



Baterias de lítio Wurth M-Cube, suas tipologias, durabilidade e reciclagem.

Bruno Alexandre da Silva Gonçalves Bento

Aluno N° 20152026

Mestrado em Engenharia de Materiais

Ano: 2022

Baterias de lítio Wurth M-Cube, suas tipologias, durabilidade e reciclagem.

Mestrado em Engenharia de Materiais



Baterias de lítio Wurth M-Cube, suas tipologias, durabilidade e reciclagem.

Dissertação orientada por:

Orientador: Prof^ª Dr.^a Sónia Cristina da Conceição de Matos Eugénio

Co-Orientador: Prof. Dr. Tessaleno Campos Devezas

Discente: Bruno Alexandre da Silva Gonçalves Bento

Aluno N° 20152026

Ano: 2022

Baterias de lítio Wurth M-Cube, suas tipologias, durabilidade e reciclagem.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Página em branco deixada intencionalmente.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Agradecimentos

A realização desta dissertação de Mestrado contou seguramente com enormes apoios e incentivos sem os quais eu não conseguiria terminar e por isso ficarei sempre agradecido.

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr^a Sónia Eugénio e ao Prof. Dr. Tessaleno Devezas por todo o contributo e apoio prestado e incentivo prestado em todo o percurso académico, em especial na orientação do Mestrado em Engenharia de Materiais.

À empresa Würth Portugal que me possibilitou o estudo deste material e aquisição dos equipamentos de diagnóstico necessários, bem como aos meus colegas Lukas Krumrey e Jonas Hog da Adolf Würth GmbH pelo apoio técnico prestado.

Por último, mas não menos importante, à minha família por todo o apoio e incentivo nos momentos de maior dificuldade que sempre me apoiaram na continuação desta caminhada em especial à minha esposa e aos meus filhos.

Baterias de lítio Wurth M-Cube, suas tipologias, durabilidade e reciclagem.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Página em branco deixada intencionalmente.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Resumo

A presente dissertação de Mestrado tem como objetivo efetuar o estudo prático e a respetiva avaliação da tipologia de avarias existentes nas baterias de íão lítio de máquinas da marca Würth da linha MCube, que são constituídas por células de lítio do tipo NMC.

Neste estudo foi selecionado um lote de baterias de 18V provenientes de reclamações de clientes, nas quais prevaleciam as queixas de baixa autonomia e “morte súbita” das baterias.

Numa primeira fase foi efetuada a tentativa de carregamento da bateria, e sempre que a mesma não atingia uma tensão total que rondava os 20,50V a bateria era desmontada, verificada a tensão das células em paralelo, verificada existência de algum dano visível na placa eletrónica BMS e qual a versão da placa BMS.

As baterias que finalizavam carregamento, independentemente da tensão da mesma, eram sujeitas ao teste de desempenho da bateria no equipamento de diagnóstico ATGB 1200. Apenas uma pequena parte das baterias reclamadas passaram os testes sem que fosse detetada qualquer avaria, ou seja, estas baterias, apesar de não terem como defeito a rentabilidade das mesmas nos equipamentos, esta não era a pretendida pelo utilizador. Esta situação poderia estar relacionada com a operação que o utilizador estaria a dar ou alguma avaria na máquina.

Cerca de 75% das baterias apresentavam erro no carregamento, sendo que em 2/3 destas baterias a falha estava localizada na placa BMS, e quando a bateria apresentava valores nas células desequilibrados a avaria estava localizada nas células, fazendo com que não fosse possível o carregamento na totalidade da bateria.

Em resumo cerca de 57 % das baterias analisadas tinha a avaria localizada na placa BMS, enquanto o restante estava distribuído entre avaria das células e autonomia da mesma.

Por último foi abordado o tema da reciclagem das células das baterias, nomeadamente na separação dos diversos materiais e dos processos utilizados para a reciclagem das células. Trata-se ainda de um processo dispendioso e o grau de pureza dos materiais não é o indicado para a reutilização em baterias.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Abstract

The present master's dissertation aims to carry out the practical study and the respective evaluation of the typology of faults in the lithium-ion batteries of Würth brand machines of the MCube line, which are constituted by NMC-type lithium cells

In this study, a batch of 18V batteries was selected from customer complaints, of which the complaints of low autonomy and "sudden death" of the batteries prevailed.

In a first phase, an attempt was made to charge the battery, and whenever it did not reach a total voltage of around 20.50V, the battery was dismantled, the voltage of the cells in parallel was checked, and the existence of any visible damage to the BMS electronic board was verified. and what version of the BMS board.

Batteries that finished charging, regardless of their voltage, were subjected to the battery performance test in the ATGB 1200 diagnostic equipment. Only a small part of the claimed batteries passed the tests without any damage being detected, that is, these batteries despite not having a defect, their profitability in the equipment was not what the user intended. This situation could be related to the operation that the user would be giving to the device or some malfunction in the machine.

About 75% of the batteries had charging errors, and in 2/3 of these batteries the fault was located on the BMS board, and when the battery had unbalanced values in the cells, the damage was located in the cells, making charging of the battery impossible.

In summary, about 57% of the analyzed batteries had the fault located on the BMS board, while the rest was distributed between cell damage and battery autonomy.

Finally, the topic of battery cell recycling was addressed, namely in the separation of the various materials and processes used for the recycling of cells. It is still an expensive process, and the purity of the materials is not suitable for its reuse in batteries.

Baterias de lítio Wurth M-Cube, suas tipologias, durabilidade e reciclagem.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Baterias de lítio Wurth M-Cube, suas tipologias, durabilidade e reciclagem.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Keywords: lithium battery; lithium chemistry; lithium battery types; development lithium ion battery; lithium battery recycling

Índice

Resumo.....	6
Capítulo 1 – Introdução.....	17
1.1 – Motivação.....	17
1.2 – Objetivos	17
1.3 – Organização e Estrutura do Documento.....	17
Capítulo 2- Estado de Arte.....	19
2.1 – Tecnologias de armazenamento de Energia Elétrica [4].....	20
2.2 – Baterias.....	21
2.2.1 – Tipos de baterias.....	23
2.2.2 – Baterias (de íões) de lítio (<i>Li-ion batteries</i> , LiB).....	25
2.3 – Características da bateria de lítio.....	28
2.3.2 - Tipos de baterias de lítio	29
2.3.3 – Células de baterias.....	33
2.3.4 – Tipos de células de baterias.....	35
2.4 – Circuitos de proteção – BMS	43
2.4.1 – Baterias intrinsecamente seguras.....	44
2.4.2 – O que deve ser feito quando uma bateria superaquece ou se incendeia	47
2.4.3 – Segurança da bateria.....	49
2.4.4 – Construção de um pacote de células de íões de lítio	51
2.4.5 – Como funciona o Cobalto nas baterias de íão de lítio	54
Capítulo 3 – Reciclagem 56	
3.1 – A reciclagem das baterias – Introdução	56
3.2 – Processo de tratamento.....	57
3.3 – Processo de Reciclagem.....	58
3.4 – O negócio da reciclagem.....	59
3.5 - Dados sobre a produção e reciclagem de baterias.....	59
3.6 - Métodos para verificação do estado da célula	59
3.7 – Recuperação de Metais do Material Catódico por Pirometalurgia.....	60
3.8 – Etapas e Métodos	60
3.10 – Seleção e classificação das células utilizadas – Método Mecânico	61
3.11 – Separação química dos materiais do Cátodo	62
3.12 – Separação Química dos Materiais do Ânodo.	63
3.13 – Separação Química dos Materiais do Separador	64
Capítulo 4 – Métodos Experimentais	66
4.1 – Tipos de Baterias testadas	66

Mestrado em Engenharia de Materiais

4.2 – Provas de ciclo e medição de valores.....	66
4.3 – Equipamento de diagnóstico e instrumentos utilizados	68
Capítulo 5 - Resultados Experimentais e Discussão	73
5.1 – Baterias com erro de carregamento	75
5.2 – Baterias com baixa autonomia.	80
5.3 – Resumo e discussão de resultados.....	81
Capítulo 6 – Conclusões.....	85
Capítulo 7 – Trabalho Futuro	86
Referências bibliográficas:.....	87

Índice de figuras

Fig. 1 – Diversas tecnologias de armazenamento de energia	17
Fig. 2 – Classificação das tecnologias de armazenamento de energia	18
Fig. 3 – Bateria M Cube Wurth e respetiva célula NMC	19
Fig. 4 – Melhoria Exponencial do desempenho das baterias ao longo dos anos	21
Fig. 5 – Comparação de densidades específicas de energia e potência para diferentes baterias	22
Fig. 6 – Exemplo de uma bateria de Iões de Lítio	22
Fig. 7 – Evolução do preço do lítio	24
Fig. 8 – Principais países fornecedores de MPE para a EU	25
Fig. 9 – Consumo de lítio (2015)	25
Fig. 10 – Célula 18650	27
Fig. 11 – Comparação entre vários tipos de baterias de iões de lítio	28
Fig. 12 – Relação entre energia específica e densidade de energia dos tipos de baterias mais empregados na atualidade	29
Fig. 13 – Estrutura do NMC	30
Fig. 14 – Energia específica típica de baterias à base de chumbo, níquel e lítio	31
Fig. 15 – Pilha de Volta	32
Fig. 16 – Secção transversal de uma célula cilíndrica de iões de lítio	34
Fig. 17 – Célula de ião Lítio	35
Fig. 18 – Oferta e Procura da bateria 18650	35
Fig. 19 – Ilustração de células de botão	35
Fig. 20 – Secção transversal de uma célula prismática	37
Fig. 21 – Célula de saco	38
Fig. 22 – Célula de saco inchada	39
Fig. 23 – Preço do Li-ion (USD/Wh)	39
Fig. 24 – Comparação de preço de células ião Lítio	40
Fig. 25 – Mecanismo de segurança típico na tampa da célula 18650	41
Fig. 26 – Baterias de ião-lítio que explodiram no compartimento de carga de uma aeronave	42
Fig. 27 – Célula ião lítio no formato 18650	43
Fig. 28 – Calças de ganga queimadas, no qual uma célula de iões de lítio entrou em contacto com moedas soltas no bolso	44
Fig. 29 – Estatística de acidentes com baterias de cigarros eletrónicos	49
Fig. 30 – Utilização do cobalto na indústria	53
Fig. 31 – Central de reciclagem de veículos a bateria na Alemanha	55
Fig. 32 – Etapas para a separação dos materiais catódicos e anódicos	60
Fig. 33 – Partes Constituintes	61
Fig. 34 – Ciclo da recuperação do material catódico – células NMC	62
Fig. 35 – Ciclo de recuperação do material anódico	64
Fig. 36 – Ciclo de separação e recuperação dos materiais dos separadores	65
Fig. 37 – Bateria Wurth M-Cube. (a) Vista exterior e (b) células cilíndricas que a constituem	65

Mestrado em Engenharia de Materiais

Fig. 38 – Carregador Würth MCube Fast	67
Fig. 39 – (a) BMS da Bateria MCube (b) Vista geral e localização dos fusíveis na placa.....	67
Fig. 40 – Procedimento de medição com multímetro	68
Fig. 41 – Leitura de valores de voltagem da bateria: (a) Voltagem à saída do conjunto de células, sem passar na placa BMS (b) Voltagem nas células em paralelo	68
Fig. 42 – Equipamento de diagnóstico ATGB 1200	69
Fig. 43 – Configuração do ATGB 1200	70
Fig. 44 – Berbequins usados no teste de autonomia das baterias	70
Fig. 45 – Valores medidos nos berbequins usados nos testes a) Berbequim 57078000 1. b) motor do berbequim 5701405000	71
Fig. 46 – Verificação da voltagem e estado visual da BMS	75
Fig. 47 – Bateria contaminada	75
Fig. 48 – BMS queimada – sinais de sobreaquecimento	75
Fig. 49 – Oxidação da BMS	76
Fig. 50 – Voltagem máximas de baterias com erro no carregamento	76
Fig. 51 – Gráfico representativo da distribuição da voltagem pelas células da bateria.....	78
Fig. 52 – Leitura de resultados das baterias	79
Fig. 53 – Gráfico do desempenho das baterias analisadas	80
Fig. 54 – Esquema de resultados	82

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Comparação entre os diferentes tipos de baterias	22
Tabela 2 – Comparação entre baterias de lítio	29
Tabela 3 – Características do Óxido de Cobalto Manganês de Níquel-Lítio	31
Tabela 4 – Diversos tipos de baterias, novas e antigas	33
Tabela 5 – comparação de preços de baterias de carros elétricos	50
Tabela 6 – Custos de fabricação e reciclagem de baterias de lítio	58
Tabela 7 – Baterias testadas	66
Tabela 8- Valores deParametrização.....	69
Tabela 9 – Resultados de análises efetuadas no ATGB 1200	72
Tabela 10 – Resumo da análise de falhas em baterias	77
Tabela 11 – Resumo da análise das baterias com baixa autonomia	79

Índice de abreviaturas

€	Euro
A	Ampere
Ah/g	Rendimento colombiano
ATEX	atmosfera explosiva
BSM	Battery management System - Sistema de gestão da bateria - circuito de proteção
CID	Dispositivo interruptor de carga
CNT	Nano tubo de carbono
CSA	Canadian Standards Association
ESS	Energy Storage System
ETR	Elementos de Terras Raras
EV	Veículos Elétricos
FAA	Administração Federal de aviação (Americana)
ICE	Motor de Combustão Interna
IEC	Comissão Eletroquímica Internacional
IS	Segurança Intrínseca
KOH	Hidróxido de Potássio
LCO	Lítio - Cobalto
LFP	Fosfato de ferro-lítio
Li-ar	Lítio - ar
LiB	Bateria iões de Lítio
Li-Ion	Ião de lítio
Li-M	Dióxido de Manganês de Lítio
Li-metal	Lítio metal
Li-S	Lítio - Enxofre
LMFP	Lítio, manganês, ferro e Fosfato
LMO	Lítio e oxido de manganês
LTC	Cloreto de Tionilo de Lítio
LTO	Titanato de lítio
Na-ion	Ião de sódio
NCA	Oxido de Alumínio, Cobalto, níquel e lítio
NFPA	Nation Fire Protection Association
Ni-Cd	Níquel Cádmio
Ni-MH	Níquel-Hidreto metálico
NMC	Óxido de lítio, Níquel Manganês e Cobalto
PTC	Coeficiente Térmico Positivo
SAE	Society of Automotive Engineers
SEI	Interface de eletrólito sólido
SG	Gravidades Especificas
SOC	Estado de carga
UE	União Europeia
UL	Laboratórios Underwriters
UPS	Estação de alimentação interrupta

Mestrado em Engenharia de Materiais

USD	Dólar americano
V	Volt
VC	Carboneto de vinileno
VRLA	Chumbo ácido com válvula
W/kg	Watt por Quilograma
Wh/kg	Watt hora por Quilograma

Capítulo 1 – Introdução

Neste capítulo são descritos os objetivos e a motivação da dissertação, bem como a composição e conteúdos da mesma.

1.1 Motivação

Com a crescente procura de máquinas / ferramentas portáteis, surgiu a necessidade de desenvolver ferramentas elétricas a bateria com autonomia para fazer face às necessidades do mercado. Neste contexto, a durabilidade das baterias, quer ao nível da autonomia quer ao nível do tempo de vida, é extremamente importante para a rentabilidade económica das máquinas.

Contudo a reclamação frequente de baterias, supostamente avariadas, fez levantar algumas questões. Para ser feita uma análise correta da reclamação da bateria, é necessário saber qual a anomalia, quais os ciclos de carga ao qual a bateria foi sujeita, verificar visualmente se a bateria foi sujeita a ambientes húmidos e saber quais os parâmetros do seu desempenho especificados pelo fabricante, e ter meios técnicos para testar a bateria.

As reclamações de baterias em que a queixa é a falta de autonomia são difíceis de justificar com um ensaio tradicional, pois nem todas as máquinas tem o mesmo consumo, logo não permite ter uma noção exata do desempenho da bateria. A falta de credibilidade da análise tradicional obrigava à substituição da bateria por uma nova, com custos bastante elevados. Por outro lado, existem também as avarias de baterias que deixam de receber carga total ou parcial. A forma tradicional, com o ensaio no carregador e medição com multímetros, não permitia ter conclusões definitivas.

Estas anomalias devem ser reportadas ao fabricante para que possa melhorar o produto que fornece, reduzindo ao máximo as incidências.

A presente dissertação pretende definir um método para deteção das avarias e assim desta forma poder contribuir para a melhoria contínua das baterias, contribuindo para a redução de avarias e consequentes para a redução de custos, como também para a melhoria do meio ambiente pela redução do número de baterias enviadas para reciclagem.

1.2 Objetivos

A presente dissertação tem como objetivo fazer o estudo prático da determinação das causas das avarias mais comuns em baterias de íão lítio utilizadas em ferramentas portáteis, de forma a verificar se existe algum padrão de falha. Nas avarias associadas à placa de controlo BMS – Sistema de Gestão de Bateria pretende-se apurar se a falha ocorre numa versão específica de placa ou de forma aleatórias, em algum componente em específico da BMS.

Nas baterias que apresentam células inoperacionais, pretende-se determinar se a falha afetou ou não a totalidade da bateria. Para além disso, é também importante perceber se a falha das células ocorreu devido a falha da placa BMS ou por defeito das células.

1.3 Organização e Estrutura do Documento

A escrita desta dissertação encontra-se dividida em sete capítulos e bibliografia sendo que o primeiro capítulo é a Introdução ao tema abordado, contextualizando o mesmo, apresentando a motivação e objetivos para a realização da presente tese, assim como a sua organização e estrutura.

Mestrado em Engenharia de Materiais

O segundo capítulo refere-se ao **Estado de Arte**, onde são descritos os diversos tipos de tecnologias de armazenamento de energia e onde as baterias são o principal foco.

No terceiro capítulo são apresentados os diferentes métodos de reciclagem, os seus perigos e cuidados necessários.

No quarto capítulo são apresentados os métodos experimentais utilizados na análise deste caso.

No quinto capítulo são apresentados os resultados e discussão dos respetivos resultados deste estudo de caso.

No sexto capítulo são apresentadas as conclusões deste estudo de caso.

No sétimo capítulo é apresentado o trabalho futuro, o que se pretende fazer para melhorar o produto e também as melhorias em termos ambientais e económicos.

