

QUÍMICA Descarte pode se tornar problema ambiental sério

Baterias de lítio: novo desafio para a reciclagem

A popularização de diversos produtos eletrônicos, bem como a promessa do carro elétrico, criam uma expectativa de crescimento exponencial da produção e do consumo de baterias de lítio em curto prazo.

Estima-se que, em poucos anos, o descarte dessas baterias levará a um sério problema ambiental.

Com a eliminação, porém, surge também uma oportunidade de mercado voltada para a reciclagem desses artefatos. Como resolver mais esse desafio ambiental? É o que este artigo procura responder.

Por **Júlio Carlos Afonso, Roberto Giovanini Busnardo e Natália Giovanini Busnardo**, do Departamento de Química Analítica (Instituto de Química) da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Em 1800, o físico italiano Alessandro Volta (1745-1827) inventou a primeira pilha elétrica (ver 'Uma descoberta eletrizante', em *CH* n° 155). De lá para cá, a técnica de geração de energia a partir de reações químicas experimentou uma longa evolução. A figura 1 mostra que os sistemas contendo lítio são tecnologias relativamente recentes.

As baterias primárias – conhecidas popularmente como pilhas – são artefatos que, uma vez esgotados os reagentes que produzem a energia elétrica, são descartados por não poderem ser recarregados.

São, assim, sistemas de uso único. Já nas baterias secundárias – comumente denominadas baterias –, o sistema pode ser regenerado, através da passagem de uma corrente elétrica que reverte as reações químicas responsáveis pela geração de energia elétrica.

As baterias primárias que empregam o lítio – ver 'O mais leve dos metais' – como anodo (pólo positivo) passaram a ser investigadas com o advento da exploração espacial, no início da década de 1960. Isso ocorreu pela necessidade de se dispor de pequenos sistemas eletroquímicos duráveis, confiáveis e capazes de armazenar grande quantidade de energia. Assim, para desempenhar o papel de anodo, passaram a ser estudados materiais contendo substâncias simples e/ou compostas de elementos químicos localizados do lado esquerdo superior da tabela periódica (lítio e sódio). Já os candidatos a catodo (pólo negativo) foram procurados no canto direito superior da tabela (flúor, cloro e oxigênio).

Câmaras e marca-passos

Ao longo dessa busca pelo elemento ou composto mais adequado, muitos sistemas foram propostos, mas poucos permaneceram em função de exigências práticas. Entre esses, estão as baterias primárias que usam como anodo o lítio metálico – no catodo, são empregados três grupos de compostos cuja descrição foge ao objetivo deste artigo.

Figura 1. Alguns sistemas geradores de energia elétrica a partir de reações químicas

ANO	EVENTO
1800	pilha de Volta
1836	pilha de cobre/sulfato de cobre, sulfato de zinco/zinco
1859	bateria de chumbo-ácido sulfúrico
1860	pilha zinco-carbono (a pilha comum)
1899	bateria de níquel-cádmio
1905	bateria de ferro-níquel
1927	bateria de zinco-prata
1930	bateria de níquel-zinco
1945	pilha de mercúrio
1956	pilha de combustível (hidrogênio-oxigênio)
1959	pilha alcalina
1983	bateria de íons lítio recarregável
1991	pilha de lítio-dióxido de manganês

Devido à alta reatividade do lítio metálico com a água, essas pilhas empregam eletrólitos (substâncias capazes de conduzir corrente elétrica em solução) dissolvidos em solventes não aquosos, em recipientes selados. As pilhas de lítio/dióxido de manganês – muito usadas em câmaras fotográficas – são o exemplo mais representativo das pilhas (ou baterias primárias) de lítio. O processo de descarga de uma pilha desse tipo obedece à seguinte reação global simplificada: $4 \text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{O} + \text{Mn}$, na qual o lítio metálico sofre oxidação (perde elétrons) e o manganês se reduz (ganha elétrons). Essa pilha fornece um potencial (voltagem) em torno de três volts (3,0 V) à temperatura ambiente, mas mostra excelente desempenho em temperaturas superiores.

Já a bateria primária de lítio-iodo, surgida em 1967, nos Estados Unidos, revolucionou a história do marca-passo cardíaco. Essa pilha obedece ao esquema da figura 2. O iodo é agregado a um polímero (molécula longa com unidades básicas repetidas). O conjunto é blindado com um revestimento de níquel ou aço inoxidável.

A pilha de lítio-iodo fornece uma voltagem de 2,8 V e pesa menos que 20 g. Sua vantagem mais importante é a longa duração (cinco a oito anos), evitando, assim, que o paciente seja obrigado a frequentes cirurgias para trocar o marca-passo.

Bateria secundária de lítio

Há uma classe de baterias de lítio que, em vez de lítio metálico, emprega íons lítio, Li^+ (íons são átomos que ganharam ou perderam elétrons e, portanto, são dotados de carga elétrica negativa ou positiva, respectivamente). Nesse tipo de bateria secundária, os íons lítio estão presentes no eletrólito na forma de sais dissolvidos em solventes não aquosos.

As baterias de íons lítio podem ser reutilizadas diversas vezes – como regra geral, uma bateria é considerada secundária quando é capaz de suportar 300 ciclos completos de carga e descarga com

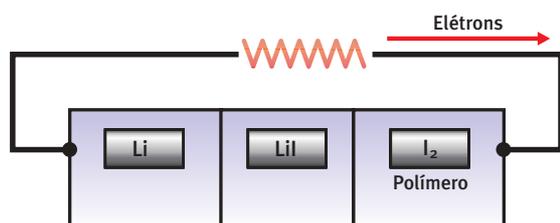


Figura 2. Esquema de uma pilha de lítio (Li) – iodo (I), que funciona com base na reação $2 \text{Li} + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{LiI}$. Na figura, o símbolo zigzag representa um aparelho que está sendo alimentado pela corrente elétrica gerada pela pilha

COMPONENTE	MASSA (g)	VALOR APROXIMADO (dólares)
Cobalto	6,5	0,248
Eletrólito	5,0	0,232
Alumínio	1,6	0,002
Cobre	2,8	0,005
Lítio	0,8	0,006

Figura 3. Componentes de uma bateria típica de íons lítio (40 g) e seus valores aproximados de mercado em 2001

80% de sua capacidade. No processo de descarga, os íons lítio migram do interior do material que compõe o anodo (+) para dentro do material do catodo (-), e os elétrons movem-se através do circuito externo.

Sobrecarga e vida útil

Algumas das principais características das baterias secundárias de lítio são: alta densidade de energia, longos ciclos de vida, baixíssima taxa de autodescarga e segurança no manuseio. Além disso, o fato de empregarem materiais de baixa densidade permite que sejam projetadas para terem massa e tamanho reduzidos.

A distância entre os dois pólos é muito pequena, normalmente cerca de 50 micrômetros (0,05 mm). Para evitar o contato, eles são separados por uma folha de polipropileno (isolante). Porém, quando a bateria é submetida a sobrecarga, pode-se formar lítio metálico, que se deposita no anodo. Caso esse depósito entre em contato com o catodo, dá-se um curto-circuito, e a bateria é inutilizada. Daí costuma-se afirmar que a bateria de lítio não suporta sobrecargas – o que reduz sua vida útil. Nesse aspecto, a bateria de lítio é menos segura que a de níquel/metal-hidreto, ambas propostas como substitutas para as clássicas baterias Ni-Cd (níquel-cádmio), empregadas, por exemplo, em câmeras digitais, telefones celulares, brinquedos e ferramentas eletropor-táteis sem fio.

Potencial e perigos da reciclagem

Em 2000, a produção mundial de baterias secundárias de lítio chegou à ordem de 500 milhões de unidades. A partir daí, estima-se que a geração de resíduos de baterias usadas chegará de 200 mil a 500 mil toneladas, com teores (em peso) de cobalto entre 5% e 15%, bem como 2% a 7% de lítio.

O cobalto é o componente mais valioso, juntamente com o eletrólito, como se vê na figura 3. Conseqüentemente, o processo de reciclagem necessitará recuperar pelo menos esse elemento químico. Por outro lado, o cobalto e o lítio estão sujeitos a um ▶

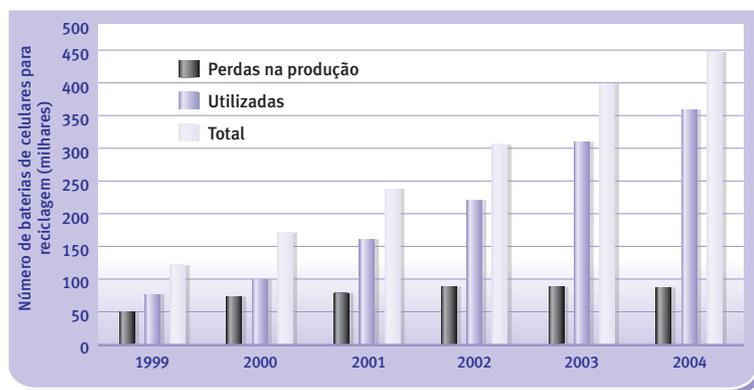


Figura 4. Estimativa do número de baterias de íons lítio de celulares disponíveis para a reciclagem até 2004 nos Estados Unidos. Os números são baseados em perdas de 10% durante o processo de fabricação, uma vida útil de três anos para uma bateria nova e uma eficiência de coleta de baterias usadas de 50%

aumento de valor de mercado, o que pode incentivar a coleta seletiva e a reciclagem desses materiais. O cobalto apresentou, de 1998 a 2002, uma variação de preço entre US\$ 20 e US\$ 40 por quilo, o que induz um grau variável de lucratividade, parâmetro crítico para que o processo de reciclagem se torne viável do ponto de vista econômico.

A figura 4 demonstra uma estimativa do número de baterias de íons de lítio disponíveis para a re-

O MAIS LEVE DOS METAIS

O nome do elemento químico lítio – do grego, *lithos* (pedra) – deve-se ao fato de, ao ser descoberto, ter sido considerado exclusivo do reino mineral. Mais tarde, foi detectado em plantas e organismos animais. Seu símbolo é Li, e pertence ao grupo 1 da tabela periódica, sendo um dos metais alcalinos. É o metal mais leve conhecido – densidade 0,53 g/cm³, enquanto a da água é 1 g/cm³ –, perfazendo cerca de 0,002% em peso da crosta terrestre.

Ele foi descoberto em 1817 pelo químico sueco Johan August Arfwedson (1792-1841) na petalita, mas também aparece em outros minerais, como o espodumênio, lepidolita, ambligonita e trifilita, em quantidades economicamente viáveis. O lítio foi isolado pela primeira vez em grande quantidade, em 1855, pelo químico alemão Robert Wilhem Bunsen (1811-1899).

O hidróxido, carbonato ou sulfato de lítio são os pontos de partida para a síntese de outros compostos. O hidreto de lítio (LiH), sólido branco cristalino, é gerador de gás hidrogênio quando tratado com água. O estearato de lítio, componente de lubrificantes, é também usado em esmaltes para porcelanas. Os cloretos e brometos são utilizados em sistemas de refrigeração. Sais de lítio – como o carbonato, Li₂CO₃ – têm eficaz efeito terapêutico no tratamento do transtorno bipolar, anteriormente denominado psicose maníaco-depressiva.

