

# **Revisão de processos de recuperação de elementos valiosos de resíduos eletroeletrônicos para o desenvolvimento de uma rota tecnológica no CTI Renato Archer**

Deyber Alexander Ramirez Quintero (CTI) [deyber.quintero@cti.gov.br](mailto:deyber.quintero@cti.gov.br)

## **Resumo**

*Com o incremento dos resíduos eletroeletrônicos e o seu impacto no meio ambiente, o mundo inteiro está tomando medidas para descartar, tratar e processar apropriadamente este material, visando recuperar os seus elementos integrantes. Assim, diminuir a poluição e os efeitos negativos à natureza. No Brasil, em outubro de 2019, foi assinado entre o governo e o setor privado o Acordo Setorial dos resíduos eletroeletrônicos, com o fim de implementar o Sistema de Logística Reversa no país. A meta do sistema é, em 5 anos, coletar e descartar, ambientalmente adequada, 17% dos produtos eletroeletrônicos colocados no mercado, estimado em aproximadamente 1,8 milhões de toneladas por ano (2016). De este modo, entre os diversos desafios que devem ser superados, desenvolver processos de recuperação dos elementos valiosos para os diferentes resíduos eletroeletrônicos se torna um elemento importante do Sistema de Logística Reversa. Neste trabalho apresento uma análise técnica comparando as pesquisas adiantadas para o processo de recuperação dos elementos valiosos das baterias de íon-lítio. Visando elaborar uma base para, nos próximos anos no CTI Renato Archer, desenvolver uma rota tecnológica para a recuperação dos elementos valiosos destes resíduos, que possa ser oferecida e implementada ao setor empresarial e industrial do país.*

*Palavras-chave: Logística reversa, resíduos eletroeletrônicos, Acordo setorial.*

## **1. Introdução**

Ante a intensificação da relação produção-consumo da sociedade e nossa dependência aos equipamentos eletroeletrônicos, tem-se alcançado cifras alarmantes, especialmente quando se analisa os resíduos gerados por estes produtos. As estimativas da Universidade das Nações Unidas (FORTI *et al.*, 2020) indicam que, em 2019, 53.6 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram geradas em todo o mundo, sendo que apenas 17% (9.3 Mt) desses resíduos foram descartados de maneira ambientalmente correta. Segundo essas estimativas, o Brasil gerou 2,1 milhão de toneladas de lixo eletrônico e, conseqüentemente, é o 2º país que mais gera lixo eletrônico nas Américas e o 5º no mundo. Para afrontar esse cenário, em 2010, o Brasil promulgou a Lei 12.305, instituindo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA DO BRASIL, 2010) voltada para a gestão ambientalmente correta dos resíduos sólidos, incluindo os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (e-waste).

O 31 de outubro de 2019, foi firmado o Acordo Setorial Eletroeletrônico (MMA, 2019), que foi ratificado no decreto 10.240 o 12 de fevereiro do 2020, ato contratual da PNRS, entre o Ministério do Meio Ambiente (MMA) e os Setores Eletroeletrônicos (fabricantes, importadores, distribuidores e comercializadores) para implantação do Sistema de Logística Reversa (SLR) para o descarte correto dos resíduos eletroeletrônicos no país.

Segundo Pimentel, Ramirez-Quintero e Bezana (2020) a implementação e operacionalização do SLR terá enormes desafios tanto tecnológicos quanto políticos, Figura 1, que exigirão estratégias e soluções inovadoras. Porém, segundo os autores, é uma grande oportunidade de desenvolvimento social, econômico e científico.

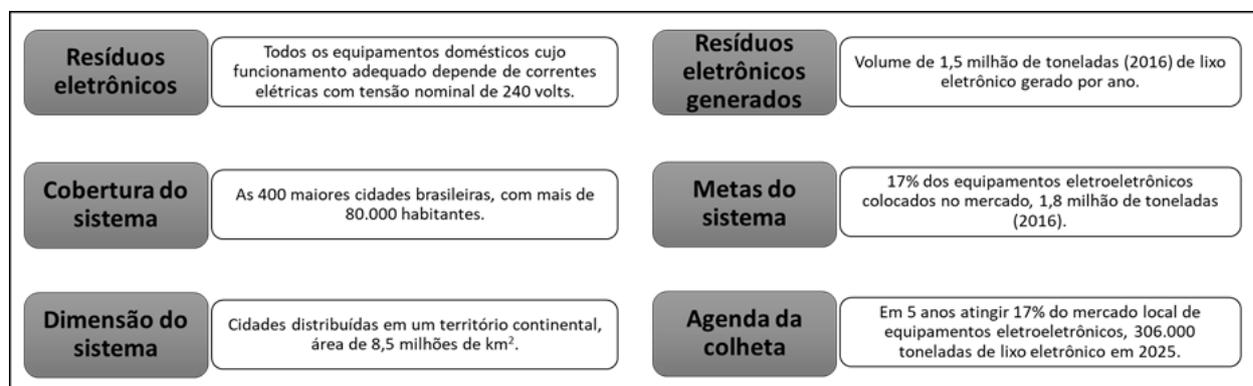


Figura 1 – Principais características do sistema de logística reversa de resíduos eletrônicos no Brasil. Adaptado de Pimentel, Ramirez-Quintero e Bezana (2020).

Embora, segundo Rodrigues *et al.* (2020), não existem dados oficiais completos sobre a geração dos resíduos eletroeletrônicos domésticos no Brasil, neste trabalho foi analisado o panorama de 5 produtos eletroeletrônicos comercializados amplamente no mercado mundial: baterias íon-lítio, telas LCD, discos rígidos HDD, motores elétricos, lâmpadas LED e geradores. Assim, foi realizada uma revisão técnica da literatura sobre esses produtos eletroeletrônicos, Tabela 1. Considerando por uma parte, os elementos valiosos na fabricação desses produtos, as eficiências dos processos de recuperação desses elementos, a projeção no mercado, os volumes de produção desses produtos e os preços dos seus elementos valiosos; e, por outro, as pesquisas desenvolvidas na literatura científica dos processos de recuperação dos elementos valiosos desses produtos, concluiu-se que as baterias de íon-lítio apresentam o melhor panorama técnico-científico para a construção de uma rota tecnológica para a recuperação dos seus elementos valiosos. E ante a necessidade de descartar adequadamente a acumulação dos resíduos das baterias de íon-lítio que gerará a implementação do SLR no Brasil, o objetivo deste estudo foi elaborar uma base técnico-científica para o desenvolvimento de uma rota tecnológica para a recuperação dos elementos valiosos das baterias de íon-lítio.

Este trabalho foi desenvolvido dentro das ações do Programa AMBIENTRONIC<sup>+10</sup>, cooperação entre o Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), Ministério de Meio Ambiente (MMA) e Ministério de Economia (ME), coordenado pelo DIPAQ/CTI, que desde de 2008 desenvolve tecnologias voltadas a sustentabilidade dos produtos eletroeletrônicos, de modo a diminuir o impacto ao meio ambiente e a saúde pública, incentivar a economia circular e promover o desenvolvimento socioeconômico.

## 2. Processamento das baterias de íon-lítio

As baterias de íon-lítio é um mercado que em 2017 movimentou US\$ 75 bilhões, com um crescimento médio de 9% por ano do 2010 ao 2017 (BECK, 2018). O posicionamento das baterias de íon-lítio está presente em todas as aplicações móveis disponíveis no mercado atual (ZHAO *et al.*, 2020) e projeta-se ao promissor mercado dos carros elétricos (NATKUNARAJAH *et al.*, 2015), aplicações UPS (STAN *et al.*, 2014) e em aplicações em grande escala no nível de rede (FAN *et al.*, 2020).

Elementos de interesse	Eficiência	Projeção	Volumes	Prices (LME, 2019)	
Baterias íon-lítio	Co, Ni, Mn, Li, Al, Ti	Mn > 90% Co > 96% (Wang <i>et al.</i> , 2019)	Promissório (CGEE, 2013)	Segundo Beck (2018), é um mercado a nível mundial de US\$ 75 bilhões em 2017 e com um crescimento médio de 9% por ano do 2010-2017.	Co, 30 500 US\$/t Li, 11 000 US\$/t Mn, 37 US\$/t Ni, 2084 US\$/t Ti, 58 180 US\$/t
Telas LCD	1 t tem-se cerca de 350 g de ITO (JIMENEZ <i>et al.</i> , 2016)	63,2% In (JIMENEZ <i>et al.</i> , 2016)	Estável (CGEE, 2013)	Em 2016, dos 44,7 Mt de lixo eletrônico gerados em todo o mundo, 6,6 Mt foram categorizados como telas (televisores, monitores, laptops, notebooks e tablets) (BALDÉ <i>et al.</i> , 2017).	In, 160 000 US\$/t
HDD	Imãs Pr+Nd: 37% Nd - 42% Fe-10% Pr Imãs Nd: 41% Nd - 41% Fe Imãs Fe-Ni: 44% Fe-13% Ni (SILVA, 2015)	-	Declínio (CGEE, 2013)	Um estudo realizado pela FEAM (2009) da evolução da geração de resíduos eletroeletrônicos projetava um acúmulo de 7 milhões de toneladas de equipamentos eletrônicos de informática entre os anos de 2001 e 2030, no Brasil.	Nd, 395 500 US\$/t Pr, 395 500 US\$/t Ni, 2 084 US\$/t
Motores elétricos	Pr, Nd, Fe, Ni	-	Promissório (CGEE, 2013)	No Brasil, em 2014, foram licenciados apenas 855 veículos híbridos ou elétricos, em um total de cerca de 3,3 milhões (VAZ <i>et al.</i> , 2015). 3296 no ano 2017 e 3156 no 2018 (ANFAVEA, 2018).	Nd, 395 500 US\$/t Pr, 395 500 US\$/t
Lâmpadas LED	Al 390 789 g/t Zn 8212 g/t Mn 9425 g/t Ni 949 g/t Cr 227 g/t Ag 157 g/t Co 20 g/t Ga 80 g/t Au 36 g/t (KUMAR <i>et al.</i> , 2019)	-	Promissório (CGEE, 2013)	616 milhões de lâmpadas foram vendidas em 2014 no Brasil, as LED representam apenas 3% das unidades comercializadas, apresentando o amplo espaço para crescimento para substituição de outras tecnologias (TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2016).	Al, 1 738 US\$/t Zn, 2 246 US\$/t Mn, 37 US\$/t Ni, 2 084 US\$/t Ag, 602 US\$/t Co, 30 500 US\$/t Ga, 155 000 US\$/t Au, 52 872 US\$/kg
Geradores	Pr, Nd, Fe, Ni	-	Promissório (CGEE, 2013)	G. E. de ímãs permanentes, 2010, ≈4% a 5% do total de geradores produzidos no Brasil (CGEE, 2013).	Nd, 395 500 US\$/t Pr, 395 500 US\$/t

Tabela 1 – Matrizes dos resíduos eletroeletrônicos.

Existem no mercado várias famílias de baterias de íons de lítio. Na maioria dos casos, o grafite é usado como elemento de trabalho dos ânodos da bateria, e embora para melhorar as características das baterias estão sendo pesquisados vários elementos para serem usados juntamente ao lítio no cátodo, atualmente são comercializados os cátodos que utilizam óxido de lítio-cobalto (LCO), óxido de lítio-manganês (LMO), fosfato de lítio-ferro (LFP), óxido de lítio-níquel-cobalto-alumínio (NCA) e óxido de lítio-níquel-manganês-cobalto (NMC) (WANG *et al.*, 2019; DOLOTKO *et al.*, 2020).

Para recuperar os metais valiosos dos resíduos das baterias íon-lítio, segundo as pesquisas consultadas, estas passam por uma série, mais ou menos, semelhantes de etapas. Inicialmente as baterias são descarregadas, seguido de um processamento físico (desmontagem, trituração e moagem) e após são usados processos de pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, seguido de processos seletivos de lixiviação para separar os elementos valiosos.

A Figura 2 apresenta dois processos para recuperar os elementos valiosos das baterias de íon-lítio. No item *a* da Figura 2 é apresentado o processo de recuperação do cobalto e manganês pesquisado por Wang *et al.* (2019) para as baterias de íon-lítio tipo NMC. Primeiro, os autores realizaram experimentos de lixiviação com ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para avaliar a influência destas soluções na separação; e, segundo, realizaram etapas seletivas para a recuperação do manganês, usando ácido di (2-etilhexil) fosfórico, e para o cobalto, usando Mono-2-etilhexil éster de ácido 2-etil (hexil) fosfônico. No item *b* da Figura 2 é mostrado o fluxograma do processo combinado, usando pirometalúrgia-hidrometalúrgia, para recuperar níquel, cobalto, manganês e lítio das baterias de íon-lítio tipo NCA, desenvolvido por Zhang *et al.* (2020). Os autores usaram o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para determinar as melhores condições de separação, avaliando a influência da temperatura (25-85 °C), tempo (5-60 min), dosagem ácida (0,75-1,35 vezes do consumo teórico) e a relação líquido-sólido (2,5-10 ml.g<sup>-1</sup>) nos tratamentos térmicos e etapas seletivas de lixiviação para os elementos valiosos.

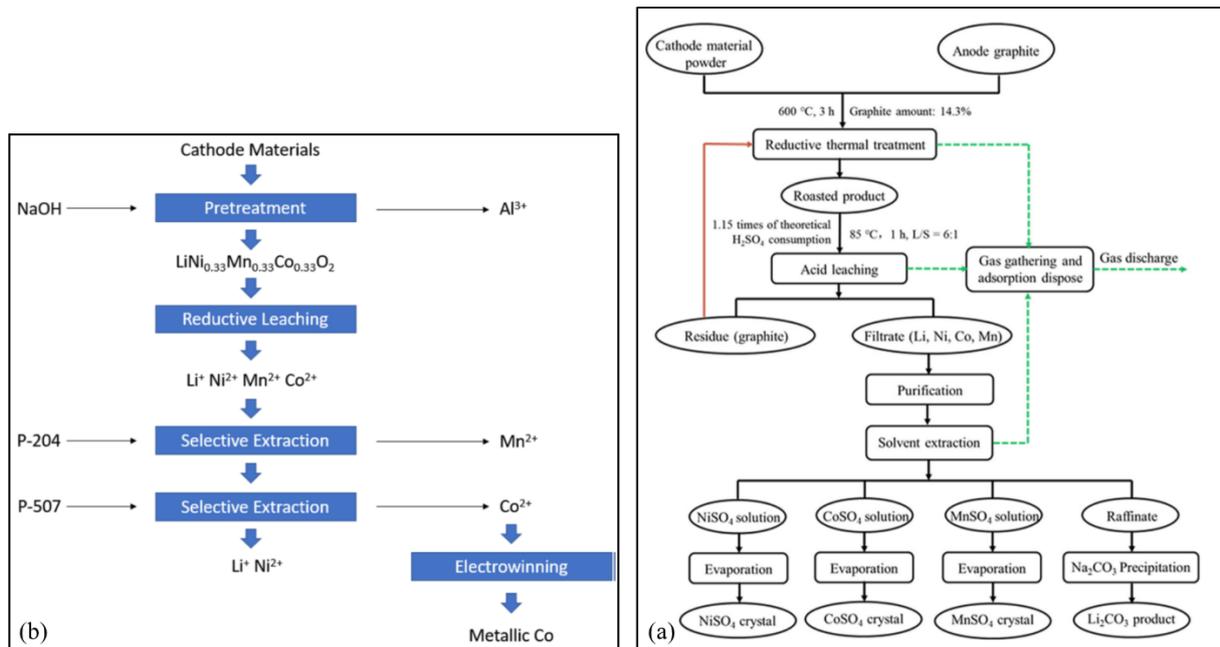


Figura 2 – Fluxogramas para recuperar metais valiosos do material catódico das baterias de íon-lítio. Adaptado de Wang *et al.* (2019) e Zhang *et al.* (2020).

Dolotko *et al.* (2020) desenvolveram um processo de recuperação do lítio e cobalto do catodo das baterias de íon-lítio, através de uma reação de redução mecânico-química, integrando as primeiras três etapas do fluxo convencional dos processos da recuperação deste tipo de baterias: moagem, tratamento químico e separação dos componentes metálicos. As taxas de recuperação obtidas pelos autores durante seus experimentos de LiCoO<sub>2</sub> foram de, aproximadamente, 90% para o cobalto e 70% para o lítio. A eficiência obtida pela pesquisa de Wang *et al.* (2019) para a recuperação do cobalto foi de 93% e 90% para o manganês. Zhang *et al.* (2020) obtiveram 97% na recuperação do manganês, 99% para o níquel, cobalto e lítio.

Os desafios a serem superados pelas baterias nas diferentes aplicações e exigências do mercado ainda estão em desenvolvimento (FAN *et al.*, 2020). Mas, segundo Fan *et al.* (2020), as baterias de íon-lítio estão superando as outras opções disponíveis: chumbo-ácido, baterias de níquel cádmio (Ni-Cd), baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH), baterias de sal fundido (Na-S). Portanto, a tendência nos próximos anos é que as baterias de íon-lítio continuem se posicionando mercado e deslocando os outros tipos de baterias das aplicações que ainda são usadas, por exemplo, baterias de chumbo-ácido na área automotriz ou chumbo-ácido, baterias de níquel cádmio (Ni-Cd), baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) e baterias de sal fundido (Na-S) nas aplicações em lugares remotos. Deste modo a geração dos resíduos das baterias íon-lítio continuará em aumento e a necessidade de desenvolver rotas tecnológicas para a recuperação dos seus elementos valiosos será um fator importante para o SLR no Brasil.

### 3. Conclusões

Os grandes investimentos, a nível mundial, no desenvolvimento de baterias para uso em armazenamento de energia para as diferentes aplicações dos aparelhos móveis e estáticos têm impulsionado uma variedade de pesquisas que permitem ao CTI Renato Archer desenvolver rotas de recuperação dos elementos valiosos destes produtos.

O estudo da recuperação dos metais valiosos (níquel, cobalto, manganês e lítio) dos resíduos das baterias de íon-lítio, com o objetivo de traçar uma rota tecnológica para apoiar o Sistema de Logística Reversa que está sendo implementado no Brasil, se tornam uma alternativa que geraria, além de uma diminuição na poluição do meio ambiente devido a seus elementos tóxicos, uma oportunidade socioeconômica para o setor industrial e comercial do Brasil.

### Referências

**ANFAVEA, Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores.** ANFAVEA. Brasília, 2018. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br/cartas/carta390.pdf>

**BALDÉ, C.P., FORTI V., GRAY, V., KUEHR, R., STEGMANN, P.** The Global E-waste Monitor – 2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna, 2017.

**BECK, RAUL FERNANDO.** Baterias de lítio-íon (Lib) perspectivas e mercado. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2018.

**CGEE, CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS.** Uso e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030. Brasília, 2013.

**DOLOTKO, O., HLOVA, I. Z., MUDRYK, Y., GUPTA, S., & BALEMA, V. P.** Mechanochemical recovery of Co and Li from LCO cathode of lithium-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 824, p. 153876, 2020.

**FAN, X., LIU, B., LIU, J., DING, J., HAN, X., DENG, Y., & ZHONG, C.** Battery technologies for grid-level large-scale electrical energy storage. *Transactions of Tianjin University*, p. 1-12, 2020.

**FEAM, Fundação Estadual de Meio Ambiente.** Diagnóstico da geração de resíduos eletroeletrônicos no Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

**LME, London Metal Exchange.** 21 August 2019. Disponível em: <https://www.lme.com/>.

**FORTI, V., BALDE, C. P., KUEHR, R., & BEL, G.** The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam, 2020.

**PIMENTEL, MARCOS B. C., RAMIREZ-QUINTERO, DEYBER A., BENZANA, THIAGO B.** The structure and challenges of the national E-waste Reverse Logistics System to be implemented in Brazil, according to electrical electronic sector agreement signed in October of 2019. *Electronics Goes Green 2020+*, Berlin, p. 377-384, 2020.

**PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA DO BRASIL.** Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei Nº 12.305, 2 de Agosto de 2010. Available: [www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm).

**MMA, Ministério de Meio Ambiente.** Acordo Setorial de Eletroeletrônicos. Ministério de Meio Ambiente, 2019. Disponível em: [www.mma.gov.br/informma/item/15652-ministério-do-meio-ambiente-celebra-acordo-setorial-de-eletroeletrônicos.html](http://www.mma.gov.br/informma/item/15652-ministério-do-meio-ambiente-celebra-acordo-setorial-de-eletroeletrônicos.html).

**NATKUNARAJAH, NIRUGAA, MATTHIAS SCHARF, AND PETER SCHARF.** Scenarios for the return of lithium-ion batteries out of electric cars for recycling. *Procedia Cirp* 29, p. 740-745, 2015.

**RODRIGUES, ANGELA C.; BOSCOV, MARIA EG; GÜNTHER, WANDA MR.** Domestic flow of e-waste in São Paulo, Brazil: Characterization to support public policies. *Waste Management*, v. 102, p. 474-485, 2020.

**SILVA, S. J. D.** Metais terras raras e discos rígidos de computador: quanto o Brasil perde com a ausência de reciclagem de eletrônicos?. Trabalho de Conclusão apresentado ao curso de Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

**STAN, A. I., SWIERCZYNSKI, M., STROE, D. I., TEODORESCU, R., ANDREASEN, S. J., & MOTH, K.** A comparative study of lithium ion to lead acid batteries for use in UPS applications. In 2014 IEEE 36th international telecommunications energy conference (INTELEC). IEEE, pp. 1-8, 2014.

**VAZ, L. F. H.; BARROS, D. C.; CASTRO, B. H. R.** Veículos híbridos e elétricos: sugestões de políticas públicas para o segmento. *BNDES Setorial*, n. 41, p. 338-344, 2015.

**WANG, W. Y., YEN, C. H., LIN, J. L., & XU, R. B.** Recovery of high-purity metallic cobalt from lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC)-type Li-ion battery. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 21, n. 2, p. 300-307, 2019.

**ZHANG, Y., WANG, W., FANG, Q., & XU, S.** Improved recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by efficient reduction roasting and facile acid leaching. *Waste Management*, v. 102, p. 847-855, 2020.

**ZHAO, J., ZHANG, B., XIE, H., QU, J., QU, X., XING, P., & YIN, H.** Hydrometallurgical recovery of spent cobalt-based lithium-ion battery cathodes using ethanol as the reducing agent. *Environmental Research*, v. 181, 2020.