Capítulo 2- Estado de Arte

No presente capítulo, são abordadas diferentes tecnologias de armazenamento de energia elétrica (Figuras 1 e 2) [1], onde a principal solução consiste nos diferentes tipos de baterias e suas principais características.

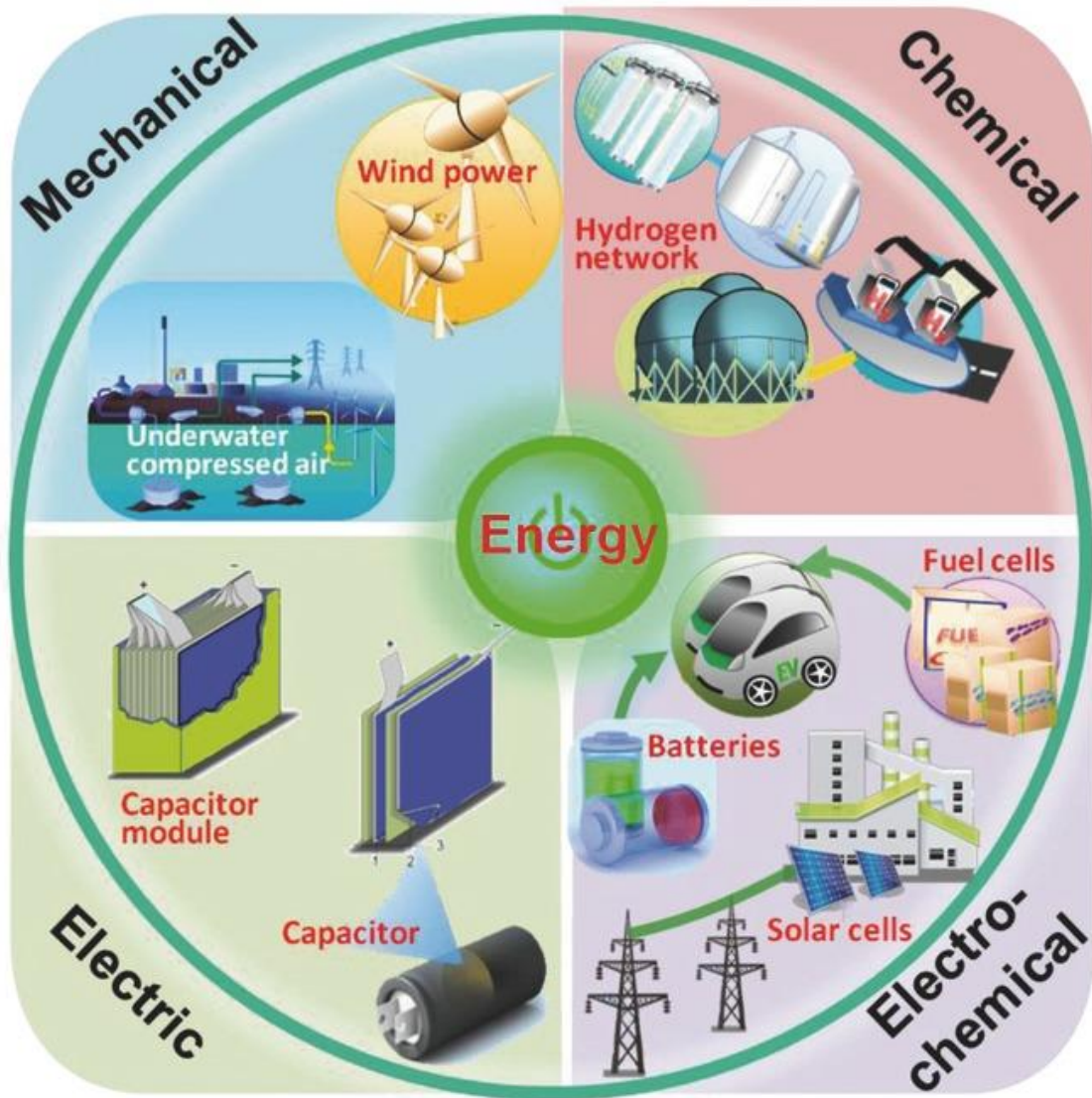


Fig.1 – Diversas tecnologias de armazenamento de energia, adaptado de [2].

Mestrado em Engenharia de Materiais

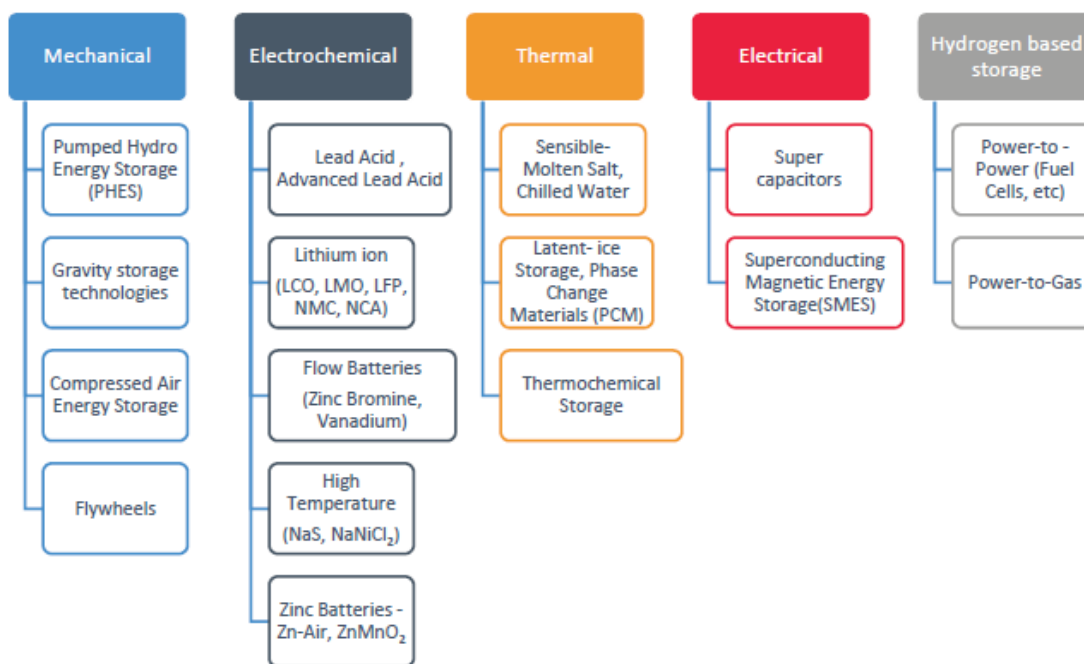


Fig.2 - Classificação das tecnologias de armazenamento de energia, adaptado de [3].

2.1 – Tecnologias de armazenamento de Energia Elétrica [4]

Como já referido anteriormente, os sistemas de armazenamento de energia elétrica são uma das principais formas de permitir a utilização de equipamentos eletrônicos de forma portátil, permitindo assim a flexibilidade de utilização nas várias áreas, colmatando também intermitências ou ausência de rede elétrica no local.

Presentemente existe uma ampla gama de tecnologias com suporte mecânico, eletroquímico, eletromagnético e físico, disponíveis para armazenamento de energia elétrica.

Tecnologias de armazenamento de grande escala:

- Centrais hídricas equipadas com bombagem, armazenando energia sob forma de potencial hidráulico. Esta é atualmente a tecnologia mais utilizada para aplicações que necessitam de elevada energia;
- Ar comprimido. A tecnologia de armazenamento de energia através do ar comprimido é usada em sistemas de turbinas a gás de alta potência;
- Térmico. Armazena energia solar sob forma de calor;
- Baterias de fluxo regenerativo ou pilhas de combustível reversível. Esta tecnologia liberta e armazena energia através de reações eletroquímicas reversíveis, que ocorrem por uma membrana da pilha de combustível, entre 2 eletrólitos de soluções salinas;

Tecnologias de armazenamento de pequena escala:

- Volante de inércia (*Flywheel*). Consiste em fazer girar uma massa com elevada constante de inércia no veio de um motor ou gerador elétrico, promovendo assim o armazenamento de energia sob a forma de energia cinética durante variações de potência;

Mestrado em Engenharia de Materiais

- Supercondensadores. Tem as mesmas funções do condensador e da bateria, simplesmente não tem as reações químicas. O armazenamento da energia é efetuado na dupla camada elétrica de dois condensadores em série, que é formada entre cada eletrodo e eletrólito, respetivamente;
- Químico (Baterias). Conjunto de duas ou mais células eletroquímicas (eletrodo positivo e eletrodo negativo em contacto através de um eletrólito) que permite obter energia elétrica a partir da energia química;

Embora o objetivo destes sistemas seja o armazenamento de energia durante um determinado período de tempo, de forma a ser fornecida posteriormente, existem diversos métodos de aplicação. Assim sendo é possível escolher a tecnologia que melhor se adapta a cada situação, sendo que neste caso em específico é uma bateria de íões de lítio.

2.2 – Baterias

Na presente tese, a tecnologia de armazenamento de energia que é alvo de estudo é a bateria, especificamente, baterias de íões de lítio (Figura 3).

Uma bateria é um dispositivo que converte a energia química contida nos seus materiais ativos em energia elétrica por meio de uma reação eletroquímica de oxidação-redução (redox). No caso de um sistema recarregável, a bateria é carregada por inversão do processo. Esse tipo de reação envolve uma transferência de elétrons de um material para o outro através de um circuito elétrico. O termo “bateria” é frequentemente utilizado, contudo, a unidade eletroquímica básica numa bateria é denominada por célula. Uma bateria consiste numa ou mais células, conectadas em paralelo ou em série, ou ambas, dependendo da voltagem e capacidade pretendidas.

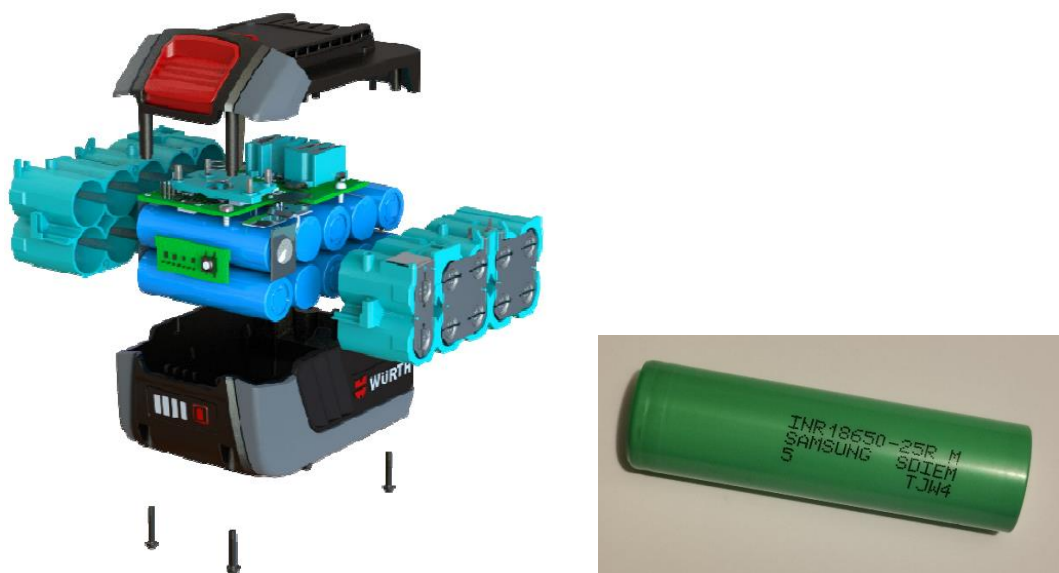


Fig. 3 – Bateria M Cube Wurth e respetiva célula NMC, adaptado de [5].

As células consistem em três componentes principais:

1. O ânodo ou eletrodo negativo, onde ocorrem as reações anódicas, que cede elétrons ao circuito externo.

Mestrado em Engenharia de Materiais

2. O cátodo ou eléctrodo positivo, onde ocorrem as reações catódicas, que recebe electrões do circuito externo.
3. O eletrólito – condutor iónico – que fornece o meio para a transferência de carga, como iões, entre o ânodo e o cátodo. O eletrólito é tipicamente um líquido, como água ou solventes orgânicos com sais dissolvidos, para aumentar a condutividade. Existem também eletrólitos sólidos ou eletrólitos de polímero do tipo gel, que são condutores iónicos à temperatura de operação da célula.

As baterias são normalmente classificadas de acordo com o tipo de ânodo/cátodo, voltagem (V), capacidade (C), densidade de energia, densidade de potência e tempo de vida.

A capacidade de carga de uma bateria é a corrente que pode ser retirada de uma bateria num dado período de tempo, ou seja, quanto maior é a capacidade da bateria, maior é a energia que se pode retirar da mesma. É medida em ampere-hora (Ah).

A capacidade de cada equipamento de produzir trabalho, durante um determinado período de tempo, a partir da energia eléctrica é denominada como potência, tem como unidade de medida o watt (W).

A potência eléctrica (P) depende directamente da tensão aplicada (V) e da corrente (I). Esta relação é representada pela seguinte formula:

$$P = V \times I \quad (1)$$

A densidade de potência está associada à potência de um sistema por peso ou volume. No caso das baterias, determina a velocidade de carga/descarga admitida pelo sistema. A energia armazenada num determinado sistema (bateria) é calculada por:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

A densidade de energia (E) é a energia armazenada por peso ou volume e está directamente relacionada com a capacidade eléctrica (C) e o quadrado da tensão (V).

As combinações mais vantajosas de ânodo/cátodo/eletrólito são aquelas que forneçam maior voltagem, capacidade conduzindo densidade de energia/potência mais elevadas. Estas combinações nem sempre são práticas, devido à interação entre componentes da célula, polarização, dificuldade no manuseamento, elevado custo, etc.

O material do ânodo deve ser seleccionado com as seguintes propriedades:

- eficiente como agente redutor
- alto rendimento coulombiano (Ah/g)
- boa condutividade eléctrica
- estabilidade química e mecânica em contacto com o eletrólito
- facilidade de fabricação
- baixo custo.

O cátodo deve ser um agente oxidante eficiente e estável quando em contacto com o eletrólito e com uma tensão de trabalho útil. O eletrólito deve ter uma boa condutividade iónica, mas não ser eletronicamente condutor, pois isso causaria um curto-circuito interna. Outras características importantes são a não-reatividade com os materiais dos eléctrodos, estabilidade temperatura, segurança no seu manuseamento e baixo custo. A maioria dos eletrólitos são soluções aquosas ou de solventes orgânicos.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Numa célula eletroquímica, os elétrodos estão ambos em contacto com o eletrólito, mas eletronicamente isolados por um separador. O separador é permeável ao eletrólito para manter a condutividade iónica. A célula pode ter várias formas e configurações – cilíndrica, de botão, plana e prismática sendo que os componentes da célula são projetados para acomodar a forma específica. As células são tipicamente estanques, para evitar derrame do eletrólito e algumas têm mecanismos de ventilação para permitir que os gases acumulados sejam libertados. As células são fornecidas normalmente em pacotes blindados com meios para a conexão do terminal e com rótulos das especificações da bateria.

2.2.1 Tipos de baterias

As baterias têm sido, durante os últimos anos, uma das principais soluções de armazenamento de energia e a sua densidade energética tem sido aumentado progressivamente (Figura 4).

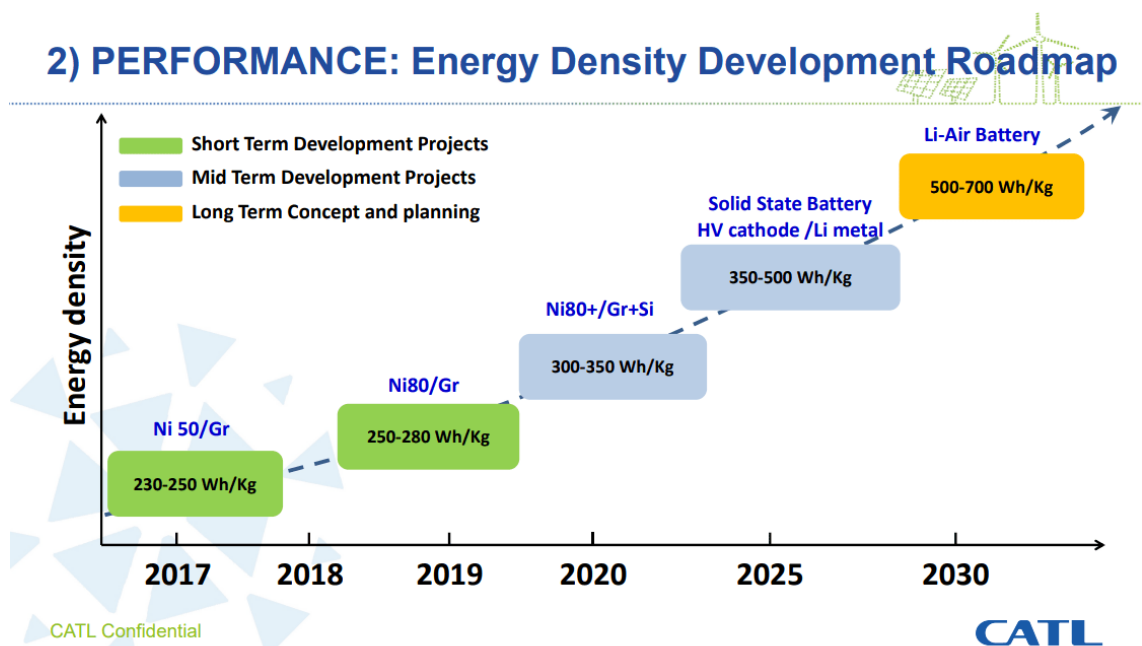


Fig.4 – Melhoria exponencial do desempenho das baterias ao longo dos anos, adaptado de [6].

As baterias atualmente têm um grande leque de aplicações de grande ou pequena escala, que vão desde soluções de armazenamento de energia para a rede elétrica, mobilidade elétrica, eletrónica de consumo e pequenos equipamentos portáteis. Deste modo, a procura pela evolução e desenvolvimento das tecnologias de armazenamento tem sido uma constante, de maneira a introduzir melhoramentos tanto nas aplicações em sistemas móveis, como em sistemas permanentes, como é o caso do armazenamento de energias renováveis em áreas isoladas (Tabela 1).

