

SUSTENTABILIDADE NA INDÚSTRIA ELETRÔNICA: RECICLAGEM DE COBRE E ALUMÍNIO DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Fernando Kameoka¹

Denise Crocce Romano Espinosa²

Jorge Alberto Soares Tenório³

Resumo

A indústria de eletrônicos tem crescentemente expandido suas fronteiras ao redor do planeta. Mais especificamente, o mercado de telefonia móvel no Brasil registrou um crescimento de 24,5% em 2008, atingindo a notável marca de 150 milhões de aparelhos registrados. Preocupadas com os malefícios causados pelos metais pesados contidos nas baterias de níquel-cádmio, as autoridades criaram regulamentações para o uso e descarte destas baterias. Entretanto, as baterias de íons de lítio atualmente utilizadas não são tão nocivas à saúde quanto as baterias de NiCd, e podem ser descartadas em lixo doméstico. Logo, o problema torna-se o volume de lixo urbano criado por esses produtos. Uma solução tecnicamente viável é a reciclagem e recuperação de alguns metais como cobalto, alumínio e cobre das baterias esgotadas. Apesar deste processo não ser atualmente rentável, este fator depende muito de regulamentações sobre o tema. Por meio de Operações Unitárias de Tratamento de Minérios, este trabalho mostra como recuperar alumínio e cobre de baterias de íons de lítio. Ao final do processo, boa parte do metal é recuperada, confirmando a eficiência dos processos escolhidos.

Palavras-chave: Reciclagem; Bateria; Íons de lítio; Recuperação.

ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY IN THE ELETRONIC INDUSTRY: COPPER AND ALUMINUM RECYCLING FROM ION-LITHIUM BATTERIES

Abstract

The electronic industry has increasingly expanded its boundaries beyond the world. More specifically, the Brazilian cell-phones market registered a 24.5 percent growth in 2008, achieving remarkable 150 million mobile phones registered along the country. Concerned about the damages heavy metals found in nickel-cadmium batteries may cause, authorities created regulations over the use and disposal of batteries containing plumb or cadmium. Lithium-ions batteries, however, are not as hazardous as NiCd ones, and can be disposed in domestic bins (according to most legislations). The problem is therefore the volume of waste created by these products. One technically feasible solution is recycling them, recovering metals such as cobalt, aluminum and copper from empty batteries. Although this process is not profitable yet, this mostly depends on regulations over the theme to become economically feasible. Through Mineral Processing Unit Operations, this work demonstrates how to recover aluminum and copper from lithium ions batteries. By the end of the whole process, a large amount of metal is recovered, confirming the efficiency of the chosen processes.

Key words: Recycling; Battery; Lithium Ions; Recovery.

I INTRODUÇÃO

Com o advento de novas tecnologias, novos modelos de aparelhos de telefonia móvel são lançados a todo o momento, atraindo consumidores ao redor do mundo de todas as classes sociais. No Brasil, o panorama do setor de telefonia móvel é bastante favorável ao crescimento. Segundo dados da Agência Nacional de Telecomunicações – Anatel – em 2008⁽¹⁾ o Brasil ultrapassou a marca de 150 milhões de habilitações na telefonia móvel, regis-

trando um crescimento de 24,52% em relação ao ano anterior. Em nível global, segundo Gartner,⁽²⁾ 1,28 bilhões de aparelhos foram comercializados nesse mesmo ano.

Há alguns anos, as baterias mais comumente encontradas eram as de níquel-cádmio (NiCd), que caíram em desuso pela presença de metais pesados que causavam danos ao

¹Graduando em Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica da USP. Av. Prof. Mello Moraes 2463, Cep 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: fernando.kameoka@poli.usp.br

²Prof. Dr. do Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Av. Prof. Mello Moraes 2463, Cep 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: espinosa@usp.br

³Prof. Titular do Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Av. Prof. Mello Moraes 2463, Cep 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: jtenorio@usp.br

meio ambiente e à saúde humana. Em seguida, vieram as baterias de níquel-metal-hidretos (NiMH) com maior capacidade de carga e menor susceptibilidade ao chamado “efeito-memória”.

Hoje as baterias mais encontradas são as de íons de lítio (*Li-Ion*), que atendem a todos os requisitos de uma boa bateria: baixo peso, vida útil longa com algumas centenas de ciclos de recarga, ausência de efeito-memória, alta capacidade de carga com baixo tempo de recarga, dimensões reduzidas, baixo custo e mínimo impacto ambiental.

As baterias de íons de lítio contêm grande quantidade de metais com alto valor de mercado como o cobalto e o cobre. O cobalto encontra-se na forma de óxido; o cobre e o alumínio estão na forma metálica. Devido ao emprego em larga escala destas baterias, ao volume de resíduos sem destino adequado gerado por baterias esgotadas e considerando uma vida útil de dois anos e que aproximadamente 35% de seu peso são compostos de alumínio e cobre, este trabalho visa a reciclagem e a recuperação destes metais por meio de Operações Unitárias de Tratamento de Minérios.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), considerando os impactos que o descarte incorreto de pilhas e baterias usadas causa ao meio ambiente e à saúde humana, estabeleceu, pela Resolução nº 257 de 30 de Junho de 1999,⁽³⁾ regras para o gerenciamento ambientalmente correto dos resíduos gerados após o consumo destes produtos.

Entretanto, Pedro⁽⁴⁾ ressalta que não existe, dentro dos termos da Resolução e do Princípio da Reserva Legal, a obrigação do consumidor final em devolver os produtos após o uso: “a Lei somente trata de obrigações que deverão ser impostas aos (...) fabricantes ou importadores, excluindo-se os consumidores”, o que pode acarretar dificuldade aos que estão obrigados a coletá-los para posterior tratamento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado com base em um modelo específico de bateria de íons de lítio para aparelhos de telefonia móvel, no caso o SNN5588A da empresa multinacional Motorola®.⁽⁵⁾

A massa média das baterias analisadas é de 22,6 g e suas dimensões são 56 mm × 33 mm × 7 mm de altura, largura e profundidade, nesta ordem, ocupando o volume aproximado de 12,9 cm³, conforme apresentado na Figura 1.

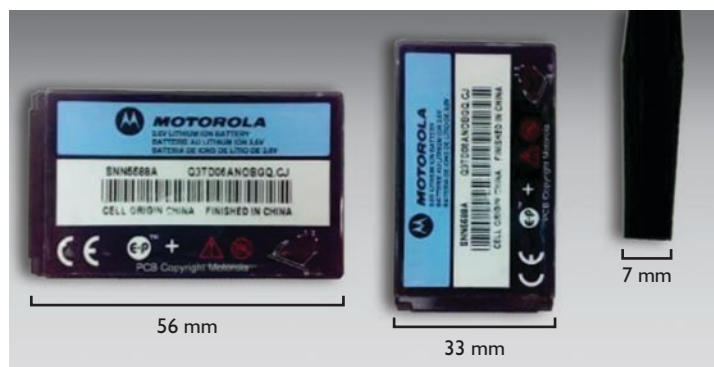


Figura 1. Dimensões da bateria Motorola® SNN5588A.

É importante ressaltar a grande preocupação em relação ao manuseio dos materiais que compõem a bateria. Luvas de látex, máscara de gás e avental foram utilizados para prevenir o contato com o eletrólito, pois o contato prolongado desses elementos com a pele pode causar irritações. Definitivamente mais nocivo à saúde, porém, é o desprendimento de gases quando do rompimento do invólucro metálico que protege a bateria. De coloração esverdeada, esses gases possuem um odor muito forte que rapidamente irritam as vias respiratórias, motivo pelo qual é necessário realizar a operação de desmantelamento dentro de uma capela.

Primeiramente foram desmontadas três amostras para possibilitar as análises estrutural e química, assim como quantificar os elementos que a compõem. O desmonte foi realizado manualmente com o auxílio de ferramentas simples, de uso doméstico, tais como chave de fenda, alicate, faca e martelo.

Em seguida, retirou-se o conteúdo, composto por uma fina lâmina de cobre e outra de alumínio, com aproximadamente 4 cm de largura por 30 cm de comprimento, isoladas por uma folha de material polimérico, arqueadas em dimensões próximas à da carcaça plástica. Ao serem distendidas, essas lâminas revelaram materiais de coloração negra impregnados em todas as suas superfícies: são soluções de carbono (anodo) e LiCoO₂ (catodo), respectivamente. A Figura 2 mostra os componentes da bateria, com as duas lâminas supracitadas à direita da imagem.

A primeira etapa do processo de reciclagem das baterias é a cominuição, processo definido por Chaves e Peres⁽⁶⁾ como o “conjunto de operações de redução de tamanhos de partículas minerais, executado de maneira controlada”, cujo intuito é somente condicionar as amostras para o tratamento hidrometalúrgico de separação das partes plásticas e metálicas das baterias.

As baterias, após seleção e pesagem, tiveram suas carcaças rompidas no britador de mandíbulas marca Furlan, modelo BM-2010 de 7,5 CV a 380 RPM, com abertura das mandíbulas na posição fechada (APF) de 10 mm.

Após a britagem, foi adicionada água destilada na proporção sólido/líquido de 4:3 kg/Nl às baterias, que permaneceram submersas por uma hora para que houvesse absorção de água. Chaves e Peres⁽⁶⁾ explicam que a água é um excelente meio de transporte e dissipação de calor, e ainda reduz a perda de material dos eletrodos no processo de cominuição pelo abatimento das

poeiras. Takahashi⁽⁷⁾ enfatiza que “a introdução do moinho de mandíbulas foi feita com o objetivo de apenas fazer-se uma abertura na carcaça de plástico e nos acumuladores, sem haver a moagem propriamente dita”.

O material, úmido, foi então triturado no moinho de facas da marca Rone, modelo FA-2305 da linha F de moinhos granuladores utilizando-se grelha com abertura de 9 mm, pois, segundo Takahashi,⁽⁷⁾ as grelhas com aberturas 3 mm e 6 mm causavam aquecimento demasiado da carga, com o aparecimento de eventuais fagulhas durante o processo de moagem. O equipamento permaneceu ligado durante aproximadamente 30 minutos, o suficiente para que toda a carga fosse processada. Todo o material proveniente da moagem foi levado à estufa pelo período de 72 horas à temperatura constante de 65°C. Parte do material seco foi homogeneizada e quarteada para tratamento e análise.

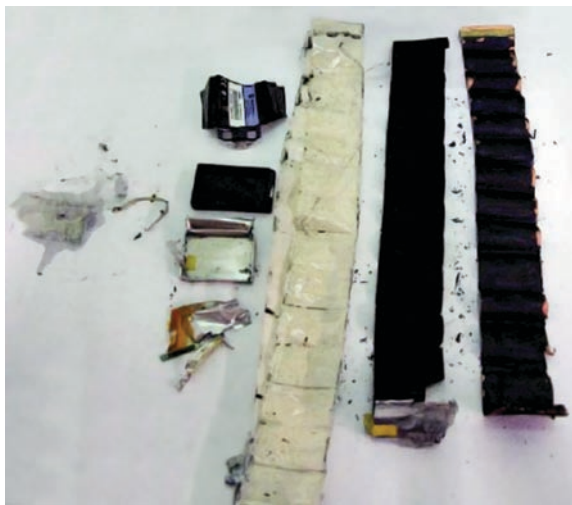


Figura 2. Componentes de uma bateria desmontada.

Para promover a liberação das partículas impregnadas nos eletrodos de cobre e alumínio, uma vez que essas partículas são indesejáveis no processo de recuperação dos metais em questão, uma amostra do material quarteado foi imersa em água destilada e submetida ao aparelho de ultra-som da marca Maxi Clean, modelo USC-750, por 30 minutos.

Com o auxílio de um equipamento de filtração a vácuo e utilizando filtros de papel quantitativo, a amostra submetida ao ultra-som foi filtrada e, então, encaminhada à etapa de peneiramento, cujo intuito era descobrir qual a melhor faixa de corte para a obtenção da maior fração em massa de cobre e alumínio metálicos, com a menor quantidade possível de outros elementos como carbono, cobalto e lítio. Sabe-se, entretanto, que o plástico presente na amostra possui dimensões tão grandes quanto as partículas de cobre e de alumínio; por outro lado sua massa específica é baixa, resultando em baixa fração mássica do todo. Foram realizados dois métodos distintos de peneiramento a título de comparação de eficiência do processo: a seco e a úmido.

As peneiras utilizadas em ambos os processos foram da marca Granutest, da empresa Telastem Peneiras para Análises Ltda. As aberturas escolhidas foram: 4,76 mm; 2,38 mm; 1,00 mm; 0,250 mm; 0,106 mm; 0,053 mm. O peneiramento a seco foi reali-

zado em um equipamento de peneiras vibratórias, programado para permanecer em funcionamento por 15 minutos; para o peneiramento a úmido foram necessárias três bacias com água e três baldes grandes vazios. Um picete com água mostrou-se bastante útil no manuseio das peneiras, dado que o material molhado é difícil de se trabalhar.

De todas as frações resultantes do peneiramento a úmido foram retiradas alíquotas de 5,5 g, armazenadas em frascos separados e levadas para análise química por espectrofotometria de absorção atômica, para análise de carbono, lítio, cobalto, alumínio, cobre e materiais inertes.

Em seguida, o material retido da peneira maior (1,00 mm) foi colocado em um elutriador de vidro adaptado para utilização laboratorial ligado à rede de água com vazão inicial baixa, possibilitando a análise do comportamento da amostra ao longo da coluna do elutriador. As impurezas do produto da elutriação foram separadas por catação manual, com o auxílio de uma pinça.

Por fim, com a finalidade de separar as partículas de alumínio das de cobre, Araújo⁽⁸⁾ utilizou bromofórmio com sucesso na separação de cobre e alumínio metálicos. Com massa específica de 2,890 g/cm³ a 20°C, o bromofórmio, um líquido orgânico, volatiliza-se com facilidade e, portanto, deve ser manuseado em capela. O produto da separação que flutuou foi removido com o auxílio do pescador, como ilustra a Figura 3, e colocado no filtro para remoção do excesso de bromofórmio.



Figura 3. Agitação com vareta de aço inoxidável.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os componentes encontrados foram classificados segundo a relevância para a análise deste trabalho: carcaça plástica, acumulador prismático de alumínio, contatos elétricos e placa de circuito integrado, isolante de filme polimérico, etiqueta

auto-adesiva, eletrodo de cobre, eletrodo de alumínio, lâmina de copolímero, pó de LiCoO_2 e pó de grafite. A massa de cada componente foi obtida por pesagem e a massa total corresponde à somatória dos valores obtidos na pesagem. O resultado está ilustrado na Figura 4.

Como previsto, durante o desmantelamento das baterias houve desprendimento de gases com forte odor. Entretanto, durante a violação do acumulador prismático, uma das amostras apresentou aquecimento excessivo e em poucos segundos entrou em combustão. Segundo Lain,⁽⁹⁾ este fato pode ser explicado pelo vazamento do eletrólito em contato com o oxigênio do ar e por um curto-circuito causado internamente durante a remoção dos contatos elétricos da bateria.

As maiores perdas de massa ocorreram durante os processos de britagem e moagem e foram, respectivamente, da ordem de 1% e 14%. A moagem, mesmo feita com a amostra úmida, causou grande desprendimento de finos que foram sugados pelo exaustor e, portanto, perdidos. Além disso, houve notável aderência de material nas paredes dos equipamentos, que não puderam ser recuperadas. Uma possível solução para minimizar a perda de material seria a utilização de filtros no exaustor visando a recuperação e o tratamento dos finos gerados na moagem.

Apesar de Takahashi⁽⁷⁾ afirmar que o melhor método de desprendimento do material ativo impregnado nos eletrodos é a utilização de ultra-som, este apresentou resultados insatisfatórios para este trabalho. Além do baixo rendimento, o que se pôde notar é que as partículas de material ativo se desprendiam com mais facilidade dos eletrodos de cobre do que os de alumínio. Ao final do processo, era possível visualizar materiais ainda impregnados nas partículas de alumínio, que continuaram aderidos mesmo após 30 minutos adicionais no aparelho.

Uma possível forma de aumentar o rendimento do processo seria alterar a frequência e aumentar a potência do equipamento. Porém, como estas variáveis não são parametrizáveis no equipamento utilizado, a única solução seria utilizar outro aparelho.

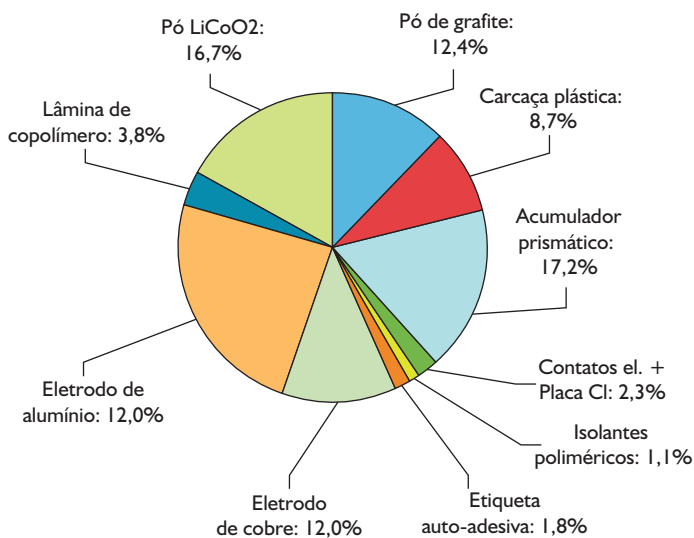


Figura 4. Percentual em massa dos componentes na bateria.

Devido ao baixo rendimento obtido, o processo de separação por elutriação e por meio denso ficaram comprometidos, uma vez que havia muito material particulado impregnado nas lâminas metálicas, principalmente nas de alumínio.

Os resultados dos processos de peneiramento via seco e via úmido mostraram que, apesar da pequena diferença, o peneiramento via úmido é mais eficiente do ponto de vista da recuperação de cobre e alumínio. Notou-se ainda uma ínfima defasagem (0,31%) na massa total do peneiramento via úmido em relação ao peneiramento a seco, que pode ser devido à perda de finos durante o processo, mas que não deve ser fonte de preocupações. A Tabela 1 mostra os dados de peneiramento.

Tabela 1. Resultado dos peneiramentos

Peneira	Seco (g)	Úmido (g)	Seco (%)	Úmido (%)
4,76	23,45	47,77	12,4	25,3
2,38	81,82	67,11	43,2	35,5
1,00	29,5	18,96	15,6	10,0
0,250	16,39	16,27	8,6	8,6
0,106	16,83	17,33	8,9	9,2
0,053	6,28	5,81	3,3	3,1
Fundo	15,29	15,73	8,1	8,3
Total	189,56	188,98	100,0	100,0

Os resultados da análise química mostraram que a maior parte do cobre e do alumínio presentes nas baterias ficou retida nas peneiras de maior abertura (partículas maiores que 0,250 mm), como mostra a Tabela 2:

Tabela 2. Resultados da análise química das frações do peneiramento

Amostra	Cu (%)	Co (%)	Li (%)	C (%)	Al (%)	Inerte (%)
4,76	1,6	3,8	0,42	14,6	48,6	52,4
2,38	2,1	9,5	1,01	8,1	28,9	44,3
1,00	3,2	13	1,3	6,2	38,6	35,6
0,250	5,2	33	4,2	6,8	15,6	21,8
0,106	0,76	42	5,24	18,6	3,2	23,8
0,053	0,74	24	3,2	23,2	2,6	48,7
Fundo	0,88	15,4	2,52	6,1	2,3	57,4

Os resultados da elutriação foram muito satisfatórios, com o processo apresentando a quase completa separação entre plásticos e metais – levando-se em consideração a influência negativa do resultado do ultra-som.

No entanto, a separação por meio denso utilizando bromofórmio apresentou resultados parcialmente satisfatórios: o material flutuante (alumínio) foi bem selecionado, apresentando níveis de impureza da ordem de 1%; já o material afundado (cobre) apresentou altos níveis de impureza (11,1%), que chegam a representar quase 30% do produto da separação. Deve-se isso ao arrastamento para o fundo do recipiente de partículas de alumínio contendo grande quantidade de material impregnado, cuja origem está na ineficiência do processo de separação por ultra-som.

4 CONCLUSÕES

A britagem das amostras e a sua imersão em água são primordiais para minimizar a perda de material, dado que o processo de moagem libera grande quantidade de finos, sendo este um dos maiores responsáveis pelo problema de perda de massa durante todo o processo abordado neste trabalho.

O aparelho de ultra-som utilizado é inadequado ao propósito, pois o processo de separação dos pós impregnados nas lâminas de materiais metálicos mostrou-se ineficiente. Mesmo utilizando-se ultra-som pelo dobro do tempo previsto, não foi possível liberar todo o pó impregnado nas partículas metálicas, principalmente das partículas de alumínio.

Pelos resultados obtidos da análise química, é possível definir a malha da peneira que gera maior eficiência no processo de obtenção de cobre e alumínio metálicos: 1,00 mm. Todo material acima desta granulometria é basicamente composto de plásticos, alumínio e cobre; até 0,30 mm ainda existe grande quantidade de alumínio e cobre, porém com grande quantidade de finos que diminuem as eficiências dos processos de elutriação e separação por meio denso; abaixo de 0,30 mm há predominância de finos compostos basicamente por grafite e cobalto.

A elutriação é uma forma bastante eficiente de separar plástico dos materiais metálicos (alumínio e cobre, mais especificamente). Utiliza como fluido água de torneira e é um equipamento relativamente simples de ser manipulado. Seus produtos não exigem maiores tratamentos além da secagem.

A separação por meio denso utilizando bromofórmio mostra-se uma forma bastante eficiente de separar alumínio do cobre, mesmo considerando-se o alto percentual de impurezas encontrado na fração de cobre.

REFERÊNCIAS

- 1 PORTAL ANATEL. **Total de acessos móveis pré-pago e pós-pago por UF**, de 20/05/2009. Disponível em: <<http://www.anatel.gov.br/Portal/verificaDocumentos/documento.asp?numeroPublicacao=227165&assuntoPublicacao=Tota1%20de%20Acessos%20Móveis%20Pré-pago%20e%20Pós-pago%20Por%20UF%20&caminhoRel=Cidadao-Telefonia%20Móvel-Dados%20do%20SMP&filtro=1&documentoPath=227165.pdf>>. Acesso em: 3 jun. 2009.
- 2 MILANESI, C. **Forecast: mobile devices, worldwide, 2003-2012**. Disponível em: <<http://www.gartner.com/DisplayDocument?id=731007>>. Acesso em: 12 dez. 2008.
- 3 **BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº257, de 30 de Junho de 1999. Estabelece a obrigatoriedade de procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada para pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 22 jul. 1999. p. 28-29.**
- 4 PEDRO, A.F.P. **Comentários sobre a Resolução CONAMA nº 257, de 30 de junho de 1999**. Disponível em: <http://www.pinheiropedro.com.br/biblioteca/artigos_publicacoes/temas_ambientais/05_comentarios_resolucao_conama.php>. Acesso em: 10 dez. 2008
- 5 MOTOROLA WORLDWIDE ENVIRONMENT. **Environment, health and safety: batteries**. Disponível em: <<http://www.motorola.com/content.jsp?globalObjectId=8514>>. Acesso em: 3 jun. 2009.
- 6 CHAVES, A.P.; PERES, A.E.C. **Teoria e prática do tratamento de minérios: britagem, peneiramento e moagem**. São Paulo: Signus, 2006. v. 3, p. 425-429.
- 7 TAKAHASHI, V.C.I. **Reciclagem de baterias de íons de lítio: condicionamento físico e extração do cobalto**. 2008. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 8 ARAÚJO, M.C.P.B. **Reciclagem de fios e cabos elétricos**. 2006. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 9 LAIN, M.J. Recycling of lithium ion cells and batteries. **Journal of Power Sources** v. 97-98, p. 736-8, Jul. 2001.

Recebido em: 17/11/2008

Aprovado em: 29/05/2009

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 63., Santos, SP. São Paulo: ABM, 2008.