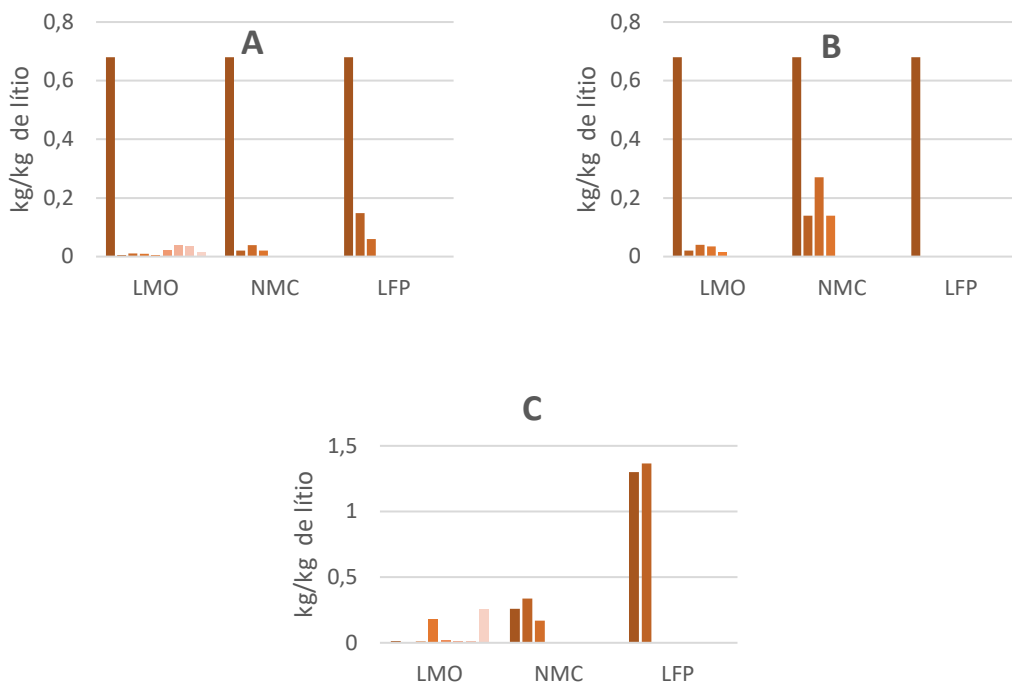


Figura 25 - Balanço de CO₂e da reciclagem de diferentes baterias consoante diversos autores. (A) reciclagem direta, (B) hidro metalúrgica e (C) piro metalúrgica.

É evidente que as baterias tipo LMO são menos prejudiciais ao meio ambiente quando comparadas com as restantes. De facto, as baterias NMC e LFP são mais reativas, e como tal deverão ser manuseadas e processadas com cuidados acrescidos.

Seria expectável que tanto os processos hidro e piro metalúrgicos apresentassem, separadamente, um valor em comum dado o tratamento indiferenciado de baterias, tanto para os gastos energéticos como para CO₂e. A reciclagem direta, por outro lado, deveria ter valores inconstantes devido a processamento singular de cada tipo de bateria. Os dados são animadores uma vez que, um valor em comum para todos os tipos de bateria pode significar um processo universal.

Para que a reciclagem seja eficazmente aplicada, existe uma variedade de métodos mais ou menos adequados aos diferentes tipos de baterias. Por um lado, a reciclagem direta, a mais ecológica e conta com uma excelente eficiência na recuperação de materiais, embora seja apenas aplicável a baterias com uma química conhecida. Por outro lado, recorrendo a técnicas hidro metalúrgicas é possível alcançar uma eficiência muito boa, mas mais poluente. A piro metalurgia oferece uma resposta universal à reciclagem de baterias de lítio, no entanto, conta com uma baixa eficiência na recuperação de materiais.

5.2.4 Ciclo de vida

Com a crescente preocupação ambiental, é necessário que todo o ciclo de vida das baterias de lítio seja sustentável, para que seja considerada como uma melhor opção quando comparado com o uso de combustíveis fósseis.

Apesar deste estudo se focar no ciclo de vida do lítio, muitos outros materiais são aplicados em baterias. A esses outros materiais, como o caso do cobalto ou do níquel, estão associados impactos ambientais mais severos quando comparados com o lítio. Tendo em conta o benefício ambiental, para ser possível priorizar a produção de um tipo específico de bateria, teria de se ponderar os impactos causados por todos os componentes, e não só o lítio. Todas as fases do ciclo de vida do lítio estão condicionadas pela anterior, e de forma a minimizar os impactos ambientais, a extração, produção de baterias e metodologia de reciclagem teriam de ser cuidadosamente planeadas. Por exemplo:

- Uma bateria tipo NMC dificilmente pode ser reciclada por métodos diretos, dada a sua composição química inconstante;
- Baterias tipo LCO dependem de hidróxido de lítio cuja extração é mais poluente quando comparado com carbonato de lítio;
- A produção de baterias tipo LFP é mais danosa do que a maioria das baterias;
- Poucos tipos de bateria se podem equiparar nas suas funções.

Do tratamento de dados realizado, e devidamente ordenados na Figura 26, foi possível apurar que cerca de 84% a 99% da energia despendida no ciclo de vida de uma bateria de lítio está associado à sua extração, entre 0% e 13% sua à produção e entre 0% e 4% à reciclagem das mesmas.

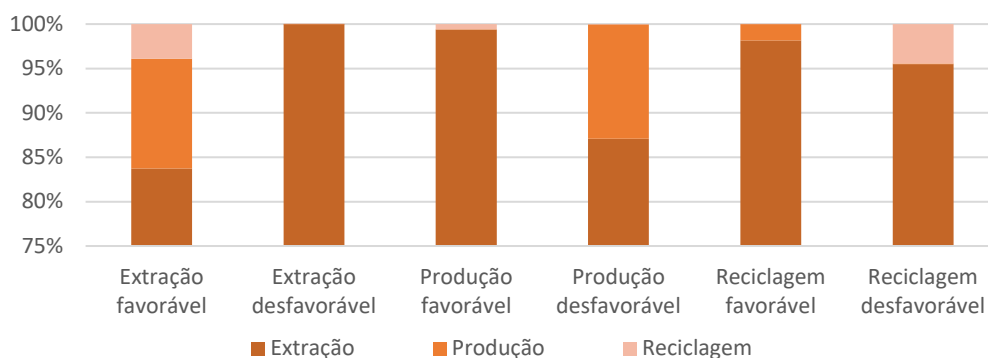


Figura 26 - Percentagens dos gastos energéticos associados aos cenários mais favoráveis e desfavoráveis de cada uma das etapas do ciclo de vida do lítio.

Já a Figura 27 atribui entre 45% e 99% das emissões de CO₂ à extração e processamento do lítio, 1% a 35% à produção de baterias e 0% e 40% à reciclagem das mesmas.