Tabela 1 - Comparação entre os diferentes tipos de baterias.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Características	Valores típicos das baterias			
	Chumbo Ácido	Níquel Cádmio	Níquel Hidreto Metálico	Iões Lítio
Densidade de energia (Wh/kg)	25 – 70	50 – 75	75 – 150	350 – 600
Densidade de Potência (W/kg)	80 – 150	200 – 500	250 – 400	150 – 230
Tempo de vida (nº de ciclos)	2000 – 2500	2000 – 3500	1000 – 1500	2500 – 4500
Custo (USD/kW)*	1740 – 2580	1900 – 2300	2500 – 3500	4000 – 5000
Custo ** (€/kW)	1578 – 2339	1723 – 2085	2267 – 3174	3627 – 4534

*Adaptado de Prospect for large-Scale Energy Storage in Decarbonised Power Grids
 ** Taxa de cambio de referência diária (16 Junho de 2016) 1 USD – 0,9067 €

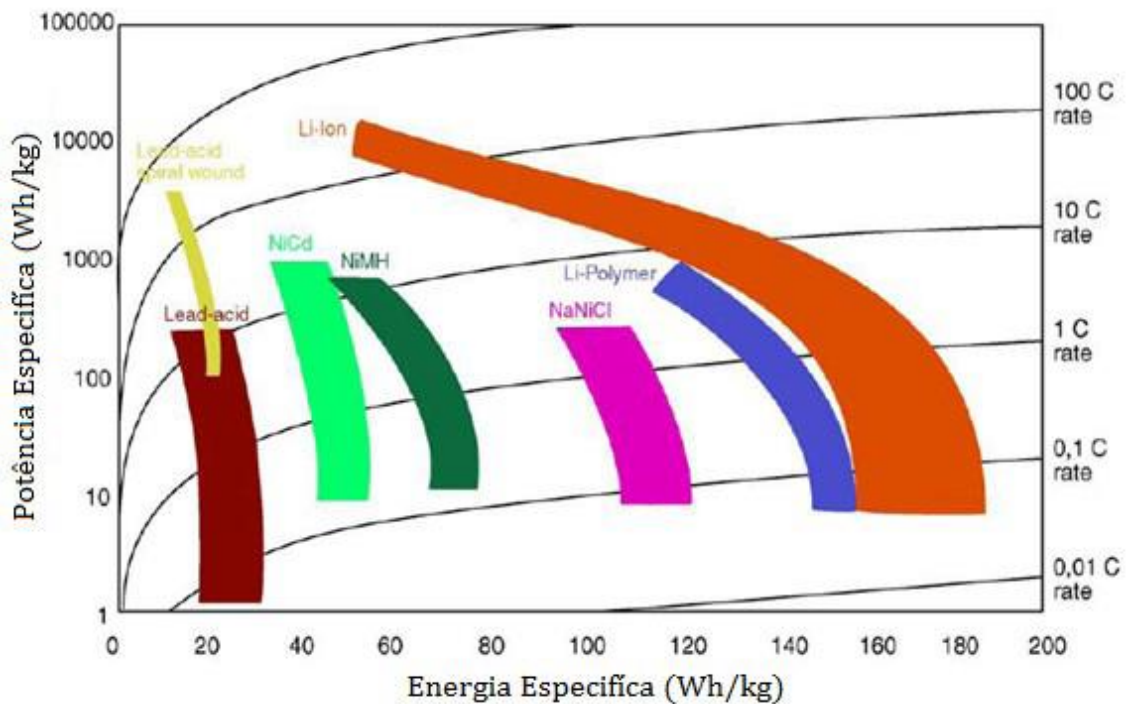


Fig.5 – Comparação de densidades específicas de energia e potência para diferentes baterias.

Os diferentes tipos de baterias existentes (Figura 5) conseguem ser aplicados em sistemas que requerem grande densidade de energia num curto espaço de tempo, onde neste caso as mais adequadas são as baterias de iões de lítio. Podem ser também utilizadas em sistemas que necessitem de energia durante períodos mais longos, onde se enquadram melhor as baterias de chumbo-ácido.

O custo total de produção de energia do sistema tem por base o custo de investimento inicial, e o tempo de vida da bateria. As baterias de chumbo ácido têm um custo relativamente baixo, mas o seu tempo de vida útil também é reduzido, não sendo, portanto, a melhor opção numa aplicação de gestão de energia. Mesmo assim, as baterias de chumbo ácido podem oferecer um bom compromisso custo/desempenho, quando aplicadas em sistemas de pequena escala, como por exemplo aplicações residenciais onde os sistemas de armazenamento são de pequena dimensão.

Mestrado em Engenharia de Materiais

As baterias de chumbo-ácido continuam a ser utilizadas como bateria de arranque nas viaturas elétricas devido ao seu bom desempenho e densidade de potência, reciclabilidade e baixo custo.

As baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd) têm caído em desuso por razões ambientais, uma vez que o cádmio é um metal altamente tóxico, tendo sido substituídas pelas baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH). As baterias de Ni-Cd apenas podem ser utilizadas para sistema de urgência e iluminação, alarmes e equipamento médico.

O desenvolvimento e a crescente adoção de veículos elétricos e híbridos devem-se, em grande parte, ao aumento de desempenho e diminuição de custo das baterias de ião de lítio. Além de ter uma alta densidade de energia, a sua produção em massa permitiu aproximar os preços dos veículos elétricos aos veículos a combustão. No que toca aos custos de funcionamento, o preço da eletricidade para mover um veículo elétrico é menor que o custo do combustível. Também proporcionam autonomia para viagens cada vez mais longas.

2.2.2 – Baterias (de iões) de lítio (*Li-ion batteries, LiB*)

As baterias de iões de lítio (LiB) são constituídas por um eletrodo positivo (cátodo), um eletrodo negativo (ânodo) e um eletrólito orgânico (Fig. 6). No que diz respeito ao seu processo de carga, os iões de lítio movem-se do cátodo para o ânodo e assim produzem um fluxo de corrente. No processo inverso ocorre a descarga. A densidade de energia da célula e a sua tensão/voltagem dependem do material químico utilizado. A densidade energética é de cerca de 350 Wh/kg, o dobro da densidade energética da bateria de Ni-MH ou Ni-Cd (Tabela 1).

A célula das baterias de lítio funciona com uma corrente mais elevada do que outros tipos de baterias, desde que sejam resolvidos a resistência interna seja minimizada de forma a evitar o sobreaquecimento da bateria. Para que tal, é obrigatório que exista um sistema de proteção que evite problemas de variabilidade de tensão e de temperatura.

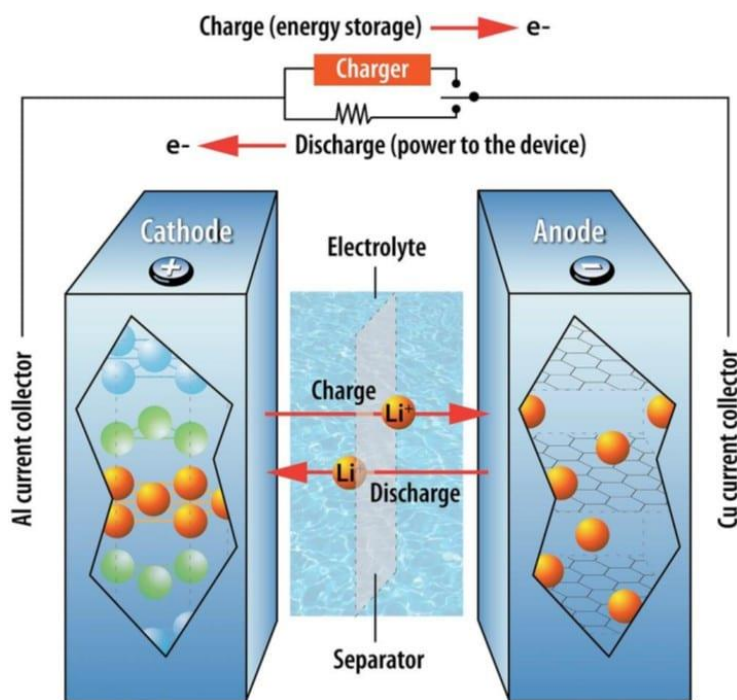


Fig.6 – Exemplo de uma bateria de Íões de Lítio, adaptado de [20].

Mestrado em Engenharia de Materiais

Os dois elétrodos são isolados por um separador. Este separador tem a função de separar os materiais ativos para assim evitar que os dois elétrodos entrem em curto-circuito, durante a reação eletroquímica. O separador pode manter o eletrólito necessário para formar um canal para o fluxo dos iões. O separador é um isolador sem condutividade elétrica. As células de iões de lítio usam poliolefina como separador. Este material possui excelentes propriedades mecânicas, boa estabilidade química e baixo custo. Pelo separador pode passar apenas uma pequena quantidade de corrente, denominada por auto-descarga. A auto-descarga eventualmente esgota a carga de uma bateria durante o armazenamento prolongado.

De acordo com os dados recolhidos pelo Departamento de Energia dos EUA (Fig. 7), o preço médio por volume de uma bateria típica de iões de lítio caiu mais de 990 € desde 2010, sendo que em 2020 o preço médio é de aproximadamente 135 €, uma queda abrupta de preços em apenas 10 anos. A questão do preço pode tornar-se controverso, dado que o lítio é raro e escasso. Atualmente a escassez do lítio é motivo de discussão, mas a sua utilização cada vez maior no fabrico de baterias para automóveis, aumentando, portanto, a sua procura.

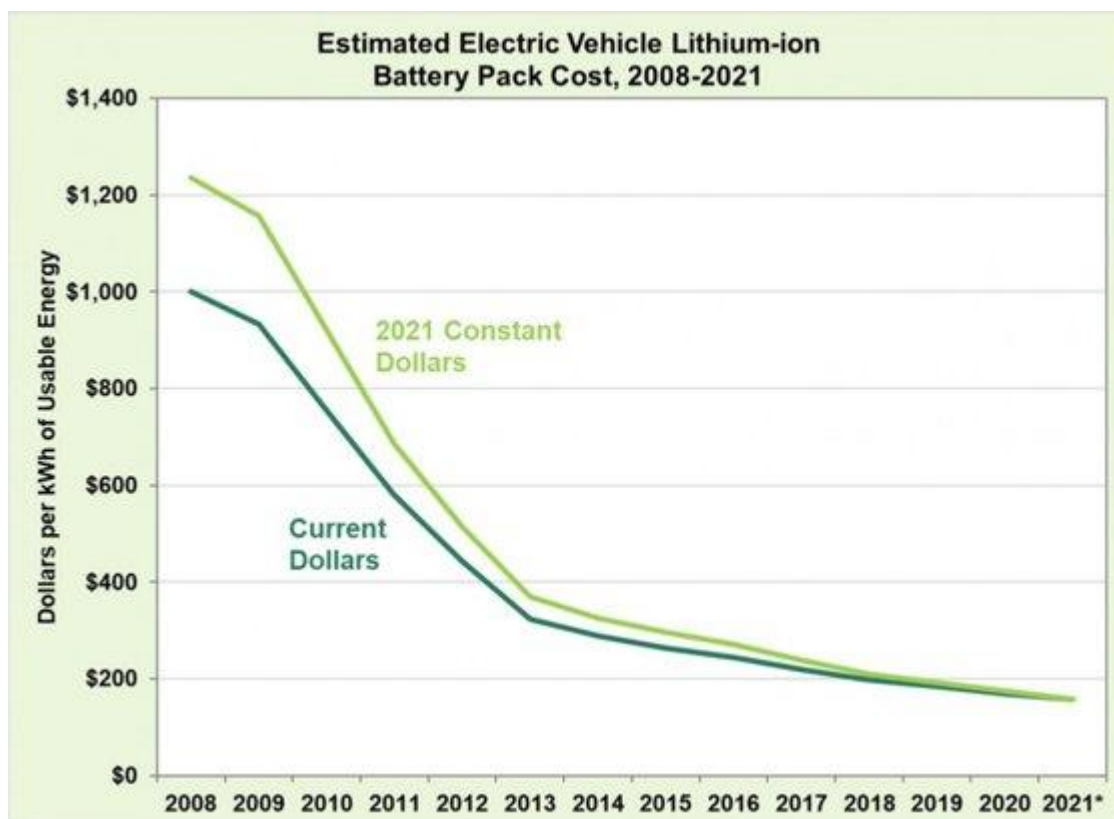


Fig. 7 - Evolução do preço do lítio, adaptado [8]

Em 2020 o Parlamento Europeu aprovou a introdução do lítio na lista de matérias-primas essenciais com elevado nível de escassez, trata-se de uma matéria-prima de elevada importância económica para a UE. O risco de escassez está relacionado com a concentração mundial de matérias-primas primárias e do aprovisionamento para a UE, a governação dos países fornecedores, incluindo os aspetos ambientais, o contributo para a reciclagem, substituição, a dependência da União Europeia - UE das importações e as restrições comerciais em países terceiros. As matérias-primas estão altamente concentrada em certos países; a China fornece cerca de 98% do aprovisionamento da UE de

Mestrado em Engenharia de Materiais

Elementos de Terras Raras (ETR), a Turquia fornece 98 % do aprovisionamento da UE de borato e a África do Sul fornece 71 % das necessidades da UE de platina. No mapa abaixo é possível verificar a distribuição das matérias-primas.

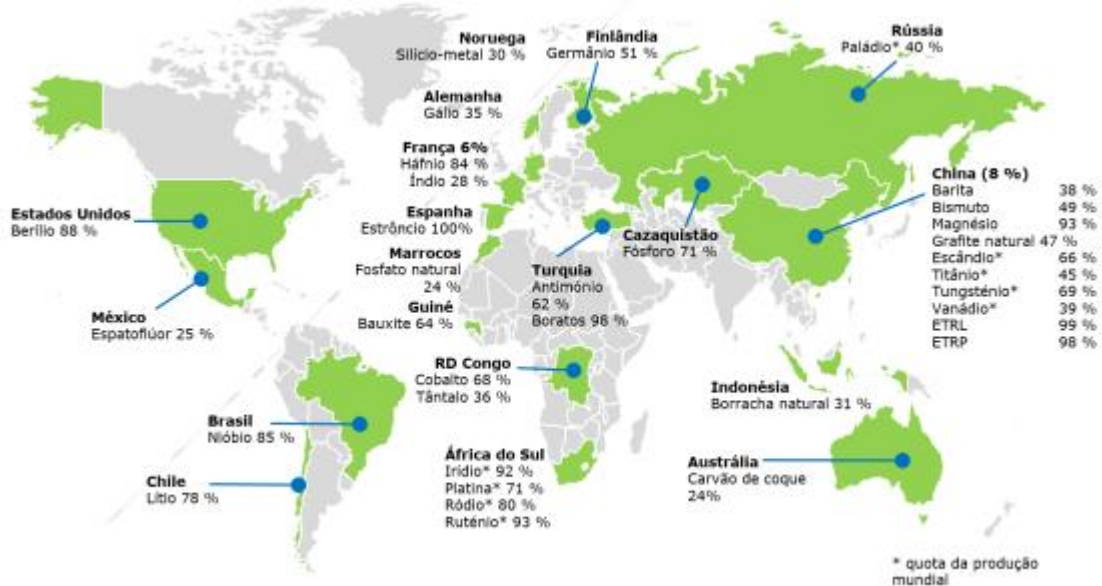
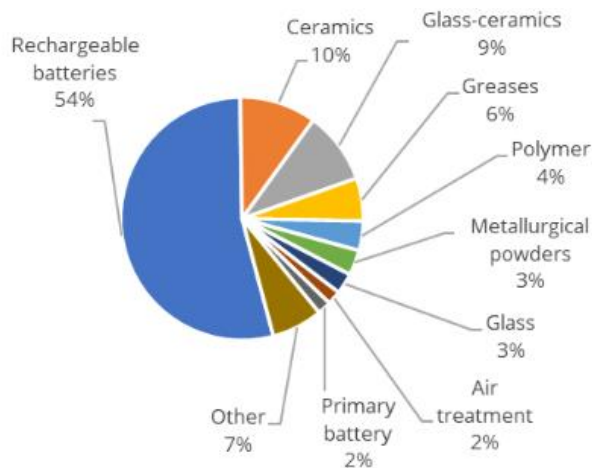


Fig. 8 - Principais países fornecedores de ETR para a UE, adaptado de [9]

Nos últimos 20 anos as baterias de lítio tem causado uma grande transformação no consumo de matérias-primas, atualmente cerca de 70 por cento do lítio tem como origem a salmoura - água saturada em sal marinho (lagos salgados), o restante é derivado de rocha dura. As instituições de pesquisa estão a desenvolver tecnologia para extrair lítio da água do mar. A China é o maior consumidor de lítio, e com toda a conjuntura atual desde 2020 tem feito com que cada vez mais as exportações da China sejam controladas e limitadas.

Em 2009, a procura total de lítio atingiu quase 92 mil toneladas métricas, das quais as baterias consomem 26%, sendo que em 2015 esse consumo disparou para 54%. A Figura 9 ilustra os usos típicos do lítio, que incluem lubrificantes, vidro, cerâmica, produtos farmacêuticos e refrigeração, bem como as suas aplicações em 2015.



Mestrado em Engenharia de Materiais

Fig. 9 – Consumo de lítio (2015), adaptado de [10]

As baterias consomem a maior parte do lítio, com o aumento de veículos elétricos, a procura pode disparar, mas por enquanto o mundo tem reservas suficientes de lítio comprovadas. O COVID-19 em 2020 interrompeu temporariamente a procura de lítio. A maior parte da oferta de lítio conhecida está na Bolívia, Argentina, Chile, Austrália e China. A qualidade é aceitável e os relatórios revelam que o Brasil possui reservas minerais de lítio que não são apenas de maior qualidade, mas também têm custos de extração mais baixos. Enquanto isso, em 2019, a Austrália Ocidental tornou-se o maior produtor global de lítio, o segundo maior produtor global de terras raras, o terceiro maior produtor global de cobalto e o quarto maior produtor de níquel. Para obter uma tonelada de lítio, são necessárias 750 toneladas de salmoura, adicionando 24 meses de preparação. O lítio também pode ser reciclado um número ilimitado de vezes, mas não existe hoje nenhuma tecnologia de reciclagem capaz de produzir lítio puro o suficiente para reutilização em baterias. A obtenção de lítio a partir de salmoura, requer um processo intensivo de água e energia. De acordo com a Friends of the Earth Europe [11], 0,05-1 mg de lítio requer um litro de salmoura / água mineral. As áreas ricas em lítio são frequentemente áridas e isso aumenta o custo da mineração. Condições secas e salgadas também podem prejudicar a saúde humana. A extração de água do mar é uma maneira mais cara de mineralizar o lítio. Além disso, a extração e refinação do metal lítio polui o meio ambiente.

