



Estudo do ciclo de vida do Lítio em aplicações para o armazenamento de energia.

TÂNIA FILIPA RIBEIRO MATEUS

julho de 2022

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

Tânia Filipa Ribeiro Mateus

1140045

2022

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Engenharia Mecânica



POLITÉCNICO
DO PORTO

isep

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

Tânia Filipa Ribeiro Mateus

1140045

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 Mestre Vítor Fernando Crespim Sousa.

2022

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Engenharia Mecânica



POLITÉCNICO
DO PORTO

isep

JÚRI

Presidente

Especialista José Carlos Vieira de Sá

Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Orientador

Doutor Francisco José Gomes da Silva

Professor Coordenador com Agregação, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Coorientador

Mestre Vítor Fernando Crespim Sousa

Investigador, INEGI – Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial

Arguente

Doutora Catarina Judite Morais Delgado Castelo Branco

Professor Auxiliar, Faculdade de Economia da Universidade do Porto

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar o meu agradecimento aos meus pais, por serem a maior e melhor referência, pelo amor incondicional e por serem eternamente o meu pilar. A vocês, sou-vos eternamente grata por todos os bons valores que me inculcaram e por todos os esforços que por mim fizeram. Não há, nem nunca vai haver, palavras que expressem o quanto vos admiro por tudo o que são.

A dissertação de seguida apresentada seria impossível de concluir sem o valiosíssimo apoio, orientação, saber e exigência do Professor Doutor Francisco Silva. Obrigado por todos os ensinamentos transmitidos e por toda a disponibilidade que demonstrou ao longo deste turbulento percurso.

PALAVRAS-CHAVE

Lítio, Ciclo de Vida, Armazenamento, Energia, Bateria, Aplicações, Extração, 5'R, Automóveis, REEE, Veículos Elétricos.

RESUMO

Um dos grandes desafios do século XXI é, sem dúvida alguma, a produção e o armazenamento de energia. Com uma imensa variedade de aplicações em várias indústrias, o lítio é um metal cujo consumo tem vindo a crescer à escala global muito rapidamente. Há muito que este é utilizado em equipamentos eletrónicos portáteis, embora em Portugal, seja a indústria da cerâmica quem o utiliza, não tendo o lítio aplicação direta no fabrico de baterias. De acordo com o U.S. Geological Survey, Portugal detém a maior reserva de lítio a nível europeu, razão pela qual muitos pedidos de prospeção e pesquisa tenham sido feitos nos últimos tempos para extração deste minério, causando bastante controvérsia e mediatismo. Sendo o uso de lítio neste tipo de compostos aclamado por diversas partes, a questão da sua mineração é amplamente criticada por outras. Se o lítio é visto com uma das tecnologias para o combate às alterações climáticas e para uma melhoria na eficiência energética, é uma inconsistência que a sua prospeção e exploração estejam associadas a práticas ambientais pouco desejáveis. As baterias de íões de lítio são os sistemas de armazenamento de energia eletroquímica preferidos, por terem uma ampla aplicabilidade.

O presente estudo é dedicado à análise do ciclo de vida do Lítio em aplicações para o armazenamento de energia, dando-se um enfoque especial a todo o seu ciclo de vida, desde a sua exploração até aos procedimentos para a sua recuperação, reutilização ou reciclagem, considerando ainda a preocupação com o meio ambiente e a viabilidade económica.

A análise deste estudo apresenta ainda os procedimentos para valorização das baterias de íões lítio em fim de vida de veículos elétricos, enfatizando os métodos adotados para o uso da bateria em cada área analisada. Foram analisados estudos para a recuperação de baterias de íões lítio, os riscos que envolvem o procedimento e os métodos utilizados. Para reutilização foram identificadas aplicações das baterias em diversas áreas para armazenamento de energia elétrica, analisado o tempo de vida útil em segunda vida, e as vantagens associadas para diferentes aplicações. No que respeita à reciclagem, foram analisados os métodos mais utilizados para a recuperação dos materiais das baterias, avaliando a quantidade de matéria-prima recuperada e os

custos associados, considerando a viabilidade económica e o benefício para o meio ambiente. Verificou-se que na hierarquia da gestão de baterias de íões lítio em fim de vida dos veículos elétricos, todas as metodologias são importantes, porém há preferência no aproveitamento (começando pela recuperação e em seguida pela reutilização) das baterias, a fim de se extrair o máximo valor económico e minimizar impactos ambientais. Contudo, a reciclagem é o futuro para a recuperação dos materiais das baterias para a fabricação de outras baterias, retornando-as assim para a cadeia de valor.

A exploração de lítio pode igualmente causar enormes impactos a nível ambiental e social, afetando as populações residentes nas imediações dos trabalhos de extração, por exemplo. Desde logo o tipo de exploração começa a ser contestado por diversos grupos de ativistas um pouco por todo o país e pelo mundo, dado o seu grau de contribuição para a degradação de ecossistemas, bem como para a sociedade em geral. No entanto, segundo alguns autores (Pellow et al., 2015; Sternberg & Bardow, 2015; Flexer; Baspineiro & Galli, 2018), o lítio também possui inúmeras vantagens em relação a outros minerais e pode ser utilizado em diversas áreas que ajudam e melhoram a vida em diferentes setores, beneficiando também vários atores sociais. Mas, comparando as duas perspetivas, será que as desvantagens são impeditivas de usufruirmos das suas vantagens? Foi esta a grande dúvida que esteve na base da realização do presente estudo sobre o lítio e a sua exploração, como tema para esta dissertação. O futuro da exploração do lítio em Portugal está por definir, o que torna este estudo um ponto de partida para outros estudos e para a definição de estratégias.

KEYWORDS

Lithium, Life Cycle, Storage, Energy, Battery, Applications, Extraction, 5'R, Automobile, WEEE, Electrical Vehicle.

ABSTRACT

One of the great challenges of the 21st century is undoubtedly the production and storage of energy. With an immense variety of applications in different industries, lithium is a metal whose consumption has been growing very rapidly on a global scale. Lithium has long been used in portable electronic equipment, although in Portugal, the ceramics industry is the responsible for most of the metal's consumption, with lithium not having a direct application in battery manufacturing. According to the U.S. Geological Survey, Portugal holds the largest reserve of lithium in Europe, which is why many requests for exploration, research and extraction of this ore have been made in recent years, causing much controversy and media coverage. If lithium is seen as one of the technologies for fighting climate change and improving energy efficiency, it is an inconsistency that its exploration and exploitation is associated with environmentally undesirable practices. Lithium-ion batteries are the preferred electrochemical energy storage systems because they have a wide applicability.

The present study is dedicated to the life cycle analysis of Lithium in energy storage applications, giving special focus to its entire cycle from its exploration to the lithium recovery, reuse and recycling procedures, evaluating economic feasibility and environmental impact.

The analysis of this study also presents the procedures for the recovery of lithium-ion batteries at the end of life of electric vehicles, emphasizing the adopted methods for the use of the battery for each analyzed area. Studies were analyzed for the recovery of lithium-ion batteries, considering the risks involved in the procedure and the employed methods. Regarding reutilization, battery applications in several areas for storing electrical energy were identified, the second life span was analyzed and the associated advantages for different applications. As for recycling, the most used methods for material recovery from batteries were analyzed, evaluating the amount of

raw material recovered and the associated costs, considering the economic feasibility and the benefit to the environment of these procedures. It was found that in the hierarchy of management of end-of-life lithium-ion batteries in electric vehicles all methodologies are important, however the recovery of batteries is preferable (starting with recovery and then reuse), to extract maximum economic value and minimize environmental impacts. However, recycling is the future, as it enables the recovery of the materials from the batteries that can be used for manufacturing other batteries, thus returning it to the value chain.

Lithium mining can also cause huge environmental and social impacts, affecting the populations living in the vicinity of the lithium extraction and processing facilities, for example. Since the beginning, this type of mining began to be contested by several activist groups around the country and the world, given its degree of contribution to the degradation of ecosystems, as well as to society in general. However, according to some authors (Pellow et al., 2015; Sternberg & Bardow, 2015; Flexer; Baspineiro & Galli, 2018), lithium also has numerous advantages over other minerals and can be used in several areas that can help improve life in different sectors, also benefiting various social actors. But, comparing the two perspectives, are the disadvantages preventing us from enjoying its advantages? This was the major question that led to choosing lithium and its exploitation as the theme for this dissertation. The future of lithium exploration in Portugal is yet to be defined, which makes this study a starting point for other studies and for the definition of strategies.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Lista de Abreviaturas

Termo	Designação
Al	Alumínio
Co	Cobre
EVs	Veículos Elétricos
Fe	Ferro
GT	Grupo de Trabalho
LCE	<i>Lithium Carbonate Equivalent</i>
Li	Lítio
LIB	Baterias recarregáveis de íões de lítio
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
LTO	Titanato de lítio
Mn	Manganês
NMC	Baterias de lítio-óxido-manganês-cobalto
RFB	<i>Redox-Flow Battery</i>
Ti	Titânio
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
WEEE	<i>Waste from Electrical and Electronic Equipment</i>
ESS	<i>Energy Storage System</i>

Lista de Unidades

Unidade	Designação
Ah	Amperes-hora (Capacidade nominal)
GWh	Gigawatt-hora
J/g	Joule-Grama
KT	Kilo Tonelada
KT LCE	Kilo Tesla Lithium Carbonate Equivalent
MT	Mega Tonelada
°C	Grau Celsius (Temperatura)
PPM	Partes por milhão
US\$	Dólares dos Estados Unidos
V	Volt (Tensão nominal)
W	Watt (Potência)
W/kg	Watt por quilograma (Potência específica)
W/kg	Watt por quilograma (Potência específica)
Wh/kg	Watt-hora por quilograma (Energia específica)
Wh/l	Watt-hora por litro (Densidade energética)
Ω	Ohm (Resistência interna)

Lista de Símbolos

Símbolo	Designação
$(\text{Li,Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F,OH})$	Ambligonite
C_4HgLi	Butlítio
Li_2CO_3	Carbonato de Lítio.
$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$	Espodumena
$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Hidróxido de Lítio
$(\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Al,Si})_3\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2)$	Lepidolite
$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	Petalite
Ni-MH	Bateria de níquel-hidreto metálico
Li-ion	Bateria de íão lítio
Li-pol	Bateria polímero de lítio
Br ₂ -Zn	Bateria de zinco-bromo
Na-S	Bateria de sódio-enxofre
Ni-H ₂	Bateria de níquel-hidrogênio
Ag-Zn	Bateria de prata e zinco
Ni-Cd	Bateria de níquel cádmio

GLOSSÁRIO DE TERMOS

Termo	Designação
<i>Fuel Cells</i>	São dispositivos que convertem energia química em elétrica.
<i>Uninterruptible power supply (UPS)</i>	É um sistema de alimentação secundário de energia elétrica que entra em ação, alimentando os dispositivos a ele ligados, quando há interrupção no fornecimento de energia primária. A sua alimentação é fornecida por uma bateria, que fica em carga quando a rede elétrica está a funcionar corretamente.
<i>Stationary energy storage</i>	Sistema de armazenamento de energia estacionário, que pode armazenar energia e libertá-la sob a forma de eletricidade quando necessário.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-Características do elemento Lítio.....	11
Figura 2-Distribuição dos recursos de lítio por fonte de extração (Adaptado de Swain, 2017).....	12
Figura 3-Espodumênio, Petalite, Ambligonite, Lepidolite.....	13
Figura 4-Circuito de concentração de espodumena.....	15
Figura 5-Processo de digestão ácida para a obtenção do carbonato de lítio.....	16
Figura 6-Processo alcalino para a obtenção do hidróxido de lítio.....	17
Figura 7-Salar Atacama, Chile.....	20
Figura 8-Jazigo de Gonçalo-Seixo Amarelo, os filões de mica litinífera. (Fonte: National Geographic.)	24
Figura 9-Mineralizações de lítio em Portugal. Fonte: Relatório GT Lítio.....	24
Figura 10-Projecto de prospeção de lítio para a mina do Barroso.....	27
Figura 11-Reagentes utilizados. Fonte: Lusorecursos.....	31
Figura 12-Quadro resumo dos diferentes tipos de água a ser consumida. Fonte:Lusorecursos.....	32
Figura 13-Quadro do consumo anual de energia.....	33
Figura 14- Reagentes Consumidos nas Estações de Tratamento de Águas Residuais.....	35
Figura 15-Salares no Deserto do Atacama, Chile.....	38
Figura 16-Characterização das emissões gasosas. Mina do Romano. Fonte: Consultores AgriPro Ambiente.	44
Figura 17-Piscinas de salmoura no deserto do Atacama, no Chile. Fonte: National Geographic.....	46
Figura 18-Aplicações globais do lítio. Fonte: BGS 2016.....	48
Figura 19- Repartição das quotas de consumo (%) dos principais produtos de lítio.....	49
Figura 20-Bateria da Calha.....	54
Figura 21-Trio que inventou a bateria de lítio.....	58
Figura 22-Configuração convencional de uma bateria de iões de lítio cilíndrica.....	59
Figura 23-Processo de carga e descarga respetivamente.....	61
Figura 24-Comparação das densidades de potência e energética dos diferentes tipos de bateria.....	63
Figura 25-Ciclo de vida das baterias.....	64
Figura 26-Ciclo de vida das baterias de iões de lítio, adaptado de Casals <i>et al.</i> (2019).....	65

Figura 27-: Soluções para baterias de íões lítio em fim de vida, adaptado de “Element Energy” (2020). .65	
Figura 28-Símbolo para os produtos REEE. 73	73
Figura 29-Política dos 5R’S. 74	74
Figura 30-Número de ciclos em vida automóvel a partir de onde a poupança de custos começa a ser viável face ao preço de uma nova bateria. 79	79
Figura 31- Esquematização dos resultados obtidos das simulações da poupança. 80	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-Minerais de Lítio com o teor do óxido de lítio. Fonte: Harben e Kuzvart (1996); (Roskill, 2002).	11
Tabela 2-Principais fases minerais litiníferas com interesse económico e respetivos conteúdos em lítio.	14
Tabela 3-Valores de concentração de Li e Cl em salares económicos.	18
Tabela 4-Tecnologias para a extração do Lítio em salmoura.	21
Tabela 5-Principais Fontes de Produção e Reservas Mundiais. Fonte: dados U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020.	37

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	3
1.1	Contextualização	3
1.2	Objetivos e metodologia	5
1.3	Estrutura da dissertação	5
2	CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA À EXPLORAÇÃO E CONSUMO DO LÍTIO	9
2.1	Lítio	9
2.1.1	Características do Lítio	10
2.1.2	Onde se encontra	11
2.1.2.1	Rochas Pegmatíticas	12
2.1.2.2	Depósitos de Salmoura	18
2.2	Exploração do Lítio em Portugal	23
2.2.1	Mina do Barroso	25
	27
2.2.2	Mina do Romano	27
2.2.2.1	Transformação do Minério	28
2.2.2.2	Reagentes utilizados	31
2.2.2.3	Consumo de água	32
2.2.2.4	Consumo de energia	33
2.2.2.5	Gestão de Efluentes	33
2.2.2.5.1	Reagentes utilizados no tratamento de águas	34
2.3	Exploração do Lítio mundialmente	36
2.3.1	Salar do Atacama- Chile.....	37
	38
2.4	Impactos ambientais.....	41

2.4.1	Exploração em rochas pegmatíticas.....	41
2.4.1.1	Impactos sobre os solos.....	41
2.4.1.2	Impacto sobre o ar.....	42
2.4.1.3	Impacto sobre o meio hídrico.....	43
2.4.1.4	Emissões gasosas-Mina Romano.....	43
2.4.2	Exploração em depósitos de Salmoura.....	45
2.4.2.1	Caso do Chile.....	45
2.5	Aplicações do Lítio.....	47
2.6	Consumo de Lítio.....	48
3	ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.....	53
3.1	Baterias.....	53
3.1.1	História.....	53
3.1.2	Classificação de Baterias.....	54
3.1.3	Parâmetros da bateria.....	55
3.2	Baterias de Iões de Lítio.....	57
3.2.1	História.....	57
3.2.2	Constituição.....	58
3.2.2.1	Funcionamento.....	60
3.2.2.2	Vantagens e desvantagens.....	62
3.3	Ciclo de vida das baterias de lítio.....	63
4	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS.....	66
4.1	Introdução.....	66
4.2	Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos.....	67
4.2.1	Gestão de resíduos.....	70
4.2.1.1	Classificação dos resíduos.....	71
4.2.1.2	DREEE (Diretiva de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos).....	73
4.3	Política dos 5R'S.....	74

4.3.1	Aplicabilidade da política ao Lítio.....	77
4.3.1.1	Reutilização.....	77
4.3.1.1.1	Reutilização como armazenamento de energia.....	78
4.3.1.1.2	Caso de estudo em Ontário, Canadá.....	79
4.3.1.2	Reciclagem.....	80
4.3.1.3	Destruição.....	82
4.3.2	Impacto dos 5´R.....	83
4.3.2.1	Economia Circular.....	83
5	TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS.....	84
5.1	Extração do Lítio.....	84
5.2	Alternativas às baterias de Lítio.....	84
5.2.1	Baterias de Grafeno.....	84
5.2.2	Baterias de iões de Sódio.....	85
5.2.3	Baterias de Zinco.....	85
6	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	89
6.1	Conclusões.....	89
6.2	Propostas de trabalhos futuros.....	90
6.2.1	Investigação para substituição do Lítio -O Hidrogénio.....	90
7	BIBLIOGRAFIA.....	95
8	ANEXOS.....	105
8.1	Anexo1.....	105
8.2	Anexo 2.....	106
8.3	Anexo 3.....	107

INTRODUÇÃO

- 1.1 Contextualização
- 1.2 Objetivos e metodologia
- 1.3 Estrutura da dissertação

1 INTRODUÇÃO

A aposta em soluções tecnológicas verdes no setor dos transportes, energia e eletrónica, tem impulsionado o mercado das baterias de lítio que se encontra em forte expansão (Vieira *et al.*, 2017), este sendo o segmento de mercado de baterias com mais forte crescimento - aumentou 15% (CAGR - *Compound Annual Growth Rate*) entre 2005 e 2015, e estima-se que o mercado global de baterias assista a um crescimento contínuo de US \$ mil milhões para um tamanho de US \$ 100 mil milhões em 2025 (World Economic Fórum, 2017).

O lítio e seus compostos têm um papel muito importante no desenvolvimento e produção de baterias de íões de lítio (Grosjean *et al.*, 2012), tendo várias aplicações desde produtos farmacêuticos (O'Donnel *et al.*, 2003), energia nuclear (El-Genk *et al.*, 2005) e outras indústrias. Os compostos de lítio são obtidos nos minerais (espodumena, lepidolita, ambligonita ou petalita), e de salmouras, que têm alto teor de lítio (Braga *et al.*, 2019).

Como referido no parágrafo anterior, o lítio é aplicado em diversas áreas que vão desde a medicina até à eletrónica. Para além destas, as suas propriedades atómicas e nucleares, possibilitam-lhe diversas aplicações como matéria-prima, tais como combustível, concentrador térmico e eletroquímico na produção termonuclear. Na eletrónica, devido ao seu elevado potencial eletroquímico, o lítio é usado como ânodo no fabrico de baterias. As características deste elemento conferem-lhe um bom conteúdo energético, tendo teoricamente uma capacidade de 3860 Ah/kg, o que é bastante elevado quando comparado com outros elementos utilizados para o mesmo efeito (como é o caso do zinco, 820 Ah/kg) (Vincent, 2000). Devido ao elevado valor do calor específico e do calor latente de fusão, alguns sais de lítio são excelentes agentes de acumulação de energia calorífica. Para além destas aplicações, também se revela de grande importância na indústria. Por tudo isto, é considerado um metal do futuro, especialmente devido às suas aplicações de elevada tecnologia (Rosolem, 2016).

Na presente dissertação é realizado um estudo a nível técnico e teórico de forma a explorar as diferentes aplicações do lítio, onde existe em maior quantidade e como é realizada a sua extração, impactos ambientais e como é usado na produção das baterias de íões de lítio, e de que forma pode ser aplicada a política dos 5'R nesta temática.

1.1 Contextualização

Vivemos numa época de mudanças em vários setores. No plano energético, um dos grandes objetivos é chegar à utilização de 100% de energia "verde". Uma das

tecnologias em voga atualmente está assente no uso de lítio, nomeadamente em baterias, desde veículos elétricos até ao armazenamento de energia renovável.

A necessidade de opções suficientes para armazenamento de energia advém da evolução recente do sector eletroprodutor e tendência veloz para a eletrificação do sector automóvel. A solução tecnológica que hoje se afirma como a mais vantajosa envolve baterias recarregáveis de íões de lítio (LIB) com diferentes configurações, acopláveis em sistemas estacionários de armazenamento de energia e veículos elétricos (Srotasi & Garche, 2010). Esta solução deverá prevalecer até 2050, competindo com outras alternativas ainda longe de massificação. O fabrico em larga escala de LIB altera drasticamente o padrão de repartição do consumo de lítio nos mercados que abastecem diferentes setores industriais, exercendo forte pressão junto do limitado número de centros de mineração e transformação da matéria-prima natural, no sentido de aumentarem rapidamente o seu ritmo de produção. (Schmit *et al.*, 2017) Esta pressão tenderá a aumentar nos próximos anos, a menos que, entretanto, seja possível incrementar de forma satisfatória as taxas de reciclagem das LIB e do lítio; atualmente, os valores das primeiras são insignificantes e menos de 1% do Li consumido é reciclado (Peterson *et al.*, 2010).

Atualmente, as baterias recarregáveis de íões de lítio (LIB) representam a solução tecnológica mais favorável para sistemas estacionários de armazenamento de energia a curto e médio prazo, e aplicações em veículos elétricos devido à sua resposta rápida, baixas perdas em modo de espera e eficiência elevada dos ciclos de carga-descarga (Swain, 2017). A estas utilizações em franca expansão acrescem as taxas de crescimento rápido associadas à produção e consumo de baterias de elevada eficiência acopladas a uma miríade de equipamentos eletrónicos portáteis de uso cada vez mais comum (Zhang *et al.*, 2017).

Por estas razões, as LIB passaram a dominar o mercado mundial de baterias recarregáveis em menos de três décadas, atingindo nos últimos anos quotas próximas de 85%. Gradualmente, a China tornou-se o maior produtor mundial de LIB, assegurando 63,7 GWh em 2016, mais de 50% do valor global gerado. As LIB deverão perdurar como solução dominante até pelo menos 2050, eventualmente com configurações diferentes das que conhecemos hoje, pelo que urge desenvolver cadeias específicas de valor industrial orientadas para a produção e reciclagem destas baterias (Martin, *et al* 2017). Contudo, a diversidade da tecnologia LIB é muito alargada, não sendo limitada apenas pelo *design*, mas também pela combinação variável de materiais que podem ser usados na sua produção (Wang *et al.*, 2017).

Considerando as taxas de crescimento das aplicações LIB, são esperados maiores impactos em vários mercados de matérias-primas, de entre os quais se destaca o lítio (Pollet *et al.*, 2012).

1.2 Objetivos e metodologia

O estudo descrito na presente dissertação foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação, Projeto ou Estágio do Mestrado em Engenharia Mecânica, Especialização em Gestão Industrial, ao longo do 2º semestre do ano letivo de 2021/2022.

O objetivo da dissertação é estudar o ciclo de vida do lítio em aplicações para armazenamento de energia, nomeadamente as baterias para a área automóvel e eletrónica.

Desta forma, procedeu-se à análise do componente lítio, quais as suas características, explorações em Portugal e mundialmente, o seu processo de extração, quais as suas aplicações, o seu ciclo de vida em baterias, processo de reciclagem das baterias, processo de transformação do lítio, impactos sociais, ambientais e económicos, tendo como principal foco a transformação do lítio para sistemas de armazenamento de energia como as baterias. Existe uma janela de oportunidade para o lítio e este estudo surge com o intuito de contribuir para a reflexão sobre o(s) futuro(s) da utilização do lítio.

Para que fosse possível este trabalho, foi realizada uma investigação bibliográfica, leitura de documentos, livros, *websites* e artigos científicos e ainda contacto com empresas ligadas ao sector do Lítio, a fim de ir ao encontro dos objetivos enunciados.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se estruturada em oito capítulos:

1. Introdução – onde se apresentam os objetivos do trabalho, metodologias e a estrutura da dissertação;
2. Contextualização Teórica – abordagem dos conceitos necessários para a contextualização e compreensão do estudo realizado, e sua importância;
3. Armazenamento de Energia – Neste capítulo é realizada uma abordagem à história da bateria, a sua conceção, e parâmetros com especial incidência na bateria de íões de lítio;
4. Caracterização dos resíduos – Neste capítulo é abordado o tema dos resíduos que as baterias em fim de vida provocam. É feita uma abordagem à segunda vida que podem ter as baterias de lítio, e de que forma são novamente reintegradas na economia.
5. Tecnologias sustentáveis – Neste capítulo faz-se referência a novas tecnologias emergentes no mercado da extração e exploração do lítio, e que alternativas ao lítio é que estão a ser investigadas.

6. Conclusões e propostas de trabalhos futuros – Este capítulo resume as conclusões que foram retiradas do estudo desta dissertação, bem como uma proposta de trabalho futuro em relação a uma alternativa ao lítio.

7. Bibliografia – Locais de onde foram retiradas informações para o estudo.

8. Anexos

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 Contextualização teórica à exploração e consumo do Lítio

2.1 Lítio

Corria o ano de 1817 quando Johan August Arfwedson, conhecido cientista sueco, nos deu a conhecer pela primeira vez o que era realmente o lítio. Apesar disto, só muito tempo depois o mesmo adquiriu grande importância, devido às transformações tecnológicas que se foram sucedendo e à globalização da economia. Prateado e macio, o lítio é um metal branco pertencente ao grupo alcalino de elementos químicos. É mais leve que a água, tem cerca de metade da sua densidade e pode até flutuar. Na sua curta história, o lítio tem sido utilizado maioritariamente na produção de materiais cerâmicos e de vidro, graxas ou alumínio. Contudo, na última década, a sua procura aumentou devido ao seu uso na indústria das baterias. O que torna o lítio tão importante para este setor é o facto de possuir o maior potencial eletroquímico de entre todos os metais, sendo tal propriedade usada principalmente em baterias recarregáveis, pois fornecem um armazenamento energético de alta qualidade (Fox Davies Capital, 2013, cit in Sterba *et al.*, 2019). Lítio deriva de "lithos", a palavra grega usada para definir pedra, dado que se trata de um metal alcalino descoberto em minerais, enquanto outros metais tinham sido identificados em matérias vegetais. É o elemento metálico com menor densidade de que há registo e ocorre em formações minerais como a espodumena, petalite, lepidolite e ambligonite (da Silva and Williams, 1991).

Em 1817, Arfwedson estudava um mineral chamado petalite, não conseguindo, no entanto, isolá-lo, descobrindo assim o lítio. Tal só viria a ser realizado em 1855, através da eletrólise do cloreto de lítio fundido, por Bunsen e Matthiessen.

O lítio pertence ao grupo 1 da tabela periódica, apresentando algumas propriedades químicas e geoquímicas semelhantes ao conjunto dos metais alcalinos. Sob condições normais de temperatura e pressão, é o metal mais leve e menos denso entre os elementos sólidos. Devido à sua elevada reatividade, não é encontrado no seu estado nativo, sendo encontrado na maioria das vezes na condição de composto químico iónico (Jeppson *et al.*, 1978).

O lítio é um material relativamente abundante na natureza, sendo o 25º elemento mais abundante (Taylor & McLennan, 1985). Pode ser encontrado em mais de 150 minerais, em argilas, em muitas salmouras continentais, águas geotérmicas e até na água do mar (Vikström *et al.*, 2013; Talens Peiró *et al.*, 2013). Apesar das concentrações de lítio em todas as formas destacadas acima estejam dispostas um pouco por todo o mundo, apenas em alguns locais a concentração de lítio tem dimensão adequada para justificar economicamente a sua exploração (Kesler *et al.*, 2012; Vikström *et al.*, 2013).

2.1.1 Características do Lítio

O lítio, com símbolo químico Li, é o elemento da tabela periódica com o número atômico três, sendo o primeiro do grupo de metais alcalinos. À semelhança dos restantes elementos deste grupo, é um elemento reativo e inflamável. Apresenta apenas um eletrão de valência e sete radioisótopos, existindo apenas em duas formas estáveis: ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$. O facto de se ligar facilmente ao oxigénio faz com que nunca seja encontrado em estado de metal puro na natureza, ocorrendo, portanto, em sais e minerais (Lide, 2005). Possui uma massa atômica de 6,94, um ponto de fusão de $180,5^\circ\text{C}$ e um ponto de ebulição de 1342°C . É também o elemento sólido com maior calor específico (a 25°C): $3,56 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ (Lide, 2005). Nas classificações geoquímicas, o lítio é considerado um elemento litófilo, grupo assim designado pelos elementos que se encontram associados a fases silicatadas na crosta terrestre (Sobolev *et al.*, 2019).

Apesar de ser o terceiro elemento da tabela periódica, a sua abundância média é inferior à esperada, sendo estimado que na crosta terrestre ocorra em concentração entre 17 e 20 ppm (ou mg/kg), e na ordem de 6000 ppm em salmouras hipersalinas; no entanto, estas são ocorrências extraordinárias (Warren, 2017). Sendo assim, o lítio encontra-se em numerosos minerais pegmatíticos, em cerca de 145 espécies minerais (Moura & Velho, 2011).

Os minerais de lítio ocorrem na natureza, principalmente em pegmatitos graníticos, que são rochas ígneas de granulometria grossa compostas por quartzo, feldspato e mica. A espodumena e os demais minerais de lítio ocorrem, geralmente, como um mineral acessório nos pegmatitos. Embora o lítio ocorra em diferentes minerais, somente a espodumena, a lepidolita, a petalita, a ambligonita e a montebrasite são utilizados como fontes comerciais de lítio. Atualmente, as principais fontes de lítio exploradas comercialmente, são a espodumena e a petalita. Na Tabela 1, estão apresentados os principais minerais de lítio, teor do óxido de lítio e algumas das suas características físicas.

Tabela 1-Minerais de lítio com o teor do óxido de lítio. Fonte: Harben e Kuzvart (1996); (Roskill, 2002).

Minerais	Fórmula	D1	D2	%Li ₂ O	
				Teórica	Típica
Ambligonita	LiAl(PO ₄)(F,OH)	3	5,5 - 6	11,9	5,0
Eucryptita	LiAl(SiO ₄)	2,65	6,5	11,9	5,0
Lepidolita	K(Li,Al ₃)(Si,Al) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	2,8 - 3,3	2,5 - 3	3,3 - 7,8	3,0 - 4,0
Montebrasita	LiAlPO ₄ F	3,0	5,2 - 6	7,0	
Petalita	LiAl(Si ₄ O ₁₀)	2,3 - 2,5	6 - 6,5	4,9	3,0 - 4,5
Espodumênio	LiAl(Si ₂ O ₆)	3 - 3,2	6,5 - 7,5	8,0	1,5 - 7,0
Zinnwaldita	K(Li,Al,Fe) ₃ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	2,9 - 3,3	2,5 - 4	5,6	2,0 - 5,0

Legenda: D1 – Densidade D2 – Dureza Moh

O lítio caracteriza-se por ser um metal macio e de coloração prateada, que em contacto com o ar adquire coloração cinza. Por isso, é comum conservá-lo em óleo mineral.

Na figura 1 encontram-se descritas as características químicas do elemento Li, sendo importante destacar que devido a estas características, o elemento adquire propriedades que lhe conferem uma alta condutividade e reatividade, sendo por isso bastante inflamável.

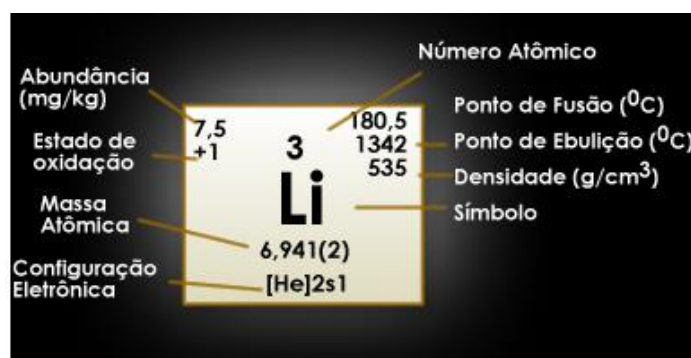


Figura 1-Características do elemento Lítio.

Dadas as características do lítio (Figura 1) e a sua fácil associação com outros elementos, existe um vasto leque de aplicações para o lítio. Neste trabalho, o foco estará centrado no lítio usado no armazenamento de energia.

2.1.2 Onde se encontra

O lítio encontra-se distribuído por várias fontes, nomeadamente na água, solos, salmouras e minerais. No entanto, apenas nos dois últimos se conhecem teores economicamente sustentáveis para a exploração de lítio (Swain, 2017). Contudo, os

valores encontrados no solo e na água são relevantes, na medida em que permitem a recolha de informação para identificar possíveis locais de interesse.

Devido à intensificação da utilização de minerais de lítio, a procura deste elemento tem vindo a aumentar nos últimos anos, sendo o objetivo principal o uso intensivo na produção de baterias para carros elétricos (Amarante *et al.*, 2011) e aparelhos eletrónicos, podendo ainda ser aplicado na produção de plástico, borracha, graxa, pilhas, e até medicamentos para tratamentos psiquiátricos.

Na figura 2 pode observar-se a distribuição do lítio pelas várias fontes do recurso, de acordo com o estimado em 2017 (Swain, 2017). Da sua análise, verifica-se a importância das salmouras e minerais “de rocha” (*hard rock*) como fontes de extração de lítio. Salienta-se que as salmouras em ambiente continental e a exploração de minerais em rocha representam, no conjunto, cerca de 74% do total dos recursos.

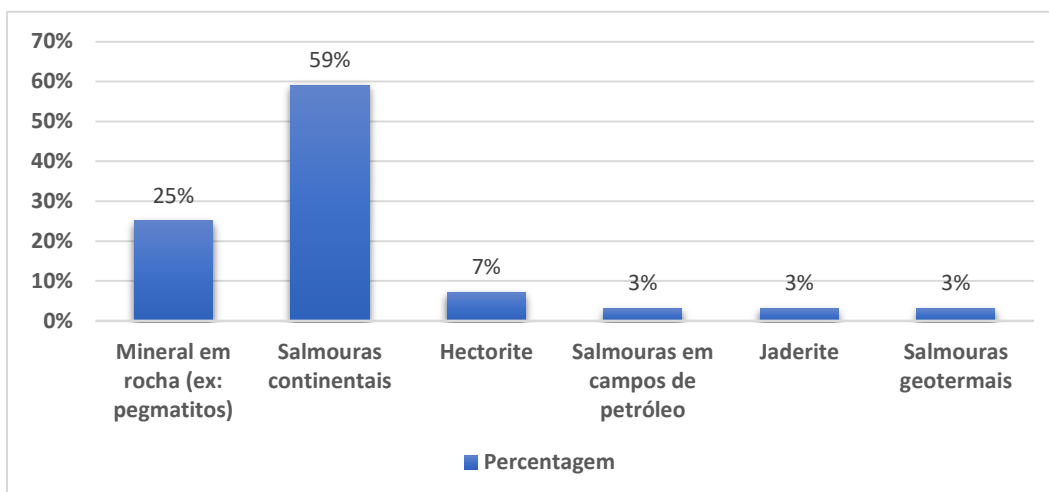


Figura 2-Distribuição dos recursos de lítio por fonte de extração (Adaptado de Swain, 2017).

As reservas mundiais de lítio identificadas até ao momento encontram-se maioritariamente sob duas formas, mais especificamente, sob a forma de depósitos minerais (rochas pegmatíticas), ou em depósitos de salmoura localizados principalmente na América do Sul (Bolívia, Chile e Argentina). Estas duas formas de reserva de lítio podem ser exploradas de duas maneiras distintas, que contemplam dois métodos diferentes e que vão ser descritos de seguida.

2.1.2.1 Rochas Pegmatíticas

A rocha pegmatítica foi inicialmente caracterizada por Brongniart (1813), sendo definida como um íntimo intercrescimento entre quartzo e microclina peritítica, o qual foi denominado de granito gráfico. Só mais tarde estas rochas passaram a ser

chamadas de pegmatitos. Na generalidade, pegmatito define-se como uma rocha magmática intrusiva, de composição granítica, que se distingue de outras rochas ígneas pelo tamanho do grão e também pela existência de cristais com textura gráfica ou outros hábitos de crescimento fortemente direcionados. Esta rocha de carácter félsico pode apresentar na sua constituição elementos como o lítio, rubídio, céσιο, nióbio, tântalo, estanho, elementos raros, boro, fósforo, entre outros (London, 2008; Dill, 2015)

Os pegmatitos litiníferos são rochas ígneas que ocorrem em fases tardias da cristalização magmática, uma vez que ao longo das diferentes fases da cristalização, os átomos de magnésio e ferro são substituídos por átomos de lítio (Velho *et al.*, 1998).

O lítio não existe na natureza em estado puro, sendo necessária a exploração de jazidas minerais de petalite, espodumena, lepidolite e fosfato de lítio, para citar alguma mineração que já é feita em Portugal. É a partir destes compostos que, mediante tratamento químico, se chega ao carbonato de lítio ou hidróxido de lítio.

A presença de lítio em depósitos argilosos tem ganho também alguma relevância, encontrando-se lítio em depósitos relacionados com a existência de atividade vulcânica, nomeadamente em vulcões com lavas riolíticas. Apesar de já terem sido identificados alguns minerais argilosos de lítio, atualmente o mais estudado é a hectorite. A extração de lítio em argilas necessita de equipamentos cuja especificação encarece o projeto, acabando por se tornar uma opção menos atrativa (Velho *et al.*, 1998)

Os minerais de lítio são maioritariamente encontrados em pegmatitos litiníferos, normalmente associados a rochas graníticas. São parte de uma família de pegmatitos denominada LCT (Lítio-Césio-Tântalo), fonte importante de metais raros, tais como o tântalo, céσιο, rubídio, berílio e estanho (Bowell *et al.*, 2020).

As pegmatites de granito também fornecem uma grande abundância em minerais que contêm lítio, como a espodumena - $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, a petalite - $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, a ambligonite - $(\text{Li},\text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$ e a lepidolite - $(\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2)$, sendo o meio de extração comercial mais utilizado. (Figura 3 a-Espodumênio, b-Petalite, c-Ambligonite, d-Lepidolite)



Figura 3-Espodumênio, Petalite, Ambligonite, Lepidolite.

Nos sistemas do tipo pegmatito, são várias as fases minerais que incorporam ou podem incorporar lítio. Considerando a tecnologia disponível, apenas algumas destas fases minerais têm interesse económico, nomeadamente a espodumena, lepidolite, petalite e ambligonite; os seus conteúdos em lítio podem ser estimados em função da composição ideal (Tabela 2).

Tabela 2-Principais fases minerais litiníferas com interesse económico e respetivos conteúdos em lítio.

(Adaptado de Velho *et al.*, 1998).

Mineral	Tipo	Fórmula química	[Li %] Teores comerciais	[Li %] Teor teórico máximo
Espodumena	Aluminossilicato de Li	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	Entre 1,3 e 3,6	3,7
Petalite	Tectossilicato de Al e Li	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	Entre 1,4 e 2,1	3,6
Lepidolite	Filossilicato de Li e Al	$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si},\text{Rb})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	Entre 1,4 e 1,9	2,27
Ambligonite	Flúor-fosfato de Al e Li	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$	Entre 3,3-10	3,44

Embora o lítio esteja presente em diferentes minerais, somente a espodumena, a lepidolite, a petalite e a ambligonite são utilizados como fontes comerciais de lítio, sendo a espodumena a forma mais rentável.

Método de Exploração-Rochas Pegmatíticas

A exploração dos depósitos minerais de lítio em rochas pegmatíticas, entre eles a espodumena é, na sua essência, um processo de mineração e extração de inertes em grande escala. Em termos simples, as operações mineiras em jazidas pegmatíticas têm custos operacionais mais altos, mas custos de capitais mais baixos e podendo responder mais rapidamente às condições de mercado.

Os depósitos minerais de lítio são explorados a céu aberto, ou então por exploração subterrânea. Como exemplo, em Greenbushes, na Austrália Ocidental, a exploração da espodumena é feita a céu aberto com bancadas de 7 m, sendo feito o desmonte através de explosivos. A capacidade de produção da exploração é de 7.000 t/mês de minério, com relação estéril: minério de 2:1. Em Manitoba, Canadá, a exploração do minério de lítio (espodumena) é realizada pelo método subterrâneo “câmara e pilar”, utilizando-se câmaras de 15 m de largura com área da secção reta dos pilares de 7,7 m². O volume de minério explorado é da ordem de 89%, sem diluição (Harben, 2002).

As operações de exploração dos minérios de lítio são muito dispendiosas, em função do baixo teor do metal. Normalmente, após as etapas de britagem para redução granulométrica, o minério é submetido às operações de concentração. A catação manual, a separação em meio denso (tambor) e a separação magnética de alta intensidade, são as operações mais utilizadas. A concentração por flotação encontra-se em desuso, em virtude da complexidade do circuito e das novas fontes de lítio (salmouras). O diagrama em blocos da Figura 3, contém o circuito de concentração de espodumena.

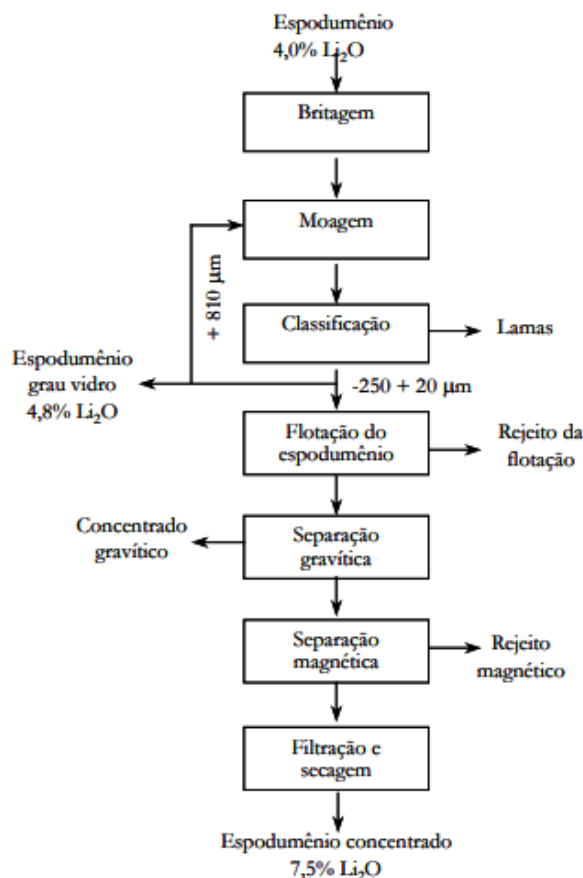


Figura 4-Circuito de concentração de espodumena.

Existem dois caminhos principais para obtenção do carbonato e do hidróxido de lítio, após a etapa de concentração mineral.

O primeiro é o processo ácido, no qual o concentrado de espodumena decrepitado é sulfatado com ácido sulfúrico e, depois de lixiviado com água, sofre a precipitação do carbonato de lítio, após a reação com a barrilha.(carbonato de sódio)

No processo de digestão ácida, utiliza-se o ácido sulfúrico (98% p/p) em excesso (30%) como agente lixiviante, à temperatura de 250°C, em fornos sulfatadores. O sulfato de lítio formado é lixiviado com água, purificado e precipitado com sal de carbonato de sódio, para obtenção do carbonato de lítio (Figura 4).

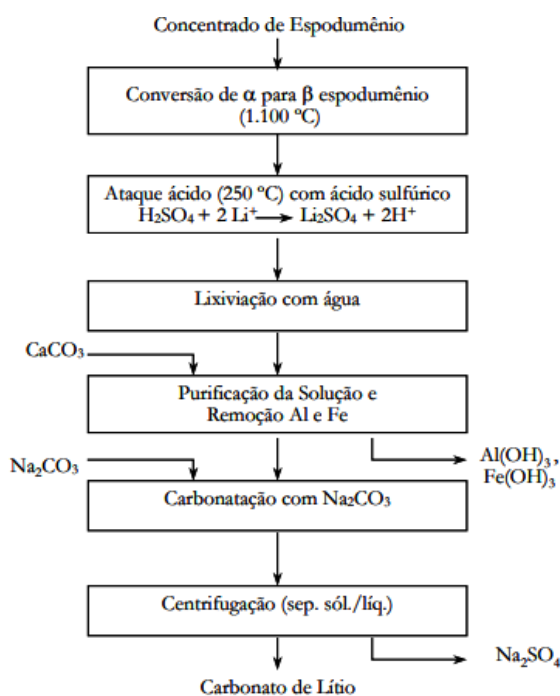


Figura 5-Processo de digestão ácida para a obtenção do carbonato de Lítio.

O segundo é o processo alcalino, no qual o concentrado de espodumena é calcinado com cal hidratada e o clínquer formado é moído e lixiviado com água e, em seguida, cristalizado sob a forma de hidróxido de lítio monohidrato (Almeida, 1973). A produção industrial de compostos de lítio é obtida diretamente do mineral espodumena, que é um aluminossilicato ($LiAlSi_2O_6$) portador de lítio, com teor de 1 a 1,5% de Li_2O . A etapa inicial do processo para obtenção de carbonato e de hidróxido de lítio consiste na concentração de espodumena por meio denso ou catação manual, obtendo-se um concentrado com teores de 5,5 a 7,5% em Li_2O . O concentrado de lítio requer uma etapa específica de tratamento térmico (decrepitação) em fornos calcinadores rotativos a 1.000-1.100°C, para conversão do α-espodumena em β-espodumena. A seguir, a digestão do concentrado de espodumena decrepitado

(calcinado) pode ser realizada com ácido ou álcalis, e o produto final obtido será um carbonato ou um hidróxido de lítio.

Neste processo, o concentrado de espodumena é misturado com uma suspensão de cal hidratada. A mistura resultante alimenta um forno rotativo de calcinação aquecido com fogo direto. Ainda no forno, ocorre a evaporação da água e a sinterização do material em forma de clínquer com 50 mm de diâmetro. A espodumena reage com a cal (CaO) formando um aluminato de lítio e um silicato de cálcio. Durante a lixiviação, o excesso de cal hidrolisa-se em hidróxido e, numa reação posterior, o aluminato de lítio reage com o hidróxido de cálcio, formando um hidróxido de lítio solúvel e um precipitado de aluminato de cálcio. O hidróxido de lítio, depois de concentrado, é cristalizado sob a forma de hidróxido de lítio monohidratado. No diagrama em blocos da Figura 5, consta a descrição do processo alcalino de obtenção do hidróxido de lítio monohidratado (Almeida, 1973).

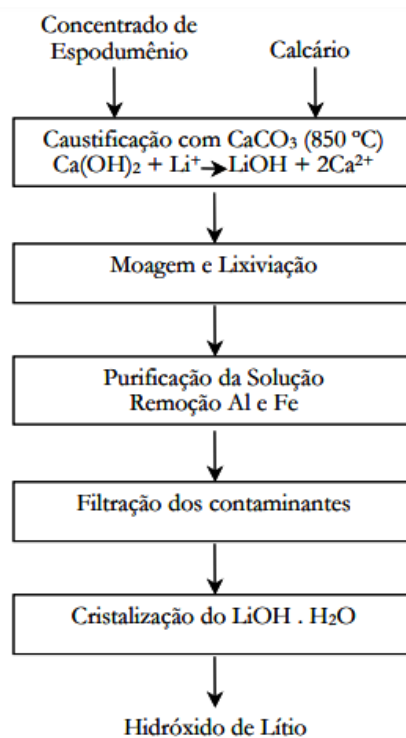


Figura 6-Processo alcalino para a obtenção do hidróxido de lítio.

O hidróxido de lítio monohidratado é usado como a maior fonte de lítio e é o principal produto proveniente da maioria dos concentrados. É utilizado, de forma intensiva, na produção de lubrificantes especiais, para assegurar maior viscosidade a diferentes temperaturas. Na forma anidra (sem água na sua composição), é um absorvente ideal para gás carbônico.

O carbonato de lítio é o segundo produto de lítio em consumo industrial. É usado diretamente na indústria de vidro e cerâmica e na indústria de alumínio primário.

Sumariamente, o processo de extração de lítio deste tipo de minerais é feito por moagem e cominuição dos mesmos, seguida de separação dos componentes (Kavanagh *et al.*, 2018).

2.1.2.2 Depósitos de Salmoura

A segunda principal fonte de exploração do lítio são as salmouras. Existem diferentes tecnologias utilizadas em todo o mundo para extração de lítio neste tipo de depósitos, com diferentes influências nos custos operacionais (GT, Lítio).

Os métodos clássicos para extração lítio dependem da evaporação da salmoura em lagoas abertas para maximizar a concentração do elemento para posterior purificação; no entanto, esses métodos são muito lentos (a evaporação das lagoas até ao nível desejado pode levar até 24 meses), e dependem fortemente das condições climáticas específicas da região, variando ao longo do ano.

Os principais salares para extração de lítio são encontrados na Argentina, Bolívia e Chile, sendo estes países conhecidos como o Triângulo de Lítio. A região é responsável por 55% das reservas mundiais e 85% do lítio proveniente de salmoura. As estimativas sugerem que o salar de Uyuni na Bolívia possua o maior depósito mundial, com 10,2 milhões de toneladas de lítio, equivalente a 38% dos recursos globais (Lopez, 2019). O maior produtor de lítio do mundo é o Chile, onde o lítio é extraído da salmoura no Salar de Atacama (Meshram, 2014). O Salar de Uyuni, na Bolívia, é o maior salar do mundo em reserva de lítio (Martin, 2017). Além do triângulo de lítio, existem numerosos depósitos de salmoura em todo o mundo em países como Canadá, China, Índia, Israel e Estados Unidos (Kavanagh, 2018).

A Tabela 3 indica os valores de concentração típicos de alguns dos salares com maior significado económico (Flexer, 2018).

Tabela 3-Valores de concentração de Li e Cl em salares económicos.

	Clayton Valley (USA)	Salar de Atacama (Chile)	Salar de Hombre Muerto (Argentina)	Salar de Rincon (Argentina)	Zhabuye (China)	Qaidam (China)
Li (wt%)	0,02-0,04	0,11-0,31	0,05-0,06	0,03	0,05-0,10	0,01-0,03
Cl (wt%)	10,10-11,70	2,03-18,95	15,80-16,80	15,80	12,16-12,31	9,20-20,42

Fonte: (<http://www.goldendragoncapital.com/lithium/>)

Em salmouras, é possível encontrar teores economicamente rentáveis de lítio, como no caso do Chile. Estas estão associadas a origem vulcânica e podem ser encontradas em zonas com tendência para a evaporação ocorrer a uma velocidade não compensada pela precipitação, expondo grandes concentrações de sais (Velho *et al.*, 1998).

Método de Exploração-Salmouras

As salmouras são comumente divididas em três grupos, conforme a sua exploração: geotermiais, de campo de óleo (*oil field brines*) e de evaporação (continentais) (Swain, 2017). A maior parte do lítio extraído de salmouras é decorrente da exploração da salmoura continental, sendo essa responsável por 59% da produção mundial. A extração de salmoura geotérmica e salmoura de campos petrolíferos também foi relatada nos últimos anos, tornando-se economicamente viável à medida que outras fontes apresentem sinais de desgaste, e também por desenvolvimento de outras alternativas tecnológicas de exploração. As salmouras de extração de lítio, possuem um grande número de impurezas, como magnésio, cálcio, sódio e potássio. Para remover as impurezas presentes nas salmouras, tecnologias como, membranas iônicas, extração com solvente, precipitação e troca iônica são aplicadas para recuperar esse lítio a partir da salmoura (Meng, 2019). Os teores de lítio presentes nas salmouras de lagos de sal são baixos (0,017% a 0,15%) e variam muito, entre diferentes salares e nas diferentes áreas de um mesmo salar.

O processo começa com os trabalhadores a perfurarem a superfície rija, até alcançarem a salmoura. De seguida, a salmoura é canalizada para lagoas onde é concentrada por evaporação, sendo-lhe acrescentadas as substâncias químicas necessárias para levar o sulfato de lítio a cristalizar. De seguida, os tanques carregados com sulfato de lítio dissolvido são misturados com o calcário, para assim ser extraído o magnésio capaz de alcançar o nível de pureza necessário.

Os sais de lítio são extraídos das águas de nascentes minerais, nos depósitos e poços de salmoura. As operações em depósitos deste tipo extraem o lítio através de uma série de poços de bombeamento. A salmoura é armazenada numa barragem durante um período de 9-12 meses, onde é adicionada cal (para precipitar impurezas). Neste local, ocorre a evaporação e a salmoura é concentrada para processamento. As configurações da unidade de processamento podem variar. Estas operações são geralmente mais afetadas por fatores externos, como o clima (impactos na evaporação).

Depois de os compostos de magnésio serem removidos, sob a forma de uma pasta cinzenta, o líquido remanescente é transferido para outros tanques, onde o sulfato de cálcio é retirado através de filtragem. São acrescentadas substâncias químicas ao líquido arrefecido para criar carbonato de lítio, que passa por uma secagem de duas

horas. A salmoura contendo Li obtida da fonte, é inicialmente reunida a uma concentração apropriada (cerca de 6.000 ppm Li) para recuperação viável. Isso geralmente é alcançado pela evaporação da salmoura bruta em grandes lagoas rasas ao ar livre, por meio de irradiação solar e vento. Dependendo da natureza da salmoura e das condições ambientais, a evaporação pode ser realizada em várias etapas durante a colheita de sais de outros elementos, como Na, Mg e K. A salmoura final, rica em cloreto de Li, é posteriormente bombeada para estações de tratamento de plantas onde outras reações químicas são realizadas para obter carbonato de Li de grau comercial, que então serve como a principal matéria-prima para produzir compostos de Li desejados ou metal de Li.

A presença de outros íons em maior concentração pode causar a sua coprecipitação, que complicará ainda mais o processo de recuperação do Li. Por exemplo, os íons Mg^{2+} possuem química muito semelhante à dos íons Li^+ e podem coprecipitar como carbonato de Mg junto com o carbonato de Li, o que complica muito a recuperação dos sais de Li desejados. Mais importante ainda, as tecnologias evaporativas acompanhadas de severa perda de água também podem levar à escassez de água nas áreas circundantes, como está a ser observado no Chile (Figura 7).



Figura 7-Salar Atacama, Chile.

Nas últimas décadas, a rota que combina evaporação solar e carbonatação tem sido utilizada para obter compostos de lítio de relativa pureza. Porém, esta combinação pode ser usada apenas na exploração de salmoura com concentração relativamente alta de lítio, ou seja, acima de 500 mg/L. O processo de evaporação, apesar de consumir pouca ou nenhuma energia, leva aproximadamente um ano para concentrar o lítio e precipitar na forma de carbonato. Assim, outros processos mais rápidos foram considerados e estudados recentemente, como mostra a Tabela 4. (Kumar *et al.*, 2019).

Tabela 4-Tecnologias para a extração do Lítio em salmoura.

Método	Tecnologia	Autor
Evaporação solar	As soluções contendo lítio nas salmouras são concentradas por evaporação, onde o carbonato de lítio precipita após a adição de carbonato de sódio. $2\text{LiCl} + \text{Na}^2\text{CO}^3 \rightarrow \text{Li}^2\text{CO}^3 + \text{NaCl}$	Convencional
Precipitação de Fosfato	Em vez de se utilizar o carbonato de sódio, utiliza-se o ácido fosfórico para precipitar o lítio. $3\text{LiCl} + \text{H}^3\text{PO}^4 \rightarrow \text{Li}^3\text{PO}^4 + 3\text{HCl}$	Posco
Troca Iônica	Os iões de lítio são adsorvidos nas camadas de hidróxido de alumínio formadas em resinas de troca iônica.	Dow (Lee, 1982)
Adsorvente à base de alumínio	Os iões de lítio são adsorvidos pelo mesmo mecanismo da adsorção de resina de troca iônica. O adsorvente apresenta-se na forma de pó ou esferas granuladas.	Simbol (Harrison <i>et al.</i> , 2014; Burda <i>et al.</i> , 2014)
Adsorvente à base de manganês	Os iões de lítio são adsorvidos em camadas de óxido de manganês, como $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ e $\lambda\text{-MnO}_2$.	Jogmec (Chitrakar <i>et al.</i> , 2013)
Adsorvente à base de titânio	Os iões de lítio são adsorvidos em camadas de óxido de titânio, como o H_2TiO_3	Neometals

Extração por solvente	<p>Os íões de lítio são extraídos para uma fase oleosa a partir de uma fase aquosa.</p> $R-Hsol + LiCl_{aq} \rightarrow R-Lisol + HCl_{aq}$	<p>Tenova (Cohen <i>et al.</i>, 2018; Tenova)</p>
Nano filtração	<p>Os íões de lítio são concentrados utilizando as diferenças nas taxas de rejeição de íões e rejeição do fluxo de água através de uma membrana</p>	MGX BOGNER
Eletrólise por membrana	<p>Os íões magnésio e cálcio são removidos como hidróxido.</p> $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$ $Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2$	(Díaz <i>et al.</i> , 2019)
Redução de Fosfato Férrico	<p>Os íões de lítio são extraídos seletivamente para formar fosfato ferroso de lítio pela redução do fosfato férrico pelo tiosulfato.</p> $2FePO_4 + 2LiCl + 2Na_2S_2O_3$ $2LiFePO_4 + Na_2S_4O_6 + 2NaCl$	(Díaz <i>et al.</i> , 2019)

Tecnologias mais avançadas baseadas em precipitação, adsorção, extração de solventes e membranas, estão a ser desenvolvidas em escala laboratorial e comercial para concentrações de salmoura que podem potencialmente aumentar a viabilidade económica da extração de minerais da água do mar e outras salmouras geotérmicas.

2.2 Exploração do Lítio em Portugal

De acordo com o USGS (*United States Geological Survey*), Portugal detém a maior reserva europeia de lítio, tendo assim uma grande vantagem estratégica face a outros países. Desta forma, as concentrações de lítio descobertas devem ser consideradas como “possíveis fontes de carbonato de lítio para a indústria química” (Lima *et al.*, 2011). Em Portugal, os recursos de lítio são utilizados sobretudo na indústria da cerâmica (Relatório GT Lítio, 2016). Contudo, são as novas tecnologias a razão para a crescente procura de lítio. A sua aplicação em tecnologia mais avançada relativamente a mercados de veículos elétricos e de armazenamento de energia, é movida essencialmente pelo objetivo de reduzir as emissões de carbono (Deutsche Bank, 2016).

Portugal é o quinto maior produtor de lítio, sendo o maior a nível Europeu. O lítio é um mineral escasso e preciosíssimo para o sector automóvel, dado o facto de os veículos elétricos estarem a entrar nos mercados mundiais e, por enquanto, as baterias usadas serem de lítio. Sendo Portugal um dos maiores produtores e sendo o país com as maiores reservas de lítio na Europa, já existem empresas automobilísticas interessadas em instalar fábricas de baterias em Portugal, reduzindo assim os custos na matéria-prima. Um dos problemas na produção do lítio é ser extraído pela indústria de minérios e encontrar-se agregado a outros minerais. Muito há por fazer, designadamente no que diz respeito à delimitação tridimensional dos principais sistemas pegmatíticos reconhecidos em afloramento e, assim, à demonstração da continuidade de tonelagem e de teor necessária para justificar os estudos de viabilidade que determinarão o cálculo de reservas. De forma muito simples: conhecemos razoavelmente a expressão superficial de vários sistemas pegmatíticos, mas a sua extensão e caracterização em profundidade é praticamente desconhecida na maioria dos casos.

No levantamento realizado pelo LNEG em 2010, (Filipe, 2010) o potencial moderado assinalado para o lítio consubstanciava-se na estimativa global de recursos em torno de 106 kt Li. Dados mais recentes (Dinis & Horgan, 2018), indicam valores de 306 kt Li para o conjunto dos recursos reconhecidos em Portugal (≈ 71 Mt pegmatitos litiníferos), embora as reservas não excedam 53 kt Li. É bem possível que estes valores estejam subestimados, mas só o saberemos após conclusão dos trabalhos de avaliação em curso para algumas áreas potenciais. Acrescem a estes indicadores os resultados positivos que eventualmente venham a surgir dos vários projetos de prospeção e pesquisa mineral formalmente instruídos desde 2016, mas que aguardam decisão administrativa favorável para avançar; estes projetos estendem-se por uma área global de ≈ 2500 km² e contemplam um investimento de ≈ 4 M€.

Os campos de pegmatitos litiníferos portugueses de maior potencial, à luz do conhecimento atual, distribuem-se desde Caminha, no Alto Minho, até Idanha-a-Nova,

na Beira Baixa: Serra de Arga, Barroso – Alvão, Seixoso – Vieiros, Almendra, Barca de Alva – Escalhão, Massueime, Guarda (incluindo Seixo Amarelo – Gonçalves, Gouveia, Sabugal, Bendada e Mangualde), Argemela e Segura (Oliveira, *et al* 2018). Embora com menos relevância, são ainda dignas de referência as ocorrências como no Picoto (Montalegre), em Vidago e em Rebordosa (Ramos, 2000).



Figura 8-Jazigo de Gonçalves-Seixo Amarelo, os filões de mica litinífera. (Fonte: National Geographic.)

Os locais denominados como de interesse para a exploração de lítio, encontram-se quase na totalidade associados a intrusões graníticas, ressalvando-se casos particulares como as áreas de Argemela, onde se estima que o metal esteja ligado a filões quartzosos de origem hidrotermal, ou Massueime, onde se estima que o metal tenha origem em zonas de transição entre fases pegmatítica e hidrotermal (Oliveira *et al.*, 2017/2018).

No anexo 1 podem visualizar-se as concessões atualmente vigentes em Portugal, ou à espera de aprovação.

A exploração e prospeção de recursos pegmatíticos em território nacional deverá ainda visar o aproveitamento de metais neles contidos, para além do lítio, na perspectiva de um aproveitamento integral daqueles depósitos minerais, contribuindo ainda para a produção de resíduos próxima de zero (Ramos, 2000).

Parte significativa dos recursos pegmatíticos nacionais com interesse litinífero inclui lepidolite como principal fase portadora e, nas últimas décadas, foram estes os que alimentaram o essencial da produção (sempre superficial) realizada sobretudo na região de Gonçalves-Seixo Amarelo (figura 9). Outros sistemas pegmatíticos (e.g. Serra de Arga e Barroso-Alvão) incluem quantidades consideráveis de espodumena (petalite), sendo por isso mais apelativos em termos económicos mercê do

conhecimento tecnológico existente sobre o tratamento e beneficiação desta matéria-prima mineral, visando a produção de carbonato ou hidróxido de lítio após separação e processamento químico.

Existem ainda vários exemplos de sistemas pegmatíticos (e.g. Argemela, Segura) em que as fases litiníferas abundantes integram a série ambligonite-montebrasite cuja caracterização detalhada deve igualmente ser realizada no sentido de averiguar a viabilidade da sua exploração e subsequente beneficiação. Acresce referir que, em conformidade com os resultados experimentais obtidos até ao momento, boa parte dos minérios de lítio portugueses são passíveis de valorização tecnológica através da aplicação simples ou combinada de processos de separação recorrendo a meios densos, separadores óticos e flutuação por espumas. A seleção adequada dos processos de fragmentação e separação, necessariamente precedida por caracterização petrográfica e mineralógica detalhada, permitirá garantir níveis de eficiência elevados com consumos parcimoniosos de água e energia. Adicionalmente, a implementação de medidas complementares, tornará possível aproveitar um elevado número de coprodutos ou subprodutos, reduzindo significativamente os volumes de rejeitados (resíduos).

2.2.1 Mina do Barroso

Das colinas que servem de pasto às ovelhas, poderão em breve sair minerais para fabricar baterias e servir a estratégia de descarbonização da economia europeia. Na aldeia de Covas do Barroso, localizada em Montalegre, distrito de Vila Real, próximo do Parque Natural Peneda-Gerês, vai nascer o maior projeto de exploração convencional de lítio (espodumena) na Europa Ocidental, que visa a extração de 1.3 Mt de pegmatito litinífero por ano, correspondente a uma produção de 175 kt/ano de concentrado de espodumena (6% Li_2O), durante os 11 anos da vida útil da mina. Este equivale a 25 kt/ano de carbonato de lítio. Estima-se que o projeto suporte a criação de 300 empregos diretos na fase de construção para um investimento inicial de 98.1 M€. Na fase de operação, o emprego direto será em média de 275 trabalhadores. O projeto prevê que 86% da produção seja destinada a exportação.

A União Europeia vê o lítio como uma solução para atingir a neutralidade carbónica. Presente em várias zonas de Portugal, o metal raro permite fabricar baterias para carros elétricos e armazenar energia renovável. Covas do Barroso poderá ser em breve o epicentro da maior mina de lítio da Europa Ocidental. No entanto, a maioria da população é contra a exploração mineira. A Associação Unidos em Defesa de Covas do Barroso foi criada para lutar contra o projeto multimilionário.

A concessão da mina do Barroso foi atribuída à Savannah Resources, que é detida por uma empresa sediada em Londres. A Savannah Resources é uma empresa de prospeção e desenvolvimento mineiro, cotada na bolsa de valores de Londres, focada no desenvolvimento de operações responsáveis para todas as partes envolvidas.

Em maio de 2017, a Savannah adquiriu a Slipstream Resources Portugal, onde se incluíam as concessões de lítio da empresa em Portugal, com vista a desenvolver o Projeto Lítio do Barroso.

O Projeto Lítio do Barroso, detido pela Savannah a 100% desde Junho de 2019, contém o recurso de espodumena de lítio mais significativo da Europa Ocidental.

A produção deverá arrancar em 2023 e gerar receitas de 1,3 mil milhões de euros.

As concentrações de lítio encontradas nas muitas concessões mineiras, entretanto já atribuídas na região do Barroso devem ser pensadas, em algumas situações, como possíveis fontes de carbonato de lítio para a indústria química e não meramente como matéria-prima para a indústria cerâmica e vidreira. Essa situação é mais evidente para os filões mineralizados em espodumena, onde a separação deste silicato já provou ser tecnicamente viável (Amarante *et al.*, 2004).

No que diz respeito aos filões com petalite, estes deverão ser considerados como os mais apropriados para a indústria cerâmica e vidreira, desde a telha comum até ao vidro plano, principalmente devido ao baixo teor em ferro e outros contaminantes e às grandes reservas deste mineral. Apesar do seu potencial estar longe de estar totalmente esgotado, são já conhecidas grandes reservas, as maiores de Portugal em filões de petalite e espodumena. Só em dois dos filões com espodumena sondados pelo então Instituto Geológico e Mineiro, estão definidos mais de meio milhão de toneladas com teores superiores a 1% de Li_2O (Farinha & Lima, 2000).

O projeto contribuirá parcialmente para a conclusão da cadeia de valor das baterias de lítio, considerada estratégica pela Comissão Europeia, fornecendo à UE lítio proveniente de uma fonte gerida de forma sustentável, que funcionará ao abrigo da regulamentação europeia e dos estados-membros e funcionando como um catalisador e um modelo para o desenvolvimento da produção de matéria-prima (lítio) na UE.

O projeto é tido como essencial para o cumprimento do Pacto Ecológico Europeu que a Comissão Europeia quer desenvolver na Europa, tornando-a numa referência a nível da nova economia baseada na sustentabilidade, sendo também relevante para o desenvolvimento da estratégia de Portugal para a mobilidade elétrica e cumprimento dos objetivos da neutralidade carbónica.



Figura 10-Projecto de prospeção de Lítio para a mina do Barroso.

A Savannah Resources está a desenvolver na Mina do Barroso um projeto de inovação tecnológica, pioneiro no setor mineiro português, que será fornecido parcialmente por energias renováveis, contribuindo efetivamente para esta estratégia de descarbonização. A mina do Barroso será um exemplo da aplicação de práticas de gestão e controlo ‘verdes e inteligentes’ à produção mineira. O projeto foi desenhado para ter uma pegada baixa de CO₂ com o uso de energia renovável localmente produzida de forma abundante, como eólica e hídrica e, a médio prazo, tem como objetivo as emissões NetZero (neutralidade de carbono) de CO₂.

2.2.2 Mina do Romano

A Mina do Romano, localiza-se na região do Alto Barroso. O Barroso constitui uma região do norte do país, fundamentalmente montanhosa e que ocupa o planalto Barrosão, situado a noroeste do distrito de Vila Real na província de Trás-os-Montes, compreendendo os concelhos de Montalegre e Boticas. Ambos os concelhos fazem parte da Comunidade Intermunicipal do Alto Tâmega. A Mina do Romano situa-se no concelho de Montalegre.

O Projeto tem como principal objetivo a produção de um composto químico inorgânico, denominado de hidróxido de lítio mono-hidratado - LiOH.H₂O ultrapuro, a partir de concentrados minerais de petalite (mineral de lítio predominante no jazigo mineral “Romano”) para as indústrias de produção de células de baterias de ião lítio e de armazenamento energético. Para além disso, os recursos existentes na Mina do

Romano têm associados outros minerais com elementos raros, tais como berílio, cassiterite e columbo-tantalite, passíveis de serem também valorizados, assim como outros subprodutos que podem ser igualmente aproveitados para várias utilizações.

A implementação do projeto em estudo permitirá ir de encontro às diretivas e metas europeias, uma vez que as previsões da transição para adoção de energias limpas apontam para um aumento exponencial dos automóveis elétricos e, conseqüentemente um aumento das necessidades do lítio. Já se constata que o consumo de lítio para produção de baterias aumentou significativamente, em anos recentes, porque as baterias de lítio recarregáveis são usadas extensivamente no mercado crescente de aparelhos eletrônicos portáteis e estão a ser usadas cada vez mais em ferramentas elétricas, veículos elétricos e aplicações de armazenamento em rede. Os minerais de lítio são ainda amplamente e diretamente usados como concentrados de minério em aplicações de cerâmica e vidro.

Segundo os estudos efetuados durante a fase de prospeção e pesquisa foram detetados elevados volumes de petalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), que é o principal minério de lítio, tendo sido estimado com base na morfologia do depósito aplitopegmatítico litinífero um recurso total de 15,6 Mt assim como a determinação de um teor de Li_2O de 1,09%, assumindo-se um teor de corte económico (e não mineiro) de 0,3% de Li_2O e uma densidade de 2,4 (densidade da petalite e não da rocha LCT). (Relatório síntese, Lusorecursos).

2.2.2.1 Transformação do Minério

Neste complexo que irá ser criado na mina do Romano será produzido hidróxido de lítio mono-hidratado com elevada pureza, o que exige que o minério bruto extraído da mina seja sujeito a um conjunto de processos físico-químicos que permitam a extração do lítio presente na rocha hospedeira, a sua concentração e transformação química. (Anexo 3.)

Para o efeito existirá um complexo onde serão realizadas as seguintes etapas necessárias à produção do hidróxido de lítio de elevada pureza:

- Transformação física do minério, que corresponde à etapa inicial do processo na qual o minério bruto extraído é sujeito a operações de crivagem e britagem de forma a obter-se um minério de calibre inferior a 35 mm e em que o estéril é removido por um processo de separação ótica;
- Processo de concentração do minério no qual ocorre a concentração da petalite recorrendo a processos físico-mecânicos de redução do tamanho dos grãos minerais e a processos de flutuação em que diferentes constituintes minerais da rocha são separados;

- Processo de Purificação do Hidróxido de Lítio em que ocorre a conversão química dos concentrados de petalite em hidróxido de lítio ultrapuro (LiOH.H₂O) através da calcinação e cristalizações sucessivas.

O processo de purificação do concentrado de petalite tem início com a calcinação, e na qual o concentrado de petalite é alimentado a um forno/calcinador rotativo de queima direta onde passa por uma mudança de fase, o que torna o lítio passível de sulfatação ácida e lixiviação, que é o processo de produção de produtos químicos de lítio comumente utilizado e comprovado à escala comercial/industrial.

A temperatura de calcinação é de aproximadamente 1 100 °C, que é a temperatura normalmente necessária para a mudança de uma fase amorfa e solúvel denominada de β-espodumena. Esta temperatura é conseguida através da queima de gás natural sendo os gases resultantes conduzidos à chaminé da calcinação. O produto resultante do forno/calcinador é arrefecido indiretamente num permutador de calor rotativo antes de ser conduzido à moagem a seco num moinho de bolas para preparação para o roasting ácido. Para melhorar a eficiência energética, os gases são usados no pré-aquecimento antes de serem conduzidos à chaminé associada ao moinho de bolas. Antes da libertação na atmosfera, os gases passam por filtros de mangas (baghouse) ou precipitadores electrostáticos para remoção das partículas sendo as partículas recolhidas reconduzidas ao calcinador. O produto da calcinação após moagem é conduzido à Fábrica Hidrometalúrgica onde é misturado com ácido sulfúrico concentrado e roasted para produzir sulfatos solúveis em água. A torrefação/roasting ácida da β-espodumena calcinada ocorre num forno/calcinador rotativo de queima indireta, a uma temperatura da ordem dos 250 °C, sendo para o efeito utilizada a queima de gás natural. O ácido sulfúrico é adicionado na forma concentrada e numa proporção em que se encontra com um excesso de 40 a 50% em relação à quantidade estequiométrica para a conversão total do lítio. A torrefação/roasting consiste num processo metalúrgico de aquecimento de um minério de sulfureto a uma alta temperatura na presença de ar envolvendo reações gás-sólido com o objetivo de purificar o(s) componente(s) de metal(ais).

Os gases resultantes do queimador de gás natural são libertados após tratamento para a atmosfera através de uma chaminé e o gás da sulfatação passa por um sistema de tratamento de gases, composto por um purificador de água e um precipitador electrostático húmido para remoção das partículas e eventuais gotículas de ácido arrastadas, antes de ser conduzido à respetiva chaminé. Os sólidos provenientes do roaster são arrefecidos e conduzidos à etapa de lixiviação e oxidação. Na lixiviação é adicionada água e cal produzindo-se uma solução rica em sulfato e uma lama de lixiviação, que é oxidada através da adição de peróxido de hidrogénio, que converte os iões ferrosos em iões férricos para permitir a remoção do ferro durante a posterior neutralização. Assim, a mistura rica em sulfato é posteriormente neutralizada com a

adição de hidróxido de cálcio até um pH de 6 – 7 durante a qual são removidos a maior parte do alumínio e ferro na forma de hidróxidos que precipitam. Nesta etapa formam-se ainda gesso e uma porção de cal que não reagiu anteriormente, ambos na forma sólida. Os sólidos residuais formados são então separados da solução de lixiviação num filtro prensa em que ocorrerá a lavagem do cake de modo a maximizar a recuperação do lítio. A água de lavagem é reciclada ao processo de lixiviação e o cake filtrado, que consiste nas lamas de neutralização, é acondicionado em big-bags e transportado para o Parque de Resíduos. O filtrado é posteriormente purificado para remover o magnésio e o cálcio em solução através de um processo de duas etapas. Na primeira etapa existe a adição de hidróxido de sódio para aumento do pH até 10 – 11 de modo a precipitar o hidróxido de magnésio e na segunda etapa é adicionado carbonato de sódio para precipitação do carbonato de cálcio. Os precipitados formados são removidos da solução através de uma filtração secundária, onde são removidas as lamas calcio-magnesianas que são também acondicionadas em big-bags e conduzidas ao Parque de Resíduos. A solução resultante é bombeada para uma coluna de permuta iónica onde os contaminantes residuais, nomeadamente ferro, cálcio, magnésio e alumínio, são removidos até uma concentração inferior a 1 ppm. Na permuta iónica, a resina carregada é eluída com uma solução de ácido clorídrico e regenerada com uma solução de hidróxido de sódio. A solução de lítio purificada reage então com o hidróxido de sódio formando-se hidróxido de lítio e sulfato de sódio, que alimentará a cristalização de Sal de Glauber onde é minimizado o contacto com o dióxido de carbono do ar de modo a evitar a formação de carbonato de lítio. A cristalização do deca-hidrato de sulfato de sódio (sal de Glauber) resulta do arrefecimento da solução a aproximadamente $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ num cristizador sendo os sais desidratados numa centrifugadora. O líquido resultante do processo de cristalização é rico em hidróxido de lítio e segue para o devido tratamento e purificação com vista à obtenção de hidróxido de lítio monohidratado.

Os sais de sulfato de sódio são conduzidos a uma operação de fusão onde a respetiva temperatura é elevada acima de 32°C . O produto da fusão é alimentado a um cristizador evaporativo para formar sulfato de sódio anidro cujos cristais são desidratados e lavados num centrifugador antes de serem conduzidos a um secador, cujo aquecimento é realizado pela queima de gás natural. Os gases de combustão após tratamento são conduzidos à chaminé associada ao secador de sulfato de sódio. O sulfato de sódio seco é um produto, que após pesagem e embalagem em big-bags ou sacos de 30 kg será armazenado temporariamente no Armazém de Produto Acabado até expedição para Cliente. O líquido centrifugado concentrado em hidróxido de lítio bruto é bombeado para um cristizador, onde a solução é aquecida indiretamente com vapor de água, dando origem à precipitação dos cristais de hidróxido de lítio líquido, que são separados da solução num centrifugador. A fase líquida resultante da centrifugação é reciclada ao processo e os cristais são sujeitos a uma operação de dissolução em água antes de serem encaminhados para um outro cristizador (FIG. II.

36) onde se formam cristais de hidróxido de lítio monohidratado ultra-puro, os quais são secos num secador aquecido pela combustão de gás natural.

2.2.2.2 Reagentes utilizados

Na figura 11 identificam-se os reagentes que são utilizados em cada uma das etapas dos processos mineralúrgicos assim como o consumo anual estimado.

Reagente	Consumo Anual	Quantidade Máxima Armazenada	Condições de Armazenamento
Processo de Lavaria e Concentração do Minério			
Ácido Fluorídrico	8 550 t	73,8 t	2 silos de 30 m ³ com bacia de retenção
Oleato PEG	325 t	9 t	Tambores colocados numa bacia de retenção / armazenamento no armazém
Flotigan K2C	735 t	20 t	Tambores colocados numa bacia de retenção / armazenamento no armazém
Cloreto de Sódio	3 000 t	85 t	Big-bags de 500 Kg armazenados no armazém de produtos químicos
Cloreto de Potássio	3 000 t	85 t	Big-bags de 500 Kg armazenados no armazém de produtos químicos
Flotigan 5944	300 t	8 t	Tambores colocados numa bacia de retenção / armazenamento no armazém
MIBC	45 t	1 t	Tambores colocados numa bacia de retenção / armazenamento no armazém
Flotigan 5803	120 t	3 t	Tambores colocados numa bacia de retenção / armazenamento no armazém
Purificação do Hidróxido de Lítio			
Ácido sulfúrico	2 900 t	50 t	Tambores colocados numa bacia de retenção no armazém
Carbonato de sódio	1 000 t	25 t	Big-bags de 500 Kg armazenados no armazém de produtos químicos
Hidróxido de cálcio	900 t	25 t	Silos no exterior.
Ácido clorídrico	1 000 t	20 t	Tambores colocados numa bacia de retenção / armazenamento no armazém
Hidróxido de sódio	3 200 t	60 t	Tambores colocados numa bacia de retenção / armazenamento no armazém
Peróxido de hidrogénio	3 000 t	60 t	Tambores colocados numa bacia de retenção / armazenamento no armazém

Figura 11-Reagentes utilizados. Fonte: Lusorecursos.

Para uma produção anual de concentrados de petalite entre 151 500 a 161 250 toneladas com um teor médio de 4,0% de Li₂O e considerando uma recuperação acumulada de 43,20 % (90% na extração mineira, 48% no concentrador/lavaria e 85% na calcinação + hidrometalurgia) a produção anual de LiOH.H₂O é entre 14 000 a 14

501 toneladas. Não obstante, a capacidade de produção das operações industriais na fábrica hidrometalúrgica, estará dimensionada para produzir 25 000 t/ano de hidróxido de lítio mono-hidratado ultrapuro. Portanto, num cenário conservativo, as operações metalúrgicas que visam a produção de hidróxido de lítio mono-hidratado – LiOH.H₂O irão totalizar ao longo de 13 anos, uma produção total aproximada entre 140 000 a 145 010 toneladas, com recurso ao minério da concessão do “Romano”.

2.2.2.3 Consumo de água

O funcionamento do Projeto da Mina do Romano envolve o consumo de três tipologias de água: água potável, água industrial e água desmineralizada.

Para minimizar os consumos de água, o projeto prevê a produção da água industrial a partir de água bruta com origem sempre que possível em águas pluviais captadas no interior da área de concessão assim como a reutilização da água com origem nos processos da mina, nomeadamente as águas provenientes da zona de exploração da mina e as águas residuais provenientes da etapa de concentração do minério, que após tratamento serão incorporadas como água bruta.

Na figura 12 sintetiza-se o consumo de cada um dos tipos de água assim como a água reutilizada e indica-se o caudal de projeto considerado no dimensionamento das várias estruturas de tratamento de água ou de abastecimento externo no caso da água potável.

Tipo de Água	Consumo / Produção	Caudal de Projeto (m ³ /dia)
Água Potável	Áreas Sociais – 50 m ³ / dia	200
	Reserva Futura – 150 m ³ / dia	
Água Industrial	Mina – 700 m ³ /dia	10 000
	Concentrador – 6 000 m ³ /dia	
	Hidrometalurgia – 2 000 m ³ /dia	
	Regas Internas e Lavagens – 150 m ³ /dia	
	Água Desmineralizada – 50 m ³ /dia	
	Rede de Incêndios – 720 m ³ /dia	
Água Reutilizada	Água da Mina – 700 m ³ /dia	5 700
	Água do Concentrador- 5 000 m ³ /dia	

Figura 12-Quadro resumo dos diferentes tipos de água a ser consumida.
Fonte:Lusorecursos.

Tendo em conta os dados apresentados verifica-se que será necessário o fornecimento diário das seguintes quantidades de água:

- 200 m³ /dia de água potável;
- 5 000 m³ /dia de água bruta, que corresponde à água industrial necessária menos a água reutilizada.

2.2.2.4 Consumo de energia

O funcionamento do Projeto da Mina do Romano envolverá a utilização das seguintes fontes de energia:

- Eletricidade para alimentação de equipamentos, máquinas e edifícios;
- Gás natural para fornecimento de calor aos processos mineralúrgicos;
- Gasóleo para funcionamento de veículos e máquinas e alimentação dos grupos de emergência.

Na figura13 indica-se os consumos anuais previstos de cada uma das fontes de energia.

Fonte de energia	Consumo Anual
Eletricidade	280 000 kWh/ano
Gás Natural	25 000 kNm ³ /ano
Gasóleo	11 000 000 l/ano

Figura 13-Quadro do consumo anual de energia.

2.2.2.5 Gestão de Efluentes

No Projeto da Mina do Romano serão produzidas águas residuais, as quais serão sujeitas a tratamento em estações dedicadas com o objetivo da respetiva reutilização, evitando-se assim a existência de descargas de efluentes no meio hídrico natural. Serão produzidas as seguintes águas residuais:

- Efluentes domésticos com origem nas instalações sanitárias localizadas na zona de exploração e CAM que serão tratadas na Estação de Tratamento de Águas Residuais Domésticas (ETAR);
- Efluentes industriais provenientes do CAM, que são constituídos pelas águas industriais produzidas no processo de concentração do minério e outras águas residuais resultantes de manutenções tais como lavagens, manutenções de maquinaria, mudanças de produtos e consumíveis, as quais serão tratadas

respetivamente na Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais do Concentrador (ETARIC) e Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI);

- Efluentes provenientes da zona mineira nomeadamente águas de lixiviação pluvial provenientes das áreas que ficarão a céu aberto, águas resultantes da incorporação de água industrial nas operações de exploração mineira e eventuais águas resultantes da interseção subterrânea provocada pelas escavações inerentes ao desenvolvimento da mina e águas resultantes de lavagens de estruturas, equipamentos e viaturas na zona de exploração. Estas águas residuais serão tratadas numa Estação de Tratamento de Águas Mineiras (ETAM);
- Águas pluviais potencialmente contaminadas das zonas impermeabilizadas onde exista estacionamento de máquinas e veículos nomeadamente no CAM, depósito de estéreis, área mineira e zona das oficinas e britagem serão tratadas em bacias de decantação.

Os sistemas de tratamento acima identificados estão associados a redes de drenagem, que permitirão a recolha de todos os efluentes e respetivo encaminhamento para tratamento adequado evitando-se assim a descarga de efluentes no meio hídrico natural.

2.2.2.5.1 Reagentes utilizados no tratamento de águas

Na figura 14 apresentam-se os consumos anuais e condições de armazenagem dos diferentes reagentes utilizados em cada uma das estações de tratamento de águas residuais.

Reagente	Consumo Anual	Quantidade Máxima Armazenada	Condições de Armazenamento
ETAR			
Coagulante (Sulfato de alumínio e amônio dodecahidratado)	1 t	0,5 t	Sacos de PEAD de 25 kg colocados numa bacia de retenção / armazenamento com capacidade mínima de 10 m ³
Floculante (Etanaminio, N,N,N-trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenil)oxi]-, cloro, polímero com 2-propenamida)	1 t	0,5 t	Sacos de PEAD de 25 kg colocados numa bacia de retenção / armazenamento com capacidade mínima de 10 m ³
Solução de Hipoclorito de Sódio 12%	10 t	2 t	IBCs de PEAD de 1 m ³ colocados em bacia de retenção revestida a epoxy com capacidade de 20 m ³
ETARIC			
Solução de Hidróxido de Sódio <50%	20 t	1 t	IBCs de PEAD de 1 m ³ colocados em bacia de retenção revestida a epoxy com capacidade de 20 m ³
ETARI			
Solução de Hidróxido de Sódio <50%	5 t	1 t	IBCs de PEAD de 1 m ³ colocados em bacia de retenção revestida a epoxy com capacidade de 20 m ³
Ácido Clorídrico <38%	5 t	1 t	IBCs de PEAD de 1 m ³ colocados em bacia de retenção revestida a epoxy com capacidade de 20 m ³
Coagulante (Sulfato de alumínio e amônio dodecahidratado)	5 t	1 t	Sacos de PEAD de 25 kg colocados numa bacia de retenção / armazenamento com capacidade mínima de 20 m ³
Floculante (Etanaminio, N,N,N-trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenil)oxi]-, cloro, polímero com 2-propenamida)	5 t	1 t	Sacos de PEAD de 25 kg colocados numa bacia de retenção / armazenamento com capacidade mínima de 20 m ³

Figura 14- Reagentes Consumidos nas Estações de Tratamento de Águas Residuais.

Fonte Lusorecursos.

O Projeto de Exploração de Depósitos Minerais “Romano” tem por objetivo valorizar os recursos minerais existentes em Portugal, contribuindo para a resposta às necessidades mundiais de matéria-prima indispensável para a transição energética. O lítio é um mineral fundamental para essa transição pois é um elemento essencial para as baterias necessárias em múltiplas aplicações na utilização de energia elétrica, substituindo as energias fósseis que constituem uma das principais origens da emissão de gases de efeito de estufa. Portugal é um dos mais promissores países europeus onde os recursos de lítio existem com elevado potencial de aproveitamento, podendo vir assim a dar uma contribuição importante para o desenvolvimento e expansão de novas tecnologias não poluentes. É assim um projeto de elevado interesse nacional, europeu e mundial, contribuindo para suprir as enormes necessidades deste metal em que a Europa é muito carente e dependente dos recursos de outras regiões mundiais.

A concretização do projeto acarreta todavia um conjunto de impactes negativos, a sua maioria, significativos. Identificam-se alguns impactes, nomeadamente em termos de alterações morfológicas, alterações na ocupação dos solos, perda de biótopos /

habitats, perturbação de populações faunísticas mais sensíveis, e igualmente na modificação da estrutura da paisagem.

2.3 Exploração do Lítio mundialmente

As operações de extração de lítio em salmoura (mais barata) ganharam predominância a partir dos anos 90. O Triângulo do Lítio constituído pelo Chile, Bolívia e Argentina é a região mais rica, onde se estima que estejam 70% das reservas mundiais. O mercado do Li é atualmente pequeno, recente e com 4 grandes *players* — Albermale (EUA); Sociedade Química do Chile (Chile); Sichaun Tianqi (China); FMC (EUA). É assim um mercado ainda muito dinâmico, podendo um pequeno evento provocar alterações significativas no mesmo.

Como resultado das propriedades intrínsecas e das aplicações do lítio no armazenamento de energia, tem sido considerado por muitos como a melhor alternativa aos combustíveis fósseis (Jeppson *et al.*, 1978; Stafford, 2017). Por outro lado, é um metal escasso que se encontra disperso em certas rochas, em sais naturais, águas salgadas e águas minerais. Por esta razão, as suas principais reservas encontram-se em grandes extensões salgadas, isto é, regiões que há dezenas de milhares de anos eram cobertas por oceanos e, com a formação geológica dos continentes, acabaram por secar formando desertos de sal (Rosolem, 2016).

Pela análise da tabela 5, constatamos que no Chile, China, Argentina e Austrália, se encontram as maiores reservas de lítio já descobertas. É possível verificar que a China e Argentina apresentam valores de produção muito baixos e que os Estados Unidos da América não divulgam os seus dados de produção, apesar de possuírem uma grande fábrica de extração de lítio.

A inovação tecnológica está a levar a uma procura crescente deste material por parte da China, Japão e Coreia do Sul, principalmente pelas empresas ligadas à portabilidade e mobilidade de equipamentos (baterias de lítio para a área da eletrónica, comunicação e automóvel), além do desenvolvimento de baterias de iões de lítio para acumuladores de grande porte (*grid storage*) (Mining Journal, 2012).

Tabela 5-Principais Fontes de Produção e Reservas Mundiais. Fonte: dados U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020.

Produção das Minas	Reservas minerais		
	2018	2019	2020 (Janeiro)
Estados Unidos da América	-	-	630 000
Argentina	6 400	6 400	1 700 000
Austrália	58 800	42 000	2 800 000
Brasil	300	300	95 000
Canadá	2 400	200	370 000
Chile	17 000	18 000	8 600 000
China	7 100	7 500	1 000 000
Namíbia	500	-	NA
Portugal	800	1 200	60 000
Zimbábue	1 600	1 600	230 000
Outros	-	-	1 100 000
Total	94 900	77 200	16 585 000

A produção mundial no ano de 2012 foi de cerca de 150.000 t LCE (*lithium carbonate equivalent*), segundo estimativas da empresa de consultoria técnica especializada Roskill Information Services (2013).

2.3.1 Salar do Atacama- Chile

O Salar de Atacama é um deserto de sal no Chile. Local de paisagens deslumbrantes, está localizado 55 km ao sul da cidade de San Pedro de Atacama, no deserto de Atacama, região de Antofagasta. É cercado por montanhas e não tem saídas para drenagem de água.

Este deserto de sal tem cerca de 3000 km², medindo 100 km de comprimento por 80 de largura, numa altitude de 2300 m.

Algumas áreas da salina fazem parte da reserva ecológica Los Flamencos. A região concentra espécies de flamingos e outras aves, como gansos, patos, e também mamíferos como alpacas e lhamas.

No Chile, as toneladas de lítio nas planícies salinas deram lugar a campos enormes. As piscinas de evaporação para a extração do mineral enchem as paisagens com cores marcantes (Figura 15).



Figura 15-Salares no Deserto do Atacama, Chile.

Lugares como o deserto do Atacama, ajudaram o país a tornar-se um dos principais produtores de Lítio do mundo. A salina do Atacama, que se estende por mais de três mil quilómetros quadrados no deserto mais seco do planeta, é a principal fonte local deste mineral. No que diz respeito à sua florescente indústria de lítio, o país possui 18 salinas com potencial significativo de lítio, sendo as da região do Atacama as mais relevantes e mais exploradas, que se acredita conterem cerca de 90% das reservas de lítio do Chile.

As exportações de lítio geraram cerca de US\$ 772 milhões nos primeiros 10 meses de 2021. O crescimento das exportações de Lítio entre 2010-2020 foi três vezes maior que o de outros importantes produtos de exportação, como salmão, vinho ou minério de ferro.

Embora o lítio esteja agora a dar uma contribuição significativa para a economia do Chile, ainda está muito atrás do valor gerado pelas exportações de cobre (que chegaram a US\$ 38 bilhões em 2020). No entanto, as previsões são de que as exportações de lítio aumentarão para cerca de US\$ 1,8 bilhão até 2025, já que a procura mundial pelo metal quadruplicará até 2030, impulsionada principalmente pelo *boom* da mobilidade elétrica (Jornal, BM Américas). Mas, para extrair lítio do Atacama, é preciso fazer uma exploração massiva dos recursos hídricos. A água que serviu para garantir a sobrevivência de povos e animais nativos por milhares de anos está cada vez

mais escassa e, segundo a comunidade científica, a falta de água já está a causar danos irreparáveis ao frágil ecossistema do território mais árido do mundo. Os impactos ambientais que advém desta exploração e de outras vai ser detalhado de seguida.

2.4 Impactos ambientais

O Lítio é um metal alcalino que se encontra atualmente na mira do progresso e da inovação em termos energéticos e tecnológicos. A sua elevada procura deve-se ao facto de este mineral ser uma excelente fonte de produção e armazenamento de energia, permitindo assim a criação e respetivo armazenamento de energias limpas e renováveis. Porém, este mineral, chamado petróleo branco, aquando da sua extração, acarreta significativos custos em termos ambientais, sociais e económicos.

Por cada mina de lítio explorada, serão emitidas mais 1,79 milhões de toneladas métricas de dióxido de carbono (Mt CO₂) por ano. Os impactos ambientais da exploração do lítio são diversos e a várias escalas, desde problemas locais específicos até alterações biológicas, geomorfológicas, hídricas e atmosféricas. Assim sendo, o conhecimento destes problemas e a minimização dos seus efeitos são indispensáveis para garantir a preservação dos ambientes naturais. É também importante pensar na utilização sustentável do lítio, assim como dos outros recursos minerais, a fim de garantir a sua existência para as gerações futuras.

2.4.1 Exploração em rochas pegmatíticas

A extração mineira é uma das várias atividades antrópicas que têm vindo a contribuir para a degradação ambiental. A utilização de explosivos, a presença de gases tóxicos e a utilização de máquinas e equipamentos, constituem tipologias de riscos intrínsecos a esta atividade (Caldeira, 2015).

É preciso ter em consideração os aspetos ambientais ao longo das várias fases que uma exploração engloba, e todos os impactos que podem vir a ocorrer.

2.4.1.1 Impactos sobre os solos

A nível de impacto sobre o solo, acontecem perdas de fração do mesmo, comprometendo a possível utilização destes para agricultura, silvicultura e pastorícia, podendo ainda ocorrer contaminação do mesmo (Gonçalves, 2014).

Ao longo das várias fases pelas quais a exploração de uma mina passa, os impactos a nível do solo que se verificam são os seguintes:

- ✓ Removimento de vegetação arbórea ou arbustiva nos locais da extração mineira;
- ✓ Circulação de maquinaria, para abertura de acessos;
- ✓ Construção de infraestruturas da Unidade Industrial;
- ✓ Movimentação de maquinaria entre as áreas de extração, a Unidade Industrial, e o exterior da zona de ação do projeto;

- ✓ Compactação do solo resultante das infraestruturas associadas à Unidade Industrial;
- ✓ Descompactação do solo onde se encontram as infraestruturas da Unidade Industrial numa fase de desmantelamento da unidade industrial.

A construção das infraestruturas da Unidade Industrial acaba por resultar numa redução ainda maior das áreas envolventes à mina e a remoção de vegetação colabora na amplificação de fenómenos erosivos (Favas, 1999).

2.4.1.2 Impacto sobre o ar

Os dados meteorológicos são frequentemente necessários e devem ser considerados, pois, desta forma, pode assim caracterizar-se “o transporte atmosférico de contaminantes para determinação de avaliações de risco e fornecer monitorização em tempo real para 44 questões de saúde e segurança” (U.S. EPA, 1988).

Ao nível do ar, os impactos passam por:

- ✓ Poeiras e gases que modificarão a qualidade do ar, devidas às movimentações de máquinas no local;
- ✓ Poeiras e gases de escape devidas à maquinaria.

Relativamente ao ar, a exploração mineira provoca impactos ao nível da camada mais baixa da troposfera, que fica situada entre a superfície terrestre e aproximadamente 1 km acima desta, sendo os ciclos diurnos de aquecimento e arrefecimento importantes efeitos da superfície a ter em conta. O que diferencia esta “camada, de outras regiões da troposfera, é a turbulência atmosférica e o seu efeito de mistura, resultando na chamada camada de mistura, onde os poluentes atmosféricos são difundidos pela turbulência dentro desta camada, e transportados a longas distâncias, até encontrar uma região onde estejam a ocorrer fenómenos convectivos (nuvens de desenvolvimento vertical) que os possam transportar até à troposfera superior” (Gonçalves, 2014). Devido à leveza das poeiras finas, estas acabam por ser transportadas a uma longa distância (Favas, 1999). Desta forma, também a movimentação de veículos potencia o agravamento da poluição, levantamento e transporte de poeiras que potenciam impactos negativos na saúde pública, bem como nos solos, águas, ar e outros seres vivos.

2.4.1.3 *Impacto sobre o meio hídrico*

Os riscos que decorrem das explorações mineiras relativamente aos recursos hídricos têm a ver com as alterações que se fazem sentir na circulação, tanto à superfície como subterraneamente, ou ambas, e também intensas alterações das características da água (Favas, 1999). É possível verificar que em todas as fases irá haver contaminação de recursos hídricos, sendo de destacar as seguintes:

- ✓ Hidrologia de Superfície, ou seja, alterações nas linhas de água pelas depressões associadas à exploração do minério. A escavação altera o normal escoamento das linhas de água;
- ✓ Depósitos de terras colocados na envolvente das linhas de água, as quais podem provocar a sua obstrução pela erosão, levando à deposição dos sedimentos nos vales;
- ✓ Hidrologia subterrânea, ou seja, interferência nos circuitos de águas superficiais e rebaixamento de poços e captações;
- ✓ Afeta a qualidade das águas pela infiltração e percolação de derrames de combustíveis e óleos;
- ✓ Leva à acumulação de resíduos industriais;
- ✓ As escombrelas atravessadas pelas águas da chuva podem provocar contaminação física, com o aumento das partículas em suspensão.

De acordo com Gonçalves (2014), a alteração dos sistemas de escoamento à superfície, e em particular nos ribeiros, é um processo inevitável, sendo esta resultante da construção das escombrelas. O mesmo afirma que todas as infraestruturas de apoio à exploração, ao serem desenvolvidas, alteram o normal seguimento dos cursos de água.

2.4.1.4 *Emissões gasosas-Mina Romano*

O método de exploração por rochas pegmatíticas e projetos desta natureza envolverá sempre a ocorrência de emissões gasosas com origem em fontes difusas e fontes fixas. As fontes difusas estão essencialmente associadas aos trabalhos de exploração mineira nomeadamente à circulação de veículos e máquinas em vias não pavimentadas e às operações de desmonte a céu aberto.

Cada vez mais as empresas de minério estão sensíveis á temática ambiental. Deste modo encontram soluções para a minimização dos impactes ambientais. Que neste caso destacam-se:

- Regas regulares nas vias de acesso bem como nas diferentes frentes de trabalho, evitando assim o levantamento de poeiras provocadas pelos rodados e pelas atividades extrativas em geral;

- Utilização na exploração a céu aberto de um minerador de superfície que tem acoplado um sistema de captação de poeiras e material fino, evitando deste modo a sua dispersão durante os trabalhos de extração. O minerador possui uma cabeça de corte que se encontra praticamente fechada (protegida por um tolde) na qual dois aspiradores sugam as poeiras diretamente da cabeça de corte para as caixas acumuladoras de pó. As poeiras são recolhidas permitindo assim um processo extrativo ambientalmente responsável e eficiente;
- Utilização na rega das vias de um trator com cisterna provido de um sistema de precisão tanto no trator como na cisterna para melhor a gestão de água evitando desperdícios. O sistema será controlado por um software inovador que, a partir das condições de humidade do ar, gere o recurso de forma sustentável e eficiente;
- Transporte do minério bruto para a zona de processamento por correia transportadora com cobertura, evitando assim a ação do vento e da água como agentes de transporte de material fino;
- Minimização do uso de explosivos na exploração subterrânea, diminuindo a taxa de detonações.

Em termos de emissões atmosféricas com origem em fontes fixas, a implementação deste tipo de projetos tem associadas chaminés localizadas normalmente na unidade de calcinação e na fábrica hidrometalúrgica. Como exemplo, é apresentado um quadro com as dimensões de chaminés os caudais mássicos de emissão expectáveis para a mina do Romano. Mina abordada anteriormente na dissertação.

Fonte	Origem	Chaminé		Caudal (m ³ /s)	Temp. (°C)	Emissões (mg/Nm ³)		
		Altura (m)	Diâmetro (m)			PM	SO ₂	NO _x
Fonte 1	Calcinação	30	1,5	9,9	70	<30	--	100-300
Fonte 2	Moinho de bolas	30	1	2,7	156	<30	--	--
Fonte 3	Forno do banho ácido	30	0,5	0,6	33	--	50-200	--
Fonte 4	Queimador do banho ácido	30	1,5	6,6	135	<30	--	100-300
Fonte 5	Queimador do secador de LiOH	20	0,5	0,7	90	--	--	100-300
Fonte 6	Secador de LiOH	20	0,5	0,8	50	<30	--	--
Fonte 7	Secador de Sulfato de Sódio	20	0,75	1,9	300	<30	--	100-300
Fonte 8	Caldeira de Vapor	20	0,75	1,3	300	--	--	100-300

Figura 16- Caracterização das emissões gasosas. Mina do Romano. Fonte: Consultores AgriPro Ambiente.

Para a mina do Romano em específico e de forma a minimizar as emissões atmosféricas associadas ao processo será utilizado como combustível o gás natural além de serem instalados painéis solares em alguns edifícios, o que permitirá um certo nível de autonomia ao nível da eletricidade consumida. Em termos da emissão de

gases com efeito de estufa, prevê-se que o funcionamento do complexo de anexos mineiros origine a emissão anual de 28 Kt de dióxido de carbono e 0,5 t de metano.

2.4.2 Exploração em depósitos de Salmoura

No que diz respeito a impactos ambientais, a extração de lítio levanta preocupações também a vários níveis, embora em menor número que os depósitos de minerais.

Salmouras são autênticos lagos de sal que contêm lítio, porém este não é um contexto a nível geológico que exista em qualquer parte do globo, estando confinado apenas a alguns locais. Este tipo de extração é intensivo na utilização de produtos químicos, extremamente lento e gera grandes volumes de resíduos. Trata-se de uma tecnologia fortemente dependente da estrutura geológica dos depósitos, da composição química da salmoura e das condições climáticas.

2.4.2.1 Caso do Chile

No Salar de Atacama do Chile, as atividades mineradoras consomem 65% da água da região. Numa região onde a precipitação anual é inferior a 15 milímetros por ano, a atividade já esgotou os escassos recursos hídricos, dos quais dependem as comunidades e espécies locais. São necessários perto de 2,2 milhões de Litros de água para produzir uma tonelada de lítio. O processo de migração forçada das populações das aldeias e das vilas onde se realiza a mineração, ou onde se irá realizar a mesma no futuro, é cada vez maior devido à falta de condições como o abastecimento de água e a perda de qualidade de vida, algo fundamental para os residentes (Romero, *et al* 2018). Além disso, os químicos tóxicos utilizados no processo de separação do lítio, tais como o ácido clorídrico, podem vazar das piscinas de evaporação para o abastecimento local de água, e também afetar a qualidade do ar. As comunidades, que em muitos casos são nativas da região e detêm direitos tradicionais ou comunitários à terra e aos recursos, são frequentemente deslocadas devido à escassez de água.



Figura 17-Piscinas de salmoura no deserto do Atacama, no Chile. Fonte: National Geographic.

Na extração do lítio de salmoura, até 95% da água salgada extraída é perdida por evaporação e não recuperada. Foram concedidas licenças às duas empresas que operam no Salar de Atacama, para extrair quase 2.000 litros de salmoura por segundo. Para além da água salgada, as empresas de minério precisam de água doce para limpar a maquinaria e as tubagens, e também para produzir um produto auxiliar a partir da salmoura (potássio), que é utilizado como fertilizante. Um indicador da utilização de água doce pelas empresas de minério é o facto de, entre 2000 e 2015, a quantidade de água extraída de Atacama ter sido 21% maior do que o fluxo de água para essa área. Sendo a região mais árida do mundo, a água é um bem precioso e fundamental no Atacama, especialmente porque a área está ameaçada pela hiperexploração deste recurso vital. É um esforço tremendo, pois a água tem de ser trazida de camadas profundas, do lençol freático. A água está a ser retirada de muitas formas, e simultaneamente. Também é importante referir que o turismo é um dos pilares da economia e meio de subsistência para os habitantes desse deserto. Dos quase seis milhões de turistas estrangeiros que o Chile recebe anualmente, cerca de 400.000 visitam San Pedro de Atacama. Os impactos que estão a ocorrer na paisagem e também ao nível da flora e da fauna, afetam esta atividade. Quanto à qualidade, o Salar de Atacama tem as reservas de lítio de melhor qualidade em termos de concentração de lítio-potássio, bem como uma baixa relação magnésio-lítio.

Do ponto de vista geopolítico, a distribuição é outro aspeto importante, uma vez que o deserto de Uyuni tem o dobro do tamanho do deserto de Atacama, mas foi dada prioridade à extração de lítio do lado chileno dos Andes, porque o carbonato de lítio é mais concentrado no local e a sua exploração é mais barata. No entanto, a quantidade de água necessária para o obter é enorme.

2.5 Aplicações do Lítio

O hidróxido e o carbonato de lítio, principais produtos de uso industrial, são obtidos a partir dos minerais e salmouras ricas em lítio. Já os outros compostos de lítio são geralmente obtidos pela reação dos mesmos com o ácido do sal desejado. Assim, pelo tratamento adequado, o hidróxido e o carbonato são as matérias básicas para a preparação de outros compostos e do metal (Braga e Sampaio, 2008).

O lítio, suas ligas e compostos, têm uma ampla gama de aplicações. Possui calor específico mais alto do que qualquer outro elemento sólido, sendo usado em várias aplicações industriais que requerem transferências de calor, como as necessárias no fabrico de vidros e materiais cerâmicos. Outras aplicações incluem ligas metálicas, como a de alumínio (Al-Li), que podem também incorporar cobre, manganês e cádmio, no fabrico de metais leves e resistentes, usados na indústria aeronáutica. O LiOH é usado para remover o CO₂ do ar respirado em naves espaciais. O estearato de lítio (C₁₈H₃₅LiO₂) é usado como lubrificante de uso geral e de alta temperatura, e tem aplicações militares e na indústria da energia nuclear. O carbonato de lítio (Li₂CO₃) é usado em medicamentos antidepressivos (Jefferson Lab Resources, s.d.). O silicato de lítio (Na₂SiO₃) é um produto usado na consolidação de materiais pétreos do património construído.

Até finais da primeira década do século XXI, o mercado de produtos litiníferos baseava-se fundamentalmente na comercialização de concentrados minerais diversos (sobretudo silicatos de lítio extraídos de sistemas pegmatíticos e canalizados para as indústrias da cerâmica e vidro), e compostos químicos (principalmente carbonato, hidróxido ou cloreto de lítio), obtidos através da transformação industrial de alguns concentrados minerais, ou via exploração de precipitados salinos a partir da bombagem e tratamento de salmouras naturais em salares (Grosjean *et al.*, 2012; Kesler *et al.*, 2012; Ebensperguer *et al.*, 2005). Durante este período, o carbonato de lítio (Li₂CO₃) foi o principal composto transacionado e consumido por vários sectores industriais, o que inclusivamente justificava a utilização generalizada da unidade “equivalente carbonato de lítio” (LCE = *lithium carbonate equivalent*) na produção e uso desta matéria-prima. Ao carbonato de lítio, seguiam-se os diversos concentrados minerais passíveis de utilização direta em pastas cerâmicas, assim como na produção de vidro e de cimento com requisitos específicos.

O consumo de hidróxido de lítio (LiOH.H₂O) na indústria dos lubrificantes, tal como de compostos organo-litiníferos (de onde se destaca o butilítio – C₄H₉Li) no sector dos polímeros e do lítio metálico no exigente domínio das soldaduras especiais com alumínio usadas em número crescente de aplicações, não era também desprezível. O aumento acentuado das necessidades de lítio requeridas pelo sector das baterias recarregáveis, particularmente sentido desde 2013, perturbou de forma assinalável o balanço de mercado (Prior, *et al* 2019)

Este era um ponto de viragem esperado desde 2010, considerando apenas a produção de baterias para diversos equipamentos eletrónicos portáteis, como por exemplo: computadores portáteis, *tablets*, telemóveis, entre outros, mas cuja magnitude se acentuou manifestamente com o advento dos veículos elétricos. Porém, a (r)evolução desencadeada pelo sector das baterias não ficou por aqui, pois os recentes desenvolvimentos tecnológicos associados às baterias recarregáveis acopladas em veículos elétricos tem contribuído para a substituição gradual do Li_2CO_3 pelo $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Mantendo-se esta tendência de consumo, a procura de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ superará a de Li_2CO_3 a partir de 2022, podendo atingir ~50% da quota de mercado em 2025 (Moss, *et al* 2011; Peled, *et al* 2013).

Na Figura 18 encontra-se apresentada a distribuição por setor de consumo industrial (2011) dos produtos de lítio, com destaque para a aplicação no setor de baterias portáteis, vidros e cerâmicas e na indústria de graxas e lubrificantes (BAYLIS, 2012).

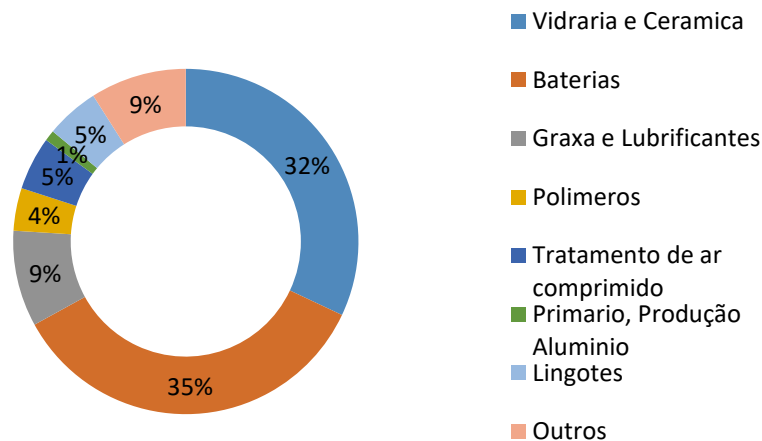


Figura 18-Aplicações globais do Lítio. Fonte: BGS 2016.

As aplicações do Lítio e dos seus compostos abrangem um amplo e diversificado espectro de indústrias, incluindo a cerâmica e o vidro, os lubrificantes industriais, aplicações médicas, baterias, siderurgia de alumínio, entre muito outros, contribuindo para a produção de uma ampla gama de bens transacionáveis, para além de poder ser utilizado para fins militares, na medicina, e outras possíveis utilizações.

2.6 Consumo de Lítio

Nas duas últimas décadas o consumo de lítio cresceu intensamente. Atualmente o mercado de baterias de íões de lítio não é o maior consumidor de lítio, mas futuramente será um dos maiores mercados.

A escalada recente do sector das baterias é vertiginosa. Até 2017 registou taxas de crescimento variáveis entre 10% a 15% ao ano e o consumo de lítio associado ultrapassou pela primeira vez o valor canalizado para os setores da cerâmica e vidro. Desde essa altura, a quota de mercado do setor não tem parado de subir, esperando-se que em 2026 exceda 64% do consumo global de lítio (mercado correspondente a 221 mil milhões de euros em 2024). Deste modo, em apenas 10 anos (2016 – 2026) a quantidade de produtos litiníferos absorvida pelos sectores industriais como um todo poderá passar de 196 mil toneladas (kt) LCE para valores próximos de 1000 kt LCE (nas perspetivas mais expansionistas) o que, inevitavelmente, exigirá incrementos muito significativos da produção atual (Hadjipaschalis *et al.*, 2009). O crescente mercado de baterias para veículos elétricos e híbridos está a desenvolver cada vez mais tecnologia nesta área, com a finalidade de oferecer maior potência e densidade energética, aumentando a aceleração e permitindo deslocamentos entre maiores distâncias. Este facto deve acarretar futuramente um aumento na produção de baterias de íões de lítio. De facto, os analistas indicam que o mercado global de baterias de íões lítio deve crescer de 28,23 biliões de € em 2015 para 73,63 biliões de € em 2024. Um relatório sugere que em 2040 os veículos elétricos representarão 35% de todas as vendas de carros novos (Swain, B.2017).

Na figura 19 é ilustrada a repartição das quotas de consumo (%) dos principais produtos de lítio. Os valores percentuais para o ano de 2025 representam estimativas médias de várias projeções baseadas nas tendências de crescimento do mercado quanto a possíveis consumos dos referidos produtos litiníferos (Rydh & Svard, 2003).

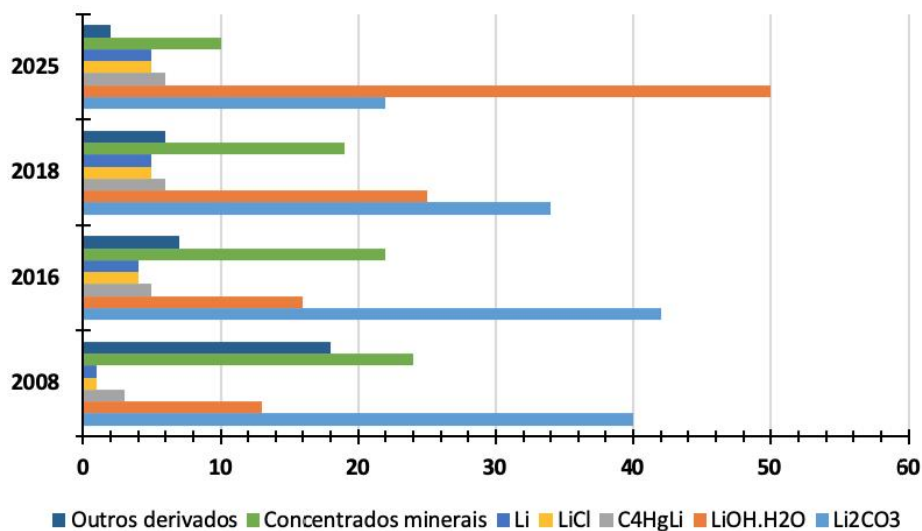


Figura 19- Repartição das quotas de consumo (%) dos principais produtos de lítio.

TRABALHO DE REVISÃO

3. Armazenamento de Energia
4. Caracterização dos Resíduos
5. Tecnologias Sustentáveis

3 Armazenamento de energia

Existem atualmente diversos tipos de baterias para aplicações em sistemas de energia, os quais são produzidos em vários tamanhos, consoante o tipo de aplicações desejadas, sendo as mais comuns atualmente divididas nos seguintes grupos básicos: baterias-padrão (chumbo-ácido, Ni-Cd), baterias modernas (Ni-MH, Li-ion, Li-pol), baterias especiais (Ag-Zn, Ni-H₂), baterias de fluxo ((Br₂-Zn, bateria de fluxo de vanádio -*Redox Vanadium Battery*)) e pilhas de alta temperatura (Na-S, Na-cloreto metálico). Estas baterias constituem um grande grupo de tecnologias que são potencialmente adequadas para uma ampla gama de necessidades do mercado. Na presente dissertação, a tecnologia de armazenamento de energia que é alvo de estudo e análise são as baterias de íões de Lítio.

3.1 Baterias

A bateria é um dispositivo que armazena corrente elétrica a partir de reações de oxirredução. Este termo refere-se a um processo químico durante o qual ocorre a oxidação (perda de eletrões) e a redução (ganho de eletrões). Como resultado, tem-se a produção de energia elétrica. As baterias são constituídas por um conjunto de pilhas. Estas apresentam um ânodo e um cátodo, que entram em contacto com um condutor elétrico, o eletrólito. Também podem ser chamadas de pilhas secundárias, baterias secundárias ou acumuladores.

Neste capítulo, serão abordados alguns conceitos básicos das baterias. Quando se torna necessário trabalhar/escolher uma bateria para um determinado projeto ou aplicação, existem alguns conceitos a ter em conta, sendo o foco principal as baterias de íões de lítio e a sua utilização para armazenamento de energia.

3.1.1 História

Em 1791, Luigi Galvani, professor de Biologia e de Fisiologia da Universidade de Bolonha, fazia experiências com uma rã morta, a cujo nervo espinhal amarrou um fio de cobre e, todas as vezes que o fio e os pés do animal tocavam num disco de ferro, as pernas sem vida contraíam-se. Galvani publicou essas suas observações. Achava que a ação decorria da eletricidade produzida no próprio animal. Volta leu a experiência e teve dúvidas. Em 1792, Volta iniciou algumas pesquisas, partindo das notas de Galvani sobre os movimentos de contração da rã morta. Não estava convencido de que se tratasse de “eletricidade animal”. Volta ofereceu uma explicação mais plausível: a eletricidade, neste caso, era produzida pelo contacto entre os dois metais - o cobre e o

ferro - cujas cargas elétricas tinham sido ativadas por um fator de desequilíbrio entre os seus potenciais elétricos. Ou seja, por uma força eletromotriz.

Desenvolveu uma tábua de tensão que foi divulgada em 1793, referente aos metais. As suas pesquisas levaram à criação da pilha em 1800, que construiu empilhando discos de cobre e zinco, separados por algodão humedecido em ácido sulfúrico. No entanto, os modelos de pilhas originais de Volta apresentavam algumas falhas técnicas. Uma delas era a fuga do eletrólito, que causava curto-circuito devido ao peso dos discos, comprimindo o pano envolvido na mistura.

O escocês William Cruickshank resolveu o problema colocando os elementos numa caixa. As placas foram colocadas horizontalmente numa calha, ao invés de verticalmente numa coluna. Tal configuração ficou conhecida como a “bateria da calha”, Figura 20.

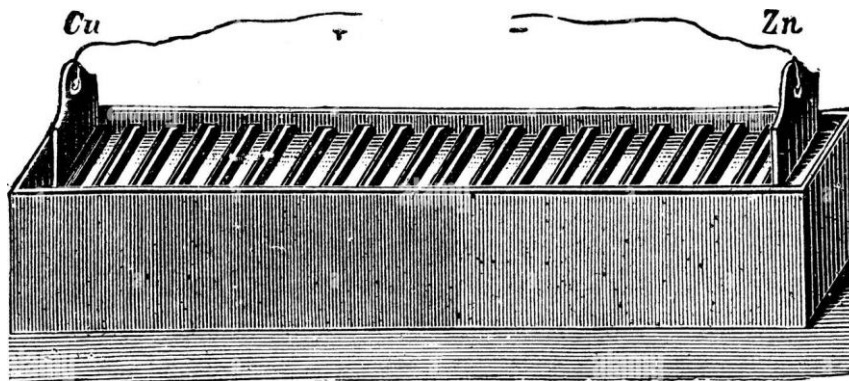


Figura 20-Bateria da Calha.

As baterias continuam em constante desenvolvimento, num mundo em que a procura é cada vez maior pelo armazenamento de energia, sendo que um conceito ou uma pesquisa científica pode levar uma década ou mais para que se torne um produto comercialmente viável. O melhor tipo de bateria é definido pelas restrições de cada projeto (custo, espaço, temperatura, etc.) e pela sua aplicação.

3.1.2 Classificação de Baterias

As baterias podem ser classificadas como recarregáveis ou não recarregáveis. Uma bateria não recarregável é denominada de primária, enquanto uma bateria secundária é tida como uma bateria recarregável. Dentro destas classificações, existem ainda

outras que servem para distinguir estruturas particulares, como é o caso das *fuel cells*. As baterias primárias são difíceis de carregar de uma forma eficiente e são normalmente descartáveis. Estas baterias apresentam baixo custo, são leves e geralmente usadas em brinquedos, equipamento fotográfico, em memórias de *backup* e iluminação portátil. As vantagens destas são a alta densidade energética, quer com taxas de descarga baixas ou moderadas, sendo também de fácil uso e praticamente não necessitam de manutenção.

Quanto às baterias secundárias, estas podem ser recarregadas, após a descarga, através da passagem de uma corrente no sentido oposto à corrente de descarga. Estas baterias são muito usadas no armazenamento de energia elétrica. Estas baterias podem ser classificadas em duas categorias. Na primeira categoria estão as aplicações que usam a bateria como um dispositivo de armazenamento, que se encontra ligado a uma fonte de energia, tendo como função fornecer energia a determinados componentes do sistema. São exemplos disto os sistemas de automóveis, aviões, fontes UPS (*uninterruptible power supply*), veículos híbridos, SES (*stationary energy storage*) entre outros. Na segunda categoria, inserem-se as aplicações que usam uma bateria secundária como uma bateria primária, mas após a descarga estas são recarregadas ao invés de serem descartadas. As baterias secundárias são muitas vezes usadas na eletrónica de consumo como, computadores portáteis, ferramentas elétricas, veículos elétricos e também para redução de custos, ou seja, pode-se recarregar ao invés de comprar uma nova (Linden and Thomas Reddy, 2010)

3.1.3 Parâmetros da bateria

Seguidamente são apresentados alguns dos principais parâmetros que definem uma bateria:

- ✓ **Auto- descarga** – é a perda de carga que ocorre na bateria quando estas não estão em uso. A auto descarga ocorre devido a reações eletroquímicas internas (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Capacidade nominal (Ah)** – é o total de Amperes-hora que uma bateria totalmente carregada consegue armazenar. A capacidade de carga de uma bateria diminui, ao longo do tempo e uso, com o fornecimento à tensão nominal, comparativamente à capacidade nominal do original, conforme referido pelo fabricante (Diretiva Europeia 2020/0353 - 2020);
- ✓ **Ciclo de vida** – é o número de ciclos de carga-descarga que uma bateria pode suportar até que comece a apresentar falhas no seu desempenho (Hannan *et al.*, 2018);

- ✓ **Densidade de potência (W/l)** – é a potência disponível por unidade de volume. É um parâmetro importante para definir o desempenho pretendido no volume do *pack* de baterias (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Densidade energética (Wh/l)** – é a quantidade de energia armazenada por unidade de volume, podendo também ser designada por densidade de energia volumétrica. Conhecendo a densidade energética da bateria e o consumo do veículo, e definindo a autonomia pretendida, é possível chegar ao volume necessário para o *pack* de baterias (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Eficiência de carga (%)** – está relacionada diretamente com a taxa de carregamento. Quanto maior for o fluxo de iões, maior será o carregamento da bateria (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Eficiência energética (%)** – está relacionada com a energia líquida fornecida pela bateria durante um ensaio de descarga e a energia total necessária para a reposição do estado de carga inicial com uma carga padrão (Diretiva Europeia 2020/0353 2020);
- ✓ **Energia específica (Wh/kg)** – é a quantidade de energia armazenada por unidade de massa. O cálculo da energia específica e o conhecimento do consumo do veículo possibilita determinar a massa de *pack* de baterias para pré-definir a autonomia (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Estabilidade térmica** – é a capacidade de manter a temperatura dentro do intervalo de temperatura estabelecida, de acordo com o funcionamento normal (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Potência (W)** – é a quantidade de energia que uma bateria fornece por unidade de tempo. A perda da potência da bateria diminui, conforme o uso e ao longo do tempo, conforme a quantidade de potência que consegue fornecer à tensão nominal (Diretiva Europeia 2020/0353 2020);
- ✓ **Potência específica (W/kg)** – corresponde à potência por unidade de massa. O cálculo da potência específica determina a massa do *pack* de baterias para alcançar o desempenho pretendido (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Resistência interna (Ω)** – corresponde à diferença do fluxo de corrente no interior de uma célula ou bateria (Diretiva Europeia 2020/0353 -2020);

- ✓ **Segurança** – é o ponto mais importante, devido à necessidade de operar adequadamente sem comprometer a segurança dos utilizadores (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Temperatura de trabalho (°C)** – é a temperatura aconselhável para funcionamento da bateria (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Tensão nominal (V)** – é a tensão de referência da bateria, variando conforme a composição química das células da bateria, tipo de ligação e quantidade de células e módulos em paralelo/série (Hannan *et al.*, 2018);
- ✓ **Tolerância de sobrecarga (%)** – é o resultado da separação por eletrólise da água no eletrólito, devido à sobrecarga que varia com a probabilidade de ignição do oxigénio e hidrogénio (Hannan *et al.*, 2018).

3.2 Baterias de Iões de Lítio

A mobilidade da sociedade do século XXI levanta questões de sustentabilidade energética, tanto a nível da produção de energia como do seu armazenamento. As baterias baseadas em lítio tornaram-se numa importante tecnologia para aplicações não estacionárias, como é o caso de telemóveis, computadores portáteis (possuem cerca de 50% da fatia de mercado em dispositivos portáteis) e veículos elétricos. O tipo mais comum é o das baterias de ião-lítio (*Lithium-ion battery*), que são bastante flexíveis, permitindo descargas que vão de horas a semanas (Electrical Energy Storage, 2011). Comparativamente às tecnologias anteriormente descritas, apresentam uma maior densidade energética e uma eficiência superior (entre 90 a 100%) (Hadjipaschalis, 2008). A sua voltagem também é superior, o que faz com que por exemplo uma bateria de ião-lítio de 3.7 Volt possa substituir três baterias de NiCd com uma voltagem de 1.2 Volt. A introdução deste tipo de tecnologia para aplicações estacionárias necessita de condições mais específicas de embalagem e de um circuito especial de proteção para o caso de ocorrer uma sobrecarga. Estas alterações tornam-se num obstáculo, pois fazem subir o custo do armazenamento de energia em €/kWh. (Electrical Energy Storage, 2011). Outra desvantagem é a instabilidade da bateria de iões de lítio a altas temperaturas. No entanto, é uma tecnologia que continua a ter um potencial de desenvolvimento considerável (Hadjipaschalis, 2008).

3.2.1 História

Os estudos para o fabrico das baterias de iões de lítio começaram durante a crise do petróleo na década de 1970, quando Stanley Whittingham trabalhava no desenvolvimento de métodos que poderiam revolucionar as tecnologias sem utilizar

combustíveis fósseis. Começou então a desenvolver uma bateria com um cátodo (polo positivo) feito de dissulfeto de titânio e o ânodo (polo negativo) de lítio metálico, que apresenta uma forte tendência para libertar elétrons. No entanto, o lítio metálico é reativo e a bateria era muito explosiva para ser viável. Foi então que John Goodenough previu que o cátodo teria um potencial ainda maior se fosse fabricado usando um óxido de metal em vez de um sulfeto de metal. Em 1980, ele demonstrou que o óxido de cobalto com íons de lítio intercalados poderia produzir até quatro volts, avanço importante e que levaria a baterias muito mais poderosas.

Então, foi a vez de Akira Yoshino se envolver na invenção e, tendo o cátodo de Goodenough como base, criou a primeira bateria comercialmente viável de íons de lítio em 1985. Em vez de usar lítio reativo no ânodo, ele usou coque de petróleo, material rico em carbono. O resultado foi uma bateria leve e resistente, que poderia ser carregada centenas de vezes antes que o seu desempenho se deteriorasse.

A Academia Nobel premiou os três cientistas que inventaram as baterias de íons de lítio. John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino na área da Química em 2019, pois foram os responsáveis pela criação da tecnologia, que é uma das descobertas mais importantes para armazenamento de energia (Figura 21).



Figura 21-Trio que inventou a bateria de lítio.

(M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough e Akira Yoshino)

3.2.2 Constituição

As baterias à base de íons de lítio são baterias leves, compactas e funcionam com uma tensão na ordem dos 4 V. A estrutura mais convencional da bateria de íons de lítio é constituída por um ânodo de grafite (*microbeads*, *mesocarbon*), um cátodo formado por um óxido de lítio metal (LiMO_2 , LiCoO_2) e um eletrólito formado a partir de sal de lítio, misturado num solvente orgânico embebido num separador (Scrosati, 2010) Na figura 22 está representada uma configuração convencional de uma bateria de íons de lítio cilíndrica.

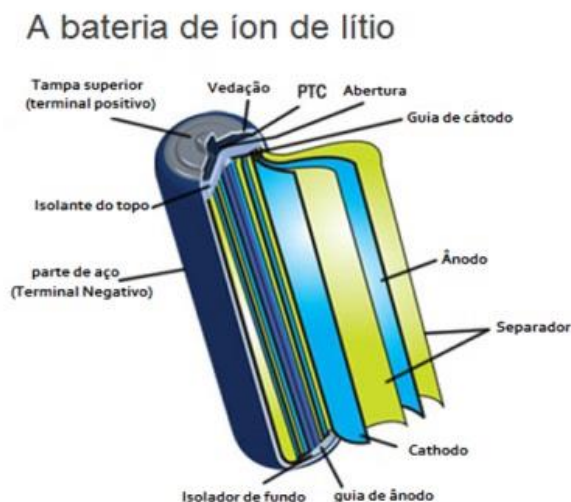


Figura 22-Configuração convencional de uma bateria de íões de lítio cilíndrica.

A principal característica das baterias de íões de lítio relaciona-se com o facto de os materiais ativos de ambos os eléctrodos, ânodo e cátodo, possuírem compostos com propriedades de intercalação, isto é, a reação química produzida é reversível, permitindo inserir e extrair íões de lítio entre os dois eléctrodos. Assim, o íão de lítio não sofre redução nem oxidação, é simplesmente inserido e extraído dos materiais dos eléctrodos (Fergus, 2010). Para que este processo seja eficaz, é necessário que os materiais ativos tenham estruturas adequadas à inserção e extração dos íões. São estas estruturas que diferenciam as várias baterias de íões de lítio, podendo apresentar-se de forma laminar ou estruturadas, dependendo dos materiais constituintes do ânodo e do cátodo (Fergus, 2010).

Uma bateria de íões lítio é composta pelos seguintes componentes, conforme a figura 22:

- ✓ Cátodo - é o componente que define as principais características de uma bateria, como a densidade de energia, densidade de potência, a vida útil e o custo (Berckmans et al., 2017).
- ✓ Ânodo - geralmente é de grafite, material de baixo custo, bom desempenho eletroquímico, abundantemente disponível e com pequena oscilação de volume em carregamento e descarregamento. Se forem adicionadas pequenas quantidades de silício, a densidade de energia pode ser aumentada, mas a sua

utilização em quantidades elevadas pode resultar em problemas como expansão de volume e a redução de vida útil (Berckmans et al., 2017).

- ✓ Eletrólito - tem como função transportar íões do ânodo para o cátodo, ou vice-versa, garantindo o mínimo possível de reações colaterais com os íões de lítio. Normalmente é composto por água e alguns sais dissolvidos, para garantir uma boa condutividade iônica (Berckmans et al., 2017).
- ✓ Separador - tem como objetivo enfraquecer o transporte de eletrões enquanto intervém no restante processo, sendo baseado em filmes poliméricos ou de compósitos polímeros-cerâmicos (Berckmans et al., 2017). É formado por membranas microporosas que permitem a troca iônica que garantem a separação efetiva entre os elétrodos, prevenindo o curto-circuito.

Existem diversos tipos de baterias com composições químicas diferentes, sendo que alguns fabricantes de veículos incluem o manganês, cobalto, níquel, entre outras opções. Este tipo de bateria tem sido a mais usada em veículos elétricos, pois é aquela que apresenta maior densidade de energia e de potência, mesmo apresentando um custo elevado e alguns requisitos ao nível da segurança (Hua *et al.*, 2020). A vida útil de uma bateria de íões de lítio (LIB - *Lithium-Ion Battery*, na literatura inglesa) é tipicamente de 170000 a 250000 km, podendo ser inferior quando sujeita a uma potência de carregamento superior a 50 kW (Casals *et al.*, 2019). Quando as baterias perdem 20% da sua capacidade inicial, considera-se que já não são adequadas para tração, pois podem apresentar problemas relacionados com a capacidade de condução, tais como uma diminuição de energia na saída, problemas de segurança e perda na capacidade de armazenamento de energia (Rallo *et al.*, 2020).

3.2.2.1 Funcionamento

De uma forma simplista, uma bateria pode ser vista como um dispositivo que armazena energia. Esta energia pode ser armazenada sob a forma de energia química, que depois será disponibilizada como energia elétrica (Nava Ariel, 2005). Este dispositivo é constituído por três componentes: dois elétrodos e um eletrólito. Por definição, o segundo é uma substância ou material que contém íões livres. Esta característica proporciona-lhe uma elevada condutividade iônica, bem como elevada resistividade elétrica. Quanto aos elétrodos, são condutores elétricos normalmente utilizados para permitir contacto com o eletrólito. Ao elétrodo positivo chama-se cátodo, enquanto o negativo é designado por ânodo. Os dois elétrodos encontram-se separados pelo eletrólito. A reação química, designada de *redox* (oxidação-redução) (João Ribeiro, 2008), que ocorre numa bateria, implica a perda de íões por parte do cátodo, que serão absorvidos pelo ânodo. Este fluxo de íões forma a corrente que poderá ser retirada da bateria (Kiehne, 2003).

Quando os elétrodos são conectados um ao outro através de um circuito externo, pelo qual os eletrões do polo negativo fluirão para o positivo, este é o processo de descarga da bateria (Xu, 2004). Simultaneamente, os iões passam através do eletrólito, mantendo assim um balanço nas cargas. Caso se pretenda recarregar a bateria, será necessário aplicar uma tensão no sentido inverso (figura 23) (Armand, 2008).

As baterias, por sua vez, são compostas por uma ou várias células e, dependendo do seu uso final, existem diferentes tipos: as células cilíndricas, usadas na maioria de veículos elétricos, consistem em lâminas de diferentes componentes que se enrolam até formarem um cilindro, enquanto as células planas, como as dos celulares e computadores portáteis, utilizam um polímero de iões de lítio na forma de lâminas empilhadas. Além disso, as baterias de iões de lítio incorporam outros elementos que melhoram o seu desempenho e segurança: um sensor de temperatura, um circuito regulador de tensão e um monitor do estado de carga. Esses componentes controlam a carga e o fluxo de corrente, registam a última capacidade alcançada na carga completa e controlam a temperatura, que pode afetar negativamente a vida da bateria.

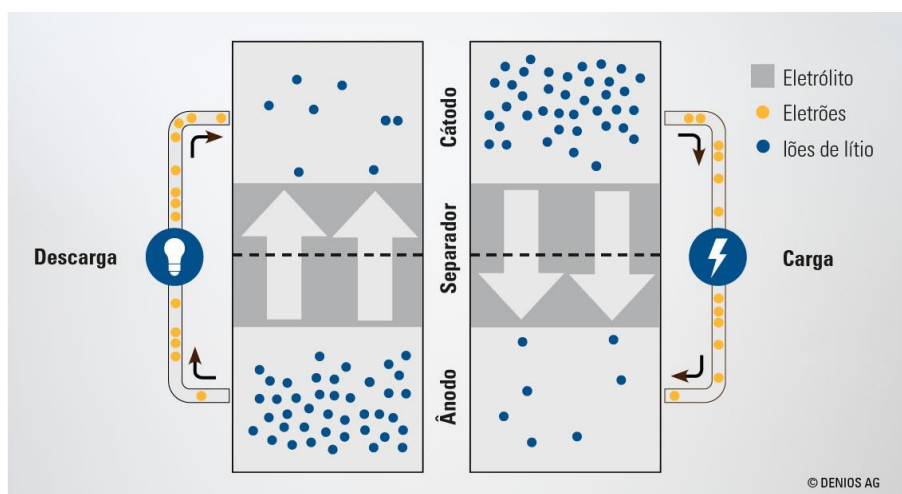


Figura 23-Processo de carga e descarga respetivamente.

Em termos gerais, a figura 23 apresenta um exemplo de uma bateria de íons de lítio recarregável, assim como a reação química que ocorre no processo de carga e de descarga da mesma. De notar que nem todas as baterias de lítio são recarregáveis. Uma bateria de lítio recarregável envolve uma reversibilidade de inserção/extração de íons de lítio de um elétrodo para o outro, ou seja, o conceito destas baterias passa por aprisionar os átomos de lítio num circuito fechado. Os elétrodos encontram-se separados pelo eletrólito, que permite a passagem só de íons de lítio, já os elétrodos só permitem a passagem de eletrões. A descarga de uma bateria ocorre quando é

conectado um circuito externo à mesma. Este evento provoca uma reação de redução no cátodo e uma reação oxidação no ânodo, o que fará com que os eletrões fluam pelo circuito externo. Na carga ocorre uma extração de iões de lítio do cátodo para o ânodo. Na carga da bateria ocorre também uma reação *redox* (redução/oxidação) assistida por um fluxo de eletrões, uma corrente inserida no sentido inverso, que fará com que os iões extraídos/inseridos voltem ao seu elétrodo inicial.

3.2.2.2 *Vantagens e desvantagens*

O custo, desempenho e segurança das baterias de iões de lítio, em que os iões de lítio se movem do elétrodo negativo para o elétrodo positivo durante a descarga, e fazem o trajeto oposto na recarga, dependem do tipo de bateria de iões de lítio.

Vantagens

- ✓ Alta tensão de operação;
- ✓ Alta densidade energética (gravimétrica e volumétrica);
- ✓ Baixa taxa de auto - descarga (menos de 10 % por mês);
- ✓ Operam sobre uma vasta gama de temperaturas;
- ✓ Baterias mais leves comparadas com as outras;
- ✓ Têm o dobro da capacidade das baterias de níquel;
- ✓ Para efetuar o carregamento da bateria não é necessária a descarga máxima, nem carregamento total;
- ✓ Carga muito maior;
- ✓ Não é preciso carregar antes de usar pela primeira vez;
- ✓ Não existe o efeito memória.

Desvantagens

- ✓ Tempo de vida está relacionado com níveis de carga elevada e temperaturas elevadas;
- ✓ A resistência interna faz com que a tensão caia em carga;
- ✓ Existem requisitos de segurança para evitar sobreaquecimento ou sobrecarga, pois existe o risco de incêndio ou explosão;
- ✓ Preço elevado;
- ✓ Mau desempenho após alguns ciclos de carga/descarga;
- ✓ Processo de carregamento moroso;
- ✓ Características desvantajosas ao nível da segurança.

É importante também referir que as baterias de lítio apresentam uma maior corrente e tempo de vida em relação às convencionais de níquel-cádmio, níquel hidreto metálico

e chumbo ácido. A figura 24 demonstra uma comparação entre os diferentes tipos de baterias a nível de densidade de potência e densidade energética.

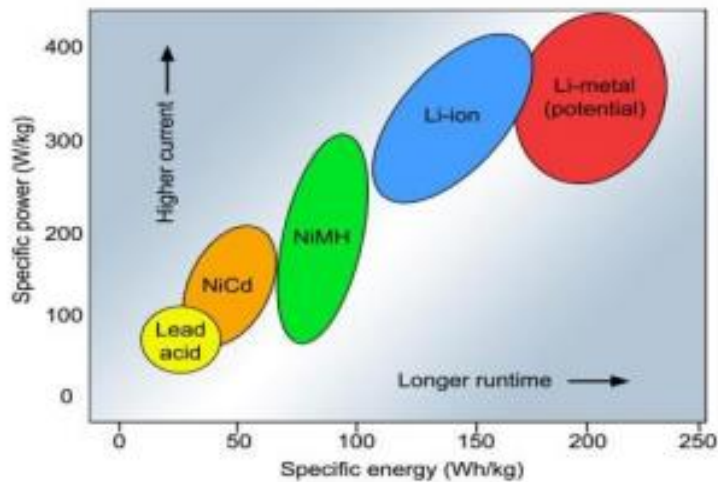


Figura 24-Comparação das densidades de potência e energética dos diferentes tipos de bateria.

Em suma, as vantagens das baterias de íões de lítio incluem a elevada eficiência, de até 97%, o tempo de resposta na ordem dos milissegundos, a elevada densidade de energia e de potência e, conseqüentemente, a pequena dimensão e peso, e uma auto descarga tipicamente baixa.

3.3 Ciclo de vida das baterias de lítio

O tempo de vida de uma bateria é expresso em número de ciclos de carga/descarga, e indica a longevidade expectável de uma bateria. Normalmente este índice vem referido a uma taxa de descarga, indicando a longevidade expectável, quando os ciclos de carga/descarga não excedem a taxa de descarga referida. A vida útil de uma bateria de íões de lítio é tipicamente de 170 000 a 250 000 km, podendo ser inferior quando sujeita a uma potência de carregamento superior a 50 kW (Casals, et al 2019).

Com a procura crescente do lítio, a reciclagem de produtos em fim-de-vida, nomeadamente das baterias de íões de Li é fundamental, de forma a implementar um sistema de economia circular para este metal. Com o desenvolvimento do veículo elétrico, esta questão tornar-se-á estratégica. A maioria dos processos de reciclagem deste tipo de baterias, atualmente vigentes, estão mais focados na recuperação de outros metais de valor presentes nas baterias (como o cobalto e o níquel), mas os processos futuros de terão que encarar a recuperação do lítio como um objetivo prioritário. Na Europa, um dos principais desafios atuais relaciona-se com o risco de fornecimento de matérias-primas, dada a dependência da sua importação, com destaque para o cobalto, um metal com disponibilidade crítica, mas também para o

lítio, a grafite e outras matérias-primas. Da reciclagem de baterias em fim-de-vida resulta um conjunto diversificado de materiais com interesse económico. Destacam-se o alumínio dos invólucros dos *packs*, módulos e células, e os materiais dos eletrodos, de onde se recuperam os metais mais valiosos, como o cobalto, o níquel e o lítio.

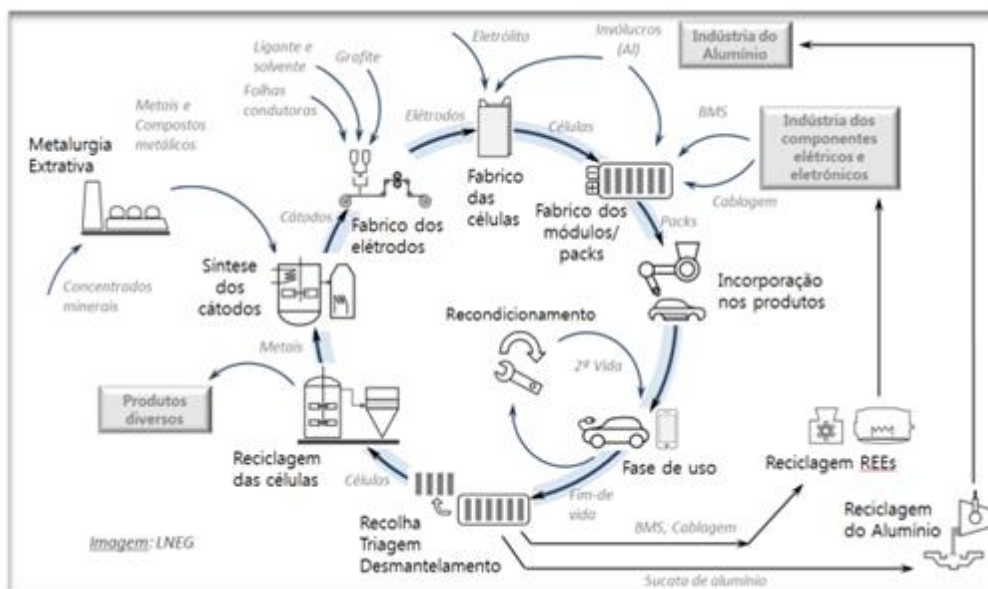


Figura 25-Ciclo de vida das baterias.

As baterias são um exemplo onde a aplicação dos conceitos de economia circular é particularmente relevante, pela gestão eficiente de todos os fluxos no processo produtivo, pela aplicação de *ecodesign* que promove o prolongamento do tempo de vida do produto (facilitação da manutenção/reparação/substituição de componentes), pelo seu recondicionamento e aplicações em segunda vida, e ainda pela reciclagem eficiente após o fim-de-vida (Figura 25).

A figura 26 apresenta um esquema do ciclo de vida útil das baterias, iniciando-se na extração da matéria-prima, a produção e o uso em veículos. Após o fim de vida útil da bateria para utilização em veículos elétricos, inicia-se um ciclo em direção à economia circular que se refere ao segundo uso da bateria antes da reciclagem.

A figura 27 mostra um esquema com as soluções para baterias de íões de lítio após o fim de vida para 2030. Tal como se pode observar, em 2030, para cada 125 mil veículos elétricos em fim de vida, das 105 mil baterias em fim de vida, cerca de 84%, serão encaminhadas para reutilização e as restantes 20 mil, cerca de 16%, serão encaminhadas para reciclagem.

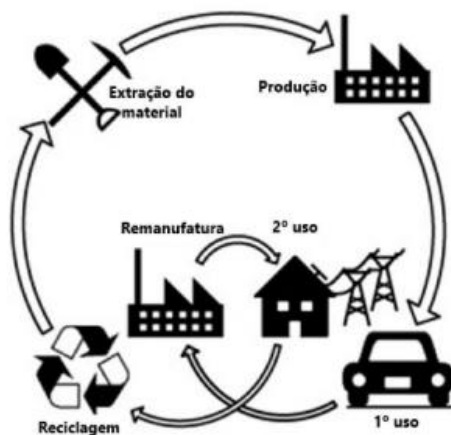


Figura 26-Ciclo de vida das baterias de íões de lítio, adaptado de Casals *et al.* (2019)

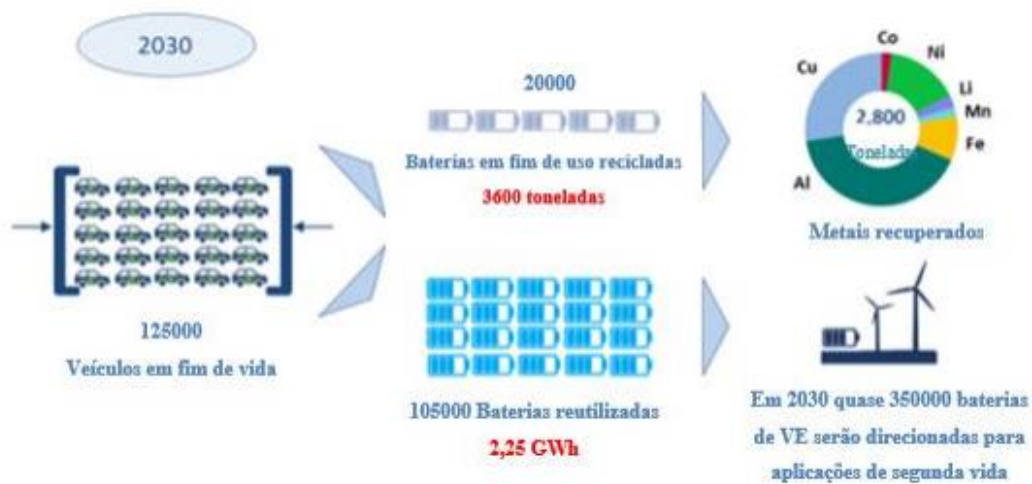


Figura 27-: Soluções para baterias de íões lítio em fim de vida, adaptado de “Element Energy” (2020).

4 Caracterização dos resíduos

4.1 Introdução

A bateria de íões de lítio promoveu uma grande revolução tecnológica nos equipamentos eletrónicos em meados de 1991 (Tao *et al.*, 2014). De entre as suas vantagens, podem-se destacar: pequenas dimensões, baixo peso, bom desempenho, sem efeito de memória, ou seja, a bateria não “vicia” e proporcionam maior energia por unidade de volume do que algumas baterias como, por exemplo, a de níquel-cádmio (NiCd) ou de níquel-hidreto metálico (NiMH). Devido a estas vantagens, as baterias de íões de lítio são usadas principalmente como fonte de energia para telemóveis, computadores portáteis entre outros dispositivos eletrónicos (Ferreira *et al.*, 2009; Granata *et al.*, 2012; Gonçalves *et al.*, 2015). Segundo Wu *et al.* (2008), a bateria de um telemóvel pode conter até 12 elementos. As baterias de íões de lítio são constituídas com 5-20% (m/m) de cobalto, 5-7% (m/m) de lítio, e 5-10% de Ni. Os restantes elementos são cobre, alumínio, manganês e ferro (Nan *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2014; Nayaka *et al.*, 2016). Além disso, as baterias de íões de lítio também contêm eletrólitos tóxicos e inflamáveis (Nayaka *et al.*, 2016).

Com isto, a Diretiva Europeia 66/2006 declarou a necessidade de reduzir os efeitos poluentes relacionados com os resíduos de pilhas e acumuladores. Taxas de recolha obrigatórias e recuperação de material alvo foram então estabelecidas: taxas de recolha de 25% e 45% no prazo de 2012 e 2016, respetivamente, e 50% de recuperação de material para baterias de íões de lítio (Granata *et al.*, 2012).

A crescente procura de baterias de íões de lítio leva à preocupação com relação ao descarte incorreto em aterros e a reciclagem, uma vez que os elementos que as constituem são considerados nocivos à saúde e ao meio ambiente. Em contacto com o solo, esses resíduos podem contaminar o lençol freático e, se incinerados de forma precária, podem poluir o ar pela libertação de materiais tóxicos. Além disso, muitas destas substâncias podem persistir no meio ambiente, bio acumulando-se pela cadeia alimentar e causando alguns problemas de saúde, como por exemplo, a desregulação endócrina e a neurotoxicidade, que se podem perpetuar por gerações (Wu *et al.*, 2008, Frazzoli *et al.*, 2010, Babu *et al.*, 2007)

O aumento do consumo de equipamentos eletroeletrónicos produz uma grande quantidade de resíduos que contêm metais pesados como o cobalto e o lítio (Ma *et al.*, 2013). Assim sendo, a recolha destes materiais é essencial para prevenir a contaminação do ambiente. Uma simples pilha é suficiente para contaminar a área de um campo de futebol durante 50 anos.

4.2 Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

Os REEE (Resíduos de Equipamento Elétrico e Eletrónico) são qualquer EEE (Equipamento Elétrico ou Eletrónico) de que o detentor se desfaz ou tem a intenção/ obrigação de se desfazer, incluindo todos os componentes, subconjuntos e materiais consumíveis que fazem parte integrante do equipamento, quando este é descartado. Entende-se por EEE os equipamentos dependentes de corrente elétrica ou de campos eletromagnéticos para funcionarem corretamente, bem como os equipamentos para geração, transferência e medição dessas correntes e campos, e concebidos para utilização com uma tensão nominal não superior a 1000 V para corrente alternada, e 1500 V para corrente contínua.

Os REEE resultam da utilização de vários equipamentos, como por exemplo computadores, aspiradores, frigoríficos e máquinas de lavar. Estes equipamentos encontram-se organizados em seis categorias, que são descritas de seguida:

Categoria 1: Equipamentos de regulação da temperatura

- ✓ Frigoríficos;
- ✓ Congeladores;
- ✓ Equipamentos de distribuição automática de produtos frios;
- ✓ Equipamentos de ar condicionado;
- ✓ Equipamentos desumidificadores;
- ✓ Bombas de calor;
- ✓ Radiadores a óleo;
- ✓ Outros equipamentos de regulação da temperatura que utilizem para o efeito outros fluidos que não a água.

Categoria 2: Ecrãs, monitores e equipamentos com ecrãs de superfície superior a 100 cm²

- ✓ Ecrãs;
- ✓ Aparelhos de televisão;
- ✓ Molduras fotográficas;
- ✓ LCD;
- ✓ Monitores;
- ✓ Computadores portáteis.

Categoria 3: Lâmpadas

- ✓ Lâmpadas fluorescentes clássicas;
- ✓ Lâmpadas fluorescentes compactas;
- ✓ Lâmpadas de descarga de alta intensidade, incluindo lâmpadas de sódio sob pressão e lâmpadas de haletos metálicos;
- ✓ Lâmpadas de sódio de baixa pressão;
- ✓ LED.

Categoria 4: Equipamentos de grandes dimensões (com qualquer dimensão externa superior a 50 cm)

- ✓ Máquinas de lavar roupa;
- ✓ Secadores de roupa;
- ✓ Máquinas de lavar loiça;
- ✓ Fogões;
- ✓ Fornos elétricos;
- ✓ Placas de fogão elétricas;
- ✓ Luminárias;
- ✓ Equipamento para reproduzir sons ou imagens;
- ✓ Equipamento musical (excluindo tubos de órgãos instalados em igrejas);
- ✓ Aparelhos utilizados no tricô e tecelagem;
- ✓ Macrocomputadores (*mainframes*);
- ✓ Impressoras de grandes dimensões;
- ✓ Copiadoras de grandes dimensões;
- ✓ Dispositivos médicos de grandes dimensões;
- ✓ Instrumentos de monitorização e controlo de grandes dimensões;
- ✓ Distribuidores automáticos de grandes dimensões que fornecem produtos e dinheiro;
- Painéis fotovoltaicos.

Categoria 5: Equipamentos de pequenas dimensões (sem dimensões externas superiores a 50 cm)

- ✓ Aspiradores;
- ✓ Aparelhos de limpeza de alcatifas;
- ✓ Aparelhos utilizados na costura;

- ✓ Luminárias;
- ✓ Micro-ondas;
- ✓ Equipamentos de ventilação;
- ✓ Ferros de engomar;
- ✓ Torradeiras;
- ✓ Facas elétricas;
- ✓ Cafeteiras elétricas;
- ✓ Relógios;
- ✓ Máquinas de barbear elétricas;
- ✓ Balanças;
- ✓ Aparelhos para cortar o cabelo e outros aparelhos para o cuidado do corpo;
- ✓ Calculadoras de bolso;
- ✓ Aparelhos de rádio;
- ✓ Câmaras de vídeo;
- ✓ Gravadores de vídeo;
- ✓ Equipamentos de alta-fidelidade;
- ✓ Instrumentos musicais;
- ✓ Equipamento para reproduzir sons ou imagens;
- ✓ Brinquedos elétricos e eletrónicos;
- ✓ Equipamentos de desporto;
- ✓ Computadores para ciclismo, mergulho, corrida, remo, e outros desportos;
- ✓ Detetores de fumo;
- ✓ Reguladores de aquecimento;
- ✓ Termóstatos;
- ✓ Ferramentas elétricas e eletrónicas de pequenas dimensões;
- ✓ Dispositivos médicos de pequenas dimensões;
- ✓ Instrumentos de monitorização e controlo de pequenas dimensões
- ✓ Distribuidores automáticos de pequenas dimensões;
- ✓ Equipamentos de pequenas dimensões com painéis fotovoltaicos integrados.

Categoria 6: Equipamentos informáticos e de telecomunicações de pequenas dimensões (com nenhuma dimensão externa superior a 50 cm)

- ✓ Telemóveis;
- ✓ GPS;
- ✓ Calculadoras de bolso;
- ✓ Routers;
- ✓ Computadores pessoais;
- ✓ Impressoras;
- ✓ Telefones;
- ✓ Consumíveis de impressão.

4.2.1 Gestão de resíduos

A gestão de resíduos de pilhas e acumuladores (P&A) é regulamentada pelo Decreto-Lei nº 6/2009, de 6 de janeiro, que estabelece o regime de colocação no mercado de pilhas e acumuladores e o regime de recolha, tratamento, reciclagem e eliminação dos respetivos resíduos.

As disposições do DL 6/2009, que transpõe para a ordem jurídica interna a Diretiva nº 2006/66/CE, são aplicáveis a todos os Produtores de resíduos de pilhas e acumuladores, independentemente da técnica de venda utilizada, e abrangem todas as pilhas e acumuladores, independentemente da sua forma, volume, peso, materiais ou utilização, os quais são classificados nas seguintes categorias:

- ✓ **Pilhas e Acumuladores Portáteis:** qualquer pilha, pilha-botão, bateria de pilhas ou acumulador que seja fechado hermeticamente, possa ser transportado à mão e não seja uma bateria ou acumulador industrial, nem uma bateria ou acumulador para veículos automóveis, nomeadamente as pilhas constituídas por um elemento único, como, por exemplo, as pilhas AA e AAA, bem como as pilhas e acumuladores utilizados em telemóveis, computadores portáteis, ferramentas elétricas sem fios, brinquedos e aparelhos domésticos:

Nestas categorias incluem-se os seguintes P&A: Alcalinas, Lítio, Zinco-Carbono, Zinco-Ar, Óxido de Mercúrio, Óxido de Prata, Pilha-Botão, NiCd (Níquel –Cádmio), Pb (Chumbo), NiMH (Níquel – Metal Hídrico), Iões de Lítio, Polímeros de Lítio e outros P&A portáteis.

- ✓ **Pilhas e Acumuladores Industriais:** baterias ou acumuladores concebidos exclusivamente para fins industriais ou profissionais, ou utilizados em qualquer

tipo de veículos elétricos, designadamente os utilizados como fonte de energia de emergência ou de reserva nos hospitais, aeroportos ou escritórios, os concebidos exclusivamente para terminais de pagamento portáteis em lojas e restaurantes e para leitores de códigos de barras em lojas, os utilizados em instrumentação ou em diversos tipos de aparelhos de medição, os utilizados em ligação com aplicações de energias renováveis como os painéis solares e os utilizados em veículos elétricos, como, por exemplo, carros, cadeiras de rodas, bicicletas, veículos utilizados nos aeroportos e veículos automáticos de transporte:

Nesta categoria incluem-se os seguintes P&A: Chumbo-Ácido, NiCd (Níquel-Cádmio), NiMH (Níquel – Metal Hídrico), Alcalina, Iões de Lítio, Zinco-Carbono, Zinco-Ar e outros P&A industriais.

- ✓ **Pilhas e Acumuladores para Veículos Automóveis:** a bateria ou acumulador utilizados para fornecer energia ao motor de arranque, para as luzes ou para a ignição:

Nesta categoria, incluem-se os seguintes P&A: Chumbo-Ácido, NiCd (Níquel-Cádmio) e outros P&A para Veículos Automóveis.

4.2.1.1 Classificação dos resíduos

A política em matéria de resíduos tem como objetivo prioritário evitar e reduzir os riscos para a saúde humana e para o ambiente, garantindo que a gestão de resíduos seja feita a partir de processos ou métodos que não sejam suscetíveis de gerar efeitos adversos para o ambiente, nomeadamente a poluição da água, do ar, do solo, afetação da fauna e da flora, ruído ou odores ou danos em quaisquer locais de interesse e na paisagem. Desta forma, é fundamental que os resíduos sejam devidamente separados e classificados na origem, para que os seus destinos finais sejam os mais adequados e os menos nefastos para a saúde humana e para o ambiente.

O processo de classificação de resíduos processa-se, em traços gerais, em duas fases:

1. Classificação de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER) (Decisão 2014/955/UE, da Comissão);
2. Avaliação da perigosidade que os resíduos apresentam.

A primeira fase consiste na aplicação da LER de forma a enquadrar os resíduos na entrada que melhor os caracteriza: entrada absoluta ou entrada espelho.

No caso de um determinado resíduo se enquadrar numa entrada absoluta, deverá o mesmo ser classificado com o código LER correspondente a essa entrada, não havendo necessidade de prosseguir para a segunda fase do processo de classificação dos resíduos. Contudo, quando não são conhecidas as características de perigosidade associadas às entradas absolutas de resíduos perigosos, poderá ser necessário aplicar-se a metodologia descrita na fase 2, por uma questão do cumprimento das disposições relativas à embalagem e rotulagem de resíduos perigosos.

No caso de se tratar de uma entrada espelho, haverá pelo menos dois códigos LER possíveis para classificar esse mesmo resíduo, um código de resíduo perigoso e um código de resíduo não perigoso, pelo que terá que avançar-se para a segunda fase do procedimento para se investigar a presença de substâncias perigosas, assim como as respetivas concentrações, ou determinar se os resíduos exibem diretamente alguma das características de perigosidade, por forma a atribuir-se corretamente uma das entradas espelho possíveis.

A avaliação da perigosidade apresentada pelos resíduos, essencial para se classificar os mesmos numa entrada espelho de resíduos perigosos ou numa entrada espelho de resíduos não perigosos, desenvolve-se em três etapas:

1. **Caracterização do resíduo:** nesta etapa será necessário reunir toda a informação disponível sobre o resíduo, de forma a identificar-se as substâncias perigosas presentes, assim como a sua concentração. No caso de não ser possível obter-se informação suficiente para caracterizar a perigosidade do resíduo, deverá classificar-se o mesmo como sendo um resíduo perigoso.
2. **Determinação das características de perigosidade:** sempre que é detetada a presença de substâncias perigosas num determinado resíduo, deverá avaliar-se se esse resíduo apresenta alguma das características de perigosidade enunciadas no Regulamento (UE) n.º 1357/2014 e no Regulamento (UE) 2017/997, sendo para tal necessário aplicar-se a metodologia aí descrita, a qual se encontra alinhada com a metodologia definida para as substâncias e misturas, estabelecida no Regulamento (CE) n.º 1272/2008 (Regulamento CLP).
3. **Determinação da presença de poluentes orgânicos persistentes, POPs:** quando os resíduos, na etapa anterior, não revelem a presença de nenhuma das características de perigosidade HP1 a HP15, deverão ainda ser sujeitos a uma avaliação da presença POPs especificados na Decisão 2014/955/UE, da Comissão, em concentrações superiores aos valores limite estabelecidos no anexo IV do Regulamento (UE) n.º 2019/1021, o qual revoga o Regulamento (CE) 850/2004 (Regulamento POPs). No final deste processo, será possível atribuir corretamente o código LER que melhor caracteriza um determinado resíduo, para que posteriormente o mesmo possa ser encaminhado para o

destino mais adequado. Salienta-se que a classificação de resíduos deverá ser feita pelos seus produtores, uma vez que são os que melhor conhecem as especificidades dos mesmos. Além disso, é fundamental que os resíduos sejam separados na origem, tanto quanto tecnicamente possível, em diferentes tipologias, e só depois deverá proceder-se à sua classificação.

A metodologia de identificação da perigosidade quer dos resíduos, quer das substâncias e misturas, tem como princípio a avaliação da perigosidade individual das substâncias que os constituem, com base na sua concentração.

4.2.1.2 DREEE (*Diretiva de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos*)

Os REEE, também designados por *Waste Electrical and Electronic Equipment – WEEE*, estão sujeitos a uma diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia para a restrição do uso de certas substâncias nocivas em equipamentos elétricos e eletrónicos. O objetivo da diretiva é reduzir o desperdício de equipamentos elétricos e eletrónicos, aumentar a recuperação através de reciclagem e melhorar o processo ambiental dos fabricantes.

É de salientar que o desempenho da recolha dos REEE depende dos consumidores, e que por este motivo os Estados-Membros devem informar os utilizadores sobre a obrigação de não depositarem os REEE em contentores destinados a resíduos urbanos, onde estes não serão triados. Com isto em mente, a 13 de agosto de 2013, os produtores passaram a assinalar os seus equipamentos colocados em mercado com um símbolo indicado na figura 28 (Diretiva 2012/19/EU).



Figura 28-Símbolo para os produtos REEE.

O símbolo indica que o produto não deve ser descartado como resíduo não triado, e que tem de ser enviado para instalações de recolha separadas para valorização e reciclagem. A marcação dos REEE deve figurar em todos os equipamentos elétricos e eletrónicos colocados no mercado da UE.

Dado o constante crescimento da população mundial, e conseqüente produção de grandes quantidades de resíduos, é necessário que exista uma política de resíduos que garanta a sua correta gestão, através de processos que não sejam suscetíveis a gerar efeitos adversos para a saúde humana e para o ambiente, e que possibilitem a transformação dos resíduos em novos recursos para a economia, numa lógica de economia circular. Para atingir estes objetivos, é essencial que os resíduos sejam devidamente separados e classificados na origem. Neste sentido, a classificação de resíduos é feita de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER), lista que se encontra organizada em 20 capítulos, que correspondem às categorias de resíduos

organizados por fonte geradora, sendo que os resíduos perigosos se encontram assinalados com um asterisco (anexo 2).

Na sociedade atual, os EEE têm um papel preponderante, pois a sua utilização está a crescer substancialmente e os resíduos provenientes destes equipamentos (REEE) acompanham também esse ritmo de crescimento (UE, 2012a). O programa comunitário considera os REEE como um dos domínios-alvo a regular com vista à aplicação dos princípios da prevenção, da valorização e da eliminação segura dos resíduos (UE, 2012b).

4.3 Política dos 5R'S

Vivemos no apocalipse do plástico, do consumismo desenfreado e do descartável, um modo de vida insustentável, não só para o nosso planeta mas também para a nossa saúde. Atualmente, somos persuadidos a comprar produtos que não precisamos, pouco duráveis, e muitas das vezes somos iludidos por publicidades enganosas que escondem todo um processo de fabrico desumano e injusto. É cada vez mais importante parar para pensar. Cada produto tem as suas características, devido aos materiais que o constituem, aos processos de fabrico e ao tempo de degradação após o uso, o que torna a gestão de resíduos, à partida, algo complexa (Silva e Gouveia, 2020a).

A política dos 5R's consiste em cinco ações importantes, com o intuito de que o impacto do resíduo sobre o meio ambiente seja reduzido. As cinco ações para alcançar a sustentabilidade são: repensar, recusar, reduzir, reutilizar e reciclar (figura 29).



Figura 29-Política dos 5R'S.

A política dos 5R's visa reduzir a geração de resíduos através da mudança de comportamento diante do consumo, e na forma como as empresas e as pessoas lidam com os resíduos gerados. Os 5R's fazem parte de um processo educativo que tem por objetivo uma mudança de hábitos no cotidiano. Cada "R" tem um objetivo específico e é apresentado de seguida.

1 R – Repensar

É a base do consumo sustentável e visa fazer com que o consumidor tenha a certeza de estar a adquirir algo não por impulso ou por influências externas, mas sim por necessidade (Silva e Gouveia, 2020b).

O primeiro "R" refere-se à reflexão sobre os processos estratégicos, operacionais e produtivos. Repensar significa analisar se o que uma organização está a comprar é realmente necessário para a operação, quais são os desperdícios que podem ser minimizados, se existe uma ação de reaproveitamento implementada e quais as estratégias que podem ser desenvolvidas para reduzir o consumo.

É preciso reavaliar o comportamento da organização, desde os processos produtivos até a distribuição, para entender quais são as atitudes onde pode existir uma mudança do ponto de vista da responsabilidade ambiental.

2 R – Recusar

No âmbito de recusar, entra uma avaliação mais apurada dos parceiros. Não aceitar produtos ou serviços que, de alguma forma, impactam o meio ambiente de forma negativa, é o fundamento de recusar. Na prática, isso significa que a empresa deve dar preferência a métodos, itens e serviços que não agridam a natureza, considerando todas as suas vertentes (solo, ar, água, fauna e flora).

Especificamente no tratamento de efluentes, essa diretriz enquadra-se em não aceitar parceiros que tomem atitudes irregulares, como o despejo inadequado de resíduos pós tratamento. Isso, inclusive, gera um problema para a organização, visto que, mesmo após o encaminhamento dos resíduos para estações externas, a empresa geradora pode ser indiciada por corresponsabilidade.

3 R – Reduzir

Como o nome sugere, este R diz respeito à redução do consumo e geração de resíduos. Isto refere-se tanto à identificação do desperdício na operação, quanto no reconhecimento de melhorias que elevem a eficiência e preservem o meio ambiente.

A ação de reduzir também é a segunda prioridade da Política Nacional de Resíduos Sólidos para a gestão do lixo. Em resumo, consiste na procura da diminuição do máximo possível de geração de resíduos, procurando prevenir desperdícios.

Para colocar o conceito em prática, é necessário um entendimento da cadeia de produção, identificando desvios que geram desperdícios e os motivos pelos quais o resíduo é gerado. Posteriormente, implementa-se um plano de ação para a redução.

4 R - Reutilizar

A reutilização, para além de ser uma prática sustentável, pode trazer uma redução de custos para a empresa. Reutilizar recursos é um dos princípios chave da política dos 5 R's, se for bem implementada. Afinal, ao incorporar políticas de reaproveitamento, automaticamente as organizações já estão a colaborar para reduzir o consumo e o desperdício. Um exemplo de uma ação que pode ser inserida é a reutilização das águas. Com os avanços na tecnologia de tratamento de efluentes e mediante a instalação de um sistema de reutilização, a água passa por um processo de purificação e tratamento especializado, alcançando os parâmetros de qualidade estabelecidos pela legislação.

Além da contribuição para o meio ambiente, uma indústria que tem um sistema de reutilização de águas pode chegar a reduzir em até 50% a dependência de água potável, reduzindo os custos por essa via.

5 R – Reciclar

Por fim, porém não menos importante, o último “R” está centrado na reciclagem. É um conceito já conhecido por muitos, sendo um processo de transformação de materiais que tem potencial de voltar ao seu estado original ou transformar-se em outro produto de valor agregado. Na prática, cabe às empresas procurarem formas de reciclar os seus resíduos sólidos, diminuindo ao máximo a geração de lixo que pode tornar-se um problema para o planeta se for descartado inadequadamente. Acima do benefício criado ao meio ambiente, o ato de reciclar também contribui para o desenvolvimento social, gerando trabalho e rendimento para milhares de pessoas.

Esta política leva a repensar os valores e práticas, para reduzir consumo exagerado e o desperdício, priorizar a redução do consumo e o reaproveitamento dos materiais em relação à sua própria reciclagem, e ainda recusar o consumo de produtos que geram impactos sócios ambientais significativos.

4.3.1 Aplicabilidade da política ao Lítio

O principal desgaste das baterias de íons lítio, em termos de fenômenos físicos que provocam o seu envelhecimento, está na formação e no crescimento da interface do eletrólito sólido (SEI – *Solid Electrolyte Interface*, na literatura inglesa), que corresponde à formação de uma camada fina de sais de lítio no eletrodo positivo. Há dois efeitos para o crescimento desta camada:

- ✓ Perda de lítio ativo capturado dentro do SEI;
- ✓ Aumento da resistência interna que provoca aumento da perda de energia térmica.

Apesar de este fenômeno ser considerado a principal causa do desgaste da bateria, existem outros que são considerados de menor influência, tais como: a lama de lítio, a formação de gás, a deformação do ânodo, a oxidação em eletrólito, entre outros (Casals *et al.*, 2019).

4.3.1.1 Reutilização

Com as perspectivas do crescimento do mercado a nível mundial para veículos elétricos (EVs) e híbridos, a apontarem para 20 milhões de veículos na estrada em 2020, após a vida útil no veículo, as baterias ainda dispõem, em média, de 70-80% da sua capacidade original. Outro argumento importante a favor da reutilização de baterias é a celebração de um acordo entre a Eaton, uma empresa que oferece soluções de controlo de energia, distribuição e qualidade, e a Nissan, com o objetivo de reutilizar as baterias substituídas de Nissans Leaf para a construção de sistemas de armazenamento que posteriormente serão comercializados. Torna-se então importante verificar qual a viabilidade destas baterias em segundas utilizações, nomeadamente estacionárias, como é o caso do armazenamento residencial aliado à geração fotovoltaica.

A reutilização de baterias de íons de lítio provenientes de veículos elétricos e híbridos têm apresentado excelentes resultados em aplicações diversas, permitindo a reutilização de baterias e a redução de custos com energia direta da rede elétrica.

O Projeto Sunbatt sustenta que as baterias em fim de vida de veículos elétricos podem ainda ser reutilizadas por quase 15 anos até ao fim de vida útil, correspondendo a 60% da bateria de segunda vida. As baterias até poderiam continuar em funcionamento, mas não há estudos que comprovem durante quanto mais tempo seria seguro a sua utilização (Casals, Garcia e Camille, 2019).

As baterias provenientes de carros elétricos poderiam ser aplicadas para:

- ✓ **Uso pessoal:** a Nissan já apresentou dois módulos de segunda vida com 700 Wh de energia de 1 kW, permitindo acesso a eletricidade ao ar livre (Element Energy, 2020);
- ✓ **Residências:** permite armazenar energia elétrica gerada por painéis solares fotovoltaicos (Element Energy, 2020). Uma bateria em fim de vida de veículos elétricos com cerca de 24 kWh de energia é considerada ideal para habitações, já que o consumo médio diário é de 10 kWh (Casals *et al.*, 2019).
- ✓ **Empresas:** há a possibilidade de empresas usarem o sistema de armazenamento de energia para carregar à noite e utilizar durante o dia (Element Energy, 2020).

De destacar o projeto implementado em Amsterdão na Arena Johan Crujff, que utiliza baterias mistas para fornecer energia sustentável. O sistema tem capacidade de produzir 2,8 MWh de energia através de 4200 painéis solares instalados no telhado da arena e armazenar 3 MW de energia em 590 baterias (340 novas e 250 de segunda vida, provenientes de veículos elétricos de 24 kWh – capacidade atual de 20 kWh, (Nissan Motor Corporation, 2018);

- ✓ Nos serviços como suporte de transmissão de energia elétrica em estações de rede elétrica em horário de ponta, (Casals *et al.*, 2019);

O armazenamento de energia elétrica gerada através de energia solar em baterias usadas para construção de novas centrais térmicas permite uma redução de custo de 72% em residências e de 82% em indústrias (Omran e Jannesari, 2019). Em estações de carregamento rápido, pode durar mais de 30 anos, oferecendo soluções para carga rápida (Casals *et al.*, 2019);

- ✓ Transportes: neste caso, é de realçar um barco pioneiro a usar baterias de íões lítio, com nome “Cisne Negro”, que é totalmente elétrico e com capacidade de transportar 2 a 8 passageiros. Dois motores elétricos de 20 kW cada são alimentados por quatro baterias em segunda vida provenientes de veículos elétricos Renault, em que estas garantem um armazenamento de energia por cerca de duas horas de operação do barco, demorando a recarga de 2 a 3 horas. Este projeto foi desenvolvido pela empresa marítima francesa Sena Alliance (em colaboração com a Renault e a GreenVision, uma empresa especialista em propulsão elétrica) que até 2024 planeia ter a frota de cruzeiros fluviais totalmente elétricos (Kane, 2019).

4.3.1.1.1 Reutilização como armazenamento de energia

O armazenamento de energia é um dos temas mais discutidos e importantes no futuro energético. Com baixa emissão CO₂, as energias renováveis estão em alta, nomeadamente a energia solar e a eólica. Devido aos receios das alterações climáticas, e com os níveis das reservas de petróleo cada vez mais baixos, torna-se necessário descobrir uma forma eficiente para armazenar a energia produzida, pois nem sempre

temos vento capaz de impulsionar as turbinas eólicas ou sol para as células fotovoltaicas.

4.3.1.1.2 Caso de estudo em Ontário, Canadá

As simulações efetuadas foram executadas tendo em conta um preço da energia entregue pela bateria durante a segunda vida de 50 \$/MWh e pelo preço inicial por kWh da mesma. Obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 30. Verificou-se também que com a diminuição da capacidade da bateria, a quantidade máxima de poupança também decresce. No entanto, a percentagem de custo de recuperação aumenta (Debnath, 2014).

Preço de uma bateria nova (\$/kWh)	Nº Ciclos onde se inicia a poupança	Poupança (\$)
800	4490	3130
700	4418	2888
600	4353	2551
500	4263	2246
400	4125	1916
300	3894	1584

Figura 30-Número de ciclos em vida automóvel a partir de onde a poupança de custos começa a ser viável face ao preço de uma nova bateria.

No estudo apresentado por Heymans (2014), a reutilização de baterias de íões de lítio de veículos elétricos para sistemas de armazenamento de energia em aplicações estacionárias, no setor residencial, é simulada tendo a sua utilização o objetivo de assegurar o *peak-shaving* (corte de picos). Neste caso de estudo, não existe a integração com soluções fotovoltaicas de produção de energia. As simulações foram feitas utilizando uma bateria reutilizada de um Chevrolet Volt com uma capacidade de 13,2 kWh. Foram considerados os diagramas de carga médios para Ontário no Inverno e no Verão, bem como o preço (\$/kWh) da energia por hora, considerando-se um período de vida da bateria de 10 anos. Foram obtidos diferentes resultados consoante o preço inicial da bateria, como descrito na Figura 31.

Cenários		Poupança
A	Bateria nova	293 \$
B	Bateria sem taxas auxiliares - inserção de uma bateria reutilizada	5362 \$
C	Bateria com 50% de redução de taxas auxiliares	2783 \$
D	Bateria com 50% de redução de preço	2846 \$
E	Bateria com 50% de redução de preço e sem taxas auxiliares	7815 \$
F	Bateria com 50% de redução de preços e com 50% de redução de taxas	5366 \$
G	Bateria com 75% de redução de preço	4122 \$
H	Bateria com 75% de redução de preço e sem taxas auxiliares	9092 \$
I	Bateria com 75% de redução de preços e com 50% de redução de taxas	6602 \$

Figura 31- Esquematisação dos resultados obtidos das simulações da poupança.

Verificou-se que a reutilização de baterias de EVs, não proporciona apenas a recuperação do investimento inicial, como também assegura a oportunidade de gerar um pequeno rendimento consoante as condições impostas, sendo a mais vantajosa quando as taxas de inserção de uma bateria reutilizada são descartadas e quando o preço da eletricidade é reduzido para 75% durante as horas de vazio (período no qual é feito o carregamento da bateria) (Faria, 2014).

4.3.1.2 Reciclagem

Na Europa, a indústria já está mobilizada. O projeto *European Battery Alliance* (EBA), também conhecido como "o Airbus das baterias", foi lançado em outubro de 2017, e Portugal integra a rede. A EBA espera encontrar o seu lugar no mercado de baterias de íões de lítio, atualmente dominado em 90% pela Ásia, sendo metade desse mercado dominado pela China. A reciclagem deverá ajudar a EBA, assegurando o fornecimento de minerais estratégicos.

Atualmente, a legislação Europeia exige que os fabricantes de automóveis reciclem pelo menos 50% do total das suas baterias usadas. Mas as fábricas de reciclagem estão a apontar para mais. Nas instalações da Euro Dieuze Industrie (EDI), uma filial da Veolia em Moselle, França, fundada em 1991, esta proporção atinge 80%, com 700 toneladas de baterias processadas em 2020 e a ambição de processar 10.000 toneladas em 2025. Em curso, está também a elaboração do regulamento europeu para as baterias e resíduos de baterias, que poderá ficar fechado até final do ano corrente (2022).

O processo de reciclagem é complexo: após uma fase de descarga elétrica (por razões de segurança), segue-se o desmantelamento de cada elemento e corte para extração das células ativas e, finalmente, realiza-se o desfibramento mecânico, sendo as

baterias usadas tratadas a frio por um processo hidrometalúrgico para extrair uma mistura concentrada de metais recicláveis e recuperá-los. O resultado é então vendido a um metalúrgico, que o purificará para lhe dar uma segunda vida em novas aplicações industriais.

Apesar da tendência de crescimento assistida no mercado do lítio nos últimos anos, em 2016 a taxa global de reciclagem de lítio era inferior a 1%. Esta reciclagem, proveniente do reaproveitamento das baterias de íões de lítio, poderia ser uma aposta vital para tornar a utilização destas baterias uma solução ainda mais sustentável a nível ambiental, e uma forma de solucionar possíveis insuficiências no fornecimento deste material (Swain, 2017).

A reciclagem deste tipo de baterias é realizada com base em três abordagens técnicas distintas, conforme o processo utilizado, podendo estes processos serem: hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos ou mecânicos (Boyden *et al.*, 2016).

A reciclagem com processos pirometalúrgicos, tal como o nome indicia, utiliza técnicas de exposição a altas temperaturas, como a fundição e a decomposição por aumento de temperatura, procedendo depois à refinação dos componentes para sua adequada separação. Normalmente, utilizando estas técnicas não existe o aproveitamento de lítio (Boyden *et al.*, 2016). A reciclagem realizada por técnicas mecânicas, consiste em desmantelar as baterias, esmagando as suas componentes e seguidamente separando os materiais através das suas propriedades, com métodos de separação como a crivagem e separação magnética (Boyden *et al.*, 2016).

Por sua vez, a reciclagem por processos hidrometalúrgicos inicia-se com a aplicação das técnicas mecânicas de esmagamento e desmantelamento, sendo precedida pela recuperação dos metais através da solubilização e lixiviação dos componentes, para libertação dos metais (Boyden *et al.*, 2016). A reciclagem das baterias de íões de lítio, além de permitir a recuperação de lítio, pelo menos através dos dois últimos métodos enunciados, permite também a sua adequada deposição em aterro, o que é bastante importante. Um dos riscos associados à deposição indevida das baterias de íões de lítio é a introdução de fluor no meio ambiente, entre outros associados à presença dos restantes elementos constituintes das baterias. Esta situação pode acarretar problemas graves, uma vez que o aumento da concentração de fluor disponível na água de consumo pode trazer problemas de saúde que vão desde a fluorose dentária à intoxicação letal por fluor (Swain, 2017).

Adicionalmente, há que considerar, também, que os componentes eletrónicos e eléctricos são responsáveis por uma produção de resíduos com crescimento inigualável a qualquer outra fonte, pelo que a capacidade de armazenamento das lixeiras adequadas a esta deposição torna-se limitada e apresenta dependência económica. Como tal, tanto a reciclagem das baterias de íões de lítio com o reaproveitamento do lítio, torna-se uma aposta vital no conceito de economia circular, necessária para

garantir a sustentabilidade económica e ecológica desta expansão do mercado do lítio, bem como para a própria subsistência da espécie humana (Swain, 2017).

Em suma, a correta reciclagem de baterias de íões de lítio permite a reciclagem dos restantes metais, minimiza a probabilidade de uma crise futura de escassez do metal e promove a deposição adequada dos metais que as constituem. Caso contrário, podem ocorrer consequências nefastas para o ambiente, o que torna o investimento vantajoso, não só a nível ambiental, mas também a nível económico (Swain, 2017).

4.3.1.3 Destruição

O descarte tem sido a última opção para as baterias de íões lítio em fim de vida de veículos elétricos, devido a existirem poucos métodos para a destruição total dos componentes e poderem ser direcionadas ilegalmente para aterros sanitários. As opções serão sempre aproveitar a bateria enquanto possível antes de serem enviadas para destruição. Poucos estudos a respeito são encontrados para informar como cada país está planeando e/ou realizando o descarte de baterias em fornos com segurança. O descarte é a solução utilizada quando as baterias de íões lítio ou partes dela precisam ser destruídas, o que significa estar em mau estado para qualquer tipo de uso ou reciclagem. Geralmente são levadas para aterros sanitários, resultando em contaminação, que causam danos irreversíveis ao solo e à água devido à presença de eletrólitos e metais pesados, ou enviados para uma instalação de resíduos de energia para incineração em fornos próprios (Hua *et al.*, 2020). As baterias de íões de lítio têm materiais lixiviáveis que afetam negativamente o meio ambiente e a saúde humana, como o cobalto, cobre, alumínio e níquel. Além disto, o sal de lítio é corrosivo e tóxico para os pulmões (Hua *et al.*, 2020).

Os elétrodos orgânicos das baterias de íões lítio são considerados os principais riscos de toxicidade e inflamabilidade em condições de armazenamento ou aterro, podendo explodir ou gerar incêndios (Skeete *et al.*, 2020). O separador e o eletrólito podem gerar uma grande quantidade de gases tóxicos e nocivos durante o processo de combustão, como o monóxido de carbono (CO), ácido fluorídrico (HF), dióxido de enxofre (SO₂) e ácido clorídrico (HCl), que podem causar efeitos irreversíveis à saúde podendo até ser fatais. Os materiais que constituem os elétrodos das baterias de íões de lítio podem ser usados para absorver metais pesados na água, já que apresentam uma estrutura porosa com propriedades mecânicas e químicas estáveis (Hua *et al.*, 2020).

Na União Europeia, já existe um regulamento para descarte de baterias de íões lítio de veículos elétricos em locais de “responsabilidade prolongada do produtor”, e está no momento em atualização o regulamento para definição de metas específicas para recuperar minerais. Nos Estados Unidos, somente três estados prolongaram as

exigências de responsabilidades dos produtores, obrigando a estes se responsabilizarem pelos resíduos (Stone, 2021).

4.3.2 Impacto dos 5'R

4.3.2.1 Economia Circular

O conceito de Economia Circular (CE) ganhou interesse ao longo dos últimos 5 a 10 anos e é agora um termo amplamente discutido entre decisores políticos, académicos e economistas ambientais (Geisendorf & Pietrulla, 2018; Reike et al., 2018).

Na prática, a economia circular implica a redução do desperdício ou dos resíduos ao mínimo. Quando um produto chega ao fim do seu ciclo de vida, os seus materiais são mantidos dentro da economia sempre que possível, podendo ser utilizados uma e outra vez, o que permite assim criar mais valor.

O impacto ambiental causado pela produção de baterias de íões lítio é muito grande e de facto, a economia circular com a bateria de segunda vida pode trazer benefícios para a receita económica, assim como para a consciencialização social e ambiental.

Com a recente eletrificação da indústria automóvel é um imperativo para atingir os objetivos de sustentabilidade de vários acordos multilaterais. Os veículos elétricos a bateria (BEV) têm vantagens sobre os motores de combustão interna, mas as baterias de íões de lítio, o principal componente do grupo motopropulsor BEV, têm pegadas ambientais consideráveis. Os conceitos de economia circular podem mitigar estes impactos negativos e externalidades através de sistemas de recursos de circuito fechado e aplicações de segunda vida para extensão da vida útil. A Economia Circular está ainda a dar os seus primeiros passos, mas a regulação e os movimentos no sentido da descarbonização são fortes impulsionadores.

A economia circular aplicada às baterias de veículos elétricos também pode criar valor acrescentado adicional, tais como economia de custos, emprego e maior resiliência económica. A implementação da economia circular poderia levar a uma potencial redução da pegada de carbono de 40% e a um custo 20% mais baixo para baterias até 2030 (WEF, 2019).

Na União Europeia consomem-se 16 toneladas de materiais por ano per capita e através de reciclagem e recuperação energética apenas 5% do valor original das matérias-primas é recuperado, perdendo-se 95% do valor dos materiais e da energia (EMF, 2020). As pressões ambientais ainda tendem a aumentar com a intensificação de fenómenos como as mudanças climáticas, a perda de biodiversidade e de capital humano, a degradação da terra e poluição dos oceanos. Para além dos 3 mil milhões de novos consumidores que irão entrar no mercado nos próximos 20 a 30 anos,

exercendo uma enorme pressão sobre a base de recursos, se a forma atual de economia linear permanecer. (EMF, 2020).

Em 2030, o valor económico dos materiais das baterias em fim de vida, de veículos elétricos de passageiros, poderá ultrapassar 1 bilião de euros por ano e os metais recuperados poderão cobrir cerca de 10% da procura de materiais para a produção de novas baterias na Europa. As baterias disponíveis para segunda vida podem atingir 30 GWh por ano em 2030, mas as preocupações com a segurança e a falta de regulamentação ainda impedem a sua adoção em larga escala.

5 Tecnologias Sustentáveis

5.1 Extração do Lítio

A atividade de exploração mineira tem devastado ecossistemas um pouco por todo o mundo, e uma nova tecnologia pode ser a solução. A Lilac Solutions é uma *start-up* americana de tecnologia de extração de lítio, que encontrou uma solução mais eficiente, mais económica e, acima de tudo, com uma menor pegada ecológica. A empresa criou um composto tipo resina, moldado em forma esférica, semelhante aos grãos de um milímetro, de material duro, cerâmico e poroso, que permite a troca de iões e a captação de lítio.

Para a extração de lítio, as esferas são depositadas em tanques, que depois são preenchidos com salmoura. À medida que as esferas entram em contacto com a salmoura, absorvem o lítio até ficarem saturadas. A salmoura é devolvida à terra e o lítio é retirado das esferas com ajuda de ácido clorídrico e tratado para ser vendido para baterias. As esferas podem ser reutilizadas centenas de vezes. Quando deixam de absorver o lítio, são fundidas e o material é usado para fazer novas baterias.

5.2 Alternativas às baterias de Lítio

5.2.1 Baterias de Grafeno

As baterias de grafeno são a grande promessa da indústria. O principal motivo são os benefícios que este material oferece, o qual é considerado como um composto mais forte, leve e um dos melhores condutores de eletricidade já encontrados. Está a ser testado atualmente para ser usado em baterias comerciais, sendo amplamente investigado pela empresa Real Graphene. Entre os benefícios estão: as baterias serão menores, mais leves e finas, com uma capacidade tão grande, ou até maior, do que os modelos de iões de lítio. Pela característica da alta condutividade de eletricidade, testes da Real Graphene mostram que a mesma capacidade de bateria de iões de lítio

padrão que leva 90 minutos para carregar, nas opções com grafeno, este tempo será reduzido para 20 minutos.

As pesquisas já mostram como esse material poderá revolucionar a indústria. Mas, como todos os produtos, há uma desvantagem. O grafeno é um material com cadeias cristalinas de carbono, com características semelhantes ao diamante. Assim, como a pedra preciosa, o material é extremamente caro. O seu preço inviabiliza o seu amplo uso.

5.2.2 Baterias de íões de Sódio

Outro exemplo ainda em estudo refere-se aos íões de sódio. Esta opção está a ser avaliada pelos investigadores da Universidade Estadual de Washington e do Laboratório Nacional do Noroeste do Pacífico, nos EUA. O principal ponto para este modelo é a economia. Diferente do grafeno, por exemplo, este modelo usa materiais abundantes na crosta terrestre. Isso faz com que a extração seja económica, além de não ter um impacto tão grande no meio ambiente. As pesquisas com este modelo parecem promissoras, mas ainda há alguns pontos que devem ser melhorados. Existe sempre um motivo para a indústria ainda não investir seriamente nesses modelos. No caso dos íões de sódio, os modelos apresentados não conseguem armazenar tanta energia quanto as baterias de íões de lítio e apresentam problemas na recarga.

5.2.3 Baterias de Zinco

Outro modelo explorado são as baterias de zinco. Assim como as de íões de sódio, também são mais económicas, pelos mesmos motivos. Outra vantagem importante é que não é inflamável, o que indica que não explodem. A sua capacidade é semelhante, mas um ponto importante é que não são tão duráveis quanto as de lítio. Em poucas centenas de cargas o material desgasta-se, não apresentando o mesmo desempenho. Isso faz com que as pesquisas ainda precisem ser aprimoradas para que esta tecnologia possa ser utilizada no futuro, de uma forma viável.

Baterias de ião-fluoreto

Por fim, mas não menos importante, temos um estudo sobre as baterias de íões de fluoreto, que podem ser uma boa alternativa. No entanto, o ião-fluoreto é o oposto do ião-lítio, tendo a atracção mais forte pelos electrões, o que lhe permite realizar facilmente as reacções eletroquímicas. Os cientistas no Japão estão a realizar testes para analisar a viabilidade desta substituição, e indicarem se as baterias com flúor podem permitir que veículos eléctricos se desloquem 1.000 quilómetros com uma única carga.

Infelizmente, as baterias de ião-fluoreto atuais têm baixo ciclo, o que significa que tendem a degradar-se rapidamente com ciclos de carga e descarga.

CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

6.2 Propostas de trabalhos futuros

6 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

Uma revisão à literatura permitiu conhecer melhor o componente lítio, assim como os componentes de uma bateria de lítio, que são fundamentais na sua constituição – ânodo, cátodo e eletrólito – respetivos materiais constituintes, e entender as potencialidades e vantagens técnicas desta bateria, como tecnologia de armazenamento de energia. Iniciou-se o estudo revisitando a literatura no que respeita à bateria de lítio. Estes aspetos foram amplamente descritos; em jeito de síntese, pode-se afirmar que a bateria de lítio, como sistema de armazenamento de energia, tem vindo a popularizar-se por se revelar altamente eficiente, por apresentar maior longevidade e por possuir uma alta energia específica, por ocupar menos espaço, por não necessitar de ventilação e por ser “amiga do ambiente”.

Esta dissertação não se limitou apenas a caracterizar o lítio. Foi também efetuado um estudo relativamente à sua reciclagem, reutilização e descarte, utilizando como base de estudo a política dos 5R’s.

Utilizaram-se vários estudos disponíveis para exemplificar o quanto pode ser vantajosa a utilização de baterias em 2ª vida, sendo que a maioria dos desafios da sociedade moderna requerem mudanças significativas na forma como são geridos os recursos naturais. No entanto, o conhecimento disponível sobre os mesmos e o modo como eles se articulam com os fluxos de energia e matéria que suportam a economia física ainda é bastante fragmentado (Mateus, 2020). Desenvolvimentos políticos recentes sobre a descarbonização dos sectores de energia e transportes têm concorrido para a adoção rápida e generalizada de soluções tecnológicas que, entre outras componentes, usam baterias recarregáveis de lítio. As projeções existentes indicam ainda que as baterias de lítio deverão prevalecer no mercado até 2050 e, embora sejam esperados avanços consideráveis na reciclagem destes equipamentos, não se considera plausível que a taxa de recuperação de lítio por esta via seja suficiente para suprir as necessidades de consumo (Mateus, 2020).

Deste modo, importa manter níveis altos de investimento em projetos de prospeção e pesquisa mineral, análogos a muitos dos que já começaram ou estão em vias de se iniciarem em Portugal. Alguns destes recursos poderão vir a ser explorados, caso os estudos de viabilidade económica e ambiental assim o permitam. E se tal acontecer, será sempre desejável que o projeto mineiro suba na cadeia de valor, sendo acompanhado pela construção das infraestruturas necessárias ao tratamento e beneficiação dos produtos minerais primários (Mateus, 2020).

O futuro da exploração do lítio em Portugal está por definir, estando dependente da criação de uma estratégia clara e imediata, que envolva a sociedade e que garanta a proteção ambiental. Este é o ponto de partida se Portugal quiser avançar com este projeto.

Em conclusão, umas das coisas que nos distingue das restantes espécies, é que somos os únicos capazes de imaginar o futuro. Para além disto, está a tornar-se aparente que existe uma oportunidade de nos redirmos, de concluir a jornada de desenvolvimento, de gerir o nosso impacto e, mais uma vez, de ser uma espécie em equilíbrio com a natureza. Tudo o que precisamos é de vontade para o fazer (Fothergill *et al.*, 2020).

6.2 Propostas de trabalhos futuros

6.2.1 Investigação para substituição do Lítio -O Hidrogénio

As tecnologias do Hidrogénio e das Baterias vão desempenhar, no futuro próximo, um papel relevante no armazenamento e fornecimento de energia. No âmbito dos Materiais para a Energia, têm sido desenvolvidas competências nestas áreas.

Os carros movidos o hidrogénio podem ser uma alternativa em relação aos 100% elétricos ou híbridos. Na verdade, quando falamos em carros “a hidrogénio”, estes, também utilizam eletricidade, mas de uma forma muito diferente.

O hidrogénio é utilizado há várias décadas em alguns veículos de combustão. Um exemplo disso são, por exemplo, alguns foguetões da NASA.

O hidrogénio pode ser utilizado de duas formas. Primeiro através de baterias de hidrogénio “fuel cell”. Sendo que a diferença face às baterias de iões de lítio que estamos habituados dos carros elétricos, é que o hidrogénio é armazenado em forma de gás, enquanto as baterias convencionais armazenam a eletricidade através de um processo químico.

O processo de transformação ou de utilização do hidrogénio em energia, liberta energia para alimentar o motor elétrico. Neste processo há uma combinação com o oxigénio que produz água e é o único elemento que é “emitido”.

Os motores a gasolina ou gasóleo podem ser convertidos para usar hidrogénio neste caso pressurizado e injetado diretamente, de forma que funcione como um motor de combustão interna.

Neste caso apesar de serem menores do que as emitidas regularmente, existe lugar a emissões de alguns gases como NOx (óxidos de nitrogénio).

A Toyota, fabricante japonês com bastante experiência na inovação de motores amigos do ambiente (lançou o seu primeiro veículo elétrico há 20 anos), é pioneira neste ponto específico.

Em Portugal já existe o primeiro carro movido a hidrogénio. Em que a corrente elétrica é produzida pelo próprio carro e gerida por uma unidade de comando: o sistema capta o ar poluído da atmosfera para fornecer oxigénio à pilha de combustível. Quando o oxigénio se encontra com o hidrogénio dos tanques a reação gera corrente elétrica que fornece energia para o carro. No final do processo, sai água limpa, descarregada pelo tubo de escape. Através de um botão no painel de instrumentos, o condutor pode ativar a descarga de água.

A Toyota foi pioneira e em 2021 lançou no mercado português o Mirai, que significa futuro na língua japonesa, e acredita-se que o novo vai dar total significado ao carro.

DOCUMENTAÇÃO ANALISADA

7 Bibliografia

7 BIBLIOGRAFIA

1. 3 FILIPE, A., et al., Recursos Minerais. O Potencial de Portugal. LNEG, Lisboa, pp.74. 2010.
2. Ahmed, S., et al. Cost and energy demand of producing nickel manganese cobalt cathode material for lithium ion batteries, *Journal of Power Resources*, 342: 733-740. 2017.
3. Amarante, M. M., Sousa, A. M. B., Oliveira, A., Ramos, J. M. F., Grade, J. C. & Leite, M. Processamento de Minérios de Lítio – Contribuição para a Valorização Tecnológica de Espodumenas e Petalites. Relatório de projecto FCT, secção de Processamento de Matérias Primas, IGM, 27 2004.
4. Bowell, R. J., Lagos, L., Hoyos, C. R., Declercq, J. (2020). Classification and Characteristics of Natural Lithium Resources. *Elements, An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology*, 16(4), 259-264.
5. Casals, C., Garcia, A. & Camille, C. (2019). Second Life Batteries lifespan: Rest of useful life and environmental analysis. *Journal of Environmental Management*, 232(46), 354- 363.
6. Chen, M., Ma, X., Chen, B., Arsenault, R., Karlson, P., Simon, N. & Wang, Y. (2019). Recycling End-Of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries. *Joule*, 3(11), 2622-2646.
7. Choubey, P.K., et al. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: lithium, Part I: from mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119-137. 2016.
8. Colin A. Vincent, "Lithium batteries: a 50-year perspective", *Solid State Ionics*, 2000.
9. David Linden and Thomas B. Reddy, "Handbook of batteries", 3rd Edition, McGrawHill, 2005.
10. David Linden and Thomas B. Reddy, "Handbook of batteries", 3rd Edition, McGrawHill, 2005.
11. DGIP, 'Research for TRAN Committee – Battery powered electric vehicles: market development and lifecycle emissions', European Parliament – Directorate-General for Internal Policies (DGIP), Policy Department for Structural and Cohesion Policies, Report PE 617.457, 2018.
12. Dinis, P. & Horgan, S. Informação estatística sobre produção de recursos minerais contendo lítio. Evolução no período de 1998 a 2017, *Boletim de Minas*, 52 – Edição Especial – Lítio – 2017-2018, 125-133. 2018.

13. DINIS, P. & HORGAN, S., Informação estatística sobre produção de recursos minerais contendo lítio. Evolução no período de 1998 a 2017. Boletim de Minas, 52 – Edição Especial – Lítio – 2017-2018, 125-133. 2018.
14. Diretiva Europeia 2020/0353 - anexos 1 a 14, (2020).
15. Divya, K.C. & Østergard, J. *Battery energy storage technology for power systems – an overview*, Electric Power Systems Research, 79, 511-520. 2009.
16. Ebensperger, A., et al. The lithium industry: its recent evolution and future prospects, Resources Policy, 30, 218- 231. 2005.
17. Egbue, O., & Long, S. (2012). Critical Issues in the Supply Chain of Lithium for Electric Vehicle Batteries. Engineering Management Journal, 24 (3), 52-62.
18. El-Genk, M. S. and Tournier, J.-M. (2005), "A Review of Refractory Metal Alloys and Mechanically Alloyed-Oxide Dispersion Strengthened Steels for Space Nuclear Power Systems,"
19. Financing the circular economy—Capturing the opportunity. Ellen MacArthur EMF. (2020). <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/Financingthe-circular-economy.pdf>
20. Farinha, J. & Lima, A. (2000) Estudo dos filões aplitopegmatíticos litiníferos da Região do Barroso-Alvão (Norte de Portugal) Estudos, Notas e Trabalhos, Tomo 42, p. 3-50, IGM, Lisboa.
21. Flexer, V., Baspineiro, C. F., & Galli, C. I. (2018). 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, 639, 1188-1204.
22. Flexer, V., et al. 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, 639, 1188-1204. 2018.
23. Fothergill A., Hughes J., Scholey, K. (Produtores) & Butfield C. (Produtor/Diretor), (2020). David Attenborough: A Life On Our Planet [Motion Picture]. British: Silverback Films.
24. Garrett, D.E. Handbook of lithium and natural calcium chloride, their deposits, processing, uses and properties, Elsevier Academic Press, pp. 476. 2004.
25. Geisendorf, S., & Pietrulla, F. (2018). The circular economy and circular economic concepts— A literature analysis and redefinition. Thunderbird International Business Review, 60(5), 771–782. <https://doi.org/10.1002/tie.21924>.
26. Gholam-Abbas Nazri and Gianfranco Pistoia, "Lithium Batteries Science and Technology", Springer, 2009.

27. Grosjean, C., et al. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, pp 1735-1744. 2012.
28. Grosjean, C.; Pamela H. M.; Marion, P.; Philippe P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v. 16, pp 1735–1744, 2012.
29. Gruber, P.W., et al. Global lithium availability: a constraint for electric vehicles?, *Journal of Industrial Ecology*, 15, 760-775. 2011.
30. H.A. Kiehne, "Battery Technology Handbook", 2nd, Marcel Dekker Inc., 2003.
31. Hadjipaschalis, I., et al. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1513-1522. 2009.
32. Hannan, M., Hoque, M., Hussain, A., Yusof, Y. & Ker, P. (2018). State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations. *IEEE Access*, 6, 19362–19378.
33. HARBEN, P. W. (2002). Lithium Minerals and Compounds. In: *The Industrial Minerals HandyBook IV – A Guide to Markets, Specifications, & Prices*, 4th Edition, p. 184-192.
34. Hocking, M., Kan, J., Terry, C., Begleiter, D. (2016). Lithium 101. Deutsche Bank Markets Research. Acedido em 1 de Setembro de 2020.
35. Hua, Y., Liu, X., Zhou, S., Huang, Y., Ling, H. & Yang, S. (2020). Toward Sustainable Reuse of Retired Lithium-ion Batteries from Electric Vehicles. *Resources, Conservation and Recycling*, 1016(10), 1-12.
36. I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas e V. Efthimiou, "Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008.
37. J.Fraústo da Silva and R.J.P.Williams, "The Biological Chemistry of the Elements", Oxford, 1991.
38. Jeppson, D., Ballif, J., Yuan, W., & Chou, B., (1978). Lithium literature review: Lithium's properties and interactions.
39. João Ribeiro, "Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido," Universidade do Minho, Guimarães, Tese de Mestrado 2010.
40. João Ribeiro, "Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido," Universidade do Minho, Guimarães, Tese de Mestrado 2010.
41. Justus, D. (2020). *Global EV Outlook 2020*.

42. Kane, M. (2020). Old PHEV batteries get second life at EV bus charging station.
43. Kang Xu, "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium Based Rechargeable Batteries", *Chemical Reviews*, vol. 104, 2004.
44. Kavanagh, L., Keohane, J., Cleary, J., Cabellos, G. G., Lloyd, A. (2017). Lithium in the Natural Waters of the South East of Ireland. *International Journal of Environment Research and Public Health*, 14(6), 561-577.
45. Kesler, S.E., et al. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits, *Ore Geology Reviews*, 48, 55-69. 2012.
46. Kühn, A. & Glöser, S. The influence of potential raw material shortages on the market penetration of alternative drives, 15th WCTR, July 11-15, Rio de Janeiro, Brazil. 2013.
47. Kushnir, D. & Sandén, B.A. The time dimension and lithium resource constraints for electric vehicles, *Resources Policy*, 37, 93-103. 2012.
48. Lebedeva, N., Di Persio, F., Boon-Brett, L., 'Lithium-ion battery value chain and related opportunities for Europe', Joint Research Centre - European Commission, JRC105010, 2016.
49. Lide, D. R. (2005). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton.
50. Lima, A., Martins, T., Vieira, R., Noronha, F. (2011). Campo aplitopegmatítico litinífero do Barroso-Alvão. Os seus diferentes minerais de lítio e sua melhor aplicação futura. *Valorização de Pegmatitos Litiníferos*. Lisboa.
51. Lima, A., Vieira R., Martins, T. & Noronha, F. (2011) As Fontes de Lítio em Portugal. *Revista Portugal Mineral. Edição Especial Indústria Extractiva*. Nº 3. p. 60-63.
52. Luís M. P. (Ed.) II. Oliveira, Daniel P. S. (Ed.) III. Silva, Rita (Ed.) IV. Viegas, Helena M. C. (Ed.) V. Villas Bôas, Roberto C. IV. CYTED.
53. M. Armand and J.-M. Tarascon, "Building better batteries", *Nature*, 2008.
54. M. Wakihara and O. Yamamoto, "Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance", Kodansha, 1998.
55. Marco Piccolino, "The bicentennial of the Voltaic battery", Elsevier Science, 2000.
56. Martin, G., et al. Lithium market research – global supply, future demand and price development, *Energy Storage Materials*, 6, 171-179. 2017.
57. Martins, T. (2009) Multidisciplinary study of pegmatites and associated Li and Sn-Nb-Ta mineralisation from the Barroso-Alvão region. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, 196 p.
58. Mateus, A., (2020). Recursos naturais de lítio. *Revista de Ciência Elementar*, 8.

59. Moss, et al. The potential risks from metals bottlenecks to the deployment of strategic energy technologies, *Energy Policy*, 55, 556-564. 2013.
60. Moss, et al. The potential risks from metals bottlenecks to the deployment of strategic energy technologies, *Energy Policy*, 55, 556-564. 2013.
61. Moura, A., Velho, J., (2011). *Recursos Geológicos de Portugal*, Palimage, Coimbra.
62. Nava Ariel, "Integrated thin film batteries on silicon", Massachusetts Institute of Technology, Tese de Doutoramento 2005.
63. O'Donnell T, Rotzinger S, Nakashima TT et al. (2003), Chronic lithium and sodium valproate both decrease the concentration of myoinositol and increase the concentration of inositol monophosphates in rat brain. *Eur Neuropsychopharmacol* 13(3):199-207.
64. Oliveira, P., & Santana, H. (2011). *Pegmatitos litiníferos em Portugal: potencial, passado, presente e futuro. Valorização dos pegmatitos litiníferos: Cytel-Iberoeka.*
65. Oliveira, P., Lisboa, V., Carvalho, M., Salgueiro, M., Inverno, M., & Leite, M., (2018). *Lítio em Portugal: enquadramento, geologia e mineralogia.*
66. Peled, E., et al. Parameter analysis for a practical lithium – and sodium – air electric vehicle battery, *Journal of Power Sources*, 196, 6835-6840. 2011.
67. Pellow, M. A., Emmott, C. J. M., Barnhart, C. J., & Benson, S. M. (2015). Hydrogen or Batteries for Grid Storage? A Net Energy Analysis. *Energy & Environmental Science*, 8 (7), 1938-1952.
68. Peterson, S.B., et al. Lithium-ion battery cell degradation resulting from realistic vehicle and vehicle-to-grid utilization, *Journal of Power Resources*, 195, 2385-2392. 2010.
69. Pollet, B., et al. Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: from electrochemistry to market prospects, *Electrochimica Acta*, 84, 235-249. 2012.
70. Prior, T., et al. Sustainable governance of scarce metals: the case of lithium, *Science for the Total Environment* 461-462, 785-791. 2013.
71. Rallo, H., Benveniste, G., Gestoso, I. & Amante, B. (2020). Economic Analysis of the disassembling activities to the reuse of electric vehicles Li-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 159, 1-11
72. Ramos, M., (2000) – Prefácio. *Estudos, Notas e Trabalhos*, Instituto Geológico e Mineiro
73. Ramos, M., (2000) – Prefácio. *Estudos, Notas e Trabalhos*, Instituto Geológico e Mineiro.
74. Relatório GT Lítio, 2016, Despacho n.º 15040/2016 de S.E. o Secretário de Estado da Energia publicado no DR, 2.ª série, de 13 de Dezembro de 2016.

75. Roskill The economics of lithium, 16th ed. 2018.
76. Rosolem, M., (2016). Bateria de Lítio-íon - Estado da Arte. II Seminário: Lítio-Brasil.
77. Rydh, C.J. & Svärd, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries, *The Science of the Total Environment*, 302, 167-184. 2003.
78. Santos, P. S. (2019). O Custo Ambiental do Lítio Português. Quercus. Acedido em 19 de Setembro de 2020
79. Schmidt, O., et al. The future cost of electrical energy storage based on experience rates, *Nature Energy*, 2, 1-8. 2017.
80. Scrosati, B. & Garche, J. Lithium batteries: status, prospects and future, *Journal of Power Resources*, 195, 2419-2430. 2010.
81. Scrosati, B., et al. Lithium-ion batteries. A look into the future, *Energy & Environmental Science*, 4(9):3287. 2011.
82. Sharma, S., Panwar, A. & Tripathi M. (2020). Storage Technologies for electric vehicles. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 7 (3), 340-361
83. Silva, F. J. G., Gouveia, R. M. (2020). "Sustainable Consumption". In: *Cleaner Production – Toward a better future*, Springer Nature Switzerland, Cham, Switzerland, pp. 78-128. Doi: 10.1007/978-3-030-23165-1_4
84. Silva, F. J. G., Gouveia, R. M. (2020). *Cleaner Production – Toward a better future*, Springer Nature Switzerland, Cham, Switzerland. ISBN: 978-3-030-23164-4
85. Skeete J., Wells, P., Dong, X., Heidrich, O. & Harper, G. (2020). Beyond the Event horizon: Battery waste, recycling, and sustainability in the United Kingdom electric vehicle. *Energy Research & Social Science*, 69, 1-15.
86. Sobolev, O.I., Gutyj, B.V., Darmohray, L.M., Sobolieva, S.V., Ivanina, V.V., Kuzmenko, O.A., Karkach, P.M., Fesenko, V.F., Bilkevych, V.V., Mashkin, Y.O., Trofymchuk, A.M., Stavetska, R.V., Tkachenko, S.V., Babenko, O.I., Klopenko, N.I., Chernyuk, S.V. (2019). Lithium in the natural environment and its migration in the trophic chain. *Ukrainian Journal of Ecology*, 9(2), 195-203.
87. Stafford, J., (2017). Lithium war heats up after launch of Tesla Model 3.
88. Sternberg, A., & Bardow, A. (2015). Power-to-What? – Environmental Assessment of Energy Storage Systems. *Energy & Environmental Science*, 8 (2), 389-400.
89. Swain, B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388-403.
90. Swain, B. Recovery and recycling of lithium: a review, *Separation and Purification Technology*, 172, 388-403. 2017.

91. Terlouw, T., et al. Towards the determination of metal criticality in home-based battery systems using a life cycle assessment approach, *Journal of Cleaner Production*, 221, 667-677. 2019.
92. U.S. Geological Survey, (2020). Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p.
93. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020.
94. Valorização de pegmatitos litiníferos / Eds. Luís M. P. Martins, Daniel P. S. De Oliveira, Rita Silva, Helena M. C. Viegas, Roberto C. Villas Bôas Lisboa, Portugal: DGEG/LNEG/ADI/CYTED, 2011. 82 p.
95. Velho, J., Gomes, C., Romariz, C. (1998). *Minerais industriais: Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações, Especificações, Produções e Mercados*.
96. Vieira, R., Antão, A. M., & Carolino, A. (2017). A importância estratégica dos depósitos litiníferos de gonçalo (guarda, Portugal) no actual panorama europeu de prospecção, avaliação, extracção de lítio para aplicação em tecnologias verdes.
97. Wang, C., et al. Carbon footprint analysis of lithium ion secondary battery industry: two case studies from China, *Journal of Cleaner Production*, 163, 241-251.
98. Warren, J. (2017). Lithium in saline geosystems: Lake brines and clays.
99. WEF. (2019). A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030 Unlocking the Full Potential to Power Sustainable Development and Climate Change Mitigation. World Economic Forum. http://www3.weforum.org/docs/WEF_A_Vision_for_a_Sustainable_Battery_Value_Chain_in_2030_Report.pdf.
100. <https://www.weforum.org/reports/the-global-gender-gap-report-2017/>
101. Zhang, C., et al. Charging optimization in lithium-ion batteries based on temperature rise and charge time, *Applied Energy*, 197, 569-577. 2017.
102. Zubi, G., et al. The lithium-ion battery: state of the art and future perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 292-308. 2018.
103. Relatório Síntese da exploração da mina do Romano https://siaia.apambiente.pt/AIADOC/AIA3442/vol2_rs_mrromano_t1_rev03202221174059.pdf

ANEXOS

8.1. Anexo1 - Areas de prospecção do Lítio

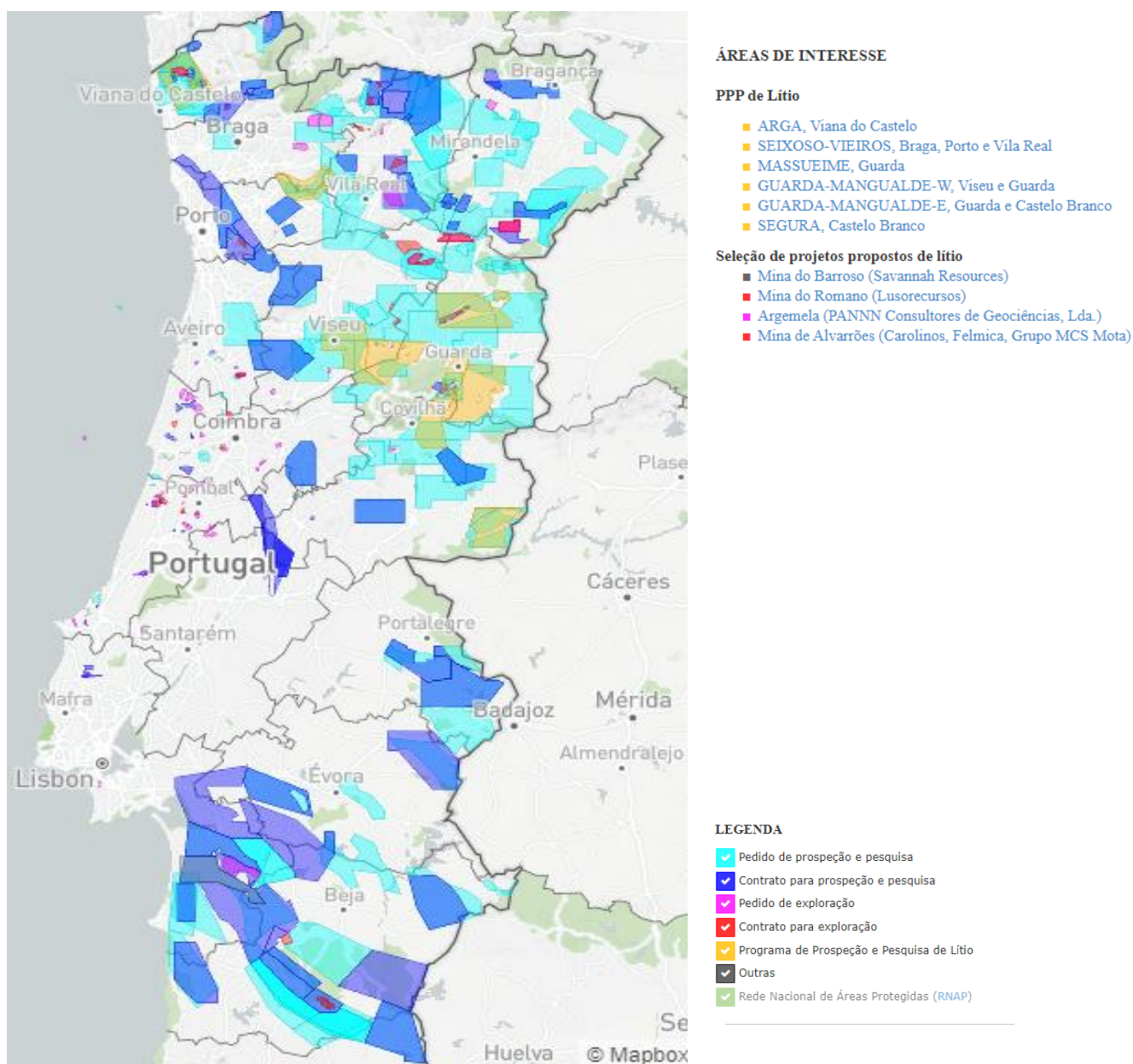
8.2 Anexo 2 - Categorias de resíduos

8.3 Anexo3 - Etapas do tratamento do minério

8 ANEXOS

8.1 Anexo1

O presente mapa, que se foca em Portugal Continental e no período entre 2013 e 2022, mostra áreas extraídas do Diário da República.



8.2 Anexo 2

Este anexo refere-se às categorias existentes nos resíduos e o que é contemplado em cada categoria.

Capítulo	Notas
06, 07 e 08	Estes capítulos são transversais aos resíduos que resultam do fabrico, formulação, distribuição e utilização (FFDU).
13	Inclui todos os óleos usados e resíduos de combustíveis líquidos não urbanos, com exceção dos óleos alimentares e todos aqueles que provenham das atividades descritas nos capítulos 05, 12 e 19.
14	Os códigos deste grupo não se aplicam a solventes que resultem de processos químicos orgânicos ou do FFDU de revestimentos, colas, vedantes e tintas de impressão (capítulos 07 e 08).
15	Todos os resíduos de embalagens são classificados no subcapítulo 15 01, independentemente do setor em que tiveram origem: doméstico, comercial ou industrial. Um resíduo só poderá ser considerado embalagem se estiver vazio, caso contrário deverá ser classificado com o código LER correspondente ao conteúdo da embalagem. O subcapítulo 15 02 também poderá ser utilizado pelas diferentes origens.
16	Este capítulo só deverá ser utilizado caso não exista nos restantes capítulos um código LER apropriado para descrever o resíduo em questão (com exceção dos códigos 99 dos capítulos 01 a 12 e 17 a 20). Agrupa uma variedade de resíduos, que são transversais a diferentes fontes geradoras, nomeadamente: VFVs, EEE, pilhas e acumuladores, explosivos, catalisadores, produtos não conformes, entre outros. Os resíduos de produtos não conformes/fora das especificações que são devolvidos à indústria que fabrica os mesmos, no âmbito do sistema de retoma só poderão ser classificados no subcapítulo 16 03 se não existir um código LER apropriado no capítulo correspondente a essa mesma atividade.
17	Capítulo de classificação de resíduos de construção e demolição, RCDs, onde se enquadram todos os resíduos desta tipologia provenientes de todas as fontes geradoras, incluindo resíduos com proveniência urbana.
18	Este capítulo destina-se a todos os resíduos provenientes de unidades de tratamento e cuidados de saúde, quer a pessoas, quer a animais (hospitais, centros de saúde, clínicas, laboratórios de análises clínicas, etc.) assim como a todos os resíduos resultantes da atividade dos profissionais de saúde (médicos, enfermeiros, veterinários, técnicos de saúde, etc.).
19	Este capítulo diz respeito aos resíduos provenientes de OGR, estações <i>ex situ</i> de tratamento de águas residuais e da preparação de água para consumo humano e industrial, sempre que os mesmos sejam sujeitos a pelo menos uma operação de tratamento de resíduos (por exemplo triagem, incineração, neutralização, etc.). Os resíduos com origem nas ETARs contíguas a um processo industrial deverão ser classificados no capítulo/subcapítulo que melhor descreve a atividade em que teve origem. Os LER do subcapítulo 19 08 deverão ser utilizados apenas para classificar os resíduos produzidos em ETARs <i>ex situ</i> . Os resíduos que são tratados no local de produção, pelo produtor dos mesmos, não devem ser classificados no Capítulo 19, exceto se o produtor seja ele próprio um OGR licenciado.
20	Todos os resíduos de proveniência doméstica, de serviços e comercial deverão ser classificados neste capítulo. Alguns códigos poderão ser utilizados pelas atividades industriais desde que seja um resíduo similar aos domésticos e não haja código LER adequado no capítulo da fonte geradora correspondente. Todos os resíduos urbanos que sejam recolhidos seletivamente deverão ser classificados no subcapítulo 20 01. As misturas de resíduos urbanos deverão ser classificadas no subcapítulo 20 03.

8.3 Anexo 3

Etapas do processo de tratamento do minério. (Fonte: Lusorecursos- Mina do Romano)