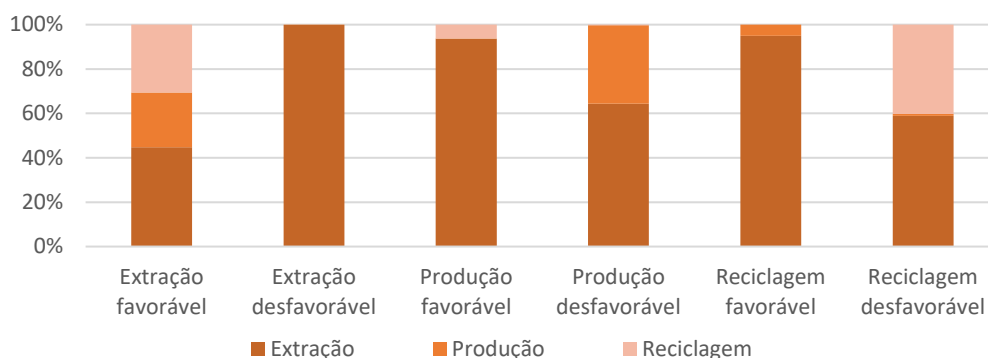


Figura 27 - Percentagens das emissões de CO₂ associadas aos cenários mais favoráveis e desfavoráveis de cada uma das etapas do ciclo de vida do lítio.

Facilmente se pode apontar a extração de lítio como a principal causadora de poluição no seu ciclo de vida. De forma a diminuir a extração, sem perspectivas de a anular, devido ao consumo crescente de produtos de lítio, a reciclagem deveria ser reforçada.

Embora o compromisso para uma mobilidade verde exista, as ações ainda estão longe de alcançar o verdadeiro benefício das baterias de lítio, muito devido à baixa taxa de reciclagem. O reuso de baterias é uma opção real, exequível e atual, que permite prolongar a vida útil das mesmas, inserindo-as em outras aplicações, evitando o seu descarte indevido, com impactos ambientais residuais.

As sucessivas reviravoltas sociais e económicas levam o consumidor a procurar preços mais competitivos, que por si impactam a indústria das baterias. Como tantas outras

indústrias, os custos associados à produção sobrepõem-se às questões ambientais, e arrastam consigo oportunidades de melhorias ecologicamente sustentáveis.

5.2.5 Perspetivas de redução da pegada ambiental

Apesar dos impactos ambientais associados ao ciclo de vida de uma bateria de lítio, desde a sua extração até à sua reciclagem, é possível reduzir até 0.4 Gt de emissões de CO₂ quando comparado com o uso de veículos com motores de combustão interna. Ao aliar energia de fontes renováveis às baterias de lítio, é possível reduzir até 2.2 Gt de emissões de CO₂ até 2030 [2].

Durante o processo de produção de baterias, ao substituir o solvente comumente usado (NMP) por um de base aquosa, é possível reduzir as emissões de gases de estufa e energia despendida. Os solventes de base aquosa não necessitam de alcançar os 202°C precisos para evaporar o NMP, que por vezes consomem até 40% da energia necessária à produção de uma bateria [130]. Na análise dos pontos críticos do ciclo de vida de baterias de lítio, Zackrisson et al. [104] comparou as emissões de gases de efeito de estufa associados à produção de duas baterias de 10 kWh: uma produzida com recurso a NMP; outra produzida com um solvente de base aquosa. A bateria cujos elétrodos foram produzidos com auxílio de NMP, causam mais 1000 kg de CO₂ equivalente.

Uma vez que é possível reciclar baterias de lítio, o Parlamento Europeu emitiu a diretiva 2006/66 com o objetivo de aumentar as taxas de reciclagem [131], presentemente baixas, e diminuir os impactos ambientais associados à extração de materiais virgens [132]. Para além desta diretiva, o Parlamento Europeu lançou uma proposta para regular as baterias de lítio pela criação de um “passaporte”. Esta proposta prevê, para além de outras informações, detalhar especificidades técnicas, como a composição da bateria, para facilitar o processo de reciclagem [121].

Em suma, os impactos ambientais quantificáveis, associados a cada etapa e processo do ciclo de vida de uma bateria de lítio, consoante diversos autores, podem ser sumarizados na Figura 28, recorrendo às Figura 22, Figura 23, Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27. Nesta figura, foram calculadas as emissões de CO₂e e os gastos energéticos associados à extração e processamento de um quilo de lítio, a sua aplicação na bateria e posterior reciclagem, de acordo com as quantidades aplicáveis. Uma vez que, a partir do momento que é extraído e processado, o lítio pode ser aplicado em diversos tipos de baterias, que por sua vez pode ser reciclado recorrendo a diversos métodos, estão contemplados um vasto de leque de possibilidades nas várias etapas.

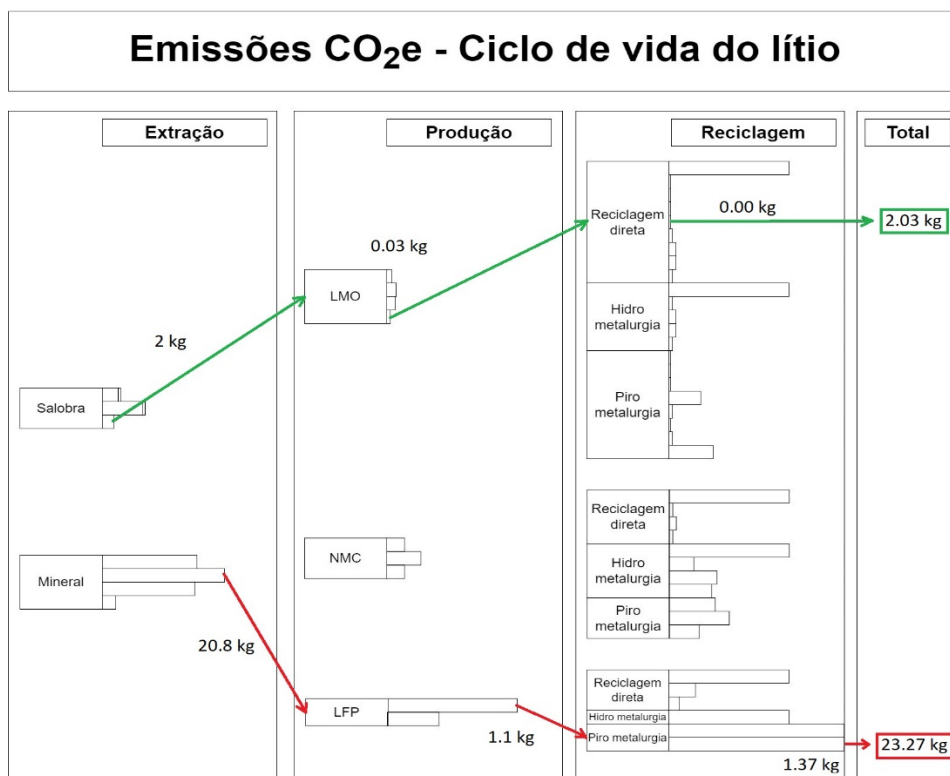
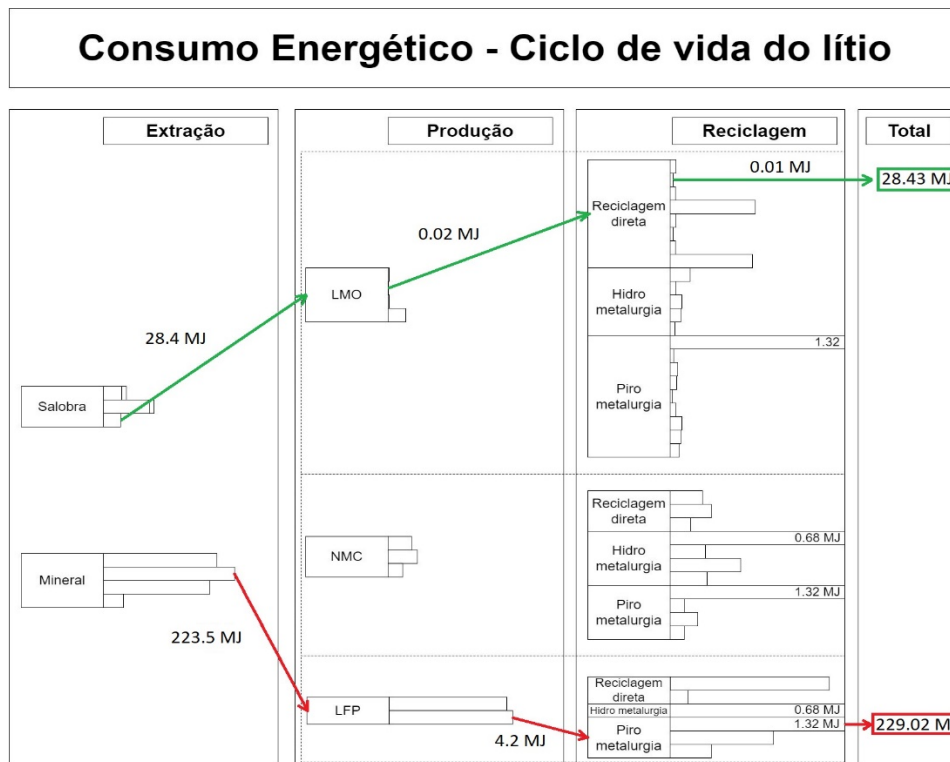