Vantagens das baterias de lítio

- Densidade de energia elevada e com potencial para capacidades ainda maior
- Auto descarga baixa - menos de metade das baterias de Ni-Cd e Ni-MH
- Não é afetada pelo “efeito memória” / viciação
- Baixa manutenção

Desvantagens das baterias de lítio

- Escassez do lítio:
- Preço
- Requer circuito de proteção (*battery management system, BMS*) – bateria segura se não sobrecarrega ou sobreaquecida (risco de explosão ou incêndio);
- Não podem ser sujeitas a curto-circuitos, sobre carregamentos, esmagamentos, embates, exposição a altas temperaturas devido à sua densidade de energia.

2.3 - Características da bateria de lítio

A chave para a elevada densidade de energia é a alta tensão da célula de 3,6 V. As melhorias dos materiais ativos e eletrólitos tem o potencial de aumentar ainda mais a densidade de energia. As boas características de carga e uma curva plana de descarga oferecem uma utilização eficaz da energia armazenada numa tensão desejável e num plano de 3,70 – 2,80 V por célula.

Em 1994, o custo de fabricação de uma célula de íões de lítio numa célula cilíndrica de 18650, com uma capacidade de 1100 mAh rondava os US\$ 10, já em 2001 o preço caiu para os US\$ 3, enquanto a capacidade das células subiu para 1900 mAh. Atualmente as células 18650 possuem uma capacidade superior a 3000 mAh e os custos estão cada vez mais baixos. A redução de custos, o

Mestrado em Engenharia de Materiais

aumento da energia específica e a ausência de material tóxico abrem caminho para a bateria de íons de lítio, a bateria universalmente aceita em aplicações portáteis, indústrias pesadas, motorizações elétricas e satélites. A célula 18650 (Figura 10) mede 18 mm de diâmetro e 65 mm de comprimento.



Fig.10 – Célula 18650, adaptado de [23]. A bateria de lítio é uma bateria de baixa manutenção, não possui efeito memória e não necessita que seja totalmente descarregada de forma deliberada para a manter em boas condições. O nível de auto-descarga é muito reduzido, sendo menos de metade que o das baterias à base de níquel. A tensão normal destas células é de 3,60 V podendo alimentar diretamente telemóveis, tablets e câmaras digitais. A desvantagem é a necessidade de terem circuitos de proteção para controlo de carga e descarga, bem como o elevado custo.

2.3.2 - Tipos de baterias de lítio [23]

Existem muitas variedades de baterias de íon lítio, e todas elas têm uma coisa em comum: o “íon de lítio”. As diferentes baterias de lítio são identificadas consoante o material ativo do eletrodo positivo, que lhes conferem propriedades únicas, normalmente usando as abreviaturas dos símbolos químicos dos elementos constituintes. De acordo com a tecnologia utilizada, nos eletrodos à base de lítio podem existir concentrações diferentes do lítio e dos restantes compostos. As baterias de íon lítio mais comuns são:

- NMC: Óxido de Lítio, níquel, manganês e cobalto (LiNiMnCoO_2)
- LTO: Titanato de lítio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)
- LFP: Fosfato de ferro e lítio (LiFePO_4)
- LMO: Óxido de manganês e lítio (LiMn_2O_4)
- LCO: Óxido de lítio cobalto (LiCoO_2)
- NCA: Óxido de lítio níquel cobalto alumínio (LiNiAlCoO_2)

Na Tabela 2, podemos comparar as diversas características das várias LiB existentes, sendo que na presente tese irá ser analisada a célula NMC - Óxido de Lítio, níquel, manganês e cobalto (LiNiMnCoO_2). A Figura 11 representa, em forma de gráfico de aranha, as principais vantagens de cada tipo de célula. Na Figura 12 está esquematizada a relação entre a energia específica e a densidade de energia nos vários tipos de baterias.

Mestrado em Engenharia de Materiais

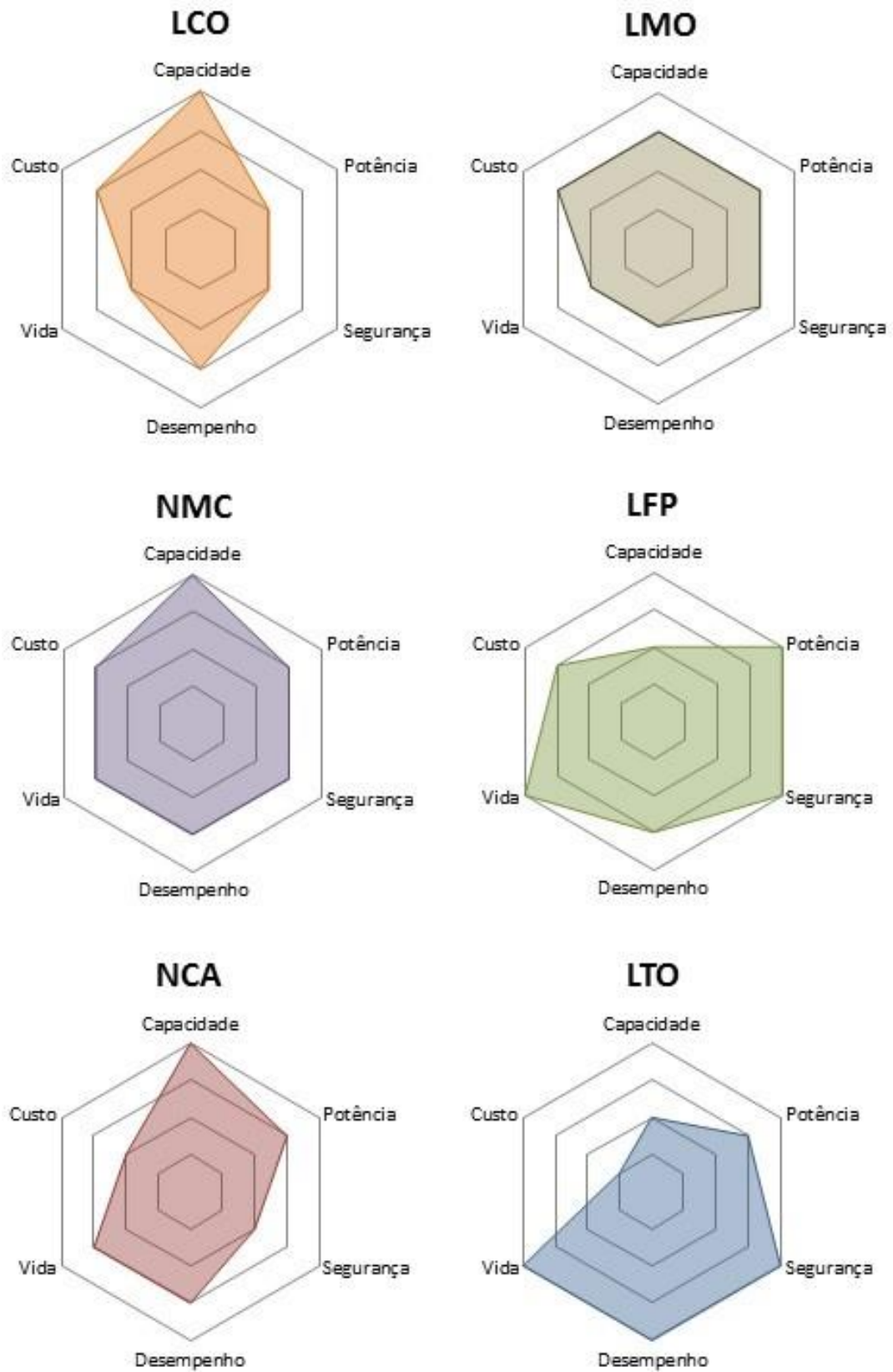


Fig. 11 - Comparação entre vários tipos de baterias de íão lítio, adaptado de [12]

Mestrado em Engenharia de Materiais

Tabela 2: Comparação entre baterias de lítio de várias tipologias, adaptado de [12]

Tipo de Bateria de Lítio ion	LCO	LMO	NMC	LFP	NCA	LTO
Tensão Nominal (V)	3,6	3,7	3,6	3,2	3,6	2,4
Tensão Máxima na Carga (V)	4,20	4,20	4,20	3,65	4,20	2,85
Tensão Mínima na Descarga (V)	3,0	3,0	3,0	2,5	3,0	1,8
Tensão Mínima (V)	2,5	2,5	2,5	2,0	2,5	1,5
Taxa de Carga Padrão (Taxa C)	1	1	1	1	1	1
Tempo de Carga Rápida (horas)	3	3	3	3	3	3
Vida – Ciclos	Média	Média	Boa	Ótima	Boa	Ótima
Custo	Bom	Bom	Bom	Bom	Alto	Muito Alto
Capacidade	Ótima	Boa	Ótima	Média	Ótima	Média
Potência	Média	Boa	Boa	Ótima	Boa	Boa
Segurança	Média	Boa	Boa	Ótima	Média	Ótima
Desempenho	Bom	Médio	Bom	Bom	Bom	Ótimo

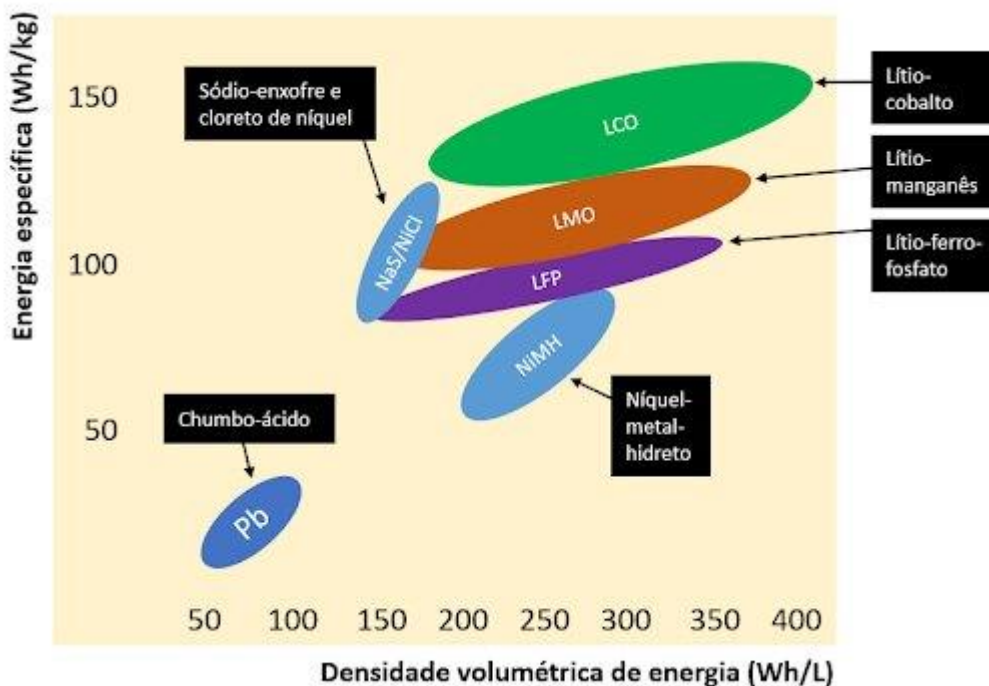


Fig. 12 - Relação entre energia específica e densidade de energia dos tipos de baterias mais empregados na atualidade, adaptado de [13]

Na presente tese, serão analisadas baterias de óxidos de lítio, cobalto, manganês e níquel (LiNiMnCoO₂) – NMC cujas características serão detalhadas seguidamente. É um dos sistemas mais bem-sucedidos e contém uma combinação de níquel-manganês-cobalto (NMC) como material activo do cátodo. Semelhante ao LMO, estes sistemas podem ser adaptados para servir como células de

Mestrado em Engenharia de Materiais

energia ou de potência. Por exemplo, uma célula NMC 18650 para uma condição de uma carga moderada tem uma capacidade de cerca de 2800 mAh e pode fornecer 4-5A, NMC na mesma célula otimizada para a potência específica tem apenas uma capacidade de 2000 mAh, mas fornece uma descarga contínua de 20 A.

NMC é a bateria de eleição para as ferramentas elétricas, bicicletas elétricas e outras motorizações. O segredo das baterias NMC está na combinação de níquel e manganês no cátodo. O níquel é conhecido pela sua elevada energia específica, mas baixa estabilidade. O manganês tem a vantagem de formar uma espinela para obter uma baixa resistência interna, mas oferece uma baixa energia específica. A combinação dos metais compensa as suas desvantagens. A combinação do cátodo é tipicamente um terço de níquel, um terço de manganês e um terço de cobalto, também conhecido como 1-1-1. Oferece uma mistura única que também reduz o custo da matéria-prima devido ao teor reduzido de cobalto. Outra combinação possível e com elevado sucesso é o NCM com 5 partes de níquel, 3 partes de cobalto e 2 partes de manganês (5-3-2).

Os fabricantes de baterias afastam-se dos sistemas de cobalto para cátodos de níquel devido ao elevado custo do cobalto. Os sistemas à base de níquel têm maior densidade de energia, menor custo e vida útil mais longa do que as células à base de cobalto, mas tem uma tensão um pouco menor. Novos eletrólitos e aditivos permitem o carregamento de 4,4 V/célula e superior para aumentar a capacidade. A Figura 13 demonstra as características do NMC.

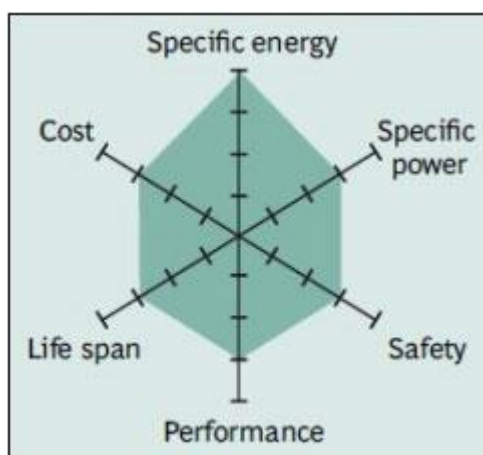


Figura 13 – Estrutura do NMC, adaptado de [10]

O NMC tem um bom desempenho geral e destaca-se na sua energia específica. É a bateria com maior tendência ao uso em veículos elétricos e tem uma menor taxa de auto-aquecimento [3]. Existe um movimento em direção ao íão-lítio misturado com NMC, porque o sistema pode ser construído de forma económica e alcança um bom desempenho. Os três materiais ativos de níquel, manganês e cobalto são facilmente misturados para atender a uma ampla gama de aplicações para sistemas automotivos e de armazenamento de energia (EES) que precisam de ciclos frequentes. A família NMC está em crescimento na diversidade de combinações. Na tabela 3 são apresentadas as características resumidas das baterias NMC. Na Figura 14 está representada a energia específica de cada tipo de bateria.

Tabela 3 – Características do Óxido de Lítio, Cobalto, Manganês e Níquel [10] Cátodo: Óxidos de Lítio, Cobalto, Manganês e Níquel: LiNiMnCoO_2 Ânodo de grafite Forma curta: NMC (NCM, CMN, CNM, MNC, MCN similar com diferentes combinações de metais) desde 2008
--

Mestrado em Engenharia de Materiais

Voltagem	3,60V, 3,70V nominal, opera entre 3,0 – 4,20V/célula ou superior
Energia específica (capacidade)	150-220Wh/kg
Carga (Taxa C)	0,7-1C, carga a 4,20V, algumas podem ir até 4,30V, 3 horas de carga, corrente de carga acima de 1C reduz a vida útil da bateria.
Descarga (Taxa C)	1C,2C possível em algumas células, 2,50V desliga
Ciclo de vida	1000-2000 (relacionado com o nível de descarga, temperatura)
Fuga térmica	210°C, carga elevada promove fuga térmica
Custo	~388 € (USD \$ 420) / kWh
Aplicações	Bicicletas elétricas, equipamentos médicos, indústria, Viaturas elétricas
Comentários:	Fornece alta capacidade e potência, serve como célula híbrida. Química favorita para muitos usos, crescimento no mercado. Sistema líder, química catódica dominante

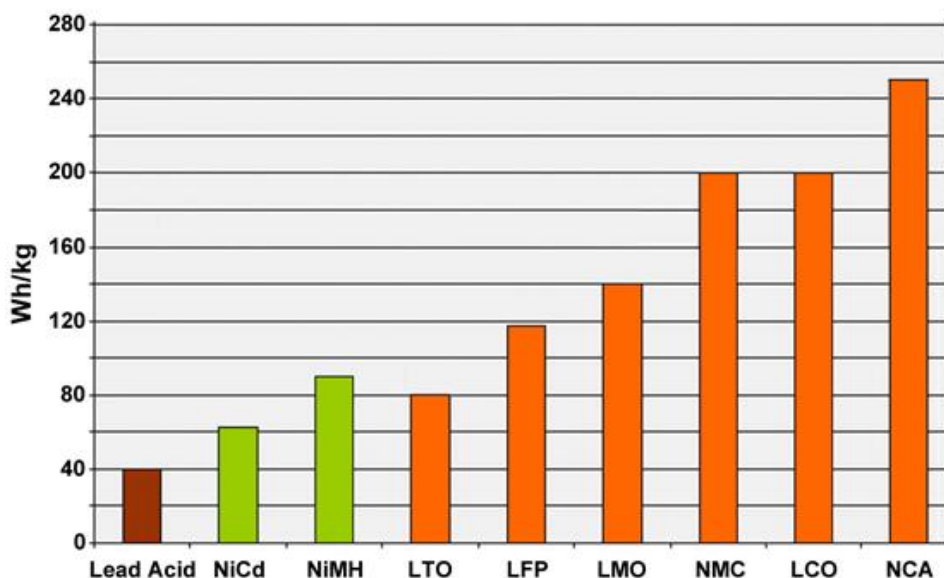


Fig. 14 – Energia específica típica de baterias à base de chumbo, níquel e lítio. [10]

2.3.3 – Células de baterias

As primeiras baterias surgiram por volta de 1750, foram desenvolvidas na Europa e eram pouco de portáteis (Figura 15). Só a partir de 1890 é que a produção de baterias se iniciou em larga escala na Europa e para os Estados Unidos. Em 1896, foi fabricada a primeira bateria com formato e dimensões padronizadas: a célula seca Columbia de zinco-carbono que produzia 1,5 V e tinha 6 polegadas de comprimento. A necessidade de padronização levou à criação, em 1906, da Comissão Eletroquímica Internacional (IEC) que desenvolveu padrões para as baterias que ainda são hoje utilizados. A Tabela 4 resume esses tamanhos (históricos e atuais) das bateria [3].