PROCESSOS EMPREGAM

Para o leitor que busca mais detalhes sobre o tema tratado neste artigo, apresentaremos aqui uma abordagem um pouco mais técnica sobre a reciclagem de baterias de lítio, assunto que vem sendo pesquisado, desde 2000, pelo Grupo de Reciclagem e de Resíduos do Departamento de Química Analítica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. A ênfase é a recuperação máxima dos componentes combinada a uma geração mínima de resíduos finais – tendência essa observada também em outros centros de pesquisa no mundo.

Os processos já propostos para esse tipo de reciclagem empregam a dissolução das baterias em ácido clorídrico, nítrico ou sulfúrico diluídos, seguida de tratamento químico do líquido ácido e do processamento do resíduo final.

Em um exemplo típico, utilizando o ácido nítrico (HNO₃, 2 mol/l, 80°C, 2 h), após a separação do material insolúvel da bateria, o tratamento subsequente – com NaOH (hidróxido de sódio) a uma acidez (pH) controlada – permite precipitar o cobalto (pH 10). O filtrado final contém o lítio.

A adição de água oxigenada ao ácido nítrico favorece a solubilização do cobalto, devido à redução de Co⁺³ para Co⁺². O rendimento em recuperação combinada de cobalto e lítio chega a 85%

ciclagem até 2004 nos Estados Unidos. As baterias de lítio são essencialmente processadas em dois países: Canadá e Estados Unidos.

A reciclagem de uma bateria primária de lítio apresenta risco em função da possibilidade de fogo e explosão devido ao lítio e ao solvente não aquoso. Tentativas de abri-las podem expor as baterias à umidade do ar, provocando reações violentas. Na etapa crítica de abertura mecânica da pilha (trituração, moagem), os processos empregam o elemento químico argônio na forma líquida ou fornos com alta taxa de ventilação. Na Europa, ainda não se tem um processamento efetivo dessas baterias.

As baterias secundárias de lítio são as mais empregadas nos estudos de reciclagem (ver 'Processos empregam dissolução em ácidos').

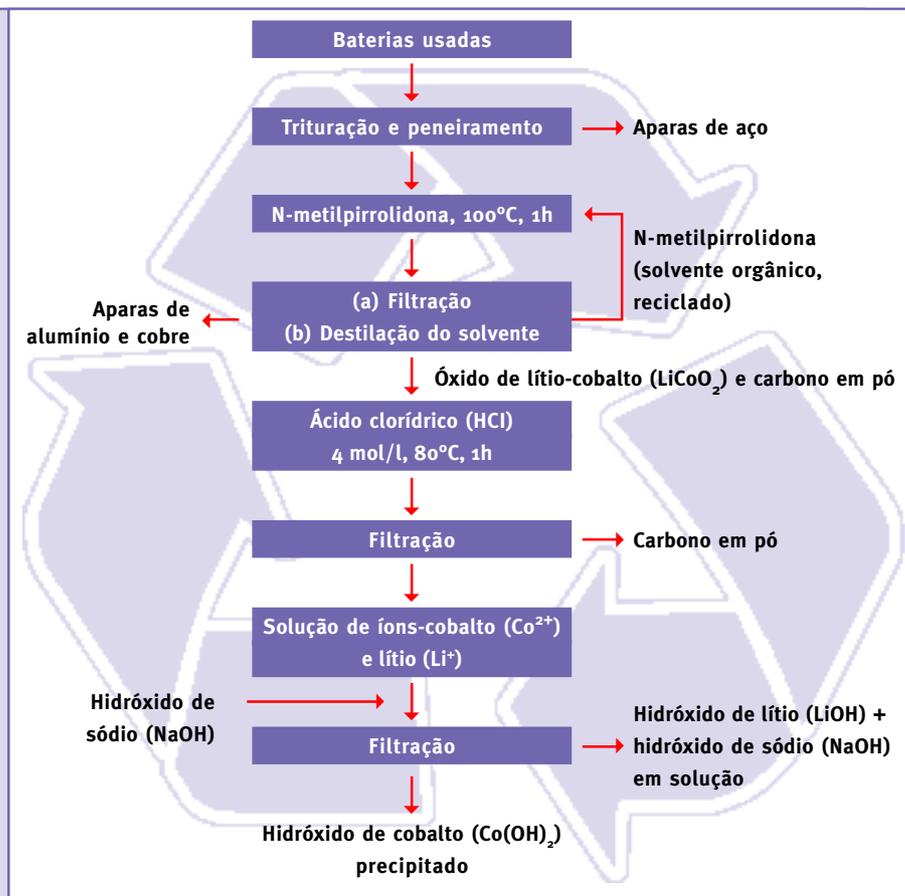
DISSOLUÇÃO EM ÁCIDOS

em peso. Ao se adicionar nitrato de lítio (LiNO_3) à solução – para se obter uma razão atômica Li/Co de 1 para 1, seguido de ácido cítrico (o mesmo das frutas cítricas) –, obtém-se a precipitação de um gel que, calcinado a 950°C por 24 h, produz óxido de cobalto litiado (LiCoO_2), com área superficial e tamanho de partícula adequados ao emprego como catodo de futuras baterias.

Já o fluxograma da figura 5 ilustra um processo que emprega o ácido clorídrico. O solvente orgânico (N-metilpirrolidona) separa o alumínio e o cobre (elementos de composição estrutural da bateria) do cobalto, do lítio e do carbono antes da dissolução em ácido, o que poupa este último e reduz muito a geração de resíduos. A concepção do processo é bastante simples.

Em outra proposta, optou-se por dissolver todo o lítio e o cobalto nesse ácido (4 mol/l , 80°C , 1 h), seguido de extração do cobalto com agente complexante dissolvido em querosene. Na sequência, o tratamento da solução orgânica contendo cobalto com ácido sulfúrico (H_2SO_4) permite que o metal retorne ao meio aquoso. O produto final é o sulfato de cobalto (CoSO_4).

A solução contendo lítio é concentrada por evaporação, obtendo-se um precipitado de Li_2CO_3 mediante adição de



solução saturada de carbonato de sódio (Na_2CO_3 , a 100°C), em que a solubilidade do carbonato de lítio é a menor possível em água. De um modo geral, o eletrólito – o segundo componente mais valioso de uma bateria de lítio – é destruído nas etapas de isolamento dos metais presentes nas baterias.

Figura 5. Fluxograma básico de recuperação do cobalto, do carbono e do lítio de baterias usadas

Menos resíduos

O processamento de baterias usadas de lítio deve obedecer a duas condições: a) recuperação maximizada dos componentes de valor do produto usado; b) tratamento de materiais não recuperados para obter formas seguras de descarte. Em termos ecológicos, impõe-se que, no futuro, as baterias sejam o mais recicláveis possível, reduzindo a pressão por fontes naturais.

O processamento da bateria de lítio é relativamente simples devido essencialmente à química bem diferenciada de seus componentes. Apesar disso, acredita-se que não se esgotou o rol de possibilidades para estabelecer novos processos de recuperação de componentes dessas baterias. Por exemplo, extrações em fase sólida – que dispensam a dis-

solução da bateria em meio ácido – e agentes complexantes – que favorecem a solubilização seletiva de metais – estão em curso em vários laboratórios, o que proporciona a geração de menos resíduos.

O tratamento dos resíduos inclui o gerenciamento do flúor – grave poluente ambiental – presente na formulação do eletrólito, o que vem estimulando a substituição desse elemento químico por polímeros sólidos condutores. Isso tem levado ao desenvolvimento das chamadas baterias de lítio-polímero, que armazenam até 50% mais energia que as baterias de íons lítio. Além disso, quando comparadas a estas últimas, são mais leves, têm vida útil até duas vezes maior e não contêm líquidos – onde se localiza o eletrólito –, dispensando, assim, blindagem metálica, bastando um invólucro plástico. ■