Figura 28 - Balanço energético e de emissões de gases de efeito de estufa do ciclo de vida de baterias de lítio. Imagem gerada por <https://app.diagrams.net/>.

Da informação disponível, foram quantificados os gastos associados ao melhor e pior cenário possível:

- Idealmente a extração de lítio deveria ser feita através de salmouras, para produzir baterias do tipo LMO e assegurar que sejam recicladas diretamente em novas baterias do mesmo tipo. Neste cenário, cada quilo de lítio aplicado em baterias geraria 2.03 kg de CO₂e, associados a 28.43 MJ de energia;
- No pior cenário possível, a extração do lítio seria de origem mineral, para o fabrico de baterias tipo LFP que seriam recicladas por processos hidro metalúrgicos. A este ciclo, cada quilo de lítio usado geraria 23.27 kg de CO₂e, associados a 229.02 MJ de energia;
- Embora não tenha sido contabilizado, num cenário favorável, as baterias deveriam ser reutilizadas antes de serem recicladas. Num caso desfavorável, as baterias seriam simplesmente descartadas em aterro, sem recorrer a qualquer tipo de tratamento ou reciclagem.

A diferença dos cenários mencionados é de facto enorme, no entanto pode ser confirmada por Zhao et al. [133] nos seus estudos sobre as necessidades energéticas e emissões de gases com efeito de estufa no ciclo de vida de baterias de lítio. Além das baterias tipo NMC, outras como a NCA e LFP têm impactos ambientais similares e notavelmente altos quando comparadas com as baterias tipo LMO e LCO.

De forma a racionalizar os materiais aplicados, e alterando completamente o processo produtivo, as mais recentes baterias à base de lítio, não contam com eletrólitos, sendo totalmente sólidas. São o caso das baterias tipo NCA, com um alto teor de níquel onde a presença de lítio é mínima, que contam com um desempenho equiparado às baterias tipo NMC [134]. Na situação oposta, as baterias tipo lítio-ar, maximizam o conteúdo de lítio, e têm desempenhos equivalentes a motores de combustão em veículos [135].

É evidente que a existência de vários tipos de baterias de lítio é justificada por diferentes contextos de aplicação, devido às suas especificações. No entanto, como alternativa ao uso de lítio, a indústria procura novas soluções de forma a mitigar o aquecimento global e os constrangimentos associados. Um dos materiais candidatos na indústria das baterias é o carbono. Na forma de grafeno, nanotubos e outros derivados, são excelentes condutores elétricos e calor, flexíveis, leves e capazes de armazenar mais energia elétrica [136]. No âmbito da mobilidade elétrica, o mercado do hidrogénio verde (gerado com recurso a energias renováveis) tem vindo a ganhar ênfase, num mercado paralelo aos atuais carros elétricos, movidos a baterias de lítio. A sua eficiência é satisfatória, quando comparada aos carros elétricos ou híbridos, e superior quando comparada com veículos movidos a combustíveis fósseis [137].

5.2.6 Variáveis do processo

De forma a otimizar e mitigar os impactos ambientais associados às diferentes etapas do ciclo de vida do lítio aplicado a baterias de lítio, foram identificadas várias oportunidades de melhoria. Algumas otimizações estão adereçadas ao processo e produto, outras estão diretamente ligadas à sua ecologia.

No que toca à extração de lítio, e usando tecnologia existente, seria possível implementar diversas medidas: filtrar a água proveniente do subsolo para que esta tenha uma concentração maior de íões de lítio antes que seja processada; instalação de membranas absorventes, na água já extraída, que promovesse a extração do lítio; o uso de dispositivos eletroquímicos similares aqueles que possibilitam a extração de lítio da água do mar [27] [138] [139].

No trabalho da preparação dos elétrodos, Armand et al. [40] revelou que a porosidade do material ativo é maioritariamente controlada pelo processo de calandragem, enquanto Kim et al. [140] mostrou que esta é inversamente proporcional à capacidade de descarga e que pode ser relacionado com o estado da bateria [141].

Num estudo do processo de calandragem de baterias de lítio, Schreiner et al. [142] concluiu que a espessura do material ativo tem uma correlação com a energia específica. No mesmo estudo, concluiu ainda que quanto menor a espessura maior a adesão do material ativo.

A desativação da bateria é uma etapa delicada já que Sonoc et al. [143] evidenciou que são necessários apenas 0.5 V para se desencadear uma combustão espontânea. Por outro lado, uma descarga total da bateria (até 0.0 V) provoca a dissolução do cobre por todos os componentes, contaminando-os e comprometendo as restantes etapas da reciclagem.

Para além da reciclagem de baterias e extração das suas matérias-primas, Lander et al. [144] concluiu que é possível reduzir entre 23% a 33% a pegada de carbono ao introduzir sistemas de refrigeração em baterias. Os seus estudos preveem que, ao ampliar o tempo de vida da bateria pela sua estabilidade, é possível diluir os custos ambientais e económicos.

CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 CONCLUSÕES

6.2 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

6 CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

Ao analisar os dados anteriormente expostos, o uso de lítio em sistemas de armazenamento de energia, não é, atualmente, sustentável. Tratando-se de uma indústria relativamente recente, é expectável que, até alcançar um certo grau de maturação, os benefícios ecológicos sejam limitados. No entanto, dado o uso desmedido de combustíveis fósseis, as baterias de lítio inserem-se num pequeno leque de boas alternativas á realidade atual. Ainda assim, não é possível classificar esta indústria como uma economia circular, considerando o elevado volume de produtos a movimentar, e os impactos quantificáveis e intangíveis.

Certamente o potencial eletroquímico do lítio revolucionou a indústria das baterias, apesar de que o seu uso esteja no mesmo patamar de impactos ambientais de outros tipos de dispositivos de armazenamento de energia. Apenas uma fração do peso da bateria é composta por lítio (1% a 5%) [49], fazendo com que o uso deste elemento tenha um impacto baixo, embora real, no seu ciclo de vida. A chave para a mobilidade verde assenta, não só na sustentabilidade do uso de lítio, como também, no uso de responsável de cobalto, níquel, manganês, alumínio e aço.

De forma sumária, os objetivos propostos foram alcançados com sucesso, ressalvando a reciclagem do lítio. Tratando-se de um sector relativamente recente, e por consequência com pouca maturidade, os estudos encontrados focaram-se em projetos de pequena escala, não sendo possível obter informação rigorosa. Apesar das dificuldades encontradas, ainda assim foi possível completar a caracterização do ciclo de vida do lítio, aplicado a baterias. Dos objetivos propostos, foi possível concluir:

- Embora seja possível encontrar lítio em praticamente qualquer área geográfica do globo, a sua extração é limitada às concentrações economicamente viáveis. A esta dificuldade, acresce a volatilidade económica da indústria das baterias, que afeta outros sectores com necessidades de lítio já enraizadas. O lítio é, presentemente, um dos elementos-chave para a transição tecnológica e ecológica de mobilidade, que conta com uma procura exponencialmente crescente. Sendo uma tecnologia recente, potencialmente viável e atenuante do aquecimento global, é expectável o seu emprego em massa nos mais variados campos de aplicação;
- A atual extração de lítio assenta em processos arcaicos que, embora eficientes, contam com oportunidades de melhoria no combate ao desperdício

e impacto ambiental. Já a produção de baterias conta com materiais pouco sustentáveis, associados a processos energeticamente ineficientes e poluentes. Quanto à reciclagem, existe um leque de soluções disponíveis, focados em diferentes objetivos, que contam com elevadas taxas de eficiência. O grande obstáculo do ciclo de vida do lítio assenta nas baixas taxas de reciclagem, devido tanto à falta de regulamentação, como também de maus hábitos do consumidor. A reciclagem apresenta soluções para quase todas as finalidades de reaproveitamento: desde uma solução indiferenciada (reciclagem piro metalúrgica), fora do âmbito das baterias, como também de metodologias adaptadas (reciclagem direta);

- Muito mais pode ser feito pela indústria de baterias de lítio, e deverá ser, considerando as propostas e desafios ambientais levantados. Um conjunto de soluções imediatamente disponíveis tem como alvo a ecologia e eficiência de baterias aquando da sua produção: o uso da deposição electrostática do eléctrodo, em alternativa ao uso de solventes; a calandragem cuidada do eléctrodo que está diretamente relacionada com a longevidade da bateria. Além destes, foram propostas diversas melhorias no tratamento de excipientes nos processos de extração de lítio, e reciclagem de baterias: o tratamento de efluentes da extração mineral de lítio e a reciclagem hidro metalúrgica; a redução no volume de água extraída das salmouras com posterior reintrodução nos lençóis freáticos, fazendo uso de membranas seletivas ou dispositivos eletroquímicos;
- As metas ambientais deveriam ir além do aumento das taxas de reciclagem, cobrindo a extração de matérias-primas (que representam a fase mais poluente de todas) e produção de baterias através da implementação de tecnologias existentes e amigas do ambiente. Atualmente, a aplicação de 1 kg de lítio em baterias consome entre 32.66 MJ e 231.16 MJ de energia com 2.04 kg a 22.93 kg de emissões CO₂e.

Com os dados apresentados, é possível atenuar a procura de lítio extraído ao reutilizar ou reciclar baterias. Com esta medida imediata e existente, é possível reduzir os impactos ambientais contabilizados, associados à extração de lítio, e ainda mitigar os impactos ambientais intangíveis, ao retirar as baterias indevidamente descartadas. Para além da proposta de aumento de reciclagem, muitas outras oportunidades de melhoria foram identificadas que otimizam a ecologia e sustentabilidade do ciclo de vida do lítio.

6.2 Propostas de trabalhos futuros

Durante a elaboração deste documento, foi possível identificar um conjunto de tópicos elegíveis a serem explorados com maior detalhe. A Tabela 12 ordena alguns pontos, ordenados por cada etapa do ciclo de vida do lítio:

Tabela 12 - Propostas de trabalhos futuros.

Fase	Tópico
Extração de lítio	Quantificação dos indicadores ambientais na extração de lítio.
	Estudo do tratamento de resíduos da indústria extrativa.
	Avaliação de impactos ambientais a uma escala superior à laboratorial da extração de lítio via marítima.
Produção de baterias	Quantificação dos indicadores ambientais da aplicação electrostática de elétrodos nos coletores de corrente.
	Comparação de benefícios ecológicos em relação a baterias convencionais com outros metais raros e produtos poluentes.
Reciclagem	Ganhos ambientais no reaproveitamento de baterias.

Com estes trabalhos, seria possível traçar um caminho ainda mais sustentável e real para o ciclo de vida do lítio.

BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO

BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO

- [1] B. W. Jaskula, "USGS Science for a changing world," Janeiro 2022. [Online]. Available: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-lithium.pdf>. [Acedido em 1 Abril 2022].
- [2] C. M. Costa, J. C. Barbosa, R. Gonçalves, H. Castro e F. J. Del Campo, "Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities," *Energy Storage Materials*, vol. 37, pp. 433-465, 2021.
- [3] Y. Wang, Z.-y. He, Y.-x. Wang, C. Fan, C.-r.-l. Liu, Q.-l. Peng, J.-j. Chen e Z.-s. Feng, "Preparation and characterization of flexible lithium iron phosphate/graphene/cellulose electrode for lithium ion batteries," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 512, pp. 398-403, 2018.
- [4] T. G. Goonan, "USGS Science for a changing world," 18 Julho 2011. [Online]. Available: https://pubs.usgs.gov/circ/1371/pdf/circ1371_508.pdf. [Acedido em 01 Abril 2022].
- [5] G. E. Totten, S. R. Westbrook e R. J. Shah, *Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance, and testing.*, Pensilvania: ASTM International, 2003, p. 559.
- [6] Y. Q. Lu, G. D. Zhang, M. F. Jiang, H. X. Liu e T. Li, "Effects of Li₂CO₃ on Properties of Mould Flux for High Speed Continuous Casting," *Materials Science Forum*, Vols. %1 de %2675-677, Fevereiro 2011.
- [7] W. Haupin, *Chemical and Physical Properties of the Hall- Héroult Electrolyte*, vol. 202, Dordrecht: Springer, 1987, pp. 447-477.
- [8] D. E. Garrett, *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, Elsevier, 2004.
- [9] J. R. Davis, *Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, 1993, p. 784.
- [10] R. K. Bansal, *Synthetic approaches in organic chemistry*, Jones & Bartlett Learning, 2016, p. 192.