Mestrado em Engenharia de Materiais



Fig. 15 – Pilha de Volta, adaptado de [14]

Tabela 4 – Diversos tipos de baterias, novas e antigas, adaptado de [10] Tamanho Célula	Dimensões	História
F	33 x 91 mm	Introduzida em 1896 para lanternas, posteriormente utilizada em rádios. Atualmente só disponível em Níquel-Cadmio
E		Introduzida em 1898 utilizada em lanternas e outras aplicações domésticas, descontinuada em 1980
D	34,2 x 61,5 mm	Introduzida em 1898 para lanternas, rádios. Ainda usada
C	25,5 x 50 mm	Introduzida em 1900 para uso doméstico
Sub-C	22,2 x 42,9 mm 16,1 mL	Bateria de ferramenta sem fio, disponível também noutras medidas: ½, 4/5 e 5/4 do tamanho da célula original Sub-C. Disponível principalmente em Ni-Cd
B	20,1 x 56,8 mm	Introduzida em 1900 para iluminação portátil, incluindo luzes de bicicleta na Europa, descontinuado na América do Norte em 2001
A	17 x 50 mm	Disponível em NiCd, NiMH e Lítio primário, disponível também em 2/3 e 4/5 do tamanho A. Utilizado nos computadores portáteis antigos e para uso doméstico.
AA	14,5 x 50 mm	Introduzida em 1907 como bateria para lanternas de bolso e ferramenta de espionagem na 1ª Guerra Mundial, foi adicionado à norma ANSI em 1947
AAA	10,5 x 44,5 mm	Desenvolvido em 1954 para reduzir o tamanho para a Kodak e Polaroid, adicionado à norma ANSI em 1959
AAAA	8,3 x 42,5 mm	Faz parte da bateria de 9V, introduzida em 1990, usada em ponteiros laser, lanternas LED, canetas de computador, amplificadores de com para o ouvido.

Mestrado em Engenharia de Materiais

4,5 V	67 x 62 x 22 mm	3 células formam uma embalagem plana, com uma tira longa (-) e uma tira curta (+), comum na Europa e Rússia.
9 V	48,5 x 26,5 x 17,5 mm	Introduzido em 1956 para rádios com transístores, a bateria é constituída por 6 células prismáticas ou AAAA. Foi adicionado à norma ANSI em 1959
18650	18 x 65 mm 16,5 mL	Desenvolvido em meados da década de 1990 para as células de íão de lítio, usada em computadores portáteis, e-bikes, e em carros elétricos como é o caso da Tesla
26650	26 x 65 mm 34,5 mL	Bateria de íão de lítio maior, algumas podem ter também a medida 26 x 70 mm (vendidas como 26700). Usualmente usada com LiFeO ₄ utilizada para UPS, uso diário e automatismos.
14500	14 x 50 mm	Bateria de íões de lítio, tamanho semelhante ao AA, no entanto existe a incompatibilidade de tensão.
21700	21 x 70 mm	Desenvolvida em 2016, usada no Tesla Modelo 3, é fabricada pela Sangsung, Panasonic, Molicel.
32650	32 x 65 mm	A sua maioria é fabricada em LiFeO ₄

2.3.4 – Tipos de células de baterias

Quando as baterias começaram a ser produzidas em grande escala, o design da embalagem mudou para o formato cilíndrico. A grande bateria tipo F para lanternas foi introduzida em 1896 e a bateria tipo D logo a seguir em 1898. Houve então a necessidade de desenvolver células menores, tendo sido desenvolvida a célula tipo C em 1900 e a popular AA foi introduzida no mercado em 1907.

Célula Cilíndrica

A célula cilíndrica continua a ser um dos tipos de embalagem mais utilizados para baterias primárias e secundárias. As vantagens são a facilidade de fabricação e a boa estabilidade mecânica, já que o cilindro tubular pode suportar altas pressões internas sem se deformar.

A Figura 16 mostra uma secção transversal de uma célula cilíndrica [10]. Muitas células cilíndricas de baterias à base de lítio e níquel incluem um interruptor de coeficiente térmico positivo (PTC). Quando exposto a corrente excessiva, o polímero normalmente condutor, que forma o PTC, aquece e torna-se resistivo, interrompendo o fluxo de corrente e atuando como proteção contra o curto-circuito. Uma vez o curto-circuito removido, o PTC arrefece e retorna ao estado condutor. A maioria das células cilíndricas também possui um mecanismo de alívio de pressão que, na sua forma mais simples, utiliza uma membrana que se rompe sobre alta pressão. Algumas células de íões de lítio incluem também um dispositivo de interrupção de carga (CID) que desconecta fisicamente, e de forma irreversível, a célula quando sujeita a uma pressão não segura.

Mestrado em Engenharia de Materiais

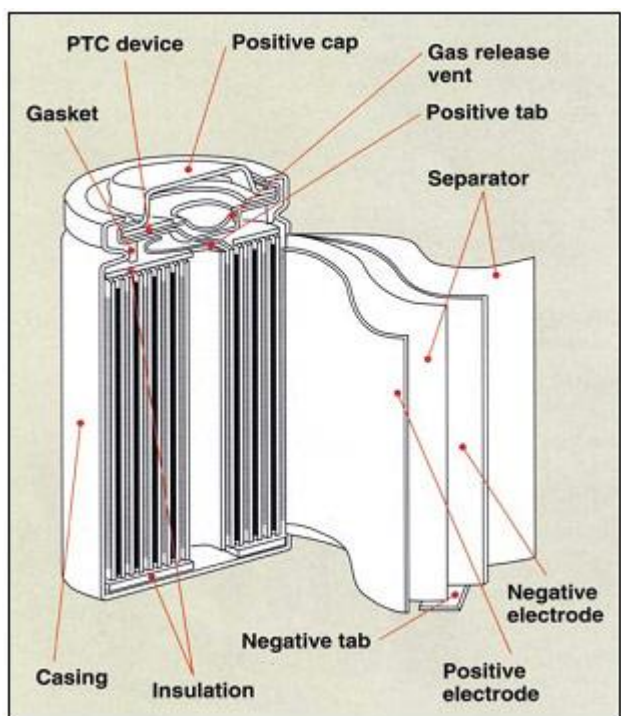


Fig. 16 – Seção transversal de uma célula cilíndrica de íons de lítio, adaptado de [10]

O design da célula cilíndrica tem boa capacidade de ciclagem, oferece uma longa vida útil e é económica, mas é pesada e tem baixa densidade de embalagem devido às cavidades do espaço livre. A bateria 18650 ilustrada na Figura 17, continua a ser uma das embalagens de células mais populares [10]. O cilindro metálico mede 18 mm de diâmetro e 65 mm de comprimento. A célula 26650 maior, mede 26 mm de diâmetro.



Fig. 17 – Célula de íon lítio 18650, adaptado de [10].

As aplicações típicas para esta célula são ferramentas elétricas, equipamentos médicos, computadores portáteis e ebikes. Em 2013, foram produzidas 2,55 bilhões de células 18650. As primeiras células a serem produzidas tinham 2,2Ah, tendo esta sido substituída pela célula de 2,8 Ah, passando

Mestrado em Engenharia de Materiais

posteriormente para 3,1 Ah e em 2017 foram aumentadas para 3,4Ah, sendo que atualmente é de 3,9 Ah.

A bateria 18650 poderia ser a célula mais otimizada se, oferecesse menores custos por Wh, já que tem bons registos de fiabilidade. À medida que os consumidores alteram para os designs planos em smartphones e tablets, a necessidade da bateria 18650 reduziu-se e na Figura 18 mostra-se o excesso de oferta que está a ser corrigido graças à necessidade dos veículos elétricos que também usam esse formato de célula por enquanto. No final de 2016, a indústria de baterias temia a escassez de baterias para atender à crescente procura de veículos elétricos [10].

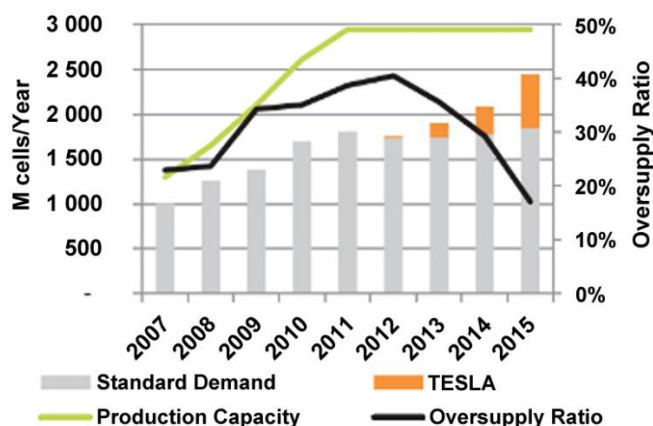


Fig. 18 – Oferta e procura da bateria 18650, adaptado de [10]

A procura pela bateria 18650 teria atingido o pico em 2011 se não fosse por novas procuras militares, médicas e drones, incluindo o carro elétrico Tesla. A mudança para um design plano em produtos de consumo e um formato maior para os veículos elétricos irá acabar por saturar a bateria 18650, aí surge a oportunidade para outros formatos de bateria. A Tesla, a Panasonic e a Samsung optaram pelo 21700 devido à facilidade de fabricação capacidade ideal e outros benefícios. Enquanto a bateria 18650 tem um volume de aproximadamente 16 cm³ (16ml) com uma capacidade de cerca de 300 mAh, a bateria 21700 tem aproximadamente 24 cm³ (24 ml com uma capacidade de 6000Ah, essencialmente duplicando a capacidade com um aumento de 50% no volume). A Tesla Motor refere que a nova bateria 21700 que usa como a célula de maior densidade de energia também é a mais barata.

A bateria 26650 com um diâmetro de 26 mm não tem a mesma popularidade que a bateria 18650. A bateria 26650 é normalmente usada em sistema de nivelção de carga. Os fabricantes referem que uma bateria de célula mais espessa é mais difícil de construir que uma bateria de célula mais fina. Tornar a célula mais longa será o pretendido.

Alguns sistemas de chumbo-ácido também “emprestam” o design cilíndrico. Conhecida como Hawker Cyclone, esta célula oferece estabilidade de uma célula melhorada, correntes de descarga mais altas e melhor estabilidade de temperatura em comparação com o design prismático convencional. O Hawker Cyclone tem o seu próprio formato.

Mesmo que a célula cilíndrica não utilize totalmente o espaço criando cavidades de ar na colocação lado a lado, a célula 18650 tem uma densidade de energia mais alta do que uma célula de íões de lítio prismática. A bateria 18650 de 3Ah fornece 248 Ah/kg, enquanto uma célula de bolsa moderna tem cerca de 140Ah/kg. A densidade de energia mais alta da célula cilíndrica compensa as suas habilidades de empilhamento menos ideais e o espaço vazio sempre pode ser usado para arrefecimento para melhorar a gestão térmica.

Mestrado em Engenharia de Materiais

A desintegração celular nem sempre pode ser evitada, mas a propagação pode. As células cilíndricas são frequentemente espaçadas para interromper a propagação caso uma célula seja danificada. O espaçamento também ajuda na gestão térmica. Além disso, um design cilíndrico não muda de tamanho. Em comparação uma célula prismática de 5 mm que pode expandir para 8 mm com o uso exigindo o cálculo preciso de tolerâncias [10].

Bateria com célula de botão

A bateria com célula de botão (Figura 19), também conhecida como célula tipo moeda, possibilitou o design compacto de dispositivos portáteis a partir da década de 1980 como telefones sem fio, dispositivos médicos e detetores de metais. Empilhando várias baterias num tubo era possível obter voltagens mais elevadas. Embora a bateria seja pequena e barata, a bateria com célula de botão empilhada caiu em desuso e dando lugar a formatos mais convencionais. Uma das desvantagens da célula de botão é necessitar de velocidade de carregamento baixa (10-16 horas) porque, como não tem ventilação de segurança, pode ocorrer uma expansão volumétrica significativa se for carregada muito rapidamente. A maioria das células de botão utilizadas atualmente não são recarregáveis e são utilizadas em implantes médicos, relógios, aparelhos auditivos, chaves de carro e backup de memória.

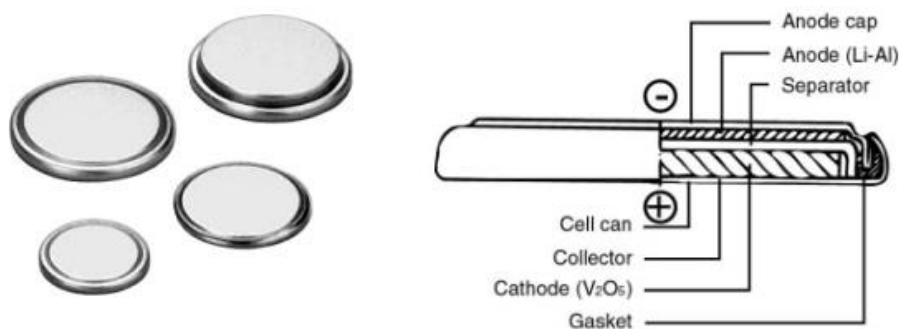


Fig. 19 – Ilustração de células de botão, adaptado de [10].

Célula Prismática

A célula prismática (Figura 20), introduzida na década de 1990, otimizam o uso de espaço usando um sistema de camadas. Outros modos de construção das células são enrolados e achatados num rolo de gelatina pseudo-prismático. Este tipo de células é encontrado predominantemente em telemóveis, tablets e computador portáteis variando entre os 800 mAh e os 4000 mAh. Neste caso não existe um padrão universal, cada fabricante projeta a sua célula de acordo com as suas necessidades.

As células prismáticas estão também disponíveis em grandes formatos. Embaladas em carcaças de alumínio soldadas, as células fornecem capacidades de 20 a 50 Ah e são usadas principalmente em veículos híbridos ou elétricos.

Mestrado em Engenharia de Materiais

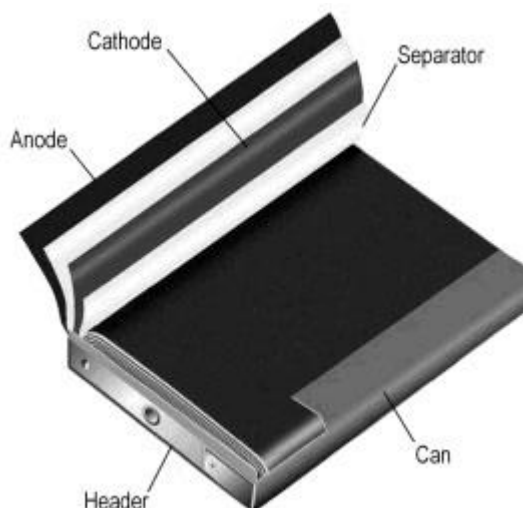


Fig. 20 – Secção transversal de uma célula prismática, adaptado de [3].

A célula prismática melhora a utilização do espaço e permite um design flexível, mas é mais cara, tem um controlo térmico menos e um ciclo de vida mais curto do que o design cilíndrico. A célula prismática requer um invólucro rígido para atingir a compressão necessária entre eléctodos no seu interior. Pode também ocorrer expansão volúmica devido à acumulação de gás, por exemplo, uma célula de 5 mm pode aumentar até 8 mm após 500 ciclos.

Célula de Bolsa (*pouch cell*)

Em 1995, o design da célula (Figura 21) de bolsa surpreendeu o mundo das baterias (Figura 21). Em vez de utilizar um cilindro metálico e alimentação eléctrica de vidro para metal, as abas da folha condutora foram soldadas aos eléctodos e colocadas na parte exterior de uma forma totalmente selada. Esta célula oferece uma solução muito simples, flexível e leve para o design da bateria. É recomendado fazer-se alguma pressão na pilha, mas tem de ser dada alguma tolerância para a expansão. As células de bolsa fornecem altas correntes de carga, mas funcionam melhor em condições de carga leve e com carga moderada.

Mestrado em Engenharia de Materiais



Fig. 21 – Célula de bolsa, adaptado de [10]

A célula de bolsa faz o uso mais eficiente do espaço, atingindo 90 a 95 % de eficiência na embalagem, a mais alta entre todas as baterias. A eliminação do invólucro de metal reduz o peso, mas a célula necessita de suporte e espaço para se expandir no compartimento da bateria. As embalagens tipo bolsa são usadas em aplicações de consumo, militares e automotivas. Não existem bolsas padronizadas, pois cada fabricante projeta as suas de acordo com as suas necessidades.

Os pacotes de bolsa são normalmente produzidas em polímero de lítio, as células pequenas são usualmente utilizadas para aplicações portáteis que exigem altas correntes de carga, como drones e dispositivos de diversão. As células maiores na faixa de 40 Ah servem em sistemas de armazenamento de energia porque menos células simplificam o design da bateria.

Embora sejam facilmente empilháveis, deve prevenir-se o inchaço. Enquanto embalagens menores podem crescer de 8 a 10 % em 500 ciclos, as células grandes podem expandir para esse tamanho em 5000 ciclos. É melhor não empilhar as células de saco umas sobre as outras, mas colocá-las planas, lado a lado ou permitir espaço livre entre elas. Deve ser também evitado as bordas afiadas que podem pressionar as células do saco à medida que se expandem.

A expansão extrema também é uma preocupação. Os utilizadores de pacotes de sacos indicam como uma percentagem até 3 % de incidentes de inchaço por lote defeituoso. A pressão criada pode rasgar a tampa da bateria e, em alguns casos, danificar a tela e a placa de circuito eletrónico. Quando ocorrem estas situações deve ser interrompido o uso da bateria inchada e nunca deve ser perfurado o involucro que possui as células inchadas perto de uma fonte de calor ou fogo, pois os gases ao serem libertos do seu interior podem inflamar. A figura 22 mostra uma célula de bolsa inchada

Mestrado em Engenharia de Materiais



Fig. 22 – Célula de bolsa inchada, adaptado de [10].

