



USO DA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA (ACV) PARA DESENVOLVIMENTO  
DE UM PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBALTO DE BATERIAS DE  
CELULAR

Dejair de Pontes Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção.

Orientadores: Rogério de Aragão Bastos do Valle  
João Alfredo Medeiros

Rio de Janeiro  
Junho de 2014

USO DA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA (ACV) PARA DESENVOLVIMENTO  
DE UM PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBALTO DE BATERIAS DE  
CELULAR

Dejair de Pontes Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO.

Examinada por:

---

Prof. Rogerio de Aragão Bastos do Valle, D. Sc.

---

Prof. João Alfredo Medeiros, D. Sc.

---

Prof. Virgílio José Martins Ferreira Filho, D. Sc.

---

Prof. Fabrício Molica de Mendonça, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2014

Souza, Dejair de Pontes

Uso da avaliação do ciclo de vida (ACV) para desenvolvimento de um processo de recuperação de cobalto de baterias de celular/ Dejair de Pontes Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

VIII, 56 p.: il; 29,7 cm.

Orientador(es): Rogerio de Aragão Bastos do Valle

João Alfredo Medeiros

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE, Programa de Engenharia de Produção, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 45-47.

1. Baterias. 2. Cobalto. 3. Reciclagem de baterias. 4. Avaliação do Ciclo de Vida. I. Valle, Rogerio de Aragão Bastos do, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia de Produção. III. Título.

*“Todos os homens buscam a felicidade. E não há exceção. Independentemente dos diversos meios que empregam, o fim é o mesmo. O que leva um homem a lançar-se à guerra e outros a evitá-la é o mesmo desejo, embora revestido de visões diferentes. O desejo só dá o último passo com este fim. É isto que motiva as ações de todos os homens.”*

Blaise Pascal

## **Agradecimentos**

Aos professores Rogerio de Aragão Bastos do Valle e João Alfredo Medeiros pela orientação, apoio, amizade, confiança e pela oportunidade de desenvolver esta dissertação.

Aos meus pais, por tudo que fizeram por mim até hoje.

Ao meu irmão Dustan e minha cunhada Marcelle pelo carinho e grande amizade durante todos esses anos.

Aos amigos do SAGE em especial ao André, Ana Carolina e Alba pelo apoio durante o desenvolvimento dessa dissertação.

Aos amigos do laboratório LAM pela ajuda nas análises qualitativas e quantitativas, em especial ao Pedro, Aldael, Lucas, Bárbara e a secretária Rafaela.

A Deus, por tudo, principalmente por ter me iluminado nos momentos mais difíceis da minha vida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

USO DA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA (ACV) PARA  
DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE  
COBALTO DE BATERIAS DE CELULAR

Dejair de Pontes Souza

Junho/2014

Orientadores: Rogerio de Aragão Bastos do Valle

João Alfredo Medeiros

Programa: Engenharia de Produção

Este trabalho buscou desenvolver um processo para recuperação de cobalto proveniente de baterias de celular inservíveis. Foi utilizada paralelamente a ferramenta de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para maximizar a eficiência ambiental do processo desenvolvido, em relação ao processo de obtenção primária do cobalto a partir da mineração. Inicialmente, são apresentadas informações gerais acerca do cobalto, como sua obtenção, principais reservas disponíveis no Planeta e aplicações. Também é feita uma breve introdução sobre baterias, seu histórico e reciclagem, abordando os tipos de processos de reciclagem existentes e principais processos desenvolvidos ao longo do tempo. Em seguida, faz-se uma breve contextualização teórica da metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV). A parte metodológica descreve como foi desenvolvido e avaliado o processo de recuperação do cobalto nas baterias de celulares. De acordo com os resultados da ACV, o processo de menor impacto ambiental que foi desenvolvido para recuperação de cobalto corresponde ao cenário 3, onde temos a precipitação do cobalto após a lixiviação ácida como sulfeto de cobalto (CoS) utilizando-se como agente precipitante o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), em seguida a oxidação do sulfeto com oxigênio gerando trióxido de cobalto (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub> e SO<sub>x</sub>) que são recuperados para produção de ácido sulfúrico.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

USE OF LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA) FOR DEVELOPING A  
PROCESS OF COBALT RECOVERY FROM BATTERY CELL

Dejair de Pontes Souza

June/2014

Advisors: Rogério de Aragão Bastos do Valle

João Alfredo Medeiros

Department: Production Engineering

This study aimed to develop a process for cobalt recovery from waste mobile batteries using in parallel a Life Cycle Assessment ( LCA ) tool to maximize the environmental efficiency of the developed process compared to the process of obtaining primary cobalt from mining . Initially, it provides the reader with information about the Cobalt in terms of its production, major reserves and applications available on the planet. After a brief introduction on batteries, their history and battery recycling, addressing the types of existing recycling processes and core processes developed over time are presented. Subsequently a brief theoretical context of the methodology of Life Cycle Assessment (LCA) is introduced. The theoretical part describes how the process of recovery of cobalt in the cell phone batteries was developed and evaluated. According to the results of the LCA, the process of lower environmental impact which has been developed for the recovery of cobalt corresponds to the scenario 3, where we have the precipitation of cobalt after the acid leaching such as cobalt sulphide (CoS) using as a precipitating agent sodium sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) then the oxidation of sulphide with oxygen generating cobalt trioxide ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) and sulfur oxides ( $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_x$ ) are recovered for the production of sulfuric acid.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVO.....	5
Geral:.....	5
Específicos: .....	5
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	6
3.1    Cobalto: principais usos, reservas e produção Mundial .....	6
3.2    Baterias.....	9
3.3    Reciclagem de baterias.....	11
3.4    Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) como metodologia de avaliação de aspectos e impactos .....	17
4. METODOLOGIA .....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	37
6. CONCLUSÕES.....	45
7. REFERÊNCIAS .....	47
APÊNDICE I – Resultados comparativos dos processos para cada categoria de impacto de cada cenário.....	50
APÊNDICE II – Gráficos comparativos das categorias de impactos para cada cenário.....	53



## 1. INTRODUÇÃO

As baterias têm se desenvolvido rapidamente e introduzidas com sucesso no mercado nos últimos anos. As aplicações mais comuns são fontes de energia para telefones celulares, laptops, e outros dispositivos portáteis. No entanto, um grande desenvolvimento está acontecendo em aplicações maiores, como sua utilização em veículos elétricos, veículos industriais, elevadores, guindastes, máquinas portuárias, veículos de mineração, barcos e submarinos (MÜLLER and FRIEDRICH, 2006).

Estima-se que a indústria da bateria deva crescer rapidamente nos próximos anos com a implantação de sistemas de bateria em novos setores, principalmente no setor de transportes com o aumento do número de veículos híbridos e elétrico que no Brasil ainda não são muito comuns. Estudos revelam que o interesse pelo emprego de baterias em aplicações maiores está relacionado tanto com o desejo de aumentar a eficiência energética quanto reduzir o consumo de combustíveis fósseis, considerado, hoje, como o principal vetor do efeito estufa (SULLIVAN e GAINES, 2012).

Essas novas aplicações demandarão enormes quantidades de metais e produtos especiais (folhas de cobre e alumínio, eletrólito, cobalto, lítio, polímeros separador, agentes de ligação, grafite, aditivos condutivos, embalagem, tabulações e hardware de produção). Isso ao longo prazo, acarretará em valores decrescentes de minérios locais de metal facilmente exploráveis e influenciará na disponibilidade de material. O ferro, o manganês, o lítio e o níquel são metais ainda relativamente abundantes, mas os metais como o cobalto e terras raras estão se tornando recursos cada vez mais limitados para as próximas décadas (SALMINEN, 2008).

Porém há um contrassenso por trás de toda essa expansão, pois embora o uso de baterias em veículos automotores contribua para minimização da contribuição para o

impacto de efeito estufa, por outro lado há um aumento de impacto ocasionado pelo descarte inadequado dessas ao fim de suas vidas úteis e contribuição para esgotamento de recursos naturais minerais, que é o caso dos metais por meio do consumo de suas reservas e seu processo de fragmentação ao longo do Planeta, ou seja, ao substituímos a utilização de combustíveis fósseis por baterias para geração de energia, estamos diminuindo o impacto de efeito estufa, porém, por outro lado, estamos aumentando o impacto da geração de resíduos sólidos que podem acarretar problemas como contaminação do solo, toxicidade humana e contaminação de lençóis freáticos com metais pesados.

A maior parte das baterias de celulares são descartadas no lixo comum indo para aterros sanitários. Apenas um por cento são coletadas em locais específicos para serem enviadas para reciclagem no Brasil, enquanto nos Estados Unidos e na Europa em torno de três por cento são coletadas para reciclagem, o que representa um número muito pequeno ainda (GEORGI-MASCHLER et al.,2012 e XU et al. 2008).

No Brasil a empresa Palladium Energy situada na zona franca de Manaus produz baterias para celulares para diversas empresas, tais como Nokia, Motorola e LG, porém não foi encontrado no Brasil uma empresa específica que recicle baterias de celular, existindo apenas empresas como a GM&C localizada em São José dos Campos em São Paulo que trabalha com a logística reversa de resíduos eletrônicos fazendo uma separação e pré-processamento desses. Esses materiais separados são enviados (vendidos) para uma empresa de reciclagem na Bélgica.

Segundo relatório da ANATEL 2012, no final de 2012 o número de linhas ativas de telefonia móvel (celulares) no Brasil foi de 261,8 milhões. De acordo com o IBGE (2011) o brasileiro troca de celular em média a cada dois anos, isto representará cerca de 130 milhões de baterias descartas como resíduo daqui a dois anos. Levando-se em

conta que cada bateria pesa em média 20 gramas e que o teor de cobalto presente em cada bateria é de cerca de 20% em peso, ou seja, em torno de quatro gramas de cobalto em cada bateria, isso representará um quantitativo médio de 520 toneladas de cobalto jogadas fora por ano correspondendo por cerca de 30% da produção anual do Brasil de 2012 que foi de 1750 toneladas de cobalto metálico produzido segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2013).

Um fator importante a ser considerado nesse aumento de produção e descarte de baterias está relacionado com o aumento do consumo de metais que são encontrados na natureza, tais como: cobre, alumínio, magnésio, manganês, níquel, cobalto e lítio. Alguns desses metais são mais fáceis de serem encontrados na natureza, como o ferro, o manganês, o lítio e o níquel. E outros, como o cobalto presente no eletrodo da bateria, já estão se tornando recurso mais escasso. O cobalto é o metal mais valioso presente no eletrodo da bateria. Por isso, a recuperação de cobalto possui grande influência na viabilidade econômica para desenvolvimento de um processo de reciclagem de bateria. O cobalto também é um dos 27 elementos essenciais para o homem no planeta. Apesar de ter muitos usos industriais e estratégicos, atua como componente central para síntese da vitamina B12 cuja qual é vital para os seres humanos.

Desse modo, estudos voltados para recuperação de metais das baterias se tornam cada vez mais importantes, visto que, a sua disposição inadequada pode acarretar sérios problemas por conta da presença de substâncias tóxicas e inflamáveis em sua composição e, ainda, a reciclagem contribui para minimizar os impactos do consumo de recursos minerais (metais).

No entanto, para que se possa desenvolver e introduzir processos de reciclagem em um programa de logística reversa ambientalmente corretos, torna-se necessário

avaliar paralelamente esses processos em seu desenvolvimento ao longo de suas cadeias sobre a perspectiva do ciclo de vida, pois, caso o processo de recuperação do metal desenvolvido provoque um impacto ambiental maior do que o processo de produção primária do metal que está sendo recuperado, pode-se afirmar que esse processo não é ambientalmente favorável. Então, a introdução e aplicação da metodologia de ACV nesses estudos são de suma importância para o desenvolvimento de processos de recuperação de metais ambientalmente coerentes do ponto de vista ambiental.

A presente dissertação teve como objetivo desenvolver um processo de recuperação de cobalto proveniente de baterias de celulares inservíveis utilizando a ferramenta de Avaliação do Ciclo de Vida – ACV (NBR ISO 14040/44, 2009) para seu desenvolvimento, de modo a maximizar a eficiência ambiental desse processo em relação ao de produção primária de cobalto a partir da mineração.

## **2. OBJETIVO**

### **Geral:**

Desenvolver um processo de recuperação de cobalto proveniente de baterias de celulares inservíveis utilizando a ferramenta de Avaliação do Ciclo de Vida – ACV (NBR ISO 14040/44, 2009).

### **Específicos:**

- Elaborar um processo simples e eficiente de recuperação de cobalto de baterias de celular para que seja viável do ponto de vista técnico e econômico, de modo que se torne um negócio atrativo e se consiga reduzir o volume de extração de cobalto das suas reservas naturais;
- Verificar o potencial do uso da ACV no desenvolvimento de processos químicos de recuperação/reciclagem para maximizar a eficiência ambiental desses em relação ao de produção primária.

### **3. REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.1 Cobalto: principais usos, reservas e produção Mundial**

Por ter uma coloração vermelha, os sais de cobalto foram muito utilizados no passado para colorir vidros e esmaltes. Vários sais de cobalto, como acetato de cobalto II ou III, naftenato e octanato, são usados como pigmentos na indústria de vidro e de cerâmica e como agente secante de tintas e vernizes. A arte de colorir com cobalto foi muito utilizada por civilizações antigas 100 a. C. A crosta terrestre possui cerca de 0,001% do elemento cobalto, ou seja, é um elemento pouco abundante. O cobalto é um metal muito utilizado em aplicações comerciais, industriais e militares. O maior uso deste está nas superligas, que são utilizadas para fazer peças das turbinas em motores de avião. É utilizado ainda para fazer ímãs, ligas anti-corrosão, ferramentas de diamante, catalisadores para indústria petroquímica e químicas, agente de secagem para pinturas, em vernizes e tintas, esmalte para porcelanas, pigmentos, eletrodos de baterias, pneus radiais e meios magnéticos de gravação (USGS, 2012).

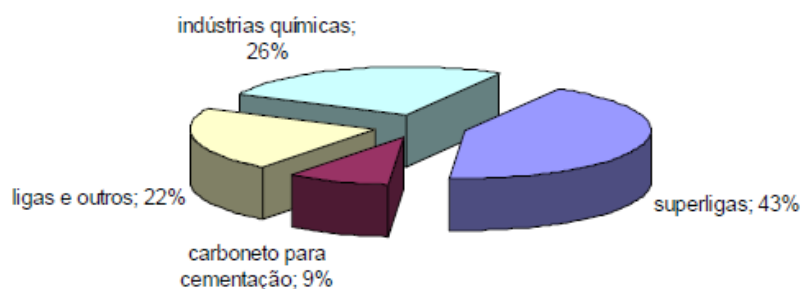
De acordo com o USGS, a produção de cobalto em 2012 foi de 110.000 t, enquanto a produção de cobalto refinado foi de 77.189 t. Os maiores produtores de cobalto no Mundo são: República Democrática do Congo – RDC, China, Rússia e Austrália (Tabela 1). No mundo há cerca de 15 milhões de toneladas como recurso natural. Há uma hipótese de que exista cobalto em partículas de manganês e crostas no fundo do oceano.

**Tabela 1:** Produção anual de minério de cobalto no Mundo

Discriminação	Reservas (t)	Produção (t) <sup>(2)</sup>		
		2010 <sup>(1)</sup>	2011 <sup>(1)</sup>	2012 <sup>(1)</sup>
Brasil <sup>(1)</sup>	85.000	3.623	2.900	2,6
República Democrática do Congo	3.400.000	60.000	60.000	54,5
Canadá	130.000	7.100	6.700	6,1
China	80.000	6.800	7.000	6,4
Rússia	250.000	6.300	6.200	5,6
Austrália	1.400.000	3.900	4.500	4,1
Cuba	500.000	4.000	3.700	3,4
Nova Caledônia	370.000	3.200	3.500	3,2
Zâmbia	270.000	5.400	3.000	2,7
Marrocos	20.000	2.200	1.800	1,6
Outros países	993.000	6.700	10.700	9,7
<b>Total</b>	<b>7.500.000</b>	<b>109.000</b>	<b>110.000</b>	<b>100,0</b>

Fonte: Fonte: USGS, 2013

A Figura 1 mostra a percentagem de uso de cobalto nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2005 (USGS, 2012).



**Figura 1:** Percentagem de uso de cobalto nas suas principais aplicações nos EUA para o ano de 2005

Fonte: USGS, 2012

O escopo da produção de cobalto no Brasil vai desde a extração do minério até a produção de cobalto metálico e do mate de níquel que contém cobalto, ou seja, o Brasil domina toda cadeia produtiva para beneficiamento de cobalto metálico. Segundo o DNPM, 2012, este mate é totalmente exportado para a Finlândia, enquanto que o cobalto metálico é predominantemente exportado (de 80 a 90%) e

parte é vendido no país (de 10% a 20%) (Tabela 2). Ainda de acordo com este, o Brasil não produz óxidos e hidróxidos de cobalto, necessitando importá-los.

**Tabela 2:** principais estatísticas do cobalto no Brasil

Discriminação		Unidade	2010 <sup>(r)</sup>	2011 <sup>(r)</sup>	2012 <sup>(p)</sup>
Produção	Cobalto contido no Minério	(t)	3.139	3.623	2.900
	Metal	(t)	1.369	1.614	1.750
Importação		(t)	27	0,05	78
	Minérios de cobalto	(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	142	20	103
	Cobalto em formas brutas	(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	8.036	10.602	7.852
Exportação		(t)	1.036	1.299	1.561
	Cobalto em formas brutas	(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	6.129	7.701	11.155
Consumo Aparente <sup>(1)</sup>	Cobalto em formas brutas	(t)	562	694	508
Preços <sup>(2)</sup>	Cobalto em formas brutas*	(US\$/t FOB)	35.092	27.974	24.614
	Cobalto em formas brutas**	(US\$/t FOB)	5.916	5.928	7.146
	London Metal Exchange – LME***	(US\$/t)	39.400	34.000	28.000

Fonte: Fonte: USGS, 2013

As principais empresas produtora de cobalto no Brasil são a Votorantim Metais e a Prometalica. As principais jazidas de cobalto no Brasil são localizadas nos municípios de Niquelândia-GO, Americano do Brasil-GO e Fortaleza de Minas-MG.

Em 2012, foram produzidas 1.750 t de cobalto metálico no Brasil. A maior parte do consumo nacional de cobalto são para as indústrias químicas, fabricantes de sulfatos de cobalto (fertilizantes e ração animal), secantes, octoatos de cobalto, adesivos para borracha e outros, assim como para as indústrias fabricantes de ligas especiais e superligas, que são utilizadas na fabricação de peças e componentes, como partes de turbinas de avião (DNPM, 2012).

No Brasil, o cobalto é minerado como sub-produto do níquel, onde o minério é submetido a um britamento primário seguido de britagem/moagem/secagem. Outras importantes ocorrências no mundo de jazidas são de sulfetos metálicos de níquel e cobre associados a rochas máficas-ultramáficas estão presentes na Austrália, Canadá e Rússia, e também em rochas sedimentares no Cinturão de Cobre do Congo-



Zâmbia. Depósitos adicionais ainda não aproveitados ocorrem na forma de nódulos e crostas manganésíferas do assoalho oceânico.

De acordo com o DNPM, 2013, a SFK Metals (UK) Limited (Global Independent Cobalt Specialists) estimou o consumo de cobalto metálico mundial em 2012 na seguinte proporção: baterias e produtos químicos 54%, super ligas 21%, carbetos 12%, Ímãs 6%, ligas, aços e aços especiais 5%, outros usos 2%.

### **3.2 Baterias**

As baterias são dispositivos que convertem energia química armazenada em eletricidade dentro de um sistema fechado. A conversão eletroquímica ocorre entre dois eletrodos, via diferença de potencial entre ânodo e catodo. A natureza da reação depende da natureza química dos eletrodos. O poder da bateria é determinado diretamente pela área de eletrodos em contato um com o outro e pela diferença de potencial existente entre esses de acordo com seus potenciais padrões de oxidação e redução, enquanto o teor de energia depende mais da massa e do volume do material ativo presente na bateria (LINDEN and REDDY, 2002).

Existem dois tipos de baterias, as primárias e as secundárias. 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. A pilha resultou de experiências sobre eletricidade conduzidas, no fim de 1799, pelo físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), professor da Universidade de Pávia (VANIN, 1999). Apesar das pesquisas sobre

eletricidade começaram a se difundir no século 18, há relatos (Tales de Mileto) no século 6 a.C. da atração de cabelos humanos por um bastão âmbar depois de atritado. No século 18 destacam-se alguns nomes envolvidos com esse estudo, entre eles, o químico francês Charles François de Cisternay Du Fay,

O início da utilização de lítio no catodo de baterias se deu com pesquisas para exploração espacial no início da década de 1960. Na época, havia a necessidade de se obter pequenos sistemas eletroquímicos que fossem duráveis, confiáveis e capazes de armazenar grande quantidade de energia. Desse modo, para escolha do catodo, passaram a ser estudados materiais contendo substâncias simples e/ou compostas de elementos químicos eletropositivos situados na parte superior esquerda da tabela periódica como o lítio e o sódio. Já para o ânodo, passaram a ser pesquisados elementos eletronegativos situados na parte superior direita da tabela periódica tal como o flúor, cloro e oxigênio. Durante essa busca pelo elemento ou composto mais adequado para utilização na construção de baterias, muitos sistemas foram propostos, mas poucos permaneceram em função de exigências práticas (VANIN, 1999).

Baterias secundárias de lítio utilizam ao invés do lítio metálico íons lítio,  $\text{Li}^+$  (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 80% de sua capacidade (LINDEN and REDDY, 2002).

Baterias de chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquel metal hidreto e as de íon lítio são as baterias recarregáveis mais comuns. Uma das primeiras baterias recarregável a ser produzida comercialmente foram as de chumbo-ácido, desenvolvida por Gaston Plante

em 1860. Posteriormente a bateria de níquel-cádmio que foi desenvolvida em 1901 por Thomas Alva Edison e Waldemar Junger. Desde então, nenhum novo sistema de baterias recarregáveis ganhou importância comercial até o desenvolvimento das baterias de NiMH (níquel metal hidreto). Apesar dos esforços realizados na melhoria das baterias recarregáveis de NiMH, que iniciaram em 1950, somente em 1980 essas baterias ganharam mais importância comercial devido ao aperfeiçoamento da liga utilizada (LINDEN and REDDY, 2002).

A evolução tecnológica trouxe a necessidade de que as baterias recarregáveis utilizadas em eletroeletrônicos e em telefones celulares fossem mais leves, compactas e pudessem fornecer energia por maior tempo, ou seja, tivessem um incremento em sua autonomia. Com esta intenção, foram desenvolvidas as baterias de níquel metal hidreto (NiMH). Essas baterias apresentam uma densidade de energia quase duas vezes maior que as de níquel cádmio (NiCd), e similar voltagem de operação, com a vantagem de seus constituintes serem menos tóxicos ao meio ambiente (LINDEN and REDDY, 2002).

### **3.3 Reciclagem de baterias**

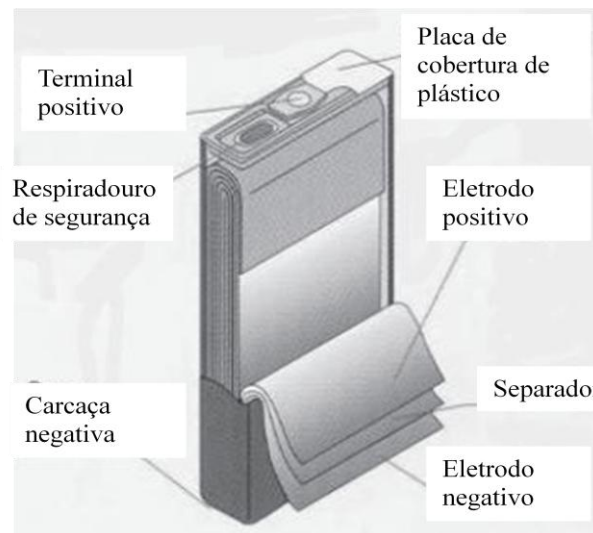
Historicamente os metais tem um papel importante na sociedade moderna sendo relacionado com o desenvolvimento industrial. Os metais podem ser encontrados como recursos naturais minerais presentes na crosta terrestre, porém com o aumento de seu uso, como resíduo após o seu fim de vida podendo ser recuperado e reciclado. Processos de recuperação ineficiente de metais aumentam a dependência dos recursos primários e pode afetar a natureza, aumentando a dispersão de metais em ecossistemas ao longo do Planeta. Apesar das práticas de recuperação de metais não terem muito valor a algumas décadas atrás, onde a disponibilidade de recursos naturais eram maiores, atualmente, a escassez de alguns metais bem como a proteção

dos recursos da Terra e dos ecossistemas presentes nessa, contribuem para o incentivo da recuperação e reciclagem de metais após seu uso (WILSON, 1994).

As baterias possuem em sua composição metais que podem variar de acordo com o tipo de bateria. Esses metais podem ser recuperados por meio de processos de recuperação e reciclagem. Quanto mais complexa é a bateria, maior a mistura de metais que está presente em sua composição, sendo mais difícil o processo de recuperação (separação) desses metais, porém o descarte inadequado desses podem acarretar em impactos ambientais maiores. No caso das baterias de íon lítio sua disposição inadequada poder acarretar problemas sério devido à presença de elementos tóxicos que podem contaminar solos, lençóis freáticos além de trazerem problemas de saúde para população (CASTILLO et al, 2002).

As baterias de íon lítio são compostas de células que utilizam compostos de intercalação de lítio entre os polos positivo e negativo (catodo e anodo). Quando a bateria está carregada e em uso, os íons lítio migram do catodo para o anodo levando elétrons do metal que se oxida presente no catodo, gerando corrente elétrica. Quando se carrega a bateria, os íons lítio migram de volta, saindo do anodo para o catodo (Figura 3) levando de volta os elétrons recebidos por meio de corrente elétrica até o metal que se oxidou fazendo-o se reduzir novamente carregando a bateria. Este processo é um ciclo de idas e voltas, porém tem um tempo de vida útil devido a fatores físico-químicos. O material presente no catodo é tipicamente um óxido de metal com estrutura em camadas tal como o óxido de cobalto e lítio ( $\text{LiCoO}_2$ ), ou estrutura em forma de túnel tal como o óxido de manganês e lítio ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). Geralmente o material do catodo é fixado em uma folha de alumínio. Já o material presente no anodo é tipicamente grafite fixado em uma folha de cobre. Esses materiais são fixados na folha de alumínio (catodo) e cobre (anodo) com um

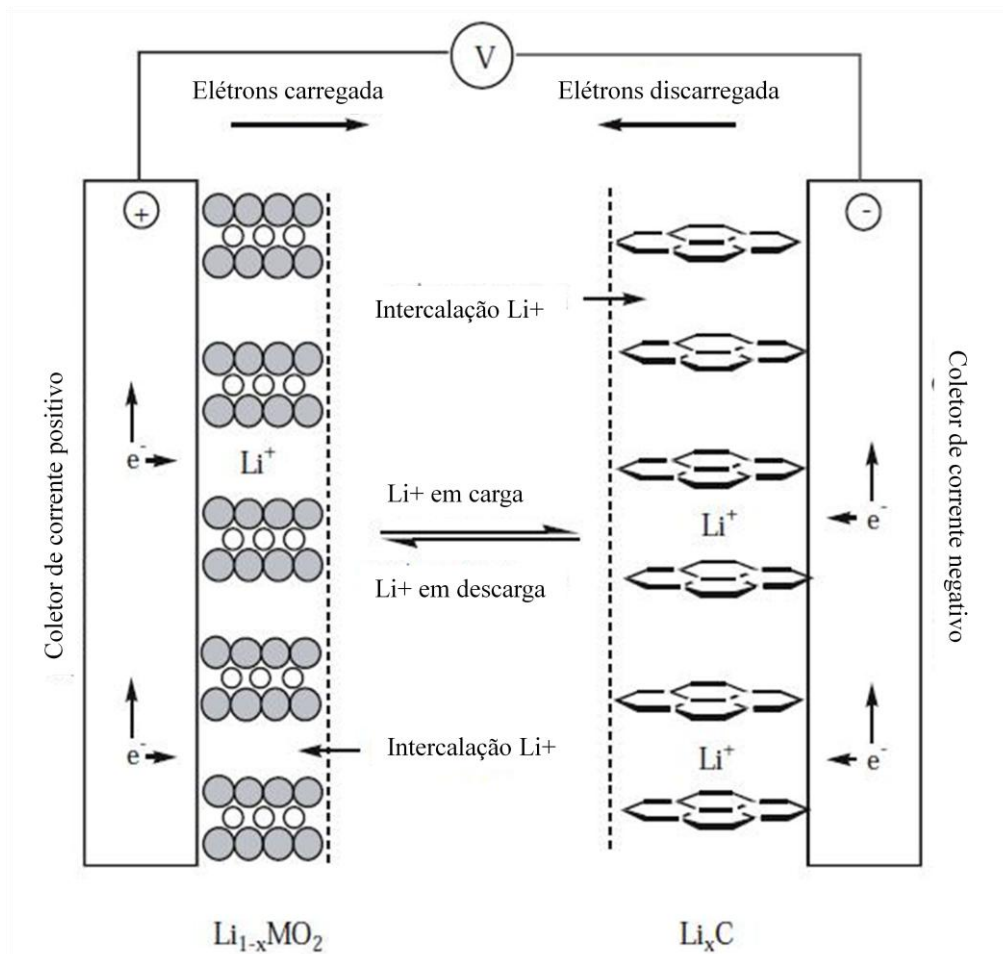
aglutinante. De acordo com LINDEN e REDDY, 2002, os mais usuais são fluoreto de polivinilideno (PVDF) ou o copolímero fluoreto de polivinilideno-hexafluoropropylene (PVDF-HFP). O polo positivo e negativo são isolados eletricamente através de uma folha (fita) microporosa de polietileno ou polipropileno (Figura 2).



**Figura 2:** Esquema de uma bateria de celular.

Fonte: LINDEN e REDDY, 2002. Tradução própria

De uma maneira geral, podemos dizer que os principais componentes de uma bateria de íon lítio de telefone celular são: alumínio, cobre, lítio, cobalto, grafite, sódio (como eletrólito) e polímeros.



**Figura 3:** Esquema do processo eletroquímico em uma célula de íon lítio.

Fonte: LINDEN e REDDY, 2002. Tradução própria.

O uso crescente de baterias de íon lítio leva ao aumento de geração de resíduos ao final de sua vida útil. Para minimizar os impactos ambientais provocados pelo descarte inadequado das baterias, é necessário o desenvolvimento de métodos de reciclagem dos metais presentes nas baterias de modo que sejam ambientalmente melhores que os processos de obtenção primária a partir da mineração quando comparados com esses. O ideal seria uma reciclagem em sistema de ciclo fechado (*closed-loop recycling*) de modo a aumentar a eficiência ambiental e econômica do processo de reciclagem. As baterias de íon lítio contêm quantidades consideráveis de

metais tais como alumínio, cobre, lítio e cobalto, sendo o cobalto o mais valioso em termos econômicos (GEORGI-MASCHLER et al.,2012).

As principais rotas para a reciclagem de baterias e metais são: a de separação dos componentes através de operações unitárias de tratamento de minérios, a rota pirometalúrgica e a rota hidrometalúrgica. A separação por operações unitárias geralmente constitui a primeira fase tanto da rota pirometalúrgica quanto da rota hidrometalúrgica e consiste em fazer uma pré-separação, as vezes manual, dos componentes da bateria. A rota pirometalúrgica envolve tratamento térmico onde em muitos casos, tritura-se e fundi-se tudo para separação gastando-se altas quantidades de energia para isso. Já a rota hidrometalúrgica consiste em fazer extração (lixiviação) ácida ou básica, seguida de precipitação e/ou extração com solventes orgânicos (LUPI et al., 2000).

Alguns autores separam as rotas de reciclagem de baterias em dois processos: - processos físicos; e - processos químicos. Dentro dos processos físicos, constam os processos mecânicos de separação, tratamento térmicos, processos mecânico-químicos e processos de dissolução. Já nos processos químicos, os processos de lixiviação ácida e básica, biolixiviação, extração com solvente, precipitação química e processos eletroquímicos (BERNARDES et al. 2004, DEWULF et al., 2008, ESPINOSA et al. 2004, CASTILLO et al. 2002 e XU et al. 2008).

Nos processos físicos mecânicos, há a separação preliminar dos principais constituintes das baterias de modo a obter uma triagem por afinidade dos constituintes, como por exemplo, separar as partes plásticas dos metais, separar o cátodo do ânodo, pois esses apresentam constituintes diferentes e uma vez que se mistura tudo fica mais difícil recuperar e separar os metais ali presentes. Na maioria das vezes este tipo de tratamento é a primeira etapa do processo de reciclagem, ou

seja, é o tratamento inicial da sucata para um posterior processo de reciclagem via rota pirometalúrgica ou hidrometalúrgica.

A rota pirometalúrgica consiste, essencialmente, no uso de alta temperatura (fundição do material) para a recuperação dos metais de interesse. Por via pirometalúrgica é possível a eliminação do mercúrio contido nas pilhas secas de Zn-Mn. Após a descontaminação do Hg pode-se recuperar o zinco por destilação (OLIVEIRA, 2001). No caso das baterias de NiCd, NiMH e Lítio os metais podem ser destilados e/ou separados por eletrólise (MASAMOTO, 1993).

Já a reciclagem por via hidrometalúrgica consiste basicamente numa lixiviação ácida ou básica da sucata para que os metais sejam colocados em solução. Uma vez em solução, os metais podem ser recuperados precipitando-os, por meio da variação do pH da solução acrescentando algum reagente, por meio de eletrólise, ou ainda o metal de interesse poder ser separado da solução por meio de extração com solvente. Na extração por solvente usa-se um solvente orgânico que se liga com o íon metálico separando-o da solução, posteriormente o metal pode ser recuperado por destilação, eletrólise ou por precipitação (CONTESTABILE, 1999).

Alguns processos de reciclagem combinam a rota hidrometalúrgica e pirometalúrgica utilizando na maioria das vezes etapas de pré-tratamento como pirólise e processamentos mecânicos (separação de materiais ou trituração). Em muitos processos industriais, além da reciclagem de baterias há processos para pilhas em grande escala também, que não se dedicam a reciclagem de baterias. Isso é uma prática comum e, muitas vezes, uma solução para viabilizar economicamente a reciclagem (GEORGI-MASCHLER et al.,2012).



Alguns exemplos de processos de reciclagem combinados que podem ser citados incluem o de ZHANG et al, 1998, que desenvolveram um processo combinando desmonte, lixiviação ácida, extração com solvente e precipitação química. LAIN, 2001, que faz uma combinação de trituração mecânica, extração eletrolítica, dissolução eletrolítica e redução eletroquímica do cobalto. CASTILLO et al. 2002 , utiliza uma combinação de britagem, lixiviação ácida, tratamento térmico (aquecimento) e precipitação química. LEE and RHEE, 2002, desenvolveram um processo de reciclagem para recuperação de  $\text{LiCoO}_2$  envolvendo processo mecânico, térmico, hidrometalúrgico e sol-gel. LUPI e PASQUALI, 2003, desenvolveram um processo combinando lixiviação, extração com solvente e eletrólise. NAN et al, 2005, desenvolveram um processo com uma combinação de desmonte, precipitação química e extração com solvente. RA e HAN, 2006, desenvolveram um processo para recuperar e renovar  $\text{LiCoO}_2$  de baterias de íon lítio utilizando uma combinação de separação por desmonte mecânico, eletroquímica e tratamento térmico. DORELLA e MANSUR, 2007, desenvolveram um estudo para separação/recuperação de cobalto de baterias de celular usando uma combinação de desmonte, lixiviação ácida, precipitação química e extração com solvente.

### **3.4 Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) como metodologia de avaliação de aspectos e impactos**

A ACV é uma metodologia para avaliação dos aspectos e impactos ambientais de um produto ou serviço ao longo do seu ciclo de vida, normatizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT através da NBR ISO 14040, 2009. Segundo a norma, um ciclo de vida completo inclui desde a extração da matéria-prima, transporte, processamento, distribuição, utilização, reutilização, recuperação, reciclagem, até seu descarte final.

De acordo com Xavier e Caldeira-Pires (2004), a ACV surge da consciência de que qualquer produto, processo ou atividade produz impactos no ambiente desde o instante em que as matérias-primas são extraídas até o momento em que, após a vida útil, o produto ou seus resíduos são devolvidos à natureza. Portanto, a ACV é útil na determinação, de maneira integrada, dos aspectos ambientais e respectivos impactos em um sistema de produto. Segundo a definição da NBR ISO 14040,

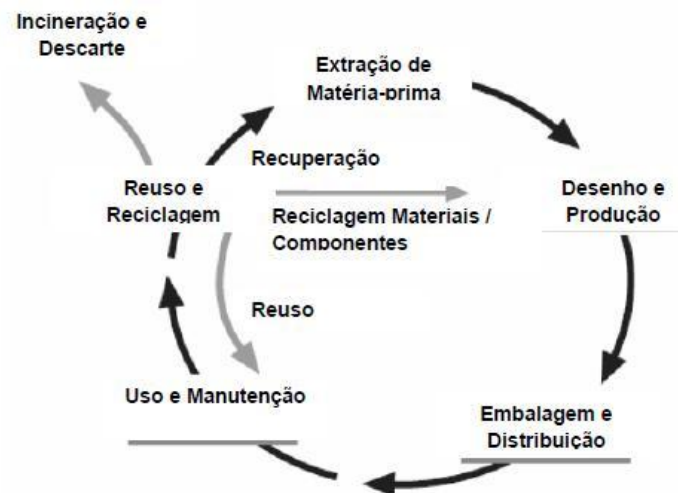
“A ACV é uma técnica para avaliar aspectos ambientais e impactos potenciais associados a um produto mediante: a compilação de um inventário de entradas e saídas pertinentes de um sistema de produto; a avaliação dos impactos ambientais potenciais associados a essas entradas e saídas; e a interpretação dos resultados das fases de análise de inventário e de avaliação de impactos em relação aos objetivos os estudos” (ABNT, 2009, pp. 2).

O ciclo de vida de um produto começa com a primeira operação do homem sobre a natureza, retirando desta os recursos que necessita para produção, e termina quando o homem executa sua última intervenção, lançando no meio ambiente as sobras ou os resíduos que não serão mais processados. Este conjunto de ações justifica a expressão amplamente divulgada como definição do ciclo de vida de um produto: “*from cradle to grave*” (JENSEN et al., 1997).

Contudo, para um sistema de produto ideal onde os resíduos não seriam descartados na natureza, mas totalmente reaproveitados, permanecendo no ciclo, a expressão ganharia a forma de: “*from cradle to cradle*” (do berço ao berço), o que significa a máxima eficiência ambiental do sistema de produto em um ciclo fechado,

sem desperdícios, porém na prática isso é quase impossível, pois sempre há perdas e impactos ambientais ao longo do ciclo de vida.

Um ciclo de vida típico contempla a extração de matéria-prima, o desenho, a produção, a embalagem, a distribuição (transporte), o uso, a manutenção, o reuso, a reciclagem e, finalmente, o descarte ou a incineração (destinação final). Estas etapas não representam um único sentido possível de movimentação dos materiais entre os processos, uma vez que as diversas opções disponíveis para aplicação dos materiais após certas etapas podem significar retornos ou acarretar alteração da seqüência, como ilustrado na Figura 4.

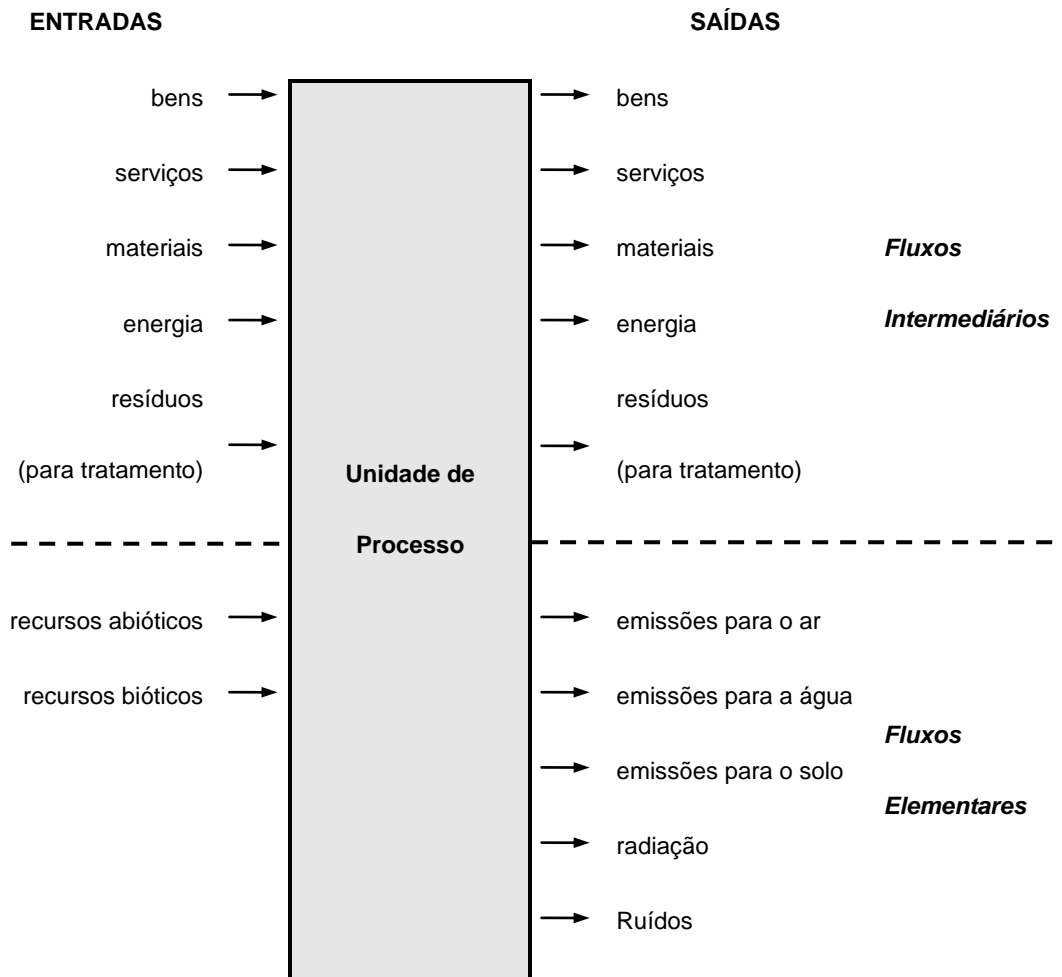


**Figura 4:** Ciclo de vida

Fonte: UNEP (United Nations Environment Programme), 2006.

Na condução de uma ACV, a unidade de processo é a menor porção de um sistema de produto para a qual os dados são coletados. Uma unidade de processo interliga-se a outra unidade subsequente por meio de fluxos de materiais, que são genericamente denominados trocas (exchanges). Em cada unidade, as entradas (inputs) representam os materiais a serem processados, enquanto as saídas (outputs) constituem-se dos produtos obtidos e dos resíduos gerados.

As saídas de uma unidade de processo podem consistir de fluxos elementares e fluxos intermediários, conforme Figura 5. Além disso, alguns processos podem gerar vários produtos, isto é, co-produtos, o que é bastante comum, por exemplo, na indústria química, pois os mecanismos das reações químicas frequentemente levam à obtenção do produto principal acompanhado de diversas outras substâncias. Neste caso, logicamente, é denominado produto principal o coproduto que é objetivo da existência do processo, enquanto os demais coprodutos são chamados subprodutos (Caldeira-pires, 2005).



**Figura 5:** Fluxos de Entrada e Saída da Unidade de Processo

Fonte: adaptado de CALDEIRA-PIRES (2005. pp. 8)

Em um sistema de produto, há também relações ambientais que não estão diretamente relacionadas com os inputs ou outputs, tais como: uso do solo; impactos físicos; aspectos relativos à saúde ocupacional; bem-estar de trabalhadores e bem-estar de animais (no caso de atividades agropecuárias). O termo intervenção ambiental é aplicado de modo genérico para designar essas relações e também inputs e outputs, ou seja, qualquer interação do sistema de produto com o meio ambiente (CHEHEBE, 1997).

Como todo sistema de produto consiste, antes de qualquer coisa, de um sistema físico, toda unidade de processo satisfaz às leis de conservação de massa e energia. Portanto, podem ser feitos balanços de massa e energia para verificar se as saídas quantificadas para uma determinada unidade de processo correspondem à medida das entradas. No entanto, dependendo do tipo de transformação envolvida nas operações, entradas e saídas podem estar em estados físicos distintos ou serem mensuradas em diferentes unidades, o que requer maior sofisticação nos cálculos dos balanços (CHEHEBE, 1997).

## 4. METODOLOGIA

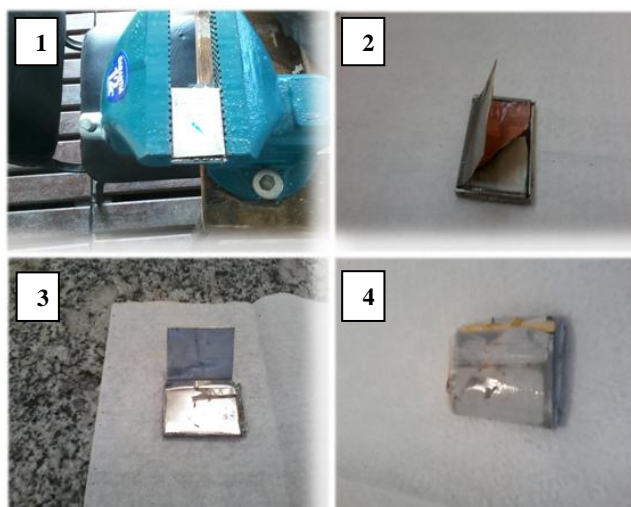
O desenvolvimento experimental do processo de recuperação do cobalto foi desenvolvido em 8 fases (etapas):

### 1. Abertura e triagem da bateria

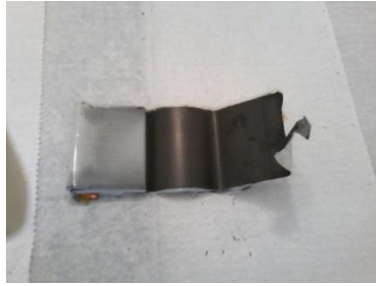
O primeiro processo elaborado corresponde ao de abertura e triagem da bateria usada. Esse processo consiste em pegar a bateria usada, abri-la, e separar os componentes manualmente. Primeiramente retirou-se o rótulo da bateria e as partes plásticas do exterior conforme Figura 6. Em seguida com auxílio de uma serra, abriu-se a carcaça de alumínio utilizando-se luvas de proteção e retirou-se o conjunto eletrolítico de dentro Figura 7. Separou-se então as fitas do catodo e do anodo Figura 8.



**Figura 6:** Retirada do rótulo e partes plásticas do exterior da bateria



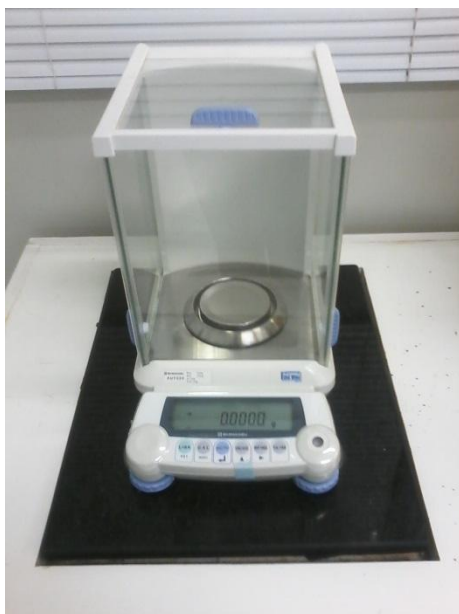
**Figura 7:** Abertura manual da bateria



**Figura 8:** Separação das fitas do anodo e catodo

## **2. Quantificação do Cobalto Total**

Para quantificação do cobalto total, utilizaram-se cinco amostras de catodos de baterias diferentes da marca NOKIA modelos BL-5C e BL-4C fabricadas em países diferentes (Brasil, México, China, Japão e Korea). Com auxílio de balança analítica de quatro casas decimais de precisão (Figura 9), pesou-se a massa total do catodo de cada bateria em seguida foram retiradas alíquotas que foram abertas em cadinhos de porcelana até solubilização total utilizando-se uma mistura de ácido sulfúrico concentrado com uma solução 8:2 de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio concentrados na proporção de 7:3. Após solubilização total, com auxílio de placa de aquecimento evaporou-se todo o ácido até a secura completa das amostras. Em seguida as massas foram solubilizadas com água destilada nos cadinhos e transferidas para um balão volumétrico completando-se o volume até 250 ml.



**Figura 9:** Balança analítica

As cinco amostras foram quantificadas utilizando-se um aparelho de espectroscopia de absorção atômica da marca Analytikjena, modelo contrAA (Figura 10).



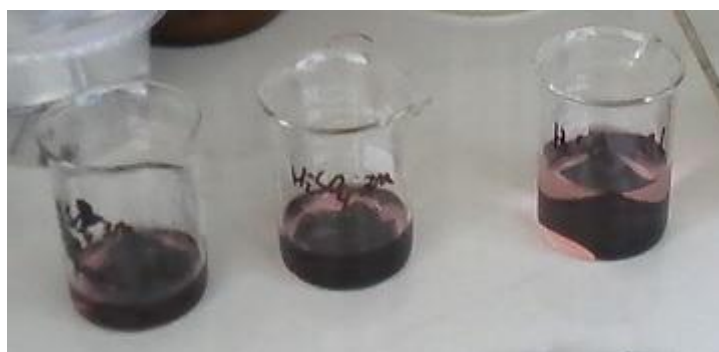
**Figura 10:** Espectrômetro de absorção atômica



### 3. Testes de abertura/extração de cobalto

Para verificar as condições “ideais” para extração do cobalto do catodo das baterias de celular através de técnicas hidrometalúrgicas, realizaram-se testes de abertura (lixiviação) das amostras por extração ácida após a quantificação total com três ácidos diferentes: ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico. A rota de lixiviação ácida foi escolhida pelo fato do cobalto precipitar como hidróxido em meio básico, não sendo, portanto, a rota básica indicada para realização de abertura de amostras contendo cobalto neste caso.

Realizaram-se testes de extrações com três concentrações diferentes desses ácidos (3M, 1M e 0,1M). As extrações foram feitas pesando-se em torno de 1g de amostras de um mesmo catodo em bécheres em seguida adicionando-se 30 ml de cada ácido deixando-se de “molho” pelo período de 24 horas (Figura 11).



**Figura 11:** extração ácida

Em seguida, filtrou-se (Figura 12) e avolumaram-se as extrações em balões volumétricos de 250 ml cada.



**Figura 12:** Filtragem da lixiviação ácida

Cada extração realizada foi quantificada no espectro de absorção atômica e comparada com a quantificação total de cobalto total realizada anteriormente. Comparou-se também o desempenho das extrações de cada ácido nas mesmas concentrações.

#### **4. Análise qualitativa e quantitativa das extrações**

Para se verificar os metais presentes no catodo, realizaram-se análises qualitativas utilizando-se o restante do volume das extrações feitas para quantificação de cobalto total. As análises foram feitas, utilizando-se um espectrômetro de emissão em plasma da marca Spectro, modelo Spectro Arcos (Figura 13), fazendo-se uma varredura nas amostras. Os metais encontrados na análise qualitativa foram: sódio; lítio; alumínio; cobalto; e magnésio.

Após qualificação dos metais presentes no catodo, realizou-se a quantificação desses. As determinações quantitativas de lítio, sódio e magnésio foram feitas em um aparelho de absorção atômica marca Analytikjena, modelo contrAA. Já a quantificação de alumínio foi feita no espectrômetro de emissão em plasma da marca Spectro, modelo Spectro Arcos.



**Figura 13:** Espectrômetro de emissão em plasma

## **5. Testes de precipitação do cobalto**

Realizaram-se testes preliminares de precipitação do Cobalto na forma de hidróxido, óxido e sulfeto. Para precipitação como hidróxido, após a extração ácida, adicionou-se hidróxido de sódio 6M, observando-se a formação de precipitado de coloração azul correspondente ao hidróxido de cobalto, porém observou-se que com o passar do tempo, em meio básico e ambiente aberto (presença de oxigênio), parte desse hidróxido ia mudando de cor com o tempo por meio de sua oxidação aparecendo colorações marrom e preta dentro do recipiente. Fez-se então um teste para precipitação do cobalto como óxido em meio básico utilizando ar comprimido borbulhando-o dentro da solução observando-se a formação do precipitado escuro marrom (Figura 14). Para precipitação como óxido direto, adicionou-se uma solução 9:1 de hidróxido de sódio 1M com peróxido de hidrogênio 10 volumes, observando-se a formação de um precipitado marrom correspondente ao trióxido de cobalto

(Figura 14). Já para precipitação como sulfeto, adicionou-se após a extração ácida uma solução 3M de sulfeto de sódio, observando-se a formação de um precipitado preto (Figura 15).



**Figura 14:** precipitação do cobalto como óxido



**Figura 15:** precipitação do cobalto como sulfeto

## **6. Propostas de processos para recuperação de cobalto**

A primeira etapa para desenvolvimento do processo de recuperação de cobalto de baterias foi selecionar o melhor método de abertura/extração (lixiviação) do cobalto do catodo das baterias. De acordo com os resultados obtidos nos testes de extração, os ácidos que obtiveram o melhor desempenho para extração do cobalto foram o ácido

sulfúrico e ácido clorídrico de concentrações 0,1M. Para ambos, a relação utilizada dos reagentes foi de 30ml para cada um grama de catodo.

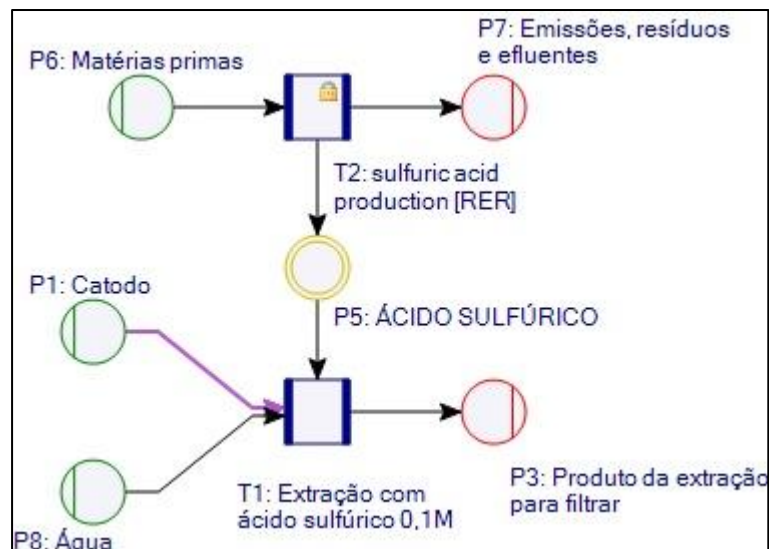
Em seguida, de acordo com os resultados obtidos nos testes de precipitação, foram sugeridos três cenários (rotas) para obtenção de cobalto metálico a partir da redução de seu óxido:

- a primeira através da sua precipitação direta como óxido utilizando-se uma mistura de hidróxido de sódio com peróxido hidrogênio e em seguida sua redução (Figura 18);
- a segunda através de sua precipitação como hidróxido após a extração ácida, passando-se em seguida por um processo de oxidação com ar comprimido em meio básico e em seguida sua redução (Figura 19);
- a terceira através da sua precipitação como sulfeto utilizando-se sulfeto de sódio como reagente precipitante e passando-se em seguida por um processo de oxidação do sulfeto de cobalto com oxigênio contendo a recuperação do enxofre gerado nas formas de  $SO_2$  e  $SO_x$  nesse processo para produção de ácido sulfúrico, e em seguida a redução do óxido de cobalto gerado (Figura 20).

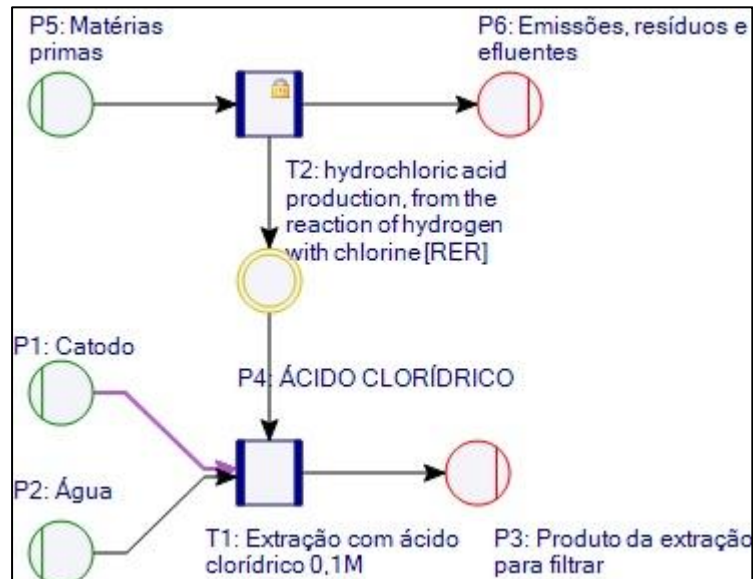
## **7. Avaliação ambiental dos processos propostos**

A partir das propostas de processos desenvolvidas, avaliou-se ambientalmente o desempenho ambiental de cada uma delas por meio da utilização da metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV – NBR ISO 14040/44, 2009). Primeiramente avaliou-se e selecionou-se o melhor ácido para realizar a extração (lixiviação) do ponto de vista ambiental tomando-se como unidade funcional a abertura/extração de um quilograma de catodo. Com auxílio do software Umberto, modelou-se dois cenários de extração possíveis, um com ácido sulfúrico e outro com ácido clorídrico

(Figura 16 e Figura 17), ambos que tiveram melhor rendimento nas lixiviações. Os dados da produção do ácido sulfúrico e do ácido clorídrico foram retirados da base de dados Ecoinvent v.3.



**Figura 16:** Cenário extração com ácido sulfúrico



**Figura 17:** Cenário extração com ácido clorídrico

Calculou-se os inventários para unidade funcional de referência correspondente a 1 kilograma de catodo para extração tendo como base a relação utilizada anteriormente para extração (fase 3) de 30 ml de ácido para um grama de catodo.

Com os resultados dos inventários, fez-se a avaliação de impactos ambientais utilizando-se a metodologia Recipe, 2008, para categorias de impactos midpoints (Tabela 77).

Em seguida, com auxílio do software Umberto®, modelou-se os três processos (cenários) propostos para recuperação de cobalto (Figura 18, Figura 19 e Figura 20) utilizando-se o ácido selecionado acima de acordo com os resultados obtidos para lixiviação ácida.







## CENÁRIO 2

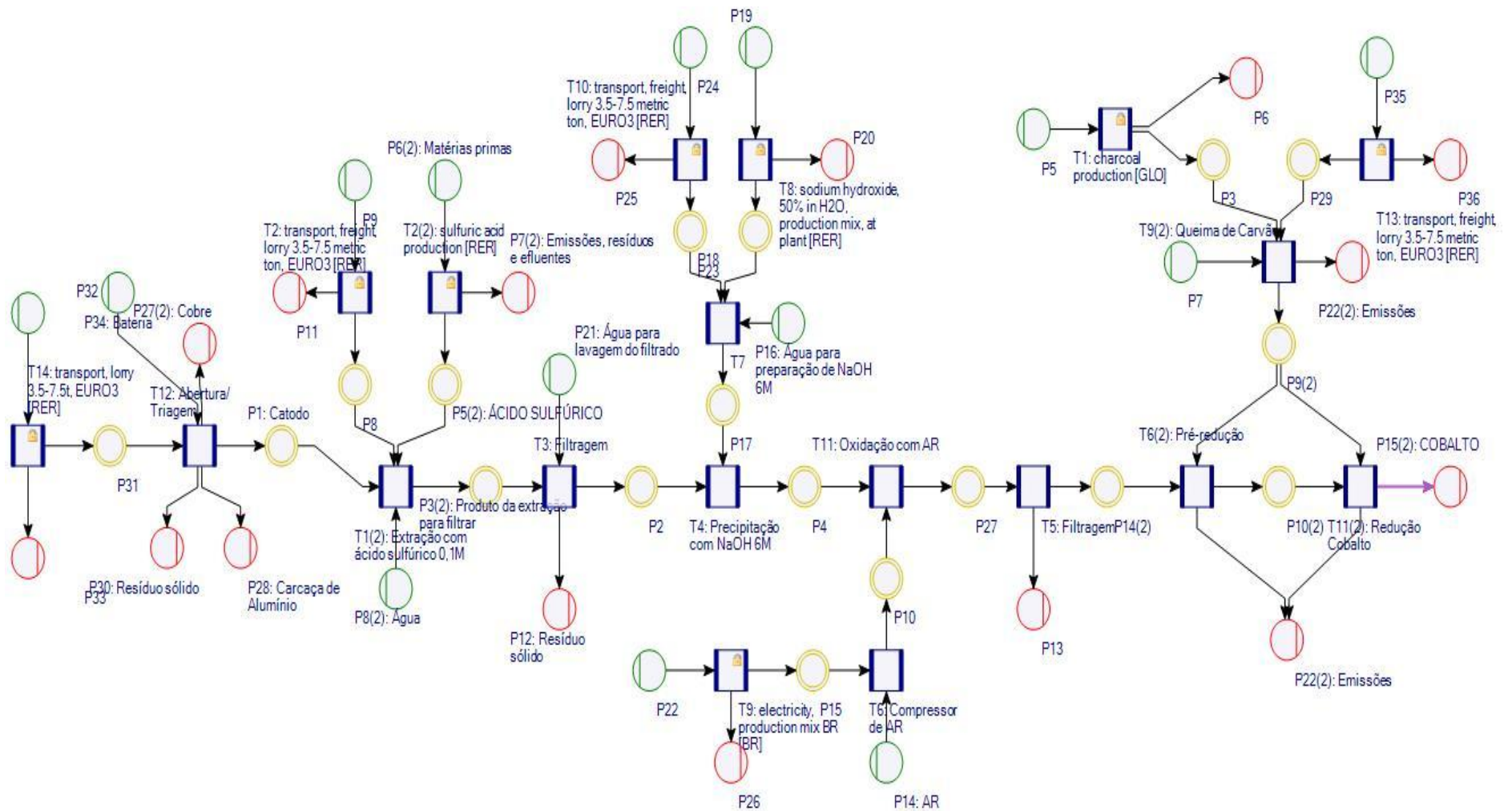


Figura 19: Cenário 2: Precipitação com hidróxido de sódio e oxidação com oxigênio

### CENÁRIO 3

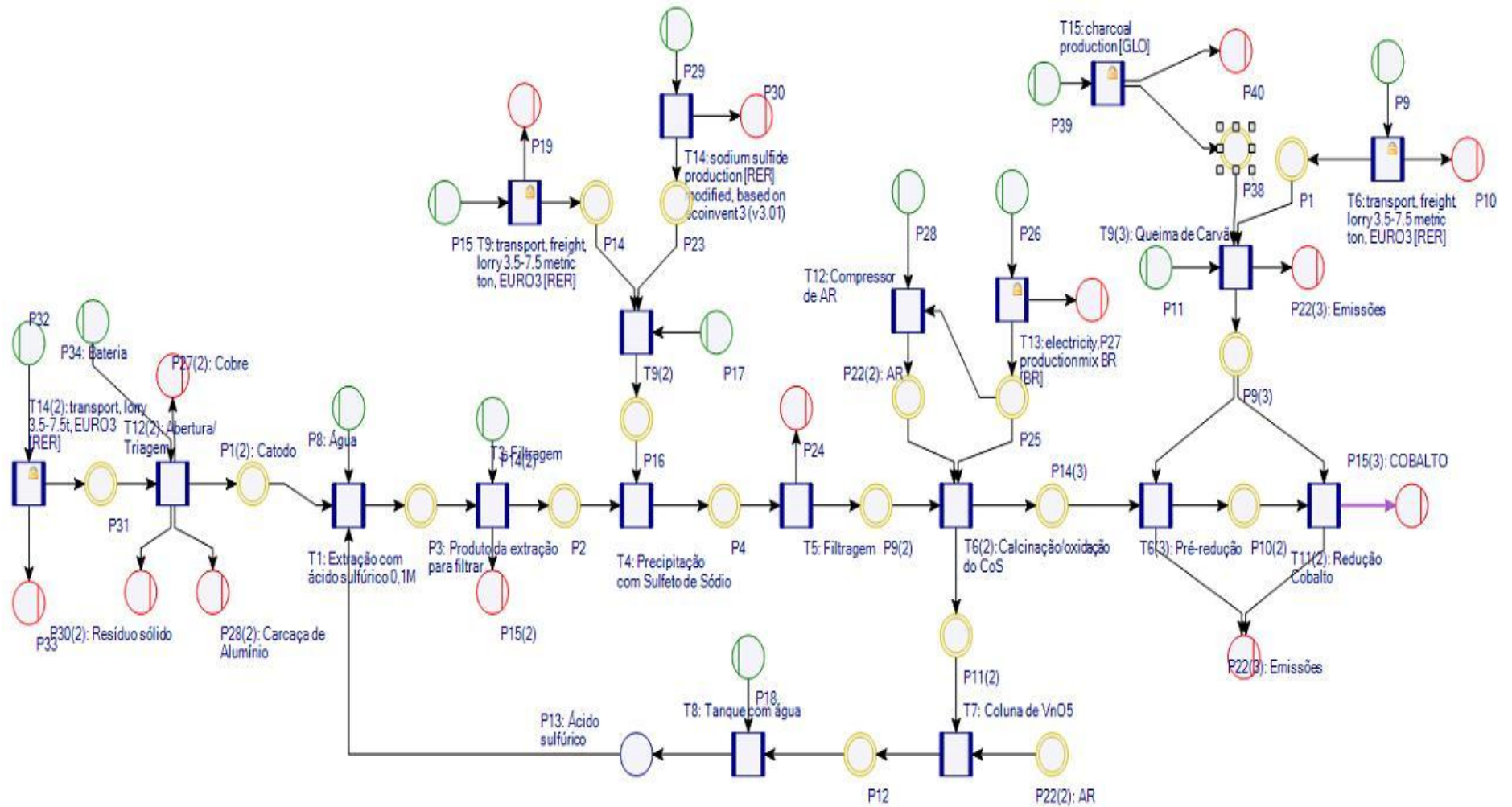


Figura 20: Cenário 3: Precipitação com sulfeto de sódio

Após as modelagens, inseriram-se os dados de massa e energia de cada processo nos cenários. Os dados da produção de ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, sulfeto de sódio e do transporte foram obtidos da base de dados do Ecoinvent v3. Para o transporte, considerou-se o tipo de veículo sendo caminhões de pequeno porte com capacidade para 3,5 à 7,5 toneladas de carga. As distâncias médias consideradas para o transporte para cálculo das emissões foram: - transporte de coleta das baterias: 120 quilômetros; - transporte ácido sulfúrico: 420 quilômetros; transporte do hidróxido de sódio: 50 quilômetros; transporte do sulfeto de sódio: 60 quilômetros e transporte do carvão vegetal: 827 quilômetros.

Os demais dados de consumo de massa e energia foram obtidos em laboratório, com exceção do processo de redução do cobalto que foi feito por meio de coeficientes estequiométricos da reação química. Os dados do cenário de referência (cenário 4), que corresponde a produção de cobalto a partir da mineração, foram obtidos da base de dados do Ecoinvent v3. A unidade funcional adotada para cada cenário foi a produção de um quilograma de cobalto metálico. Para essa unidade funcional, foram calculados os Inventários do Ciclo de Vida (ICV) de cada cenário. Em seguida, com os resultados dos inventários, utilizou-se a metodologia Recipe, 2008 para categorias midpoint para cálculo dos impactos ambientais de cada cenário proposto. Comparou-se os resultados obtidos com o cenário de referência.

## **8. Seleção do processo**

Com base nos resultados obtidos, selecionou-se o melhor processo desenvolvido (cenário) do ponto de vista ambiental para recuperação de cobalto oriundo de baterias de celulares usadas. A seleção foi feita comparando-se os resultados da avaliação de impactos da ACV dos cenários (processos) desenvolvidos com o cenário de referência (cenário 4) de obtenção de cobalto metálico a partir da mineração. Quanto menor o

impacto ambiental em relação ao cenário de referencia para as categorias de impactos avaliadas melhor é o processo que foi desenvolvido para recuperação de cobalto.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da quantificação de cobalto (Tabela 3) mostram que o percentual médio de cobalto presente no catodo das baterias é de aproximadamente 57,9% p/p ou cerca de 20% do peso total das baterias.

**Tabela 3:** resultados da quantificação total de cobalto

Bateria	Modelo/País	Massa total (g)	Massa do catodo (g)	Massa da alíquota (g)	Concentração (ppm)	Concentração de Cobalto no catodo (% p/p)
1	BL-5C/ México	20,3314	7,8535	0,5738	1358	59,17
2	BL-4C/ Japão	17,6845	6,5080	0,6510	1490	57,22
3	BL-5C/ Brasil	21,2481	8,3490	0,6695	1466	54,74
4	BL-5C/ China	21,1255	6,5825	0,5871	1411	60,08
5	BL-4C/ Korea	17,1233	6,5124	0,6013	1402	58,29

Para os testes de extração utilizando-se ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico diluídos, de concentrações 3M, 1M e 0,1M os resultados (tabelas x,y e z) mostram que os ácidos sulfúrico e clorídrico apresentam bom desempenho para lixiviação ácida a baixas concentrações.

**Tabela 4:** Extração utilizando ácidos de concentração 3M

		Bateria	Modelo	Massa total da bateria	Massa catodo		
		NOKIA	BL-5C	19,7826	7,3196		
Extrações	Ácido	Concentração	Massa da alíquota do catodo (g)	Concentração (ppm)	Concentração de cobalto (%p/p do catodo)	Concentração média total (% p/p do catodo)	% extraído
1	sulfúrico	3M	1,0012	1757	43,87	57,90	76%
2	clorídrico	3M	0,9897	1934	48,85	57,90	84%
3	nítrico	3M	0,9665	1425	36,86	57,90	64%

**Tabela 5:** extração utilizando ácidos de concentração 1M

		Bateria	Modelo	Massa total da bateria	Massa catodo		
		NOKIA	BL-5C	21,9844	8,1022		
Extrações	Ácido	Concentração	Massa da alíquota do catodo (g)	Concentração (ppm)	Concentração de cobalto (%p/p do catodo)	Concentração média total (% p/p do catodo)	% extraído
1	sulfúrico	1M	0,9742	2250	57,74	57,90	100%
2	clorídrico	1M	1,1003	2521	57,28	57,90	99%
3	nítrico	1M	0,9973	1577	39,53	57,90	68%

**Tabela 6:** extração utilizando ácidos de concentração 0,1M

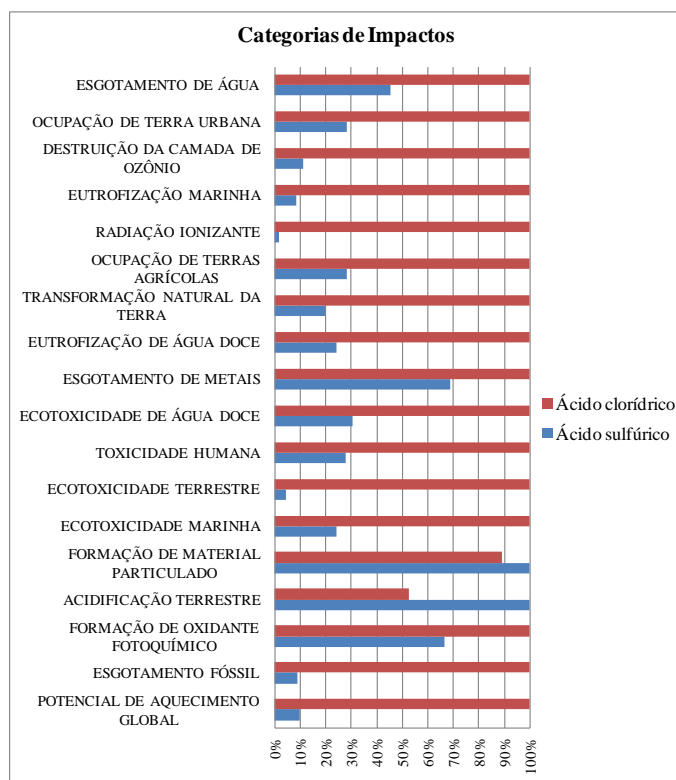
		Bateria	Modelo	Massa total da bateria	Massa catodo		
		NOKIA	BL-5C	18,4122	6,6911		
Extrações	Ácido	Concentração	Massa da alíquota do catodo (g)	Concentração (ppm)	Concentração de cobalto (%p/p do catodo)	Concentração média total (% p/p do catodo)	% extraído
1	sulfúrico	0,1M	0,9901	2219	56,03	57,90	97%
2	clorídrico	0,1M	1,013	2321	57,28	57,90	99%
3	nítrico	0,1M	0,9861	1178	29,87	57,90	52%

De acordo com os resultados obtidos, os ácidos selecionados para o processo de lixiviação foram o ácido sulfúrico e clorídrico por apresentarem um alto percentual de extração de cobalto utilizando-se baixas concentrações desses. De modo a selecionar o melhor ácido entre os dois do ponto de vista ambiental para sua

utilização, elaborou-se uma avaliação ambiental baseada na metodologia de ACV de ambos adotando-se como unidade funcional a extração de um quilograma de catodo para ambos os ácidos e o método Recipe de avaliação de impactos. Os resultados encontrados nas categorias midpoints do método Recipe para escolha do melhor ácido a ser utilizado no processo de lixiviação estão apresentados na Tabela 7e na Figura 21.

**Tabela 7:** Comparação dos impactos ambientais da extração com ácido sulfúrico “versus” ácido clorídrico

CATEGORIA DE IMPACTO	Ácido sulfúrico	Ácido clorídrico	Unidade
POTENCIAL DE AQUECIMENTO GLOBAL	1,62E-02	1,69E-01	kg CO2-Eq
ESGOTAMENTO FÓSSIL	4,16E-03	4,64E-02	kg oil-Eq
FORMAÇÃO DE OXIDANTE FOTOQUÍMICO	3,54E-04	5,33E-04	kg NMVOC
ACIDIFICAÇÃO TERRESTRE	1,95E-03	1,02E-03	kg SO2-Eq
FORMAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO	4,29E-04	3,81E-04	kg PM10-Eq
ECOTOXICIDADE MARINHA	5,99E-04	2,48E-03	kg 1,4-DCB-Eq
ECOTOXICIDADE TERRESTRE	5,25E-06	1,23E-04	kg 1,4-DCB-Eq
TOXICIDADE HUMANA	4,32E-02	1,55E-01	kg 1,4-DCB-Eq
ECOTOXICIDADE DE ÁGUA DOCE	5,23E-04	1,71E-03	kg 1,4-DCB-Eq
ESGOTAMENTO DE METAIS	1,11E-02	1,61E-02	kg Fe-Eq
EUTROFIZAÇÃO DE ÁGUA DOCE	2,23E-05	9,21E-05	kg P-Eq
TRANSFORMAÇÃO NATURAL DA TERRA	4,23E-06	2,17E-05	m2
OCUPAÇÃO DE TERRAS AGRÍCOLAS	1,29E-05	4,60E-05	kg N-Eq
RADIAÇÃO IONIZANTE	1,30E-09	7,95E-08	kg CFC-11-Eq
EUTROFIZAÇÃO MARINHA	1,01E-03	1,22E-02	kg U235-Eq
DESTRUIÇÃO DA CAMADA DE OZÔNIO	7,81E-05	6,95E-04	m3
OCUPAÇÃO DE TERRA URBANA	4,91E-04	1,73E-03	m2a
ESGOTAMENTO DE ÁGUA	2,61E-03	5,78E-03	m2a



**Figura 21:** Comparação dos impactos ambientais da extração com ácido sulfúrico “*versus*” ácido clorídrico

Esses resultados mostram que a opção da utilização do ácido sulfúrico para o processo de lixiviação apresenta menor impacto ambiental para maioria das categorias de impactos consideradas, principalmente para as categorias de potencial de aquecimento global, esgotamento de recursos fósseis, toxicidade humana, esgotamento de metais, radiação ionizante e ocupação de área agrícola. Selecionou-se então o ácido sulfúrico como reagente para lixiviação ácida no processo de extração do cobalto.

Os resultados da análise qualitativa das extrações do catodo mostram que os metais presentes na extração proveniente do catodo são: lítio, sódio, alumínio e magnésio (Tabela 8Tabela 9Tabela 10Tabela 11).



**Tabela 8:** Quantificação de lítio presente no catodo

Quantificação de lítio					
Amostras	Massa do catodo (g)	Massa alíquota (g)	Concentração (ppm)	Massa de Lítio presente na amostra (g)	% p/p de lítio no catodo
1	7,854	0,574	347,8	0,0870	15,15
2	6,508	0,651	350,2	0,0876	13,45
3	8,349	0,670	371,3	0,0928	13,86
4	6,583	0,587	346,6	0,0867	14,76
5	6,512	0,601	353,4	0,0884	14,69
<b>Concentração média</b>					<b>14,69</b>

**Tabela 9:** Quantificação de sódio presente no catodo

Quantificação de sódio					
Amostras	Massa do catodo (g)	Massa alíquota (g)	Concentração (ppm)	Massa de sódio presente na amostra (g)	% p/p de sódio no catodo
1	7,854	0,574	51,27	0,0128	2,23
2	6,508	0,651	55,63	0,0139	2,14
3	8,349	0,670	53,82	0,0135	2,01
4	6,583	0,587	61,36	0,0153	2,61
5	6,512	0,601	49,74	0,0124	2,07
<b>Concentração média</b>					<b>2,14</b>

**Tabela 10:** Quantificação de alumínio no catodo

Quantificação de alumínio					
Amostras	Massa do catodo (g)	Massa alíquota (g)	Concentração (ppm)	Massa de alumínio presente na amostra (g)	% p/p de Alumínio no catodo
1	7,854	0,574	18,14	0,0045	0,79
2	6,508	0,651	7,352	0,0018	0,28
3	8,349	0,670	8,312	0,0021	0,31
4	6,583	0,587	22,37	0,0056	0,95
5	6,512	0,601	14,73	0,0037	0,61
<b>Concentração média</b>					<b>0,61</b>

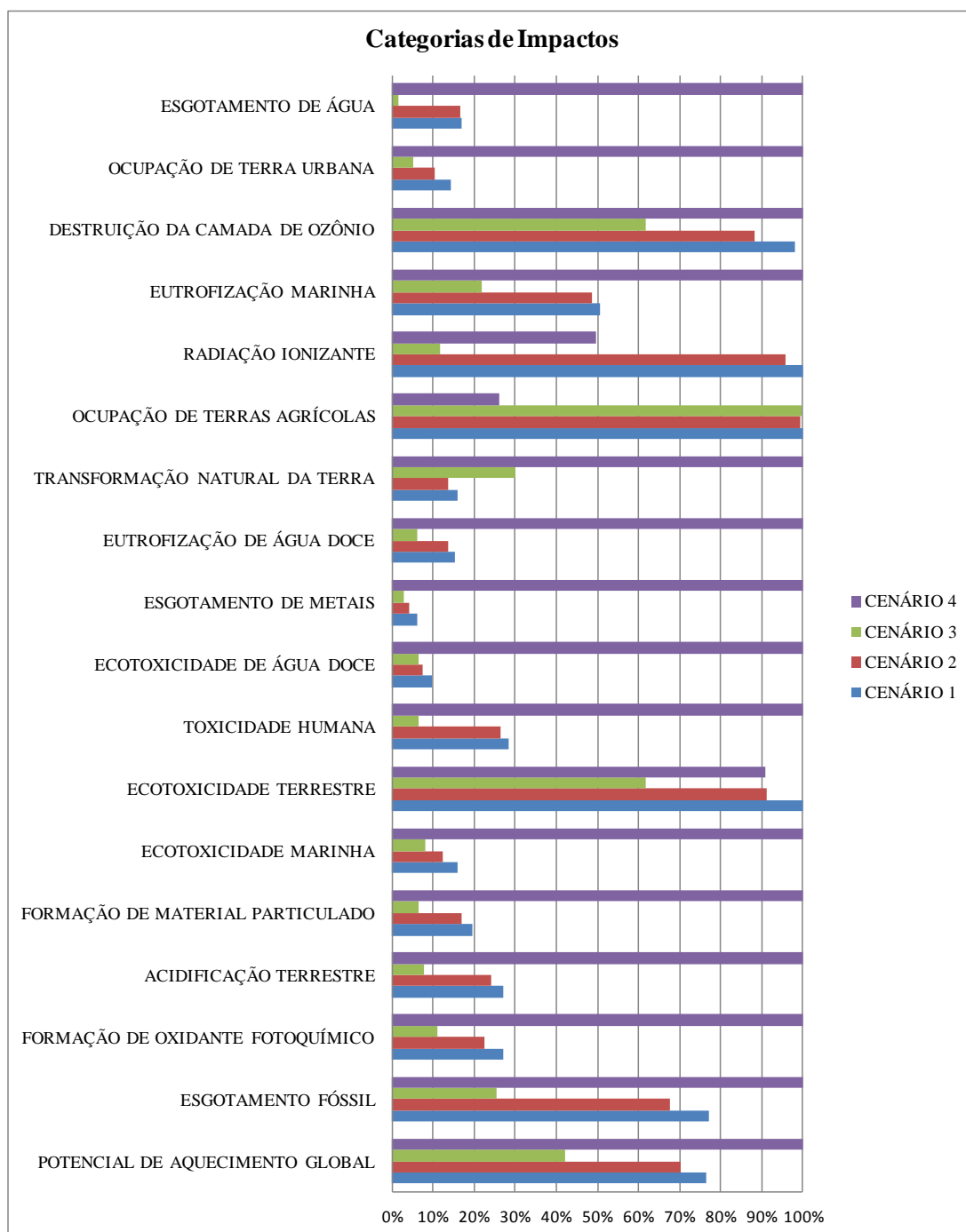
**Tabela 11:** Quantificação de magnésio no catodo

Quantificação de magnésio					
Amostras	Massa do catodo (g)	Massa alíquota (g)	Concentração (ppm)	Massa de magnésio presente na amostra (g)	% p/p de magnésio no catodo
1	7,854	0,574	0,511	0,0001	0,02
2	6,508	0,651	1,154	0,0003	0,04
3	8,349	0,670	0,000	0,0000	0,00
4	6,583	0,587	1,258	0,0003	0,05
5	6,512	0,601	1,536	0,0004	0,06
<b>Concentração média</b>					<b>0,04</b>

Já os resultados das avaliações de impactos de cada cenário para as categorias midpoints do método Recipe estão expressos na Tabela 12 e Figura 22.

**Tabela 12:** resultados da avaliação de impactos dos cenários

CATEGORIA DE IMPACTO	CENÁRIO 1	CENÁRIO 2	CENÁRIO 3	CENÁRIO 4	UNIDADE
POTENCIAL DE AQUECIMENTO GLOBAL	8,1353366	7,4885516	4,4747064	10,6338050	kg CO2-Eq
ESGOTAMENTO FÓSSIL	2,0030157	1,7590953	0,6585053	2,5974451	kg oil-Eq
FORMAÇÃO DE OXIDANTE FOTOQUÍMICO	0,0306976	0,0254170	0,0125912	0,1136315	kg NMVOC
ACIDIFICAÇÃO TERRESTRE	0,0310589	0,0276366	0,0089195	0,1153304	kg SO2-Eq
FORMAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO	0,0117779	0,0101216	0,0039659	0,0599877	kg PM10-Eq
ECOTOXICIDADE MARINHA	0,0137260	0,0107718	0,0069946	0,0866449	kg 1,4-DCB-Eq
ECOTOXICIDADE TERRESTRE	0,0015582	0,0014204	0,0009625	0,0014172	kg 1,4-DCB-Eq
TOXICIDADE HUMANA	1,6213855	1,5061666	0,3700407	5,7349977	kg 1,4-DCB-Eq
ECOTOXICIDADE DE ÁGUA DOCE	0,0079202	0,0059864	0,0053127	0,0807786	kg 1,4-DCB-Eq
ESGOTAMENTO DE METAIS	0,1457140	0,1038418	0,0677944	2,4159607	kg Fe-Eq
EUTROFIZAÇÃO DE ÁGUA DOCE	0,0006022	0,0005306	0,0002347	0,0039254	kg P-Eq
TRANSFORMAÇÃO NATURAL DA TERRA	0,0007261	0,0006253	0,0013633	0,0045394	m2
OCUPAÇÃO DE TERRAS AGRÍCOLAS	1,7852914	1,7759768	1,7783763	0,4664668	m2a
RADIAÇÃO IONIZANTE	1,0227877	0,9800439	0,1189008	0,5083006	kg U235-Eq
EUTROFIZAÇÃO MARINHA	0,0055203	0,0053004	0,0023915	0,0108811	kg N-Eq
DESTRUIÇÃO DA CAMADA DE OZÔNIO	0,0000005	0,0000004	0,0000003	0,0000005	kg CFC-11-Eq
OCUPAÇÃO DE TERRA URBANA	0,1218694	0,0878105	0,0440289	0,8490519	m2a
ESGOTAMENTO DE ÁGUA	0,0483522	0,0470716	0,0048117	0,2863429	m3



**Figura 22:** Comparação dos impactos ambientais dos cenários

De acordo com os resultados, o cenário 3 possui menor impacto que os demais na maioria das categorias de impactos, com exceção da categoria ocupação de terras agrícolas onde o cenário 4 de referência possui o melhor resultado. A maior contribuição para categoria de impacto ocupação de terras agrícolas nos cenários propostos é proveniente da produção de carvão vegetal (ver APÊNDICE I).

A utilização dos sulfeto de sódio (cenários 3) como agente precipitante no lugar do hidróxido de sódio (cenários 1 e 2) apresenta em geral menores impactos ambientais quando comparado com esse.

Além disso, observa-se que de um modo geral, que a produção do agente precipitante é o processo responsável pela maior parte da contribuição dos impactos ambientais em todos os cenários (APÊNDICE I), sendo um reagente chave para escolha no desenvolvimento de processos de recuperação do cobalto via precipitação química.

Comparando-se o desempenho dos cenários 1 e 2 onde a única diferença é a utilização de peróxido de hidrogênio como agente precipitante (oxidante) no cenário 1 e a utilização de ar comprimido (oxigênio) como agente precipitante no cenário 2, observa-se que não há diferença significativa em termos de impactos ambientais pela troca do uso do peróxido de hidrogênio pelo ar comprimido. Vale destacar que no processo com peróxido, a reação de precipitação ocorre bem mais rápida, praticamente instantânea, enquanto a precipitação com ar comprimido demora de três a quatro horas para precipitação completa.

Para todos os cenários de recuperação de cobalto feitos, a análise de sensibilidade mostra que a distância logística do transporte pode influenciar bastante para categoria de impacto de potencial de aquecimento global, sendo interessante que os pontos de coleta (logística reversa) fiquem no máximo sessenta quilômetros de distancia da base onde irá ser reciclada a bateria, pois acima disso alguns cenários começam a ter desempenho ambiental para PAG pior que o cenário de referência, principalmente para os cenários 1 e 2. Os resultados comparativos dos cenários para cada categoria de impacto estão apresentados no APÊNDICE II.

## 6. CONCLUSÕES

Essa dissertação teve como propósito, desenvolver um processo de recuperação de cobalto ambientalmente coerente proveniente de baterias de celulares inservíveis de modo a contribuir com a sustentabilidade no uso de metais no Planeta. Para isso, utilizou-se como cenário de referência para desenvolvimento do processo de recuperação de cobalto a sua produção primária a partir da mineração, de modo a obter-se um processo de menor impacto ambiental comparado com este por meio da utilização da ferramenta de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV).

De acordo com os resultados da ACV, o processo de menor impacto ambiental que foi desenvolvido para recuperação de cobalto corresponde ao cenário 3, onde temos a precipitação do cobalto após a lixiviação ácida como sulfeto de cobalto (CoS) utilizando-se como agente precipitante o sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), em seguida a oxidação do sulfeto com oxigênio gerando trióxido de cobalto ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) e óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_x$ ) que são recuperados para produção de ácido sulfúrico.

Para lixiviação ácida, de acordo com os resultados encontrados, o ácido sulfúrico apresenta melhor desempenho ambiental do que o ácido clorídrico como reagente de lixiviação do catodo das baterias por possuir um menor impacto ambiental.

Uma das vantagens do cenário que utiliza sulfeto como agente precipitante no lugar do hidróxido de sódio é a recuperação do enxofre para produção de ácido sulfúrico utilizado no processo de lixiviação, obtendo-se um processo cíclico desta maneira, além de não necessitar do transporte do ácido sulfúrico. Isso também pode ajudar na viabilidade econômica desse processo cuja qual não foi objeto de estudo dessa dissertação.

De uma maneira geral, todos os processos (cenários) desenvolvidos tiveram desempenho ambiental melhor que o cenário de referência de produção primária a partir da mineração. Porém, vale ressaltar que os resultados obtidos são para processos desenvolvidos em laboratório, e espera-se desse modo, na concepção de um processo industrial uma possível diminuição do desempenho ambiental desses em relação ao cenário de referência.

Pode-se verificar que a metodologia de ACV é uma ótima ferramenta para desenvolvimento de processos químicos, uma vez que auxilia nas escolhas dos processos e matérias primas (reagentes) de modo a obter-se um menor impacto ambiental possível dentro do propósito considerado, neste caso, para recuperação de cobalto.

Como perspectivas futuras, recomenda-se realizar os estudos de viabilidade econômica de cada cenário (processo) desenvolvido para recuperação de cobalto. Além disso, desenvolver métodos para recuperação dos demais metais presente na bateria (tais como o lítio, alumínio e o cobre) e elaborar uma proposta de “quimiorrefinaria” ou “reciclorrefinaria” de baterias.

## 7. REFERÊNCIAS

- ABNT.- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14040 Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Princípios e estrutura. Brasil: ABNT. 2009.
- ANATEL – Agência Nacional de Telecomunicações. Relatório anual 2012.
- Bernardes, A., Espinosa, D., Tenorio, J. *Recycling of batteries: a review of current processes and technologies*. Journal of Power Sources 130 (2004), 291–298.
- Caldeira-pires, A.; Rabelo, R.R.; Xavier, J.H.V., 2002. “Uso potencial da análise do ciclo de vida (ACV) associada aos conceitos da produção orgânica aplicados à agricultura familiar”, Cadernos de Ciência & Tecnologia, v.19, n. 2 (Mai/Ago), pp. 149-178.
- Castillo, S., Ansart, F., Laberty-Robert, C., Portal, J. Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. Journal of Power Sources, 112 (2002). 247–254.
- Chehebe, J.R., 1997, Análise do ciclo de vida de produtos: ferramenta gerencial da ISO 14000. Rio de Janeiro, Qualitymark Ed.
- Dewulf, Jo., Langenhove, H., Muys, B., Bruers, S., Bakashi, B., Grubb, G., Paulus, D., Sciubba, E., 2008. Exergy: its potential and limitations in environmental science and technology. Environmental Science and Technology 42(7), 2221–2231.
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Relatório de Mineralogia de 2012. Disponível em: [http://www.dnpm.gov.br/mostra\\_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=3674](http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=3674). Acessado em: abril de 2013.
- Dorella, G., Mansur, M.B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues, Journal of Power Sources 170 (2007) 210–215.
- Espinosa, D., Bernardes, A., Tenório, A. An overview on the current processes for the recycling of batteries. Journal of Power Sources 135, (2004) 311–319.
- Georgi-Maschler, T., Friedricha, B., Weyheb, R., Heegnc, H., Rutzc, M. Development of a recycling process for Li-ion batteries. Journal of Power Sources 207 (2012) 173– 182.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Pesquisa Anual de Comércio 2011. [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br). Acessado em fevereiro de 2013.
- Jensen, A.A.; Hoffman, L.; Møller, B.T.; Schmidt, A.; Christiansen, K.; Elkington, J.; Van Dijk, F., 1997. Life Cycle Assessment (LCA): a guide to approaches, experiences and information sources –

Environmental Issue Report No 6. European Environment Agency – EEA. Disponível em: <<http://reports.eea.europa.eu/GH-07-97-595-EN-C/en>>. Acesso em: Dez 2012.

- Jha, K, M., Lee, J., Kim, M., Jeong, J., Kim, B. e Kumar, V. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of Spent catalysts: A review. *Hydrometallurgy* 133 (2013) 23–32.
- Lain, M. J. Recycling of lithium ion cells and batteries. *Journal of Power Sources*, 97/98 (2001) 736-738.
- Lee, K, C. e Rhee, K. Preparation of LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Volume 109, Issue 1, 2002, Pages 17-21.
- Linden, D., Reddy, T.B. (Eds.), *Handbook of Batteries*, third ed., McGraw-Hill, New York, 2002.
- Lupi, C., Pasquali, M. Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries. *Minerals Engineering*, 16, 537-542 (2003).
- Masamoto S.; Junichiro T.; Hisashi G.; Masaharu O. Recovery of cadmium from small sealed Ni/Cd batteries. In: 1993 TMS ANNUAL MEETING, 1993. Anais. TMS, Warrendale. p.815-818, 1993.
- Müller, T. e Friedrich, B. Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. *Journal of Power Sources* 158, p. 1498–1509. 2006.
- Nan, J.; Han, D.; Zuo, X. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. *Journal of Power Sources*, 152, 278–284, 2005.
- Oliveira, D.C., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S. Study of Hg removal and Zn recovery from spent dry batteries. In: TMS Annual meeting 2001, New Orleans, Louisiana, EUA. Anais. 11-15 de fevereiro de 2001. TMS, Warrendale, p.167-171, 2001.
- Ra, D., Han, K. Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology. *Journal of Power Sources*, 163 (2006) 284-288.
- Salminen, J., Steingart, D., Kallio, T. Fuel cells and batteries, in: T. Letcher et al. (Eds.), *Future Energy – Improved Sustainable and Clean Options for Our Planet*, Elsevier-IUPAC, pp. 259–276. 2008.
- Sullivan, J.L. e Gaines L. Status of life cycle inventories for batteries. *Energy Conversion and Management* 58, p. 134–148. 2012.
- USGS – United States Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/cobalmcs06.pdf>. Acessado em: julho, 2013.



- Vanin, J. A. Uma Descoberta Eletrizante. *Ciência Hoje*. vol. 26, nº 155, p. 75-77. 1999.
- Wilson, A.J., 1994. *The Living Rock: The Story of Metals Since Earliest Times and Their Impact on Developing Civilization*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK.
- Xavier, J.H.V., Caldeira-pires, A. “Uso potencial da metodologia de análise de ciclo de vida (ACV) para a caracterização de impactos ambientais na agricultura”, *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, v. 21, n. 2 (Maio/Ago), pp. 311-341. 2004.
- Xu, J., Thomas, H., Francis, R., Lumb, K., Wang, J., BoLiang, B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources* 177, (2008) 512–527.
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T.M. and Inoue, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium ion secondary batteries. *Hydrometallurgy* 47 (1998) 259–271.

## APÊNDICE I – Resultados comparativos dos processos para cada categoria de impacto de cada cenário

### CENÁRIO 1

PROCESSOS	CATEGORIAS DE IMPACTOS																	
	PAG (kg CO2-Eq)	%	EF (Kg oil-Eq)	%	FOF (Kg NMVOC)	%	AT (Kg SO2-Eq)	%	FMP (Kg PM10-Eq)	%	EMar (Kg 1,4-DCB-Eq)	%	ET (Kg 1,4-DCB-Eq)	%	TH (Kg 1,4-DCB-Eq)	%	EAD (Kg 1,4-DCB-Eq)	%
Produção de peróxido de Hidrogênio	2,98E-02	0,37	1,22E-02	0,61	6,73E-05	0,22	8,02E-05	0,26	2,57E-05	0,22	1,56E-05	0,11	1,54E-06	0,10	1,07E-03	0,07	6,19E-06	0,08
Produção de carvão vegetal	1,67E-02	0,21	4,44E-03	0,22	4,80E-04	1,56	1,94E-04	0,62	1,64E-04	1,39	1,64E-04	1,20	4,92E-04	31,60	6,37E-02	3,93	1,27E-04	1,60
Transporte coleta das baterias	8,75E-01	10,76	2,89E-01	14,45	6,93E-03	22,58	4,12E-03	13,25	1,86E-03	15,83	1,43E-03	10,43	1,84E-04	11,81	1,21E-02	0,75	4,20E-04	5,30
Transporte do carvão	1,34E+00	16,50	4,55E-01	22,73	1,02E-02	33,18	6,33E-03	20,39	3,13E-03	26,58	5,69E-03	41,46	2,82E-04	18,07	2,02E-01	12,48	3,78E-03	47,74
Transporte do peróxido de hidrogênio	6,71E-01	8,25	2,28E-01	11,37	5,09E-03	16,59	3,17E-03	10,20	1,57E-03	13,29	2,85E-03	20,73	1,41E-04	9,03	1,01E-01	6,24	1,89E-03	23,87
Transporte do hidróxido de sódio	1,28E-02	0,16	4,34E-03	0,22	9,70E-05	0,32	6,03E-05	0,19	2,98E-05	0,25	5,42E-05	0,39	2,68E-06	0,17	1,93E-03	0,12	3,60E-05	0,45
Produção de ácido sulfúrico	2,16E-02	0,27	5,57E-03	0,28	4,74E-04	1,54	2,61E-03	8,39	5,74E-04	4,87	8,02E-04	5,84	7,03E-06	0,45	5,78E-02	3,57	7,00E-04	8,84
Produção de hidróxido de sódio	3,49E+00	42,86	1,00E+00	50,13	7,37E-03	24,00	1,45E-02	46,69	4,42E-03	37,56	2,72E-03	19,84	4,48E-04	28,76	1,18E+00	72,84	9,59E-04	12,11
Redução do cobalto para cobalto metálico	7,46E-01	9,17	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Pré redução do trióxido de cobalto	3,72E-01	4,57	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Produção de monóxido de carbono	5,61E-01	6,90	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
<b>Total</b>	<b>8,135</b>		<b>2,00E+00</b>		<b>3,07E-02</b>		<b>3,11E-02</b>		<b>1,18E-02</b>		<b>1,37E-02</b>		<b>1,56E-03</b>		<b>1,62E+00</b>		<b>7,92E-03</b>	

PROCESSOS	CATEGORIAS DE IMPACTOS																	
	EM (Kg Fe-Eq)	%	ETAD (Kg P-Eq)	%	TNT (m2)	%	OTA (m2a)	%	RI (Kg U235-Eq)	%	ETM (Kg N-Eq)	%	DCO (Kg CFC 11-Eq)	%	OTU (m2a)	%	EA (m3)	%
Produção de peróxido de Hidrogênio	5,55E-04	0,38	1,16E-06	0,19	1,07E-07	0,01	3,77E-05	0,00	2,68E-03	0,26	1,49E-05	0,27	3,38E-09	0,70	2,61E-05	0,02	2,13E-04	0,44
Produção de carvão vegetal	1,60E-03	1,10	6,98E-06	1,16	9,38E-05	12,92	1,73E+00	97,13	7,42E-04	0,07	1,38E-05	0,25	8,28E-10	0,17	1,22E-02	10,03	3,78E-05	0,08
Transporte coleta das baterias	3,60E-05	0,02	1,20E-06	0,20	1,56E-07	0,02	4,21E-05	0,00	3,55E-03	0,35	2,37E-03	42,87	1,29E-07	26,81	3,10E-05	0,03	7,75E-04	1,60
Transporte do carvão	8,08E-02	55,44	1,33E-04	22,01	3,85E-04	53,04	2,22E-02	1,24	7,31E-02	7,15	3,54E-04	6,41	9,05E-08	18,81	6,68E-02	54,77	1,65E-03	3,42
Transporte do peróxido de hidrogênio	4,04E-02	27,73	6,63E-05	11,01	1,93E-04	26,52	1,11E-02	0,62	3,65E-02	3,57	1,77E-04	3,20	4,53E-08	9,41	3,34E-02	27,39	8,26E-04	1,71
Transporte do hidróxido de sódio	7,69E-04	0,53	1,26E-06	0,21	3,67E-06	0,51	2,11E-04	0,01	6,96E-04	0,07	3,37E-06	0,06	8,62E-10	0,18	6,36E-04	0,52	1,57E-05	0,03
Produção de ácido sulfúrico	1,48E-02	10,17	2,99E-05	4,96	5,67E-06	0,78	3,50E-03	0,20	1,35E-03	0,13	1,72E-05	0,31	1,75E-09	0,36	6,57E-04	0,54	1,05E-04	0,22
Produção de hidróxido de sódio	6,74E-03	4,63	3,63E-04	60,26	4,50E-05	6,20	1,41E-02	0,79	9,04E-01	88,40	2,57E-03	46,62	2,10E-07	43,56	8,16E-03	6,70	4,47E-02	92,51
Redução do cobalto para cobalto metálico	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Pré redução do trióxido de cobalto	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Produção de monóxido de carbono	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
<b>Total</b>	<b>1,46E-01</b>		<b>6,02E-04</b>		<b>7,26E-04</b>		<b>1,79E+00</b>		<b>1,02E+00</b>		<b>5,52E-03</b>		<b>4,81E-07</b>		<b>1,22E-01</b>		<b>4,84E-02</b>	

## CENÁRIO 2

PROCESSOS	CATEGORIAS DE IMPACTOS																	
	PAG (kg CO <sub>2</sub> -Eq)	%	EF (Kg oil-Eq)	%	FOF (Kg NMVOC)	%	AT (Kg SO <sub>2</sub> -Eq)	%	FMP (Kg PM10-Eq)	%	EMar (Kg 1,4-DCB-Eq)	%	ET (Kg 1,4-DCB-Eq)	%	TH (Kg 1,4-DCB-Eq)	%	EAD (Kg 1,4-DCB-Eq)	%
Transporte carvão	6,65E-01	8,88	2,26E-01	12,82	5,05E-03	19,85	3,14E-03	11,35	1,55E-03	15,32	2,82E-03	26,17	1,39E-04	9,82	1,00E-01	6,66	1,87E-03	31,29
Transporte do hidróxido de sódio	1,28E-02	0,17	4,34E-03	0,25	9,70E-05	0,38	6,03E-05	0,22	2,98E-05	0,29	5,42E-05	0,50	2,68E-06	0,19	1,93E-03	0,13	3,60E-05	0,60
Transporte coleta das baterias	8,67E-01	11,57	2,87E-01	16,30	6,87E-03	27,02	4,08E-03	14,75	1,85E-03	18,25	1,42E-03	13,16	1,82E-04	12,83	1,20E-02	0,80	4,16E-04	6,95
Produção de carvão	1,67E-02	0,22	4,44E-03	0,25	4,80E-04	1,89	1,94E-04	0,70	1,64E-04	1,62	1,64E-04	1,52	4,92E-04	34,67	6,37E-02	4,23	1,27E-04	2,12
Produção de ácido sulfúrico	2,14E-02	0,29	5,52E-03	0,31	4,70E-04	1,85	2,58E-03	9,34	5,69E-04	5,62	7,94E-04	7,37	6,97E-06	0,49	5,73E-02	3,80	6,93E-04	11,58
Transporte do ácido sulfúrico	6,65E-01	8,88	2,26E-01	12,82	5,04E-03	19,85	3,14E-03	11,35	1,55E-03	15,32	2,82E-03	26,16	1,39E-04	9,82	1,00E-01	6,66	1,87E-03	31,28
Produção de hidróxido de sódio	3,45E+00	46,13	9,95E-01	56,54	7,30E-03	28,72	1,44E-02	51,97	4,38E-03	43,30	2,70E-03	25,04	4,44E-04	31,26	1,17E+00	77,67	9,50E-04	15,87
Produção de eletricidade	1,08E-01	1,44	1,25E-02	0,71	1,15E-04	0,45	8,49E-05	0,31	2,88E-05	0,28	7,17E-06	0,07	1,32E-05	0,93	7,71E-04	0,05	1,83E-05	0,31
Redução do cobalto para cobalto metálico	7,46E-01	9,96	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Pré redução do trióxido de cobalto	3,72E-01	4,97	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Produção de monóxido de carbono	5,61E-01	7,49	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
<b>Total</b>	<b>7,49E+00</b>		<b>1,76E+00</b>		<b>2,54E-02</b>		<b>2,76E-02</b>		<b>1,01E-02</b>		<b>1,08E-02</b>		<b>1,42E-03</b>		<b>1,51E+00</b>		<b>5,99E-03</b>	

PROCESSOS	CATEGORIAS DE IMPACTOS																	
	EM (Kg Fe-Eq)	%	ETAD (Kg P-Eq)	%	TNT (m2)	%	OTA (m2a)	%	RI (Kg U235-Eq)	%	ETM (Kg N-Eq)	%	DCO (Kg CFC 11-Eq)	%	OTU (m2a)	%	EA (m3)	%
Transporte carvão	4,00E-02	38,54	6,57E-05	12,37	1,91E-04	30,51	1,10E-02	0,62	3,62E-02	3,69	1,75E-04	3,31	4,48E-08	10,36	3,31E-02	37,66	8,18E-04	1,74
Transporte do hidróxido de sódio	7,69E-04	0,74	1,26E-06	0,24	3,67E-06	0,59	2,11E-04	0,01	6,96E-04	0,07	3,37E-06	0,06	8,62E-10	0,20	6,36E-04	0,72	1,57E-05	0,03
Transporte coleta das baterias	3,57E-05	0,03	1,19E-06	0,22	1,54E-07	0,02	4,17E-05	0,00	3,52E-03	0,36	2,34E-03	44,23	1,28E-07	29,53	3,07E-05	0,03	7,68E-04	1,63
Produção de carvão	1,60E-03	1,54	6,98E-06	1,32	9,38E-05	15,00	1,73E+00	97,64	7,42E-04	0,08	1,38E-05	0,26	8,28E-10	0,19	1,22E-02	13,92	3,78E-05	0,08
Produção de ácido sulfúrico	1,47E-02	14,14	2,96E-05	5,58	5,61E-06	0,90	3,46E-03	0,20	1,34E-03	0,14	1,71E-05	0,32	1,73E-09	0,40	6,51E-04	0,74	1,04E-04	0,22
Transporte do ácido sulfúrico	4,00E-02	38,53	6,57E-05	12,37	1,91E-04	30,50	1,10E-02	0,62	3,62E-02	3,69	1,75E-04	3,31	4,48E-08	10,36	3,31E-02	37,65	8,18E-04	1,74
Produção de hidróxido de sódio	6,68E-03	6,43	3,59E-04	67,74	4,46E-05	7,13	1,40E-02	0,79	8,96E-01	91,38	2,55E-03	48,10	2,08E-07	47,98	8,09E-03	9,21	4,43E-02	94,13
Produção de eletricidade	4,26E-05	0,04	8,23E-07	0,16	9,60E-05	15,35	2,19E-03	0,12	5,75E-03	0,59	2,20E-05	0,41	4,24E-09	0,98	5,61E-05	0,06	2,04E-04	0,43
Redução do cobalto para cobalto metálico	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Pré redução do trióxido de cobalto	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Produção de monóxido de carbono	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
<b>Total</b>	<b>1,04E-01</b>		<b>5,31E-04</b>		<b>6,25E-04</b>		<b>1,78E+00</b>		<b>9,80E-01</b>		<b>5,30E-03</b>		<b>4,33E-07</b>		<b>8,78E-02</b>		<b>4,71E-02</b>	

### CENÁRIO 3

PROCESSOS	CATEGORIAS DE IMPACTOS																	
	PAG (kg CO2-Eq)	%	EF (Kg oil-Eq)	%	FOF (Kg NMVOC)	%	AT (Kg SO2-Eq)	%	FMP (Kg PM10-	%	EMar (Kg 1,4-DCB-	%	ET (Kg 1,4-DCB-Eq)	%	TH (Kg 1,4-DCB-	%	EAD (Kg 1,4-DCB-	%
Produção de eletricidade	1,20E+00	26,77	1,38E-01	21,02	1,27E-03	10,11	9,40E-04	10,54	3,19E-04	8,04	7,94E-05	1,13	1,46E-04	15,17	8,54E-03	2,31	2,03E-04	3,81
Transporte coleta de baterias	7,05E-01	15,76	2,33E-01	35,42	5,59E-03	44,37	3,32E-03	37,19	1,50E-03	37,90	1,15E-03	16,49	1,48E-04	15,41	9,79E-03	2,65	3,39E-04	6,37
Produção de sulfeto de sódio	3,22E-01	7,20	9,45E-02	14,36	1,05E-03	8,34	1,86E-03	20,80	6,89E-04	17,37	3,25E-03	46,46	5,96E-05	6,19	2,04E-01	55,26	3,08E-03	58,06
Produção de carvão	1,67E-02	0,37	4,44E-03	0,67	4,80E-04	3,81	1,94E-04	2,17	1,64E-04	4,13	1,64E-04	2,35	4,92E-04	51,16	6,37E-02	17,22	1,27E-04	2,39
Transporte do sulfeto de sódio	1,28E-02	0,29	4,34E-03	0,66	9,70E-05	0,77	6,03E-05	0,68	2,98E-05	0,75	5,42E-05	0,77	2,68E-06	0,28	1,93E-03	0,52	3,60E-05	0,68
Transporte do carvão	5,41E-01	12,09	1,84E-01	27,87	4,10E-03	32,60	2,55E-03	28,62	1,26E-03	31,81	2,29E-03	32,79	1,13E-04	11,79	8,16E-02	22,05	1,52E-03	28,68
Redução do cobalto para cobalto metálico	7,46E-01	16,67	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Pré redução do trióxido de cobalto	3,72E-01	8,31	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Produção de monóxido de carbono	5,61E-01	12,54	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
<b>Total</b>	<b>4,47E+00</b>		<b>6,59E-01</b>		<b>1,26E-02</b>		<b>8,92E-03</b>		<b>3,97E-03</b>		<b>6,99E-03</b>		<b>9,63E-04</b>		<b>3,70E-01</b>		<b>5,31E-03</b>	

PROCESSOS	CATEGORIAS DE IMPACTOS																	
	EM (Kg Fe-Eq)	%	ETAD (Kg P-Eq)	%	TNT (m2)	%	OTA (m2a)	%	RI (Kg U235-Eq)	%	ETM (Kg N-Eq)	%	DCO (Kg CFC 11-	%	OTU (m2a)	%	EA (m3)	%
Produção de eletricidade	4,72E-04	0,70	9,11E-06	3,88	1,06E-03	77,99	2,43E-02	1,36	6,36E-02	53,51	2,43E-04	10,18	4,70E-08	15,50	6,21E-04	1,41	2,26E-03	46,92
Transporte coleta de baterias	2,90E-05	0,04	9,66E-07	0,41	1,25E-07	0,01	3,39E-05	0,00	2,86E-03	2,41	1,91E-03	79,76	1,04E-07	34,30	2,50E-05	0,06	6,25E-04	12,98
Produção de sulfeto de sódio	3,24E-02	47,73	1,63E-04	69,43	4,73E-05	3,47	1,08E-02	0,61	2,15E-02	18,10	8,09E-05	3,38	1,14E-07	37,61	3,62E-03	8,22	1,21E-03	25,15
Produção de carvão	1,60E-03	2,36	6,98E-06	2,97	9,38E-05	6,88	1,73E+00	97,51	7,42E-04	0,62	1,38E-05	0,58	8,28E-10	0,27	1,22E-02	27,76	3,78E-05	0,78
Transporte do sulfeto de sódio	7,69E-04	1,13	1,26E-06	0,54	3,67E-06	0,27	2,11E-04	0,01	6,96E-04	0,59	3,37E-06	0,14	8,62E-10	0,28	6,36E-04	1,44	1,57E-05	0,33
Transporte do carvão	3,26E-02	48,03	5,34E-05	22,77	1,55E-04	11,38	8,94E-03	0,50	2,95E-02	24,77	1,43E-04	5,96	3,65E-08	12,03	2,69E-02	61,10	6,66E-04	13,83
Redução do cobalto para cobalto metálico	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Pré redução do trióxido de cobalto	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
Produção de monóxido de carbono	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00
<b>Total</b>	<b>6,78E-02</b>		<b>2,35E-04</b>		<b>1,36E-03</b>		<b>1,78E+00</b>		<b>1,19E-01</b>		<b>2,39E-03</b>		<b>3,03E-07</b>		<b>4,40E-02</b>		<b>4,81E-03</b>	

**APÊNDICE II – Gráficos comparativos das categorias de impactos para cada cenário**