-
- [11] L. M. Mulloth e J. E. Finn, *Air Quality Systems for Related Enclosed Spaces: Spacecraft Air*, Berlim: Springer, 2005, pp. 383-404.
- [12] R. Oruch, M. A. Elderbi, H. A. Khattab, I. F. Pryme e A. Lund, "Lithium: A review of pharmacology, clinical uses, and toxicity," *European Journal of Pharmacology*, vol. 740, pp. 464-473, 2014.
- [13] Y. Zhang, W. Sun, R. Xu, L. Wang e H. Tang, "Lithium extraction from water lithium resources through green electrochemical-battery approaches: A comprehensive review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 285, nº 124905, 2021.
- [14] X. He, S. Kaur e R. Kostecki, "Mining Lithium from Seawater," *Joule*, vol. 4, nº 7, pp. 1357-1358, 2020.
- [15] C. Dessemond, L.-L. Francis, S. Gervais, L. Nicolas e M. Jean-François, "Spodumene: The Lithium Market, Resources and Processes," *Minerals*, vol. 9, nº 334, 2019.
- [16] L. Dongfu, Z. Zhao, W. Xu, J. Xiong e L. He, "A closed-loop process for selective lithium recovery from brines via electrochemical and precipitation," *Desalination*, vol. 519, nº 115302, 2021.
- [17] C. B. Tabelin, J. Dallas, S. Casanova, T. Pelech, G. Bournival, S. Saydam e I. Canbulat, "Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives," *Minerals Engineering*, vol. 163, nº 106743, 2020.
- [18] L. Kavanagh, J. Keohane, G. G. Cabellos, A. Lloyd e J. Cleary, "Global Lithium Sources—Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review," *Resources*, vol. 7, nº 57, 2018.
- [19] B. Bustos-Gallardo, G. Bridge e M. Prieto, "Harvesting Lithium: water, brine and the industrial dynamics of production in the Salar de Atacama," *Geoforum*, vol. 119, pp. 177-189, 2021.
- [20] J. Cabello, "Lithium brine production, reserves, resources and exploration in Chile: An updated review," *Ore Geology Reviews*, vol. 128, nº 103883, 2021.

- [21] S. Xu, J. Song, Q. Bi, Q. Chen, W.-M. Zhang, Z. Qian, L. Zhang, S. Xu, N. Tang e T. He, "Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice," *Journal of Membrane Science*, vol. 635, nº 119441, 2021.
- [22] T. Tran e V. T. Luong, "Chapter 3 - Lithium Production Processes," *Lithium Process Chemistry*, pp. 81-124, 2015.
- [23] H. Bao, K. A. Jenkins, M. Khachatryan e G. C. Diaz, "Different sulfate sources and their post-depositional migration in Atacama soils," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 224, pp. 577-587, 2004.
- [24] Y. Sun, Q. Wang, Y. Wang, R. Yun e X. Xiang, "Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine," *Separation and Purification Technology*, vol. 256, nº 117807, 2017.
- [25] S. Yang, F. Zhang, H. Ding, P. He e H. Zhou, "Lithium Metal Extraction from Seawater," *Joule*, vol. 2, pp. 1648-1651, 2018.
- [26] P.-W. Huang, "University of Georgia," 22 Julho 2020. [Online]. Available: <https://gacoast.uga.edu/studentblog/a-new-solution-to-a-looming-shortage-of-lithium-the-ocean/>. [Acedido em 2 Abril 2022].
- [27] X. Zhao, H. Yang, Y. Wang e Z. Sha, "Review on the electrochemical extraction of lithium from seawater/brine," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 850, nº 113389, 2019.
- [28] B. Huang, Y.-I. Jang, Y.-M. Chiang e D. R. Sadoway, "Electrochemical evaluation of LiCoO₂ synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications," vol. 28, pp. 1365-1369, 1998.
- [29] P. G. Bruce, A. R. Armstrong e R. L. Gitzendanner, "New intercalation compounds for lithium batteries: layered LiMnO₂," *Journal of Materials Chemistry*, nº 1, 1998.
- [30] H. Liu e G. Azimi, "Production of Battery Grade Lithium Hydroxide Monohydrate Using Barium Hydroxide Causticizing Agent," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 179, nº 106115, 2022.
- [31] C. M. Julien e A. Mauger, "NCA, NCM811, and the Route to Ni-Richer Lithium-Ion Batteries," *Energies*, vol. 13, nº 6363, 2020.

- [32] H. Ali, H. A. Khan e M. G. Pecht, "Circular economy of Li Batteries: Technologies and trends," *Journal of Energy Storage*, vol. 40, nº 102690, 2021.
- [33] T. Kato, Y. Yamada, Y. Nishikawa, H. Ishikawa e S. Sato, "Carbonization mechanisms of polyimide: Methodology to analyze carbon materials with nitrogen, oxygen, pentagons, and heptagons," *Carbon*, vol. 178, pp. 58-80, 2021.
- [34] T. Yamawaki, K. Eto e H. Sakai, "Process for producing lithium titanate and lithium ion battery and negative electrode therein". Estados Unidos da América Patente US6475673B1, 5 Novembro 2002.
- [35] D. Cho, M. Kim, J. Hwang, J. H. Park, Y. L. Joo e Y. Jeong, "Facile Synthesis of Porous Silicon Nanofibers by Magnesium Reduction for Application in Lithium Ion Batteries," *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, nº 424, 2015.
- [36] Z. Jiang, J. Li, Y. Yang, L. Mu, C. Wei, X. Yu, P. Pianetta, K. Zhao, P. Cloetens, F. Lin e Y. Liu, "Machine-learning-revealed statistics of the particle-carbon/binder detachment in lithium-ion battery cathodes," *Nature Communications*, vol. 11, nº 2310, 2020.
- [37] X. Liu, Z. Gao, J. Gong e J. Wang, "Research progress on preparation and purification of fluorine-containing chemicals in lithium-ion batteries," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 41, pp. 73-84, 2022.
- [38] N. Lingappan, L. Kong e M. Pecht, "The significance of aqueous binders in lithium-ion batteries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 147, nº 111227, 2021.
- [39] W. B. Hawley e J. Li, "Electrode manufacturing for lithium-ion batteries—Analysis of current and next generation processing," *Journal of Energy Storage*, vol. 25, nº 100862, 2019.
- [40] M. Armand, P. Axmann, D. Bresser, M. Copley, K. Edström, C. Ekberg, D. Guyomard, B. Lestriez, P. Novák, M. Petranikova, W. Porcher, S. Trabesinger, M. Wohlfahrt-Mehrens e H. Zhang, "Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments," *Journal of Power Sources*, vol. 479, p. 228708, 2020.
- [41] Y. Liu, R. Zhang, J. Wang e Y. Wang, "Current and future lithium-ion battery manufacturing," *iScience*, vol. 24, nº 4, p. 102332, 2021.

- [42] M. Al-Shroofy, Q. Zhang, J. Xu, T. Chen, A. P. Kaur e Y.-T. Cheng, "Solvent-free dry powder coating process for low-cost manufacturing of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 352, pp. 187-193, 2017.
- [43] E. Zhen, J. Jiang, C. Lv, X. Huang, H. Xu, H. Dou e X. Zhang, "Effects of binder content on low-cost solvent-free electrodes made by dry-spraying manufacturing for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 515, nº 230644, 2021.
- [44] D. L. Thompson, J. M. Hartley, S. M. Lambert, M. Shiref, G. D. J. Harper, E. Kendrick, P. Anderson, K. S. Ryder, L. Gaines e A. P. Abbott, "The importance of design in lithium ion battery recycling – a critical review," *Green Chemistry*, vol. 22, pp. 7585-7603, 2020.
- [45] M. Kaliaperumal, M. S. Dharanendrakumar, S. Prasanna, K. V. Abhishek, C. K. Ramesh, S. Adams, K. Zaghib e M. V. Reddy, "Cause and Mitigation of Lithium-Ion Battery Failure—A Review," *Materials*, vol. 14, nº 19, p. 38, 2021.
- [46] L. Liu, X. Feng, C. Rahe, W. Li, L. Lu, X. He, D. U. Sauer e M. Ouyang, "Internal short circuit evaluation and corresponding failure mode analysis for lithium-ion batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 61, pp. 269-280, 2021.
- [47] H. Xu, C. Han, W. Li, H. Li e X. Qiu, "Quantification of lithium dendrite and solid electrolyte interphase (SEI) in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 529, nº 231219, 2022.
- [48] H. Beltran, P. Ayuso e E. Pérez, "Lifetime Expectancy of Li-Ion Batteries used for Residential Solar Storage," *Energies*, vol. 13, nº 568, 2020.
- [49] D. J. Garole, R. Hossain, V. J. Garole, V. Sahajwalla, J. Nerkar e D. P. Dubal, "Recycle, Recover and Repurpose Strategy of Spent Li-ion Batteries and Catalysts: Current Status and Future Opportunities," *ChemSusChem*, vol. 13, pp. 3079-3100, 2020.
- [50] M. Pagliaro e F. Meneguzzo, "Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight," *Heliyon*, vol. 5, nº e01866, 2019.
- [51] Z. Siqi, L. Guangming, H. Wenzhi, H. Juwen e Z. Haochen, "Recovery methods and regulation status of waste lithium-ion batteries in China: A mini review," *Waste*

- Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, vol. 37, nº 11, pp. 1142-1152, 2019.
- [52] Y. Yang, E. G. Okonkwo, G. Huang, S. Xu, W. Sun e Y. He, "On the sustainability of lithium ion battery industry – A review and perspective," *Energy Storage Materials*, vol. 36, pp. 186-212, 2021.
- [53] B. Huang, Z. Pan, X. Su e L. An, "Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives," *Journal of Power Sources*, vol. 399, pp. 274-286, 2018.
- [54] G. Zhang, X. Yuan, Y. He, H. Wang, T. Zhang e W. Xie, "Recent advances in pretreating technology for recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 406, nº 124332, 2021.
- [55] R. E. Ciez e J. F. Whitacre, "Examining different recycling processes for lithium-ion batteries," *Nature Sustainability*, vol. 2, pp. 148-156, 2019.
- [56] Y. Hua, X. Liu, S. Zhou, Y. Huang, H. Ling e S. Yang, "Toward Sustainable Reuse of Retired Lithium-ion Batteries from Electric Vehicles," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 168, nº 105249, 2021.
- [57] S. Windisch-Kern, E. Gerold, T. Nigl, A. Jandric, M. Altendorfer, B. Rutrecht, S. Scherhauser, H. Raupenstrauch, R. Pomberger, H. Antrekowitsch e F. Part, "Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies," *Waste Management*, vol. 138, pp. 125-139, 2022.
- [58] D. Yu, Z. Huang, B. Makuza, X. Guo e Q. Tian, "Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review," *Minerals Engineering*, vol. 173, nº 107218, 2021.
- [59] R. Sommerville, J. Shaw-Stewart, V. Goodship, N. Rowson e E. Kendrick, "A review of physical processes used in the safe recycling of lithium," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 25, nº e00197, 2020.
- [60] C. P. Makwarimba, M. Tang, Y. Peng, S. Lu, L. Zheng, Z. Zhao e A.-g. Zhen, "Assessment of recycling methods and processes for lithium-ion batteries," *iScience*, vol. 25, nº 104321, 2022.

- [61] X. Wang, G. Gaustad e C. W. Babbitt, "Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation," *Waste Management*, vol. 51, pp. 204-213, 2016.
- [62] S. Sun, C. Jin, W. He, G. Li, H. Zhu e J. Huang, "Management status of waste lithium-ion batteries in China and a complete closed-circuit recycling process," *Science of the Total Environment*, vol. 776, nº 145913, 2021.
- [63] M. Chen, X. Ma, B. Chen, R. Arsenault, P. Karlson, N. Simon e Y. Wang, "Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries," *Joule*, vol. 3, pp. 2622-2646, 2019.
- [64] Y. He, X. Yuan, G. Zhang, H. Wang, T. Zhang, W. Xie e L. Li, "A critical review of current technologies for the liberation of electrode materials from foils in the recycling process of spent lithium-ion batteries," *Science of The Total Environment*, vol. 766, nº 142382, 2021.
- [65] S. Kim, J. Bang, J. Yoo, Y. Shin, J. Bae, J. Jeong, K. Kim, P. Dong e K. Kwon, "A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion," *Journal of Cleaner Production*, vol. 294, nº 126329, 2021.
- [66] G. Granata, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Trabucco e L. Toro, "Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations," *Journal of Power Sources*, vol. 206, pp. 393-401, 2012.
- [67] R. Zhan, Z. Oldenburg e L. Pan, "Recovery of active cathode materials from lithium-ion batteries using froth flotation," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 17, nº e00062, 2018.
- [68] H. Bi, H. Zhu, L. Zu, S. He, Y. Gao e S. Gao, "Pneumatic separation and recycling of anode and cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries," *Waste Management & Research*, vol. 37, nº 4, 2019.
- [69] X. Zheng, W. Gao, X. Zhang, M. He, X. Lin, H. Cao, Y. Zhang e Z. Sun, "Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite," *Waste Management*, vol. 60, pp. 680-688, 2017.

- [70] Y. Chen, N. Liu, F. Hu, L. Ye, Y. Xi e S. Yang, "Thermal treatment and ammoniacal leaching for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries," *Waste Management*, vol. 75, pp. 469-476, 2018.
- [71] S. P. Barik, G. Prabaharan e L. Kumar, "Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study," *Journal of Cleaner Production*, vol. 147, pp. 37-43, 2017.
- [72] L.-P. He, S.-Y. Sun, X.-F. Song e J.-G. Yu, "Leaching process for recovering valuable metals from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries," *Waste Management*, vol. 64, pp. 171-181, 2017.
- [73] H. Li, S. Xing, Y. Liu, F. Li, H. Guo e G. Kuang, "Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO_4 Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 5, pp. 8017-8024, 2017.
- [74] W. Gao, X. Zhang, X. Zheng, X. Lin, H. Cao, Y. Zhang e Z. Sun, "Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process," *Environmental Science and Technology*, vol. 3, nº 51, pp. 1662-1669, 2017.
- [75] X. Zeng, J. Li e B. Shen, "Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid," *Journal of Hazardous Materials*, pp. 112-118, 2015.
- [76] X. Zhang, Y. Bian, S. Xu, E. Fan, Q. Xue, Y. Guan, F. Wu, L. Li e R. Chen, "Innovative Application of Acid Leaching to Regenerate $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Cathodes from Spent Lithium-Ion Batteries," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 5, nº 6, pp. 5959-5968, 2018.
- [77] N. Bahaloo-Horeh e S. M. Mousavi, "Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*," *Waste Management*, vol. 60, pp. 666-679, 2017.
- [78] N. B. Horeh, S. M. Mousavi e S. A. Shojaosadati, "Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*," *Journal of Power Sources*, vol. 320, 2016.

- [79] F. Wang, R. Sun, J. Xu, Z. Chen e M. Kang, "Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries using sulphuric acid leaching followed by solid-liquid separation and solvent extraction," *RSC Advances*, vol. 6, 2016.
- [80] S. Virolainen, M. F. Fini, A. Laitinen e T. Sainio, "Solvent extraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co," *Separation and Purification Technology*, vol. 179, pp. 274-282, 2017.
- [81] F. Pagnanelli, E. Moscardini, P. Altimari, T. A. Atia e L. Toro, "Cobalt products from real waste fractions of end of life lithium ion batteries," *Waste Management*, vol. 51, pp. 214-221, 2016.
- [82] E. G. Pinna, M. C. Ruiz, M. W. Ojeda e M. H. Rodriguez, "Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors," *Hydrometallurgy*, vol. 167, pp. 66-71, 2017.
- [83] X. Guo, X. Cao, G. Huang, Q. Tian e H. Sun, "Recovery of lithium from the effluent obtained in the process of spent lithium-ion batteries recycling," *Journal of Environmental Management*, vol. 198, pp. 84-89, 2017.
- [84] Y. Yang, X. Zheng, H. Cao, C. Zhao, X. Lin, P. Ning, Y. Zhang, W. Jin e Z. Sun, "A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 11, nº 5, pp. 9972-9980, 2017.
- [85] L. Li, Y. Bian, X. Zhang, Y. Guan, F. Wu e R. Chen, "Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching," *Waste Management*, vol. 71, pp. 362-371, 2018.
- [86] L. Li, E. Fan, Y. Guan, X. Zhang, Q. Xue, L. Wei, F. Wu e R. Chen, "Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 6, nº 5, pp. 5224-5233, 2017.
- [87] L. Yao, H. Yao, G. Xi e Y. Feng, "Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using d,l-malic acid," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 17947-17954, 2016.
- [88] R. Guozing, X. Songwen, X. Meiqiu, P. Bing, F. Youqi, W. Fenggang e X. Xing, "Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by Smelting Reduction Process Based on $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Slag System," em *Advances in*

Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016, Seattle, Washington, E.U.A., 2016.

- [89] H. Dang, B. Wang, Z. Chang, X. Wu, J. Feng, H. Zhou, W. Li e C. Sun, "Recycled Lithium from Simulated Pyrometallurgical Slag by Chlorination Roasting," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 10, nº 6, pp. 13160-13167, 2018.
- [90] J. Li, G. Wang e Z. Xu, "Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO₂/graphite lithium batteries," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 302, pp. 97-104, 2016.
- [91] J. Xiao, J. Li e Z. Xu, "Novel Approach for in Situ Recovery of Lithium Carbonate from Spent Lithium Ion Batteries Using Vacuum Metallurgy," *Environmental Science and Technology*, vol. 20, nº 50, pp. 11960-11966, 2017.
- [92] J. Xiao, J. Li e Z. Xu, "Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 338, pp. 124-131, 2017.
- [93] J. Hu, J. Zhang, H. Li, Y. Chen e C. Wang, "A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 351, pp. 192-199, 2017.
- [94] M. Bertau, W. Voigt, A. Schneider e G. Martin, "Lithium Recovery from Challenging Deposits: Zinnwaldite and Magnesium-Rich Salt Lake Brines," *ChemBioEng*, vol. 4, nº 6, pp. 360-376, 2017.
- [95] J. C. Kelly, M. Wang, Q. Dai e 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, nº 105762, 18 June 2021.
- [96] S. Jiang, L. Zhang, F. Li, H. Hua, X. Liu, Y. Zengwei e H. Wu, "Environmental impacts of lithium production showing the importance of primary data of upstream process in life-cycle assessment," *Journal of Environmental Management*, vol. 262, nº 110253, 2020.

- [97] A. Stamp, D. J. Lang e P. A. Wäger, “Environmental impacts of a transition toward e-mobility: the present and future role of lithium carbonate production,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 23, nº 1, pp. 104-112, 2012.
- [98] J. C. Kelly, M. Wang, Q. Dai e 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 & Recycling*, vol. 174, nº 105762, 2021.
- [99] Z. Li, X. Liu, L. Cao, P. Li, R. Wei, X. Li, D. Guo, K.-W. Huang e Z. Lai, “Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining,” *Energy and Environmental Science*, nº 14, pp. 3152-3159, 2021.
- [100] W. Liu e D. B. Agusdinata, “Dynamics of local impacts in low-carbon transition: Agent-based modeling of lithium mining-community-aquifer interactions in Salar de Atacama, Chile,” *The Extractive Industries and Society*, vol. 8, nº 100927, 2021.
- [101] T. C. Wanger, “The Lithium future—resources, recycling, and the environment,” *Conservation Letters*, vol. 4, nº 3, pp. 202-206, 2011.
- [102] J. B. Dunn, L. Gaines, J. Sullivan e M. Q. Wang, “Impact of Recycling on Cradle-to-Gate Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions of Automotive Lithium-Ion Batteries,” *Environmental Science & Technology*, vol. 46, nº 22, pp. 12704-12710, 2012.
- [103] D. A. Notter, M. Gauch, R. Widmer, P. Wäger, A. Stamp, R. Zah e H.-J. Althaus, “Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles,” *Environmental Science & Technology*, vol. 44, nº 17, pp. 6550-6556, 2010.
- [104] M. Zackrisson, L. Avellán e J. Orlenius, “Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles e Critical issues,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, nº 15, pp. 1519-1529, 2010.
- [105] L. A.-W. Ellingsen, G. Majeau-Bettez, B. Singh, A. K. Srivastava, L. O. Valøen e A. H. Strømman, “Life Cycle Assessment of a Lithium-Ion Battery Vehicle Pack,” *Journal of Industrial Ecology*, vol. 29, nº 1, 2013.
- [106] G. Majeau-Bettez, T. R. Hawkins e A. H. Strømman, “Life Cycle Environmental Assessment of Lithium-Ion and Nickel Metal Hydride Batteries for Plug-In Hybrid

- and Battery Electric Vehicles,” *Environmental Science & Technology*, vol. 56, nº 10, pp. 4548-4554, 2011.
- [107] Q. Dai, J. C. Kelly, L. Gaines e M. Wang, “Life Cycle Analysis of Lithium-Ion Batteries for Automotive Applications,” *Batteries*, vol. 5, nº 48, 2019.
- [108] J. B. Dunn, L. Gaines, J. C. Kelly, C. James e K. G. Gallagher, “The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction,” *Energy & Environmental Science*, nº 8, pp. 158-168, 2015.
- [109] W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, Y. Zhang e Z. Sun, “A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, nº 2, pp. 1504-1521, 2017.
- [110] H. Hao, Q. Qiao, Z. Liu e F. Zhao, “Impact of recycling on energy consumption and greenhouse gas emissions from electric vehicle production: The China 2025 case,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 122, pp. 114-125, 2017.
- [111] S. Xiong, J. Ji e X. Ma, “Environmental and economic evaluation of remanufacturing lithium-ion batteries from electric vehicles,” *Waste Management*, vol. 102, pp. 579-586, 2020.
- [112] A. Boyden, V. K. Soo e M. Doolan, “The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries,” *Procedia CIRP*, vol. 48, pp. 188-193, 2016.
- [113] S. Windisch-Kern, A. Holzer, C. Ponak, T. Hochsteiner e H. Raupenstrauch, “Thermal analysis of lithium ion battery cathode materials for the development of a novel pyrometallurgical recycling approach,” *Carbon Resources Conversion*, vol. 4, pp. 184-189, 2021.
- [114] N. Bolan, S. A. Hoang, M. Tanveer, L. Wang, S. Bolan, P. Sooriyakumar, B. Robinson, H. Wijesekara, M. Wijesooriya, S. Keerthanan, M. Vithanage, B. Markert, S. Fränzle, S. Wünschmann, B. Sarkar, A. Vinu, M. B. Kirkham, K. H. Siddique e J. Rinklebe, “From mine to mind and mobiles – Lithium contamination and its risk management,” *Environmental Pollution*, vol. 290, nº 118067, 2021.
- [115] E. M. Melchor-Martínez, R. Macias-Garbett, A. Malacara-Becerra, H. M. Iqbal, J. E. Sosa-Hernández e R. Parra-Saldívar, “Environmental impact of emerging contaminants from battery waste: A mini review,” *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, nº 100104, 2021.