O inchaço pode ocorrer devido a gaseificação. Estão a ser efetuados estudos para reduzir o inchaço dos sacos das células. Os principais gases que são encontrados dentro do saco, são o CO_2 e o CO . As células de saco são fabricadas adicionando um “saco de gás” temporário na lateral. Os gases escapam para o saco de gás enquanto formam a interface de eletrólito sólido (SEI) durante a primeira carga. O “saco de gás” é cortado e a embalagem é novamente lacrada como parte do processo de acabamento. Formar um SEI sólido é a chave para as boas praticas da formatação. Cargas subsequentes devem produzir gases mínimos, no entanto, a geração de gás também conhecida como gaseificação, não pode ser totalmente evitada. É causada pela decomposição de eletrólitos como resultado do uso e envelhecimento. Situações como sobrecarga e superaquecimento, promovem a formação de gases.

A tecnologia amadureceu e as células prismáticas e de saco tem potencial para maior capacidade do que o formato cilíndrico. Grandes embalagens planas podem ser utilizadas nos conjuntos de células dos veículos elétricos e nos sistemas de armazenamento de energia com bons resultados. O custo por kWh na célula prismática / saco ainda é maior do que na célula 18650, mas com tendência a inverter-se.

A Figura 23 compara o preço das células cilíndricas, prismáticas e de saco, também conhecidas como lâminas. Os designs de células planas estão a obter preços competitivos e os especialistas em baterias preveem uma mudança para esses formatos de células, especialmente se os critérios de desempenho da célula cilíndrica puderem ser atingidos.

Mestrado em Engenharia de Materiais

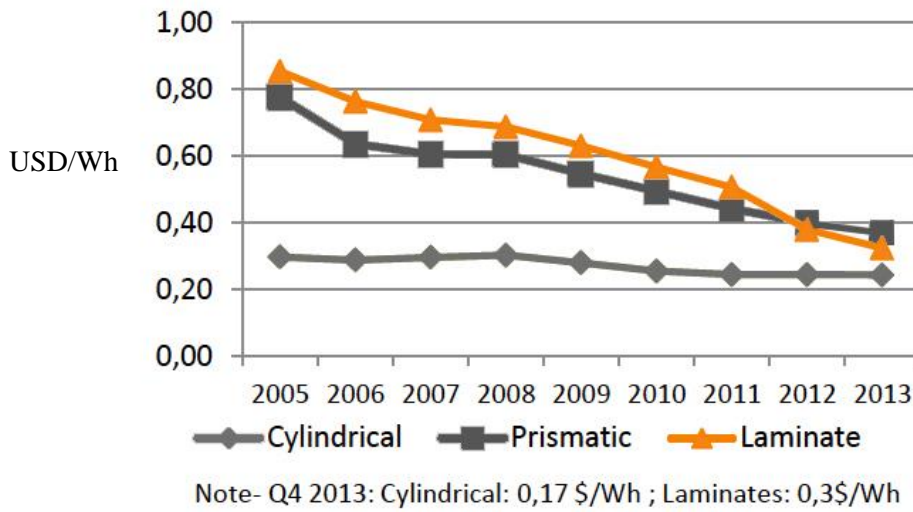


Fig. 23 – Evolução do preço das células de ião de lítio (USD/Wh), adaptado de [10].

Historicamente, os custos de fabricação dos formatos prismático e do laminado eram maiores, mas a convergir para o design celular. O preço envolve apenas a fabricação das células nuas. Os fabricantes asiáticos de células anteciparam reduções de custo das quatro células de iões de lítio mais comuns, que são as células 18650, 21700, prismáticas e de saco. As células 21700 prometem maior redução de custo ao longo dos anos e produção económica, atingindo o equilíbrio em 2025 com as células de bolsa (Fig. 24) [10]

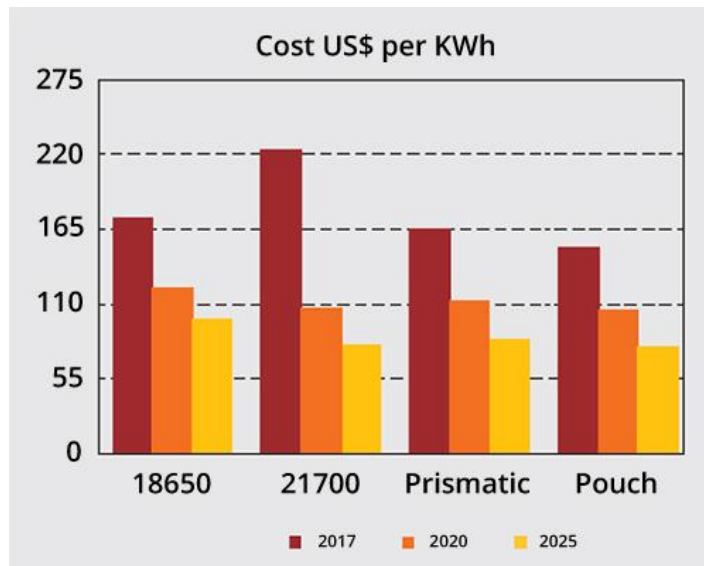


Fig. 24 – Comparação de preço de células ião lítio, adaptado de [10].

Mestrado em Engenharia de Materiais

A automação permite o equilíbrio de preços das células 21700 com a célula de bolsa em 2025. Não inclui embalagens onde as células prismáticas e de bolsa tem vantagens no custo. A associação alemã Fraunhofer prevê o crescimento mais rápido com as células 21700 e a célula de saco, enquanto a popular célula 18650 manter-se-á. Os custos por kWh não incluem a BMS e embalagem. O tipo de célula escolhido varia os custos de embalagem, pois os prismáticos podem ser facilmente empilhados, as células de saco podem exigir alguma compressão e as células cilíndricas precisam de sistemas de suporte que criam vários vazios. Os pacotes grandes para veículos também incluem controlo climático o que aumenta o custo [10].

Em resumo, com a célula de saco o fabricante está a tentar simplificar o fabrico da célula replicando a embalagem. Cada formato tem os seus prós e contras como se resume abaixo:

- A célula cilíndrica possui alta energia específica, boa estabilidade mecânica e presta-se ao fabrico automatizado. O design da célula permite recursos de segurança adicionais que não são possíveis com outros formatos, tem um bom ciclo, oferece uma vida útil longa e é de baixo custo, mas tem uma densidade de embalagem abaixo do ideal. A célula cilíndrica é normalmente utilizada em aplicações portáteis.
- As células prismáticas são revestidas em alumínio ou aço para maior estabilidade. Enrolada ou empilhada, a célula é eficiente em termos de espaço, mas também pode ser mais cara de fabricar do que a célula cilíndrica. As células prismáticas modernas são utilizadas nas viaturas elétricas e nos sistemas de armazenamento de energia.
- A célula de saco usa arquitetura laminada num saco, é leve e económica, mas a exposição à humidade e à alta temperatura pode encurtar a vida útil. A adição de uma leve pressão na pilha prolonga a longevidade, evitando a delaminação. A expansão é de 8 a 10 % ao longo de 500 ciclos, e deve ser considerado em alguns projetos de células. As células grandes funcionam melhor em carga leve e tempos de carga moderados. A célula de saco esta cada vez mais a ser solicitada, aumentando assim a sua preferência e cumpre com as necessidades de aplicações semelhantes à da célula prismática [10].

2.4 – Circuitos de proteção – BMS

As baterias podem libertar altas energias e os requisitos de segurança para as baterias e células à base de níquel e lítio para aplicações portáteis estão harmonizados sob a norma IEC 62133. A norma entrou em vigor em 2012 para reduzir o risco global no transporte, armazenamento e operação de baterias [23].

A Figura 25 ilustra a parte superior de uma célula 18650 para íões de lítio com recursos de segurança integrados. O dispositivo de segurança mais básico numa bateria é um fusível que abre em alta corrente. Alguns fusíveis abrem permanentemente e inutilizam a bateria, outros são mais indulgentes e redefinidos.

Mestrado em Engenharia de Materiais

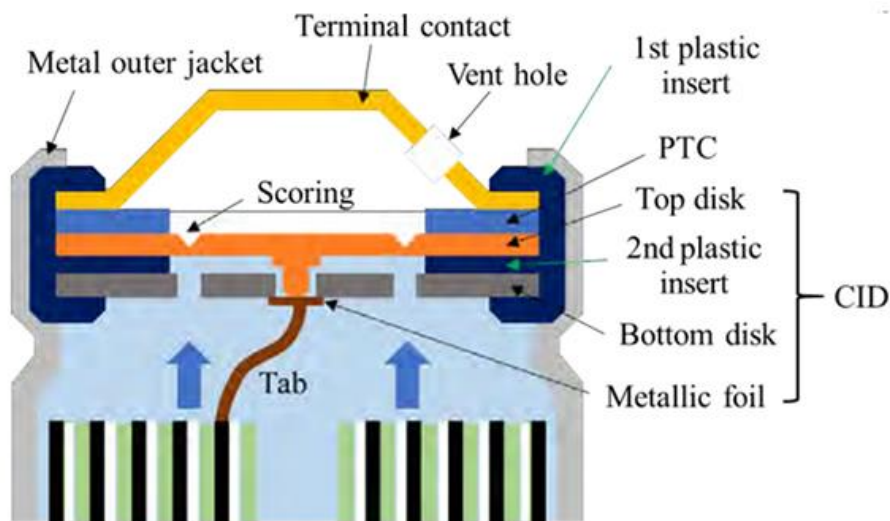


Fig. 25 – Mecanismo de segurança típico na tampa da célula 18650, adaptado de [15]

O dispositivo coeficiente térmico positivo (*positive temperature coefficient*, PTC) (azul) tem uma ação reversível. Durante a operação normal, a resistência do PTC é baixa. Quando a temperatura sobe acima de um nível crítico, a resistência do PTC aumenta e reduz o fluxo de corrente. Quando a temperatura normaliza, o PTC volta ao seu estado inicial. O dispositivo de interrupção de corrente (*current interrupt device*, CID) é um dispositivo do tipo fusível que corta o circuito elétrico permanentemente quando acionado por elevada pressão, temperatura ou voltagem na célula. Na Figura 25, o CID opera por pressão. Quando a pressão interna aumenta para cerca de 1000 kPa, o disco superior laranja parte-se, separa-se da folha metálica (castanha) e quebra o fluxo de corrente. Isso também permite a libertação de gás que se tenha acumulado na célula.

O último dispositivo de segurança é uma válvula que liberta o gás acumulado no interior da célula durante uma anomalia e que pode ser vedada novamente. No entanto, a pressão de uma célula em processo de desintegração poder ser tão grande que não é possível libertar os gases são de forma controlada, formando-se chamas durante a ventilação. Em alguns casos, o topo da cela pode ser projetada como uma bala. É importante referir que, uma vez iniciado, não é possível interromper o processo de desintegração de uma bateria de íão de lítio, devendo-se permitir a sua conclusão em local seguro e bem ventilado.

É de recordar que nas baterias de íões de lítio é obrigatório a existência de circuitos de proteção. No entanto, nem todas as células tem proteções integradas e, nesse caso, existe um sistema de gestão da bateria (*Battery management system*, BMS).

2.4.1 – Baterias intrinsecamente seguras

A segurança é ainda mais importante quando os dispositivos electrónicos são utilizados em áreas de risco/perigosas onde exista atmosfera potencialmente explosiva como refinarias de petróleo, fábricas de produtos químicos, elevadores de grãos e fabricas têxteis. Nestes casos, todos os dispositivos electrónicos que operem em zonas perigosas têm de ser intrinsecamente seguros. Alguns exemplos são rádios bidireccionais, telemóveis, computadores portáteis, câmaras, lanternas, detetores de gás, dispositivos de teste e instrumentos médicos, mesmo quando alimentados com células AA e AAA primárias. Os dispositivos e baterias intrinsecamente seguros contêm circuitos de proteção que evitam correntes excessivas que podem levar a um aumento da temperatura, formação de faíscas e explosões. Os níveis de perigo são subdivididos em quatro tipos.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Tipos de Materiais Perigosos presentes

Classe I – Gases, vapores ou líquidos inflamáveis em refinarias, fábricas de gás

Classe II – Poeiras combustíveis em elevadores de grãos, centrais elétricas a carvão

Classe III – Fibras inflamáveis e voadoras em fábricas têxteis, corte de madeira originando serradura, etc

Probabilidade de materiais perigosos presentes

Divisão I – Materiais perigosos podem existir em concentrações inflamáveis

Divisão II – Materiais perigosos com pouca probabilidade de existir em concentrações inflamáveis

Potência do Material Perigoso (Grupos A a G)

Um material perigoso tem a designação de:

(A) Acetileno

(B) Hidrogénio

(C) Etileno

(D) Propano, Gasolina, etc

(E) Pó de metal

(F) Pó de carvão

(G) Pó de grãos

Códigos de Temperatura (de T1 a T6)

O perigo de explosão de gases ou de poeiras combustíveis é afetado pela temperatura da superfície. T1 tem uma temperatura de 450°C, T6 é uma temperatura moderada de 85°C.

Os requisitos de segurança intrínseca variam em cada país. A América do Norte tem a *Factory Mutual Research Corporation, Underwriters Laboratories (UL)* e a *Canadian Standards Association (CSA)*; A Europa tem a diretiva ATEX, enquanto outros países seguem os padrões IECEx. Muitos países reconhecem a norma IEC 60079. Qualquer dispositivo de armazenamento de energia está associado a um determinado risco. Em 1800, vários motores a vapor explodiram. Transportar gasolina altamente inflamável em carros era um tema polémico no início de 1900. Todas as baterias apresentam risco e os fabricantes de baterias são obrigados a cumprir os requisitos de segurança.

As baterias de lítio são seguras, mas com milhões de consumidores a utilizar estas baterias, é natural que ocorram falhas. Em 2006, uma falha de um em 200.000 desencadeou um *recall* de quase seis milhões de baterias de lítio da Sony. Este fabricante referiu que, em casos raros, as partículas microscópicas de metal podem entrar em contacto com várias partes de uma célula, levando ao curto-circuito da mesma. Os fabricantes de baterias esforçam-se para minimizar a presença destas partículas metálicas usando salas limpas. As falhas resultantes da presença destas partículas são especialmente críticas com a diminuição de espessura dos separadores para aumentar a energia específica já que as células com separadores ultrafinos (até 24 µm) são mais suscetíveis de captar impurezas.

Uma célula de 1350 mAh do tipo 18650 consegue tolerar um teste de penetração de pregos (*nail penetration test*¹), a de alta densidade de 3400 mAh pode incendiar-se. Os novos padrões de segurança indicam como as baterias são usadas e o teste UL1642 da *Underwriters Laboratories (UL)* não exige o teste de penetração de pregos para que as baterias de lítio sejam aceites. Para verificar a segurança de uma nova célula, um fabricante tem de produzir um milhão de amostras sob observação. A célula é aprovada para o uso em aplicações críticas, como aplicações médicas, quando não ocorre, durante um ano, nenhuma falha que possa comprometer a segurança.

As baterias de lítio utilizando óxidos metálicos estão a aproximar-se do limite teórico de energia específica. Os fabricantes de baterias, em vez de aumentar a capacidade, estão a otimizar os processos de produção para aumentar a segurança e a vida útil da bateria. O maior problema é quando ocorre um curto-circuito dentro da célula e os periféricos de proteção externa são ineficazes para interromper um

¹ O teste de penetração de pregos é um tipo de teste de segurança feito para simular um curto-circuito interno numa bateria e verificar se se a bateria se incendia ou rebenta.

Mestrado em Engenharia de Materiais

descontrole térmico. As baterias retiradas do mercado em 2006, apesar de terem passados nos requisitos de segurança da UL, falharam no uso normal com circuitos de proteção adequados.

Existem dois tipos básicos de falhas de baterias. Um ocorre num intervalo previsível por milhão e está relacionado com uma falha de design no elétrodo, separador, eletrólito ou processos. Esses defeitos geralmente originam um *recall* para corrigir a falha detectada. As falhas mais difíceis são ocorrências aleatórias que não estão relacionadas com o design. Pode ser um dano por sobrecarga, como carregar em temperatura abaixo de zero, vibração ou um incidente por rebentamento.

Um curto-circuito leve pode causar apenas uma auto-descarga e uma acumulação de calor mínima porque a potência de descarga é muito baixa. Se um número suficiente de partículas metálicas microscópicas convergem num ponto, uma corrente considerável começa a fluir entre os elétrodos, e há um aquecimento localizado. Isto pode danificar a camada de isolamento de uma célula e causar um curto-circuito e a temperatura pode chegar rapidamente aos 500°C, ponto em que a célula explode ou incendeia-se. Essa fuga térmica que ocorre é conhecida como “ventilação com chamas”. Na indústria de baterias o termo utilizado é “desmontagem rápida”. A presença de separadores desiguais também podem desencadear uma falha da célula. A baixa condutividade devido a áreas secas aumenta a resistência, o que pode gerar pontos de calor locais que enfraquecem a integridade do separador.

A maioria dos principais fabricantes de baterias de íões de lítio radiografa cada célula como parte do controle de qualidade automatizado. O software analisa anomalias como abas dobradas ou rolos de gelatina esmagados. Esta é a razão pela qual as baterias de íões de lítio, hoje são seguras, mas essas práticas de fabrico cuidadosas só podem ser garantidas pelas marcas reconhecidas. As baterias de íões de lítio de qualidade são seguras se utilizadas como especificadas. No entanto, um elevado número de falhas de calor e incêndio foi detetado em produtos de consumo que usavam baterias não certificadas, o *overload* é um exemplo. A utilização de baterias certificadas em muitas situações resolveria a situação.

O uso incorreto de todas as baterias com vibração excessiva, calor elevado e carregamento de íões de lítio abaixo de zero. As baterias de íões de lítio e de chumbo-ácido não podem ser totalmente descarregadas e devem ser armazenadas com carga restante. As baterias à base de níquel que podem ser armazenadas num estado totalmente descarregado, sem nenhum efeito colateral, enquanto as baterias de íão lítio não devem ter, em qualquer momento, menos de 2 V/célula. Derivações de cobre formam-se dentro das células e podem levar à uma auto-descarga elevada ou a um curto-circuito parcial. Se recarregadas, as células podem levar a uma auto-descarga elevada ou a um curto-circuito parcial. Se recarregadas, as células podem ficar instáveis, causando calor excessivo ou representando outras anomalias.

Com mais de um bilião de telemóveis e computadores utilizados no mundo todos os dias, o número de acidentes é pequeno. As baterias de íões de lítio têm uma taxa de falha inferior a uma em um milhão. A taxa de falha de uma célula de íões de lítio de elevada qualidade é menor do que uma em dez milhões. As baterias industriais, como as usadas para ferramentas elétricas, geralmente são mais robustas do que as de produtos de consumo. Além da construção sólida, as baterias das ferramentas elétricas são maximizadas para entrega de energia e menos energia para longas durações. As células de potência têm uma classificação de Ah mais baixa do que as células de energia e de uma forma geral são mais tolerantes e seguras se forem usadas de forma abusiva.

As baterias de íão de lítio de marcas reconhecidas são seguras, mas tem ocorrido vários incidentes com células defeituosas que se incendiaram durante viagens aéreas. Um incêndio a bordo de um avião da WestJet em 2018 logo após a descolagem, a bateria do cigarro eletrônico foi colocada na bagagem de porão e incendiou-se, o compartimento de carga do avião não é acessível durante o voo e uma bateria queimada requer que a aeronave seja aterre. A administração Federal de Aviação (FAA) registou 206 incidentes envolvendo baterias de lítio entre 1991 e 2018.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Existem também preocupações de segurança com os veículos elétricos. No entanto, as estatísticas mostram que os EV's produzem menos incêndios em comparação com os veículos a motor de combustão interna (ICE) por bilhão de quilômetros percorridos. De acordo com a *National Fire Protection Association* (NFPA), mais de 400000 carros movidos a ICE foram queimados na década de 1980. Hoje, 90 incêndios por um bilhão de veículos ICE são considerados normais, relatórios dizem que a Tesla teve apenas dois incêndios por um bilhão de quilômetros percorridos [15].

2.4.2 - O que deve ser feito quando uma bateria superaquece ou se incendeia

Se uma bateria de íões de lítio sobreaquecer ou inchar deve afastar-se imediatamente de materiais inflamáveis e sempre que possível deve ser colocada ao ar livre a queimar. É de notar que desconectar a bateria da carga pode não interromper a sua destruição. Um pequeno incêndio numa bateria de íões de lítio pode ser tratado como qualquer outro incêndio combustível. Como já foi anteriormente referido, as baterias de íões de lítio requerem um circuito de proteção obrigatório para garantir a segurança em quase todas as circunstâncias. Regida pela IEC 62133, a segurança das baterias de íões de lítio começava pela inclusão de algumas ou de todas as seguintes salvaguardas: O PTC integrado (coeficiente de temperatura positivo) protege contra surtos de corrente. O CID (dispositivo de interrupção do circuito) abre o circuito a uma pressão de célula de 1000 kPa (145 psi). A ventilação de segurança liberta gases na acumulação excessiva de pressão a 3000 kPa (450 psi) O separador inibe o fluxo de íões de lítio pelo processo de fusão ao exceder um determinado limite de temperatura. O PTC e o CID funcionam bem num pacote menor de 2 ou 3 células com configuração de série e paralela, no entanto estes dispositivos de segurança são muitas vezes omitidos em baterias multicelulares maiores, como as de ferramentas elétricas, porque o desligamento pode ocorrer num formato de cascata. Embora algumas células possam ficar offline mais cedo, a corrente de carga causa excesso de corrente nas células restantes. Essa condição de sobrecarga pode levar a um descontrolo térmico antes que os dispositivos de segurança restantes sejam ativados. Além das proteções internas da célula, um circuito de proteção eletrónico externo evita que qualquer célula exceda 4,30V em carga. Além disso, um fusível corta a corrente se a temperatura do exterior de qualquer bateria se aproximar de 90°C. Para evitar a descarga excessiva da bateria, um circuito de controlo corta o caminho da corrente em cerca de 2,20 V/célula.

Cada célula necessita de motorização de tensão independente. Quanto maior a contagem de células, mais complexo se torna o circuito de proteção. Quatro células em série eram o limite pratico para aplicações de consumo. Para aplicações especiais, como o veículo híbrido ou elétrico que fornece várias centenas de volts, são feitos circuitos de proteção especiais. Monitorizar duas ou mais células em paralelo para obter uma corrente mais alta é menos crítico do que controlar a tensão.

Os circuitos de proteção só podem proteger contra abusos externos, como um curto-circuito ou um carregador defeituoso. Se, no entanto, ocorrer um defeito dentro da célula, como uma contaminação de partículas microscópicas de metal, o circuito de proteção externo tem pouco efeito e não pode interromper a reação. Separadores reforçados e autorreparáveis estão a ser desenvolvidos para células usadas nos veículos elétricos, mas isso torna as baterias grandes e caras.

O íão lítio geralmente descarrega a 3,0 V/célula. O corte de energia de “baixa tensão” mais baixo permitido é de 2,5V/célula. Não é aconselhável manter a bateria nesse nível, pois a autodescarga pode levar a célula à tensão de corte, fazendo com que a bateria entre o modo de suspensão. A maioria dos carregadores ignora os pacotes de íões de lítio que foram suspensos e não é possível receber nova carga.

Na posição ON, o circuito interno de proteção tem uma resistência de 50 a 100 mOhm, menor nas fontes. O circuito normalmente consiste em duas chaves conectadas em série, um é responsável pelo corte alto e o outro pelo corte baixo. Pacotes maiores precisam de um design mais cuidadoso do que uma bateria menor e corrente, além de alguma proteção intrínseca da célula. Alguns carregadores de baixo custo podem depender apenas do circuito de proteção da bateria para encerrar a carga. A ser

Mestrado em Engenharia de Materiais

fornecidos carregadores que não possuem os algoritmos de carga a funcionar corretamente. Pode ser um carregador portátil para um telemóvel ou outro aparelho.

Uma outra preocupação é a eletricidade estática que pode destruir o circuito de proteção da bateria. O circuito fica em curto na posição ON sem que o utilizador se aperceba. Uma bateria com um circuito de proteção defeituoso pode funcionar normalmente, mas sem oferecer proteção. A tensão da célula pode subir acima de um nível seguro e sobrecarregar a bateria. A acumulação de calor e inchaço da célula são os primeiros sinais de mau funcionamento, no entanto algumas baterias explodem sem aviso prévio. Os preços baixos tornam os produtos da Ásia atraentes, no entanto os padrões de segurança podem não ser iguais aos produtos de marca. Na figura 26 é possível verificar baterias que se danificaram a bordo de uma aeronave de passageiros antes da descolagem.



Figura 26 – Baterias de ião-lítio que explodiram no compartimento de carga de uma aeronave, adaptado de [10].

O envio de baterias à base de lítio é regulamentado pela ICAO (*International Civil Aviation Organization*), botelim informativo EB 2016/16 de 16 de março de 2016. Os fabricantes de baterias de iões de lítio não referem a palavra “explosão”, esta ocorrência é denominada “ventilação com chama” ou “desmontagem rápida”. Embora seja um processo mais lento e controlado do que uma explosão, a ventilação com chamas ou a desmontagem rápida pode, no entanto, ser violenta e causar ferimentos nas pessoas próximas.

Normas de manuseamento para utilização das baterias de ião lítio

- Cuidado ao manusear e a testar baterias de iões de lítio.
- Não provocar curto-circuito, sobrecarregar, esmagar, derrubar, danificar ou perfurar com objetos estranhos, inversão de polaridade, exposição a altas temperaturas ou desmontagem de pacotes de células.
- Utilização de células de iões de lítio com um circuito de proteção designado e carregador aprovado.

Mestrado em Engenharia de Materiais

- Interromper a utilização da bateria e/ ou carregador se a temperatura subir mais de 10 °C numa carga regular.
- O eletrólito é altamente inflamável e a rutura da bateria pode causar danos físicos.
- Para extinguir um incêndio com base em iões de lítio deve ser utilizado um extintor de espuma, CO₂, pó químico, grafite em pó, pó de cobre ou carbonato de sódio. Apenas deve ser colocada água para evitar que o fogo alastre.
- Se o fogo de uma bateria de iões de lítio estiver em chamas e não puder ser extinto, deve-se deixar a bateria queimar sozinha de forma controlada e segura.

2.4.3 - Segurança da bateria

O dano numa célula de iões de lítio pode causar por um curto-circuito acidental é para muitos uma surpresa. Embalado numa célula 18650, foto 27, a célula de ião lítio tem a mesma aparência de uma célula alcalina AA inofensiva, mas não é. Quando em curto, o ião lítio fornece uma corrente persistente sem permanecer, isto leva muitas vezes à ventilação em chamas, uma autodestruição violenta semelhante a um foguete. Os componentes integrados de segurança oferecem proteção, mas nem todas as células possuem tais proteções.

Muitas células 1650 são transportadas como peças de reposição para dispositivos de vaporização, os cigarros eletrónicos exigem uma alta corrente para ativar o elemento de aquecimento e apenas as baterias de ião lítio tem essa capacidade de carga. Quanto se transporta uma bateria suplementar a mesma deve ser embrulhada num saco plástico para evitar o curto-circuito.



Foto 27 – célula ião lítio no formato 18650, adaptado de [10]

Devido ao período potencial, as baterias de lítio não podem ser colocadas na bagagem de porão, podendo apenas ser transportadas na cabine devido ao fácil acesso a um extintor no caso de incêndio. Sendo que cada passageiro apenas pode levar 2 baterias que não ultrapassem 160Wh cada, num total de 320 Wh. Uma célula 18650 de 3300 mA tem cerca de 12Wh.

De 1991 a 2016, ocorreram 138 acidentes em aeroportos e voos que envolveram baterias de lítio. Estes incluem 13 acidentes com cigarros eletrónicos, 7 acidentes com telemóveis e tablets, 7 acidentes com baterias suplentes e 4 acidentes com computadores portáteis, sendo que os acidentes com cigarros eletrónicos têm vindo a aumentar.

De acordo com os relatórios publicados 68 % das falhas de baterias em trânsito são causadas por curto-circuito sendo que grande parte dos problemas tem como origem a embalagem deficiente. Não deve ser armazenado nem devem ser transportadas as baterias vazias em caixas metálicas, não devem ser misturas com moedas ou chaves nos bolsos das calças. As pilhas e baterias devem ser sempre colocadas em sacos plásticos transparentes.

Na figura 28 mostra umas calças de ganga queimadas na qual uma célula de iões de lítio entrou em contacto com moedas soltas no bolso. Esta situação provocou queimaduras de terceiro grau na perna da pessoa, após a ocorrência desta situação flagrante pouco pode ser feito para parar esta combustão.

Mestrado em Engenharia de Materiais



Fig. 28 - Calças de ganga queimadas, no qual uma célula de íões de lítio entrou em contacto com moedas soltas no bolso, adaptado de [10]

Embora o íão lítio seja recarregável, existem baterias de lítio não recarregáveis que excedem a capacidade do íão lítio. Estas baterias contêm um ânodo metálico e são chamadas frequentemente por metal-líquido. Isso faz com que aumente a volatilidade e essas baterias estão sujeitas a regulamentos mais rígidos que os de íão lítio. As baterias primárias de lítio podem ter muitas variedades e são usadas principalmente para usos industriais.

O dissulfato de ferro e lítio (LiFeS_2) é um substituto do alcalino doméstico comum com tempos de execução mais longos e com melhores capacidades de carregamento. As baterias de lítio normalmente fornecem 3 volts ou mais, sendo que o LiFeS_2 fornece 1,5 volts, tornando-a compatível com os formatos AA e AAA. Estas baterias custam um pouco mais do que as baterias alcalinas e devem seguir as regras de transporte. O cloreto de tionilo de lítio (LiSOCl_2 ou LTC) pode aguentar altas temperaturas e fortes vibrações. Graças à ampla faixa de trabalho da temperatura, as baterias LTC são usadas principalmente para perfuração horizontal, que atinge temperaturas na ordem dos 125°C . Com uma energia específica superior a 500 Wh/kg , o dobro da capacidade de uma bateria de íão de lítio. Apesar da bateria ter um aspeto indestrutível e bastante robusta, quando utilizada em sobre-carga é uma das mais potentes. Devido ao elevado perigo o LTC não é permitido em produtos de consumo pois requer formação técnica específica para o seu manuseamento. O dióxido de manganês de lítio (LiMnO_2 ou Li-M) é outra bateria de lítio metálica comum que é mais benigna que a LTC, tem uma capacidade menor mas é segura para o uso público. A utilização típica desta bateria é em câmaras, dispositivos médicos, sensores de medição, etc. Apesar das baterias LTC e Li-M serem seguras, existe a necessidade dos trabalhadores que manuseiam estas baterias tem de ser conhecedores das normas de segurança, carga e descarga. As baterias têm de ser protegidas do calor, abusos físicos ou elétricos e curto-circuitos.

Efeito do envelhecimento

As baterias de íões de lítio são seguras, no entanto o “parque” de baterias está a envelhecer. Muitos utilizadores questionam a forma de como as suas baterias vão “morrer”, se a bateria rebentará ou se simplesmente deixa de dar carga de um momento para o outro. Os padrões de utilização típicos que

Mestrado em Engenharia de Materiais

stressam uma bateria de íões de lítio são o carregamento excessivo, o carregamento rápido e o carregamento abaixo de zero. Além disso, o armazenamento de íões de lítio numa voltagem abaixo de 2 volts por célula leva ao crescimento de detritos que pode danificar o separador e provocar um curto-circuito leve que pode progredir para um curto-circuito completo, mesmo esta mantendo-se armazenada. Se atingir a temperatura de 500°C a célula ou arde ou explode.

Um grande incêndio de baterias de íões de lítio, como é o caso de um veículo elétrico, pode precisar de queimar, pois a água é ineficaz. Caso seja um incêndio com baterias de lítio-metal deve ser apenas utilizado um extintor de classe D, o lítio-metal contém lítio que reage com a água e piora o incêndio. O extintor de classe D não deve ser utilizado em incêndios regulares.

De acordo com um estudo efetuado pela Universidade George Mason, num estudo de mais de 2000 visitas a hospitais dos EUA cujas causas dos ferimentos estava relacionada com ferimentos causados por queimaduras de cigarros eletrónicos entre os anos de 2015 a 2017. A maioria dos feridos eram homens, na qual teriam colocado o cigarro eletrónico nos bolsos das calças ou na camisa, alguns deles possuíam chaves nos bolsos, uma mistura perigosa de baterias de metal e íões de lítio causando curto-circuito. Muitas pessoas sofreram queimaduras graves nas pernas, braços e mãos, até mesmo a morte. A figura 29 apresenta a estatística deste caso.

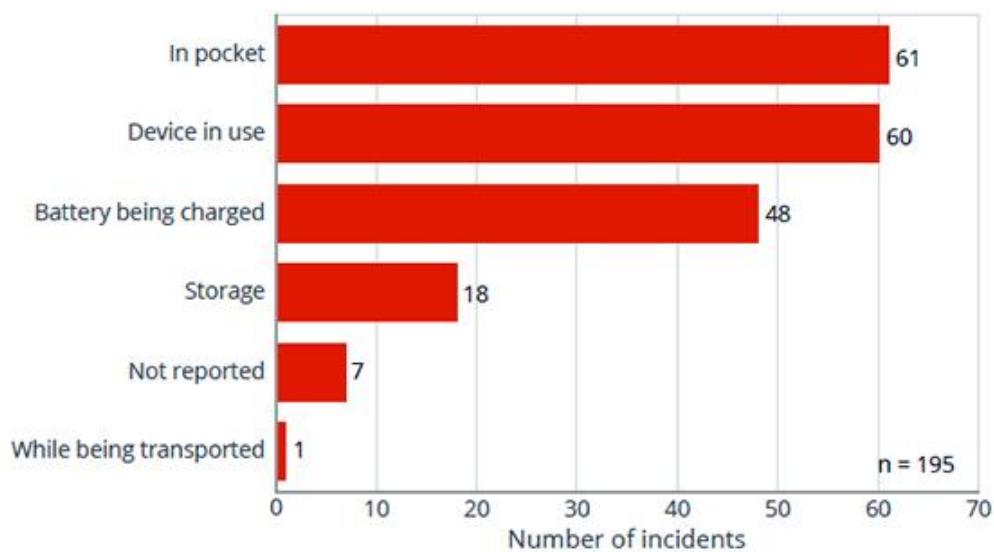


Fig. 29 – Estatística de acidentes com baterias de cigarros eletrónicos, adaptado de [10].

2.4.4 - Construção de um pacote de células de íões de lítio

A construção de uma bateria de íões de lítio começa com a análise de requisitos de tensão e tempo de execução e, em seguida, levando em consideração as limitações de carga, ambientes, tamanho e peso. Projetos portáteis para produtos de consumo pretende um perfil fino e a escolha é uma célula prismática ou de saco. Se o espaço permitir a célula cilíndrica como a 18650, geralmente oferece um menor custo e o melhor desempenho em termos de energia específica, segurança e durabilidade.

A maioria das baterias para os dispositivos médicos, ferramentas elétricas, ebikes e até mesmo os carros elétricos (EV) são baseados nas 18650. Isso parece impraticável, mas a célula pequena funciona

Mestrado em Engenharia de Materiais

bem porque é um dos formatos de íões de lítio mais maduros, e produzido em larga escala e tem um baixo custo por Wh.

A célula cilíndrica não é das mais ideais devido aos espaços vazios que deixa numa configuração multi-célula. Essa desvantagem torna-se em vantagem quando se considera a flexibilidade e a refrigeração. O Tesla S85 EV usa mais de 7000 células, alternadas em paralelo para aumentar a corrente e em série para aumentar a tensão. Se uma célula em série abrir, a perda total de energia é mínima, se estiver em curto em paralelo, a proteção do fusível remove esta célula do circuito. Células com falhas podem assim ser eliminadas do circuito sem causar danos de maior.

Os fabricantes de EVs não escolhem todos o mesmo tipo de célula, apesar de existir uma tendência para a utilização de formatos maiores para reduzir a eletrônica de suporte que incrementa 20 a 25 % ao pacote final. Com uma célula maior, no entanto, os componentes eletrônicos ficam mais caros devido a maior tensão de corrente. O Tesla S 85 tem o menor custo por kWh utilizado a célula 18650, outros veículos elétricos têm células prismáticas maiores, com custos maiores de kWh. A tabela 5 compara o custo kWh.

Tabela 5 – Comparação de preços de baterias de carros elétricos, adaptado de [10].

Marca e Modelo	Tipo de célula	Custo por kWh	Energia específica
Tesla S85, 90 Kwh *	18650	€238/kWh	250 Wh/kg
Best practices DoE/AABC	Saco /prismática	€333/kWh	150-180 Wh/kg
Nissan Leaf, 30kWh (2016)**	Saco /prismática	€428/kWh	80-96 Wh/kg
BMW i3	Saco /prismática	N/A	120 Wh/kg
*Em 2015 – 2016 o Tesla S 85 aumentou a bateria de 85 kWh para 90 kWh			
**Em 2015 – 2016 o Nissan Leaf aumentou a bateria de 25 kWh para 30 kWh			

As baterias devem ser projetadas para permitir falhas sem que ocorra uma falha catastrófica. Todas as fontes de energia falham e a bateria não será uma exceção. Após a ocorrência de um problema indesejado, a FAA determinou a colocação de baterias de íão de lítio do Boing Dreamliner 787 num contentor de metal com ventilação para o exterior. A Tesla reforçou a bateria do EV adicionando uma placa de aço de calibre pesado na parte inferior que fornece proteção extra contra projeteis da estrada.

Grandes baterias para aplicações de energia são refrigeradas, alguns utilizam um sistema de haste para trazer o calor para o exterior, outros instalam ar forçado ou refrigeração líquida. O arrefecimento líquido é superior e, embora mais caro as baterias dos EV tendem a ir nessa direção como forma de arrefecimento.

Os fabricantes de baterias respeitáveis não fornecem células de íões de lítio para montadores não certificados. Esta precaução por parte dos fabricantes é perfeitamente compreensível, considerando que as células de íões de lítio podem ser carregadas e descarregadas para além dos limites seguros com circuitos de proteção inadequados.

Autorizar uma bateria para o mercado comercial e para transporte aéreo pode custar de 9500 € a 19000 €. Um preço tão elevado é preocupante, sabendo que os fabricantes de células descontinuem as células mais antigas em favor das células de maior capacidade. Um pacote com uma célula nova, mesmo que especificado como substituto direto, requer novas certificações.

Mestrado em Engenharia de Materiais

A questão mais comum é: porque são necessários testes adicionais quando as células já estão aprovadas? A resposta é simples e direta, porque as aprovações de células não podem ser transferidas para o pack de células. A bateria completa tem de ser testada e registrada para garantir a montagem correta e a conformidade com os padrões de segurança.

Como parte dos requisitos do teste, a bateria depois de finalizada deve passar pela avaliação elétrica e mecânica para fazer cumprir as recomendações sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas em baterias de íões de lítio para embarque aéreo, regras estabelecidas pela Organização das Nações Unidas (ONU). O teste de Transporte da ONU (UN/DOT 38.3) funciona em conjunto com a Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA) entre outras.

O teste UN 38.3 inclui:

T1 – Simulação de altitude: A baixa pressão simula um porão de carga não pressurizado a 15000 metros.

T2 – Teste Térmico: Temperatura extrema mantendo as baterias por 6h a -40°C e depois a $+75^{\circ}\text{C}$.

T3 – Vibração: Simula a vibração durante o transporte de 7 Hz a 200 Hz por até 3 horas.

T4 – Choque: Simula a vibração durante o transporte em determinadas forças G relacionadas ao tamanho da bateria.

T5 – Curto-Circuito Externo: Curto-circuito com $<0,1\Omega$ a 50°C . A caixa não pode exceder 170°C

T6 – Impacto: Células cilíndricas $> 20\text{mm}$ são testadas por impacto, os tipos de células 20 mm são testadas por esmagamento.

T7 – Sobrecarga: Carregue como dobro da corrente recomendada por 24 horas (somente baterias secundárias)

T8 – Descarga Forçada: Igual a T7, descarga forçada com células primárias e secundárias.

As baterias de teste devem passar nos testes sem causar danos, mas os pacotes não necessitam de funcionar depois. O teste é estritamente para a segurança e não para a resistência ao consumidor. O laboratório autorizado necessita de 24 amostras de bateria compostas por 12 embalagens novas de 12 amostras que já foram sujeitas a 50 ciclos. A IATA quer garantir que as baterias em questão sejam passíveis de circular via aérea e que tenham integridade de campo.

O alto custo da certificação desencoraja os pequenos fabricantes de íões de lítio para produtos de baixo volume e os empreendedores podem adotar por sistemas baseados em níquel. Estas baterias não precisam de ser testadas ao nível dos produtos à base de lítio para o transporte aéreo.

Ião-lítio

O íão lítio usa líquido, gel ou eletrólito de polímero seco. A versão líquida é um tipo orgânico inflamável em vez de aquoso, uma solução de sair de lítio com solventes orgânicos semelhantes ao carbonato de etileno. A mistura das soluções com diversos carbonatos proporciona maior condutividade e amplia a faixa de temperatura. Outros sais podem ser adicionados para reduzir a gaseificação e melhorar o ciclo de alta temperatura.

Íão lítio com eletrólitos gelificados recebe muitos aditivos para aumentar a condutividade, assim como a bateria de polímero de lítio. O verdadeiro polímero seco só se torna condutor em temperaturas elevadas, e esta bateria não está mais em uso comercial. Também são adicionados aditivos para

Mestrado em Engenharia de Materiais

alcançar a longevidade e características únicas, a receita é “secreta” e cada fabricante tem a sua própria fórmula.

O eletrólito deve ser estável, mas este não é o caso do íon lítio. Um filme de passivação forma-se no ânodo que é chamado de interface de eletrólito sólido (SEI). Esta camada separa o ânodo do cátodo, mas permite que os íons passem. A camada SEI deve formar-se para permitir que a bateria funcione. O filme estabiliza e o sistema dá ao íon lítio uma vida útil longa, mas isso causa uma redução de capacidade- a oxidação o eletrólito também ocorre no cátodo que reduz permanentemente a capacidade.

Para evitar que os filmes se tornem muito restritivos, são colocados aditivos com o eletrólito que é consumido durante a formação da camada SEI. É difícil, se impossível rastrear a sua presença ao fazer uma avaliação forense. Isso mantém os aditivos proprietários em segredo comercial, tanto a sua composição quanto a quantidade utilizada.

Um aditivo bem conhecido é o carbonato de vinileno (VC). Este produto químico melhora a vida útil do íon lítio, especialmente em temperaturas altas e mantém a resistência interna baixa com o uso e a idade. VC também mantém um filme SEI estável no ânodo sem efeitos colaterais adversos da oxidação do eletrólito no cátodo.

Para a maioria dos íons de lítio comerciais, a camada SEI decompõe-se a uma temperatura da célula de 75 a 90 °C. o tipo de célula e o estado de carga (SoC) afetam a descida em temperatura elevada. Pode ocorrer um comportamento de auto aquecimento que pode levar a um descontrole térmico se não for arrefecido adequadamente. Testes de laboratório feitos em células 18650 mostram que essa ocorrência térmica pode levar dois dias a ocorrer.

A inflamabilidade do eletrólito íon lítio é uma preocupação adicional e são efetuados testes para produzir eletrólitos não inflamáveis ou inflamáveis reduzidos por aditivos ou desenvolvendo líquidos iônicos não orgânicos. A pesquisa também é conduzida para operar íon lítio em baixas temperaturas.

Secar ou transformar lentamente o eletrólito líquido numa forma sólida é mais uma ocorrência de envelhecimento que diminui o desempenho do íon lítio. Jeff Dahm, especialista em baterias de íons de lítio e professor de física indica que “quando o líquido acaba, as baterias estão mortas”. A liquidez do eletrólito é mais um indicador do estado de saúde relacionado a todas as químicas da bateria.

2.4.5 - Como funciona o Cobalto nas baterias de íon de lítio

O cobalto é um dos materiais que compõem as células de íon de lítio, além de servir como material catódico de muitas baterias de íon de lítio, o cobalto também é usado para fazer ímãs fortes, ferramentas de corte de alta velocidade e ligas de alta resistência para motores a jato e turbinas a gás.

Atendendo à quantidade e ao seu valor é um dos principais materiais reciclados. A Figura 30 ilustra o detalhe da utilização do cobalto na indústria.

Mestrado em Engenharia de Materiais

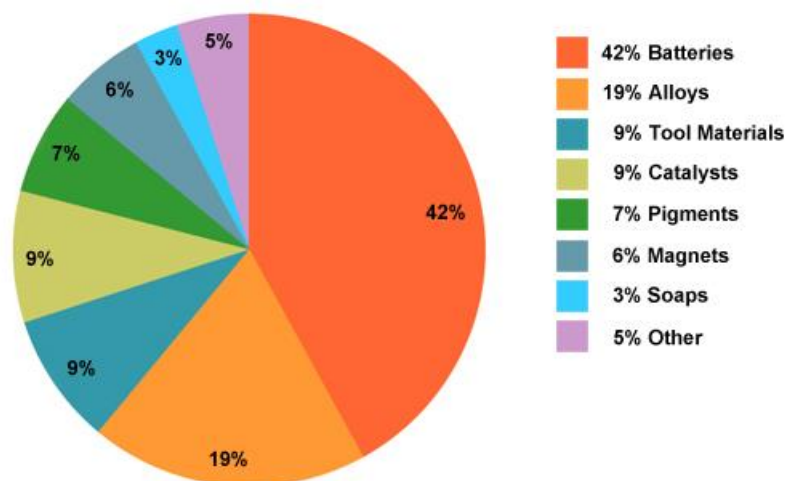


Fig. 30 – Utilização do cobalto na indústria, adaptado de [10]

O cobalto é recuperado principalmente como um subproduto da produção de cobre e níquel. No entanto o custo elevado afasta os fabricantes de baterias na utilização de cobalto reciclado, no entanto o cobalto não pode ser totalmente eliminado.

O cobalto é na sua maioria um subproduto na produção de cobre e níquel, a determinação do preço acompanha a procura desses metais primários. Esta situação pode levar a um excesso de oferta de cobalto, tal como aconteceu em 2015. Mesmo a preços reduzidos, uma tonelada de cobalto de alta qualidade custa cerca de 27382 €. Comparando com os 5800 € por uma tonelada de carbonato de lítio (preços estimados em 2015). O carbonato de lítio é um sal cristalino que também é utilizado nas indústrias de vidro, cerâmica e na medicina.

Segundo o British Geological Survey (2014), a República Democrática do Congo tem 50% da produção mundial de cobalto. A China, Canadá, Austrália e Rússia também são os principais produtores.

O cobalto é um elemento essencial para uma boa saúde, mas também tem um efeito prejudicial que pode se refletir em problemas cardíacos, visão danificada e cancro. O contato com cobalto pode ocorrer por ingestão, respiração de ar contaminado com cobalto ou contato constante com a pele. O envenenamento por cobalto também foi relatado pelo desgaste de alguns implantes de quadril de metal sobre metal de cobalto/cromo.

A reutilização de cobalto pela reciclagem de baterias de íon de lítio é apenas parcialmente bem-sucedida devido aos refinamentos necessários para trazer o material de volta ao nível de bateria.

O cobalto foi o primeiro material catódico para baterias de íon de lítio, mas o elevado preço fez os fabricantes substituí-lo. Cobalto misturado com níquel, manganês e alumínio cria materiais catódicos fortes que são mais econômicos e oferecem desempenho aprimorado ao cobalto puro.

Capítulo 3 – Reciclagem

3.1 – A reciclagem das baterias – Introdução

Nos finais de 2013, os centros de reciclagem começaram a reportar um aumento no número de baterias de lítio misturadas com as baterias de chumbo-ácido. Esta “mistura” pode causar incêndios, levando a explosão e ferimentos pessoais. A aparência física dos pacotes de chumbo-ácido e dos packs de baterias de lítio são semelhantes e a classificação em alto volume representa um desafio. Para os consumidores, uma bateria é uma bateria, ou seja, não existe diferenciação e as pessoas são incentivadas a reciclar todas as baterias, não importando a química da mesma. À medida que mais ácido de chumbo está sendo substituído pelas baterias de ião de lítio, o problema aumentará. A célula de ião de lítio é mais volátil quando removido do que o ácido de chumbo. A pré-seleção é feita por razões de segurança e não para separar materiais perigosos. A Society of Automotive Engineers (SAE) e a International Electrotechnical Commission (IEC) iniciam ações por meio de maior conscientização, formação de funcionários, identificação e rotulagem de baterias. As tecnologias de raios-X para separar as baterias está a ser explorada. Os fabricantes de baterias colocam a responsabilidade nos recicladores que, por sua vez, argumentam que o ônus e a sustentabilidade de um produto devem ser suportados pelo fabricante.

Baterias Primárias de Lítio: Estas baterias contêm lítio metálico que reage violentamente quando em contato com a humidade e devem ser enviadas para reciclagem de forma adequada. Se a bateria for enviada para um aterro no estado carregado, a máquina que movimenta o material no aterro pode passar por cima e esmagar as caixas, expondo o lítio, e podendo causar um incêndio. Por isso, antes de reciclar é recomendado que as baterias sejam completamente descarregadas, para consumir o conteúdo de lítio. As baterias primárias de lítio (lítio-metal) são usadas em fins militares, assim como em relógios, sensores, aparelhos auditivos e backup de memória. Uma variedade de bateria lítio-metal também serve como substituto alcalino nos formatos AAA, AA e 9V. As baterias de lítio para telemóveis e computadores portáteis não contêm lítio metálico.

Bateria de Ião de Lítio: O ião de lítio é relativamente inofensivo, mas as baterias usadas devem ser recicladas de forma adequada. A motivação da reciclagem está mais relacionada com questões ambientais, devido ao volume crescente de baterias em funcionamento, do que com a recuperação de materiais. Os materiais de interesse são o cobalto e os agentes que unem os materiais dos elétrodos. De acordo com um relatório da ATZ (2018), a bateria de tração de ião de lítio de 33 kWh do veículo elétrico BMW i3 contém 2 kg de cobalto, 6 kg de lítio, 12 kg de manganês, 12 kg de níquel e 35 kg grafite. No entanto, nem todos os materiais recuperados podem atingir a qualidade necessária para a produção de baterias, mas podem ser usados para aplicações menos exigentes. O lítio também é usado como lubrificante. Na Europa, as baterias de lítio não podem ser depositadas em aterros devido à toxicidade e perigo de explosão, nem podem ser incineradas, pois as cinzas também são tóxicas em aterros.

Estão a ser desenvolvidos processos de reciclagem e a empresa Duesenfeld GmbH demonstra um método inovador que usa 70% menos energia para reciclar baterias de iões de lítio do que com fornos de fundição tradicionais. A Figura 31 apresenta a central de reciclagem de baterias de veículos elétricos na Alemanha.

Mestrado em Engenharia de Materiais



Fig. 31 – Central de reciclagem de veículos a bateria na Alemanha, adaptado de [10]

O processo de reciclagem das baterias de lítio normalmente começa com a sua desativação que consiste numa descarga completa. O eletrólito também pode ser congelado para evitar reações eletroquímicas durante o processo de trituração. A empresa Duesenfeld patenteou um processo que evapora e recupera os solventes orgânicos do eletrólito por condensação em vácuo, sem produção de gases tóxicos [16].

3.2 – Processo de tratamento

As etapas seguintes são divididas em tratamentos mecânicos, pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. O tratamento Mecânico envolve o esmagamento as células da bateria; Os pirometalúrgicos extraem os metais por tratamento térmico e a hidrometalurgia envolve os processos aquosos [18].

Uma vez desmontado, a triagem separa a folha de cobre, a folha de alumínio, o separador e os materiais de revestimento. Níquel, cobalto e cobre podem ser reciclados do fundido, mas lítio e alumínio permanecem na escória. Um processo hidrometalúrgico é necessário para recuperar o lítio. Isso inclui lixiviação, extração, cristalização e precipitação de uma solução líquida. O tratamento hidrometalúrgico é usado para recuperar metais puros, por ex. lítio, obtido de materiais de revestimento separados após processos mecânicos ou de escória em processos pirometalúrgicos.

A empresa Umicore na Bélgica utiliza um forno para derreter as baterias diretamente para recuperar 95% de cobalto, níquel e cobre. Após o forno, utiliza um processo especial de lavagem de gás para limpar os produtos tóxicos da incineração dos gases de exaustão contendo flúor.[10]

Para reduzir os perigos de incidentes de incêndio durante o processo de reciclagem, os recicladores menores incineram as baterias de lítio externamente em instalações especiais de tratamento de resíduos antes de fazer a separação mecânica.

Mestrado em Engenharia de Materiais

A empresa Duesenfeld na Alemanha descarrega as baterias, tritura-as em atmosfera inerte, evapora e condensa os solventes orgânicos do eletrólito e separa o material de revestimento do eletrodo do restante. Os metais posteriormente são lixiviados dos antigos materiais ativos. A grafite é filtrada e recuperada, após o que são produzidos carbonato de lítio, sulfato de níquel, sulfato de cobalto e sulfato de manganês. Este processo de reciclagem produz mais metais do que com o método térmico da Umicore. A pegada de CO₂ também é reduzida, economizando energia e reduzindo a formação de gases perigosos.

3.3 - Processo de Reciclagem [11]

A reciclagem começa separando as baterias em produtos químicos. Os centros de recolha separam as baterias por tipos de química: chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico e ião de lítio em cubas, sacos ou caixas devidamente identificadas.

O processo de reciclagem prossegue com a remoção do material combustível, como plásticos e isolantes, com um oxidante térmico a gás. As partículas poluentes criadas pelo processo de queima são eliminadas pelo purificador do incinerador antes de serem lançadas na atmosfera. Isso deixa as células limpas e nuas com conteúdo metálico.

As células são então cortadas em pequenos pedaços e aquecidas até o metal ficar liquefeito. As substâncias não metálicas são queimadas, ficando uma escória preta no topo que é removida posteriormente. As ligas sedimentam de acordo com o peso e são retiradas enquanto ainda estão na forma líquida.

O cádmio é relativamente leve e vaporiza em altas temperaturas. Num processo que parece uma panela de água a ferver, um ventilador sopra o vapor de cádmio num grande tubo que é arrefecido com água pulverizada. Os vapores condensam-se para produzir cádmio, que é 99,95% puro.

Para reduzir a possibilidade de um evento reativo durante a trituração, alguns recicladores usam uma solução líquida ou congelam baterias à base de lítio com nitrogênio líquido. No entanto, misturar baterias de lítio com baterias de chumbo-ácido é um problema. A reciclagem da bateria consome muita energia. Segundo os estudos é necessário de 6 a 10 vezes mais energia para recuperar metais de algumas baterias recicladas do que pelo processo de mineração.

Estão a ser desenvolvidos novos métodos de reciclagem que recuperam os metais por eletrólise, também conhecida como reciclagem química. o processo é mais económico e apresenta rendimentos mais altos com menos poluentes do que a reciclagem tradicional. Esta tecnologia tem o potencial de revolucionar os métodos tradicionais de reciclagem. