ÁREA TEMÁTICA: RECICLAGEM

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRESENTES EM BATERIAS E IMÃS DE APARELHOS CELULARES OBSOLETOS

L.M. Schmidt (mschmidt.lucas@gmail.com), J.C.M. Model (jose.model.jc@gmail.com), R.T. Stein (ronei.tiago@yahoo.com.br), H.M. Veit (hugo.veit@ufrgs.br)

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Prédio 43426, Agronomia, Porto Alegre, RS, Brasil.

RESUMO

Entre os equipamentos eletroeletrônicos, os telefones celulares estão entre os mais complexos e os que empregam maior quantidade de elementos químicos diferentes. Logo, é fundamental encontrar alternativas que visam minimizar o impacto ambiental na produção dos insumos utilizados neste setor; dentre estes insumos, podemos citar o lítio e o cobalto presente nas baterias e os elementos terras raras (ETR) encontrados nos ímãs. A extração/mineração desses elementos com grau de pureza e concentração necessárias, além de promover diversos impactos ambientais, tem se tornado uma prática cada vez mais onerosa devido à pouca abundância de minério e a demanda ser maior do que a oferta. Desta forma, o presente artigo apresenta uma caracterização da quantidade dos elementos, supracitados, para posterior desenvolvimento de uma rota de recuperação dos mesmos.

Palavras-chave: Baterias de celulares; imãs de celulares; reciclagem

CHARACTERIZATION OF MATERIALS FROM BATTERIES AND MAGNETS OF OBSOLETE CELL PHONES

ABSTRACT

Among the electronic devices, cell phones are among the most complex and those that employ a great amount of different chemical elements. Therefore, it is fundamental to find alternatives to minimize the environmental impact in the production of the inputs used in this sector. Among these raw materials, we can cite the lithium and cobalt present in the batteries and the rare earth elements (REE) found in the magnets. The extraction / mining of these elements with the necessary purity and concentration, besides promoting various environmental impacts, has become an increasingly costly practice due to the low abundance of ore and the demand being greater than the supply. In this way, the present article presents a characterization of the quantity of elements, mentioned above, for further development of a route of recovery them.

Keywords: Lithium, Cobalt, LIBs, Magnets; Rare Earths Elements, Cell phones.

1. INTRODUÇÃO

A oferta de equipamentos eletroeletrônicos aumentou significativamente na última década, impulsionada pela troca por produtos cada vez mais tecnológicos. A obsolescência gerada, consequentemente, resulta em um volume de sucata eletrônica difícil de ser mensurado. Estimativas mostram que, globalmente, entre 30 e 50 milhões de toneladas de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) são descartadas anualmente, com taxa de crescimento de 3 a 5% por ano (CUCCHIELLA et al., 2015). São considerados REEE, segundo Robinson (2009),

aparelhos obsoletos como computadores, telefones celulares, televisores, eletrodomésticos, dentre outros.

1.1 Produção de celulares

Os celulares passaram por enormes mudanças com o avanço da tecnologia, tornando-os praticamente indispensáveis em nossas vidas (QUESADA-GONZÁLEZ e MERKOCI, 2017). No final de 2015, haviam mais de 7 bilhões de aparelhos celulares espalhados pelo mundo, aumentando para 8,6 bilhões de aparelhos em 2018, o que na teoria, quer dizer que existe 1,1 celular para cada habitante no planeta (PENGWEI et al., 2018).

As mudanças no desenho e na operação dos aparelhos, somadas à elaboração de diversas aplicações, ajudaram a desenvolver nos usuários a falsa necessidade de troca constante dos telefones. Troca essa que se dá, geralmente, em períodos de dezoito meses a três anos de utilização (SENA, 2012).

Cada telefone celular pode conter em sua composição mais de 40 elementos da tabela periódica. Dentre estes elementos, Binnemans et al. (2013) mencionam: metais de base (ferro, alumínio, cobre, níquel e estanho); metais raros (cobalto, índio e antimônio); metais preciosos (ouro, prata, platina e paládio) e substâncias tóxicas e perigosas (arsênio, chumbo, cádmio, bromo, entre outros). Visando a reciclagem destes elementos, existe a necessidade de realizar maiores estudos, principalmente quanto a composição de alguns itens destes aparelhos. Desta forma, o presente artigo objetivou realizar uma caracterização dos imãs presentes em celulares obsoletos e das baterias dos mesmos, visto que estes componentes dificilmente são reciclados.

1.2 Aplicação de baterias de íons de lítio (BILs)

O crescente aumento do consumo de eletrônicos portáteis, em especial celulares, acarreta numa inerente demanda de baterias, apenas no Brasil, 241 milhões de linha estavam em operação até setembro de 2017 (ANATEL, 2018). As baterias de íons de lítio (BILs) são as mais empregadas atualmente em eletroeletrônicos portáteis devido à sua alta densidade de energia e apresentarem uma massa reduzida quando comparadas com as de outro tipo de tecnologia (BUSNARDO et al., 2007). O tempo de vida útil das BILs é de cerca de 2 anos, em virtude disso é necessário sistema de coleta e processo de reciclagem, pois a quantidade deste resíduo (BILs) gerado no Brasil é de cerca de 500 t/ano, das quais, 5 a 20% é composta por cobalto e 2 a 7% por lítio (em massa).

1.3 Imãs de celulares

Os imãs, de acordo com CRQ (2019), apresentam em sua composição principalmente ferro e elementos terras raras (ETR). Os ETRs presentes em maior quantidade são o Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd), os quais são usados nos pequenos imãs dos alto-falantes. Já a vibração do aparelho que ocorre em chamadas ou mensagens, ocorre graças a adição do Disprósio (Dy). Atualmente, a os celulares são constituídos por aproximadamente 4 imãs, indicados na Figura 1.

Figura 1. Exemplo da quantidade de imãs encontrados em um aparelho celular

Os ETR referem-se a 17 elementos químicos, sendo que 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos na tabela periódica, além do escândio (Z=21) e o ítrio (Z=39). Os ETRs são substâncias químicas usadas na indústria para a produção de diversos itens (BÜNZLI, 2013). Mesmo que sejam abundantes, as terras raras recebem este nome devido à dificuldade de sua extração. De acordo com Ferreira e Nascimento (2013) e Souza Filho e Serra (2014), os ETRs correspondem a apenas 0,01% da produção mundial de metais, cujo maior volume, é associado à siderurgia (90%). O restante do volume é utilizado na confecção de produtos tecnológicos (computadores, lâmpadas, celulares, etc.), no desenvolvimento de tecnologias limpas, no craqueamento de petróleo, na comunicação, entre outros.

2. OBJETIVO

Caracterização de baterias de íons de lítio gastas e imãs de celulares obsoletos para posterior estudo de rotas de reciclagem.

3. METODOLOGIA

A caracterização das baterias e dos ímãs foi realizada utilizando, de uma maneira geral, os seguintes equipamentos: microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS), da marca Phenom e modelo Pro-X; difratômetro de raios X (DRX) marca Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 (θ-θ), no intervalo angular de 5 a 80° e a espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) marca e modelo Shimadzu XRF 1800, com comprimento de onda dispersivo.

Quando necessário, ambos os resíduos (ou parte deles) foram lixiviados com os seguintes parâmetros: amostras, em triplicata de 0,5 g digeridas em 10 mL de ácido nítrico (HNO3) P.A. por 20 minutos segundo método 3051A da USEPA (United States Environmental Protect Agency) e, posteriormente, analisadas em ICP-OES (Agilent Technologies 5110).

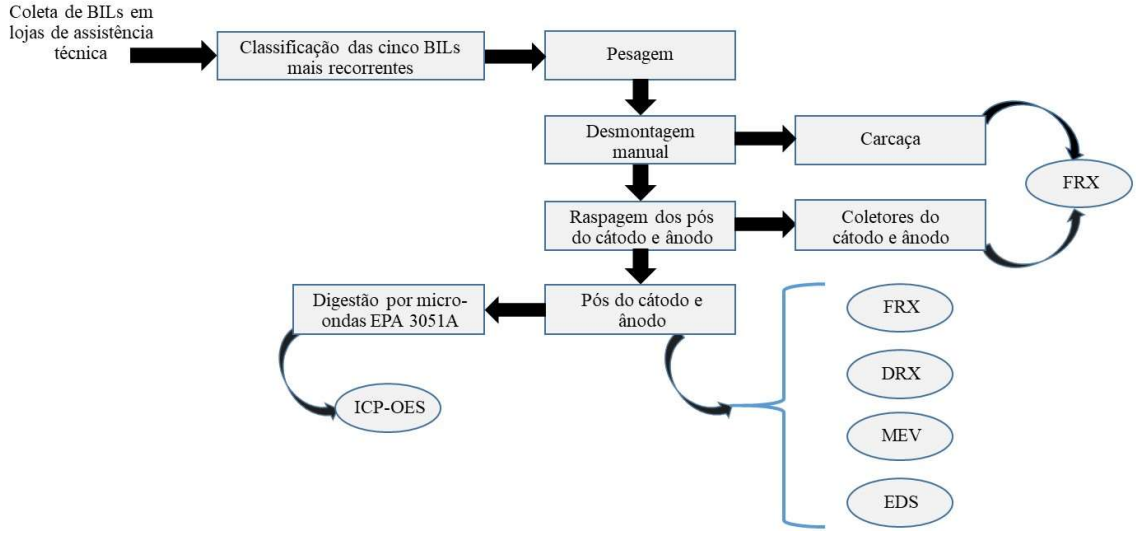
3.1 Caracterização das BILs

Baterias de íons de lítio gastas, de vários tipos, provenientes de lojas de assistência técnica de celulares de Porto Alegre, foram triadas e dentre elas escolhidas as cinco que se apresentaram em maior número: Samsung, LG, Nokia, Motorola e Apple, conforme Figura 2 (a) e uma delas após passar pelo processo manual de desmontagem (b).

Figura 2. Modelos de BILs escolhidos para caracterização (a); bateria após processo de desmontagem (b)

No fluxograma da Figura 3 é apresentado o procedimento realizado para o processo de coleta, desmontagem e análise (FRX, DRX, MEV-EDS e ICP-OES) dos componentes das baterias.

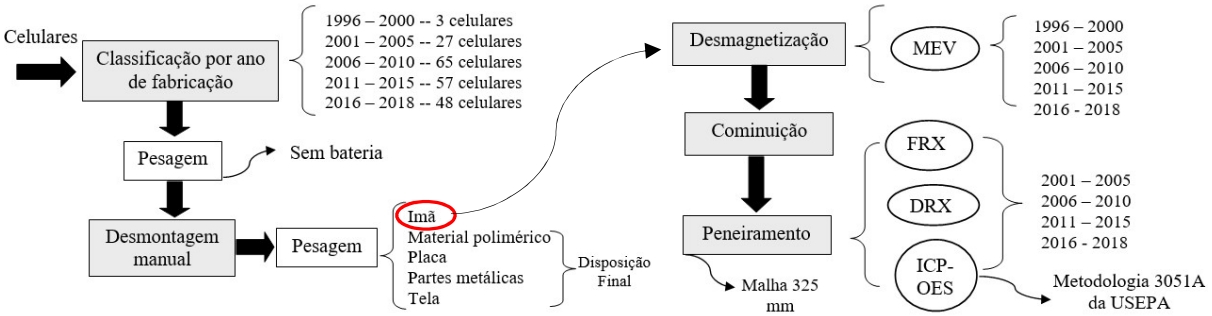
Figura 3. Fluxograma do processo de caracterização das baterias de íons de lítio de celulares gastas



3.2 Caracterização dos imãs

Os imãs utilizados são provenientes de 200 celulares, os quais foram coletados em lojas de assistência técnica. Inicialmente, os celulares foram separados por ano de fabricação, sendo divididos em cinco categorias: 1996-2000; 2001-2005; 2006-2010; 2011-2015 e 2016-2018. Em seguida, os celulares foram pesados, a fim de obter a relação de massa, entretanto, sem a bateria. Na Figura 4, apresenta-se um fluxograma de como ocorreu a caracterização.

Figura 4. Fluxograma do processo de caracterização dos ímãs de celulares obsoletos



A desmagnetização, etapa essencial para posterior cominuição, ocorre à temperatura superior a 312ºC. Nesta temperatura, o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos é completamente distorcido pela energia térmica e o material perde completa e definitivamente seu magnetismo permanente, até que seja remagnetizado, de acordo com Jiles (1998).
A cominuição dos imãs dos aparelhos celulares ocorreu com auxílio de um almofariz e o pó obtido foi passado em peneira com abertura de 0,045 mm para posterior análise via FRX, DRX, ICP-OES.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Baterias

A carcaça de todas as baterias é composta por mais de 95% de alumínio, enquanto que os coletores apresentam, quase na sua totalidade (>98,8%), alumínio e cobre para o cátodo e o ânodo, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 1. Para o pó do cátodo, material de grande interesse em ser recuperado, foram encontradas composições na faixa de 90% de cobalto. O flúor é o segundo elemento em ordem de composição, pois está presente no fluoreto de polivinilideno (PVDF), que atua como material ligante do pó do cátodo; a bateria com maior quantidade de flúor (Nokia), apresentada na Tabela 2 é também a que possui a tecnologia mais antiga e o menor tamanho de grão, segundo a imagem de MEV apresentada na Figura 5, isso explica a necessidade da maior quantidade de PVDF aplicada na sua fabricação.

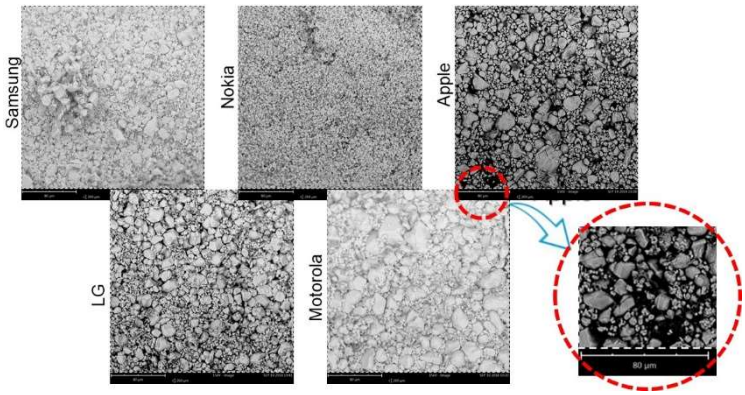
Tabela 1. Análise via FRX da composição (% mássico) da carcaça e dos coletores das BILs

Bateria	Carcaça		Cátodo		Ânodo	
	Al	Outros	Al	Outros	Cu	Outros
Samsung	96,02	3,98	99,35	0,65	99,93	0,07
LG	96,52	3,48	99,1	0,9	99,87	0,13
Nokia	97,64	2,36	98,87	1,13	99,88	0,12
Motorola	95,01	4,99	99,55	0,45	99,78	0,22
Apple	95,75	4,25	99,83	0,17	99,30	0,70

Tabela 2. Análise via FRX da composição (% mássico) do pó do cátodo das BILs

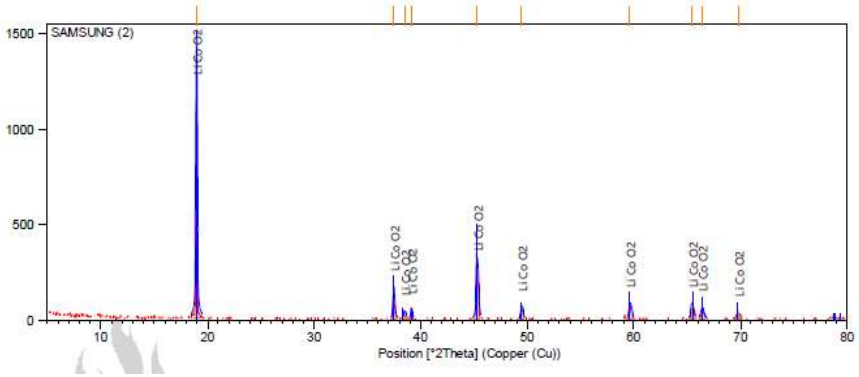
Marca e modelo	Co	F	P	Al	Ti	Si	Fe	Na	Zr
Samsung (EB-BG530CBB)	88,17	9,32	0,99	0,55	0,45	0,27	0,28	-	-
LG (BL-53YH)	91,82	6,79	-	0,43	0,38	0,24	0,32	-	-
Nokia (BL-5C)	88,03	11,27	-	0,35	-	-	0,35	-	-
Motorola (GK-40)	88,72	8,44	-	0,98	0,31	0,34	0,38	0,82	-
Apple (616-00042)	91,36	7,09	-	0,89	-	-	0,55	-	0,12

Figura 5. Microscopia de varredura eletrônica do pó do cátodo das BILs



A análise de DRX do pó do cátodo revelou, para as cinco amostras, que o pico de maior intensidade foi para o material de interesse a ser recuperado ($LiCoO_2$) e também que eles possuem a mesma natureza, visto que apresentam a mesma faixa de intensidade (1500) e a mesma posição de leitura do ângulo *theta* (19), como pode ser observado na Figura 6, sendo que foi tomado como exemplo ilustrativo apenas uma das amostras.

Figura 6. Difratograma de Raio X de uma das amostras



Os valores, em percentual mássico, para os elementos presentes no pó do cátodo como resultado da análise por ICP-OES são apresentados na Tabela 3. A detecção de alumínio justifica-se pelo desprendimento de partes da lâmina suporte (cátodo) durante o processo manual de raspagem do pó; quanto ao percentual de Co e Li, está dentro da faixa esperada segundo consta à literatura.

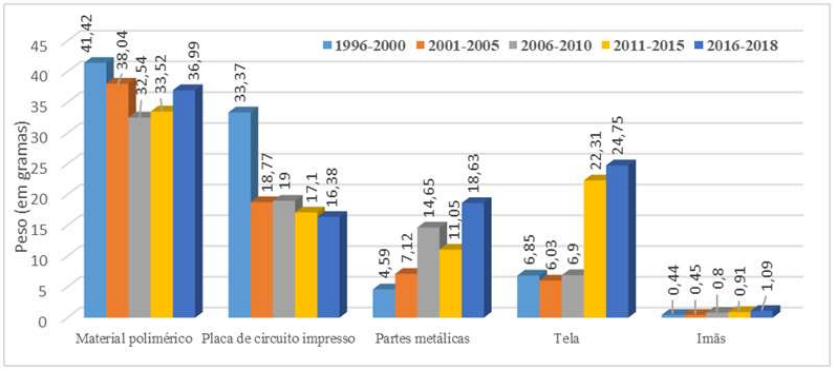
Tabela 3. Valores em percentual mássico para os elementos do pó do cátodo

Amostra	Elemento (%)		
	Al	Co	Li
Samsung	0,14 ± 0,02	47,4 ± 0,79	6,37 ± 0,18
LG	0,08 ± 0,02	44,9 ± 0,82	5,83 ± 0,40
Nokia	0,06 ± 0,02	38,57 ± 1,30	5,33 ± 0,19
Motorola	0,26 ± 0,02	46,34 ± 0,77	3,47 ± 0,12
Apple	0,03 ± 0,01	42,82 ± 0,99	5,19 ± 0,19

4.2 Ímãs de celulares

A relação de materiais encontrados nos celulares analisados, após estes serem classificados por ano de fabricação (1996-2000; 2001-2005; 2006-2010; 2011-2015 e 2016-2018) é apresentada na Figura 7.

Figura 7. Relação de massa dos diferentes materiais encontrados nos celulares obsoletos

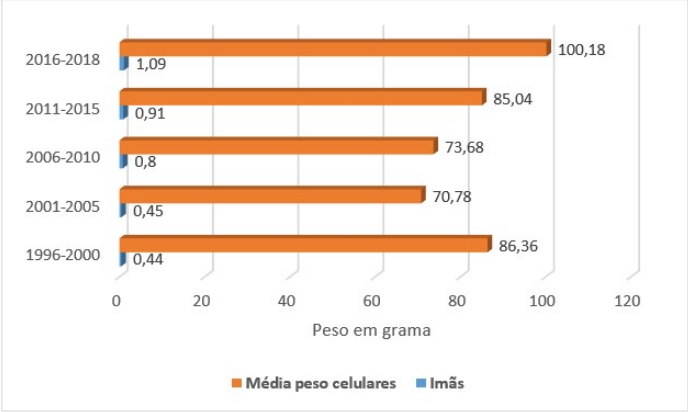


É possível perceber que em relação a quantidade de material polimérico, não houve uma grande variação entre os celulares, passando de 41,4 g nos modelos 1996-2000 para 36,4 g nos modelos 2016 -2018, uma redução de aproximadamente 12%. Houve também uma redução de cerca de 50% no peso das placas de circuito impresso, comparando os modelos de celulares mais antigos com os mais atuais.

Em relação as telas, houve um aumento de mais de 360%, passando de 6,8 g nos modelos 1996-2000 para 24,7 g nos modelos 2016 -2018. Quanto às partes metálicas, este aumento é ainda mais acentuado, passando de 4,6 g nos modelos 1996-2000 para 18,6 g nos modelos 2016-2018, aumento superior a 400%.

Quanto aos imãs dos celulares, percebe-se um aumento de massa (Figura 8), bem como, da quantidade de imãs, conforme o avanço da tecnologia. Nos modelos 1996-2000 e 2001-2005, os celulares apresentavam em média um imã (localizado no autofalante); modelos 2006-2010, além de apresentar o imã do autofalante, também apresentam imãs no motor responsável pela vibração do celular. A partir de 2011, houve o acréscimo do imã na entrada do fone de ouvido e em alguns modelos, nas câmeras fotográficas. Este aumento na quantidade de imãs está atrelado ao fato dos celulares estarem mais tecnológicos, melhorando assim a qualidade de mídia.

Figura 8. Relação de massa dos imãs em relação a massa total dos celulares analisados



Para análise por MEV-EDS foram escolhidos, aleatoriamente, três imãs de cada grupo de celular; no entanto, os valores apenas dão uma ideia da distribuição da composição para cada elemento,

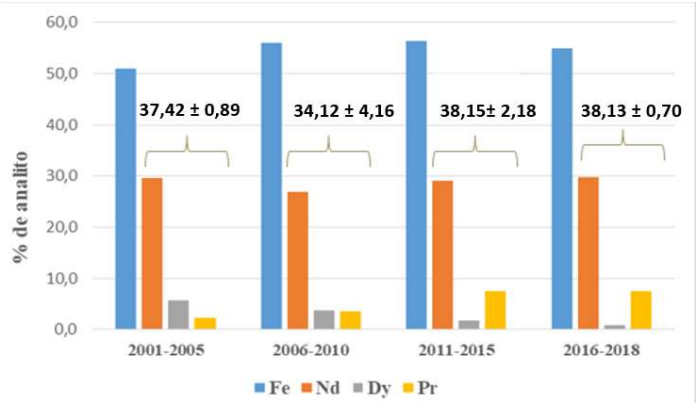
visto que a análise via MEV-EDS, não é considerada uma técnica quantitativa. Dentre outros elementos (como ferro), foram detectados também ETRs, os quais são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. ETRs encontrados através de MEV-EDS

Celulares	ETR	Média percentual em massa dos imãs	Desvio Padrão	Total de ETR (%)
1996-2000	Neodímio	7,11	0,36	15,15
	Disprósio	3,08	0,40	
	Praseodímio	2,60	0,20	
	Gadolínio	2,36	0,20	
2001-2005	Neodímio	39,28	4,84	50,92
	Praseodímio	11,63	2,72	
2006-2010	Neodímio	38,02	8,57	50,65
	Praseodímio	12,63	3,2	
2011-2015	Neodímio	35,96	4,2	51,30
	Praseodímio	13,55	2,99	
	Promécio	1,79	1,57	
2016-2018	Neodímio	35,74	2,25	48,12
	Praseodímio	12,38	2,38	

Para caracterização em FRX, DRX e ICP-OES, não foram analisados os celulares fabricados entre 1996-2000, fato explicado pela dificuldade em encontrar estes modelos nas assistências técnicas. Na Figura 9, são apresentados os resultados encontrados por FRX.

Figura 9. Principais elementos encontrados nos imãs analisados por meio de FRX

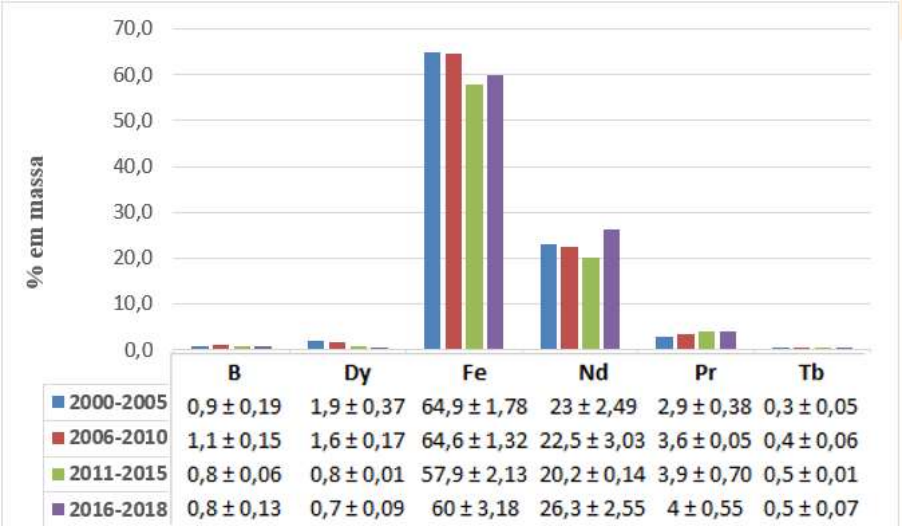


Percebe-se que a maior parcela dos imãs (em todas as classificações) é composta de ferro; já o Nd representa cerca de 30% da composição. De modo geral, a quantidade de total ETR nos imãs não apresentou grandes alterações, passando de 37.41% nos celulares fabricados entre 2001 e 2005 para 38,15% nos celulares fabricados entre 2016-2018.

De acordo com Durrant (2014) e München e Veit (2017), o boro (B) também pode estar presente em imãs. Porém, este elemento não apareceu nas análises de FRX, por se tratar de um elemento químico de baixa energia de transição eletrônica, tornando-o não detectável por meio desta técnica.

A análise de DRX constatou a presença da fase $Nd_2Fe_{14}B$, principalmente na ficha cristalográfica 01-079-1994. Também foi possível detectar o boro através de análise em ICP-OES, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10. Composição média dos elementos encontrados nos imãs através de ICP-OES



	B	Dy	Fe	Nd	Pr	Tb
2000-2005	0,9 ± 0,19	1,9 ± 0,37	64,9 ± 1,78	23 ± 2,49	2,9 ± 0,38	0,3 ± 0,05
2006-2010	1,1 ± 0,15	1,6 ± 0,17	64,6 ± 1,32	22,5 ± 3,03	3,6 ± 0,05	0,4 ± 0,06
2011-2015	0,8 ± 0,06	0,8 ± 0,01	57,9 ± 2,13	20,2 ± 0,14	3,9 ± 0,70	0,5 ± 0,01
2016-2018	0,8 ± 0,13	0,7 ± 0,09	60 ± 3,18	26,3 ± 2,55	4 ± 0,55	0,5 ± 0,07

Percebe-se que o teor de Nd e Pr não apresenta grandes variações, ficando entre 23% em média para o neodímio e 3,6% para o praseodímio. Já o teor de disprósio vem diminuindo, fato explicado devido ao seu custo benefício.

5. CONCLUSÃO

Em todas as cinco amostras de baterias, a carcaça era composta majoritariamente por alumínio assim como o coletor do cátodo; o coletor do ânodo é composto majoritariamente por cobre e o pó do cátodo é composto por óxido de lítio-cobalto ($LiCoO_2$) conforme consta na literatura.
Percebe-se que com o aprimoramento da tecnologia dos aparelhos celulares, houve um aumento da quantidade de imãs. Porém, em relação a quantidade de ETR, não houve grandes alterações, sendo encontrado 28,1% nos modelos 2000-2005, e 31,5% nos modelos 2016-2018. Os imãs analisados apresentam em média 23% de Nd, valor superior a quantidade encontrada em minérios, que fica em torno de 13%, por exemplo.
Os ETRs estão presentes nos imãs majoritariamente na forma de $Nd_2Fe_{14}B$. Devido ao custo benefício, a quantidade de disprósio, nos imãs analisados, vem diminuindo enquanto que para o praseodímio verifica-se um aumento.
Os teores encontrados nas caracterizações, para os objetos de estudo, justificam a viabilidade da reciclagem, visto que a destinação inadequada do REEE, além de provocar diversos passivos ambientais, onera os processos de obtenção de lítio, cobalto e ETRs.

REFERÊNCIAS

ANATEL - http://www.anatel.gov.br/dados/component/content/article?id=283. Acesso em 13/04/19
BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. Journal of Cleaner Production, vol. 51, p. 1 – 22, 2013.
BÜNZLI, J. Lanthanides. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2013, p. 1-43.
BUSNARDO, N. G. et al. Recuperação de cobalto e de lítio de baterias íon-lítio usadas. *Química Nova,* vol. 30, Nº. 4, 995-1000, 2007.
CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA - CRQ. Composição química dos aparelhos celulares. Disponível em: http://www.crqv.org.br. Acessado em: 16, abr., 2019.

CUCCHIELLA, F.; I. D'ADAMO; S. C. LENNY KOH; P. ROSA. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 51, p. 263–272, 2015.
DURRANT, A. J. The effect of microstructure and composition on HDDR processing of scrap magnets", University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, 2014.
FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem. Rio de Janeiro, 2013. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. 72 p.
JILES, D. Introduction to magnetism and magnetic materials, 2. ed. London [u.a]: Chapman & Hall, 1998.
MÜNCHEN, D. D.; VEIT, H. M. Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs). Waste Management, v. 61, p. 372–376, 2017.
PENGWEI, H.; CHANG, W.; LYUSHUI, Z. The present and future availability of hight-tech minerals in waste mobile phones: evidence from China. Journal of Cleaner Production, vol. 192, p. 940-949, 2018.
QUESADA-GONZÁLEZ, D.; e MERKOCI, A. Mobile phone-based biosensing: An emerging "diagnostic and communication" technology. Science Direct, vol. 92, p. 549–562, 2017.
ROBINSON, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Sci. Total Environ.*, vol. 408, nº 2, p. 183–191, 2009.
SENA, F. R. Evolução da Tecnologia Móvel Celular e o Impacto nos Resíduos de Eletroeletrônicos. Rio de Janeiro, 185 p., 2012. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
SOUSA FILHO, P. de C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas," *Quimica Nova*, vol. 37, nº. 4, p. 753–760, 2014.