- [116] L. Albertsen, J. L. Richter, P. Peck, C. Dalhammar e A. Plepys, "Circular business models for electric vehicle lithium-ion batteries: An analysis of current practices of vehicle manufacturers and policies in the EU," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 172, nº 105658, 2021.
- [117] G. Benveniste, H. Rallo, L. C. Casals, A. Merino e B. Amante, "Comparison of the state of Lithium-Sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility," *Journal of Environmental Management*, vol. 226, pp. 1-12, 2018.
- [118] C. Tang, B. Sprecher, A. Tukker e J. M. Mogollón, "The impact of climate policy implementation on lithium, cobalt and nickel demand: The case of the Dutch automotive sector up to 2040," *Resources Policy*, vol. 74, nº 102351, 2021.
- [119] A. Sonoc e J. Jeswiet, "A review of lithium supply and demand and a preliminary investigation of a room temperature method to recycle lithium ion batteries to recover lithium and other material," *Procedia CIRP*, vol. 15, pp. 289-293, 2014.
- [120] T. Watari, K. Nansai, K. Nakajima e D. Giurco, "Sustainable energy transitions require enhanced resource governance," *Journal of Cleaner Production*, vol. 312, nº 127698, 2021.
- [121] Y. Bai, N. Muralidharan, Y.-K. Sun, S. Passerini, M. S. Whittingham e B. Ilias, "Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport," *Materials Today*, vol. 41, pp. 304-315, 2020.
- [122] "European Comitee," European Technology and Innovation Platform on Batteries – Batteries Europe, 4 Dezembro 2020. [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/newsroom/ener/newsletter-archives/24562>. [Acedido em 17 Agosto 2022].
- [123] A. Alessia, B. Alessandro, V.-G. Maria, V.-A. Carlos e B. Francesca, "Challenges for sustainable lithium supply: A critical review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 300, nº 126954, 2021.
- [124] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter e R. Serna-Guerrero, "A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective," *Batteries*, vol. 68, nº 5, 2019.

- [125] S. Kim, J. Bang, J. Yoo, Y. Shin, J. Bae, J. Jeong, K. Kim, P. Dong e K. Kwon, "A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling," *Journal of Cleaner Production*, vol. 294, nº 126329, 2021.
- [126] G. S. Seck, E. Hache e C. Barnet, "Potential bottleneck in the energy transition: The case of cobalt in an accelerating electro-mobility world," *Resources Policy*, vol. 75, nº 102516, 2022.
- [127] A. Karrech, M. R. Azadi, M. Elchalakani, M. A. Shahin e A. C. Seibi, "A review on methods for liberating lithium from pegmatities," *Minerals Engineering*, vol. 145, nº 106085, 2020.
- [128] M. Wentker, M. Greenwood, M. C. Asaba e J. Leker, "A raw material criticality and environmental impact assessment of state-of-the-art and post-lithium-ion cathode technologies," *Journal of Energy Storage*, vol. 26, nº 101022, 2019.
- [129] F. Cerdas, S. Andrew, S. Thiede e C. Herrmann, *Environmental Aspects of the Recycling of Lithium-Ion Traction Batteries*, Springer, 2017, pp. 267-288.
- [130] R. Sliz, J. Valikangas, H. S. Santos, P. Vilmi, L. Rieppo, T. Hu, U. Lassi e T. Fabritius, "Suitable Cathode NMP Replacement for Efficient Sustainable Printed Li-Ion Batteries," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 5, nº 4, pp. 4047-4058, 2022.
- [131] "REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL - Concerning batteries and waste batteries, repealing Directive 2006/66/EC and amending Regulation (EU) No 2019/1020," Bruxelas, 2020.
- [132] X. Chen, L. Cao, D. Kang, J. Li, T. Zhou e H. Ma, "Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium," *Waste Management*, vol. 80, pp. 198-210, 2018.
- [133] E. Zhao, P. D. Walker, N. C. Surawski e N. S. Bennett, "Assessing the life cycle cumulative energy demand and greenhouse gas emissions of lithium-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 43, nº 103193, 2021.
- [134] N. Boaretto, I. Garbayo, S. Valiyaveetil-SobhanRaj, Q. Amaia, C. Li, M. Casas-Cabanas e F. Aguesse, "Lithium solid-state batteries: State-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing," *Journal of Power Sources*, vol. 502, nº 229919, 2021.

- [135] G. Girishkumar, M. B., A. C. Luntz, S. Swanson e W. Wilcke, "Lithium–Air Battery: Promise and Challenges," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, nº 14, pp. 2193-2203, 2010.
- [136] Y. Ahmad, M. Colin, C. Gervillie-Mouravieff, M. Dubois e K. Guérin, "Carbon in lithium-ion and post-lithium-ion batteries: Recent features," *Synthetic Metals*, vol. 280, nº 116864, 2021.
- [137] A. Trattner, M. Klell e F. Radner, "Sustainable hydrogen society – Vision, findings and development of a hydrogen economy using the example of Austria," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, nº 4, pp. 2059-2079, 2022.
- [138] R. B. Kaunda, "Potential environmental impacts of lithium mining," *Journal of Energy & Natural Resources Law*, vol. 28, pp. 237-244, 2020.
- [139] V. Flexer, C. F. Baspineiro e 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, pp. 1188-1204, 2018.
- [140] M. Kim, E. Yoo, W.-S. Ahn e S. E. Shim, "Controlling porosity of porous carbon cathode for lithium oxygen batteries: Influence of micro and meso porosity," *Journal of Power Sources*, vol. 389, pp. 20-27, 2018.
- [141] L. Cheng e S. Quan, "Discharge Capacity Estimation for Lithium-Ion Battery Packs with Cells in Parallel Connection Based on Current Prediction of In-Pack Cells," *Energy Technology*, vol. 5, nº 8, pp. 1250-1256, 2016.
- [142] D. Schreiner, A. Klinger e G. Reinhart, "Modeling of the Calendering Process for Lithium-Ion Batteries with DEM Simulation," *Procedia CIRP*, vol. 93, pp. 149-155, 2020.
- [143] A. Sonoc, J. Jeswiet e V. K. Soo, "Opportunities to Improve Recycling of Automotive Lithium Ion Batteries," 2015.
- [144] L. Lander, E. Kallitsis, A. Hales, J. S. Edge, A. Korre e G. Offer, "Cost and carbon footprint reduction of electric vehicle lithium-ion batteries through efficient thermal management," *Applied Energy*, vol. 289, nº 116737, 2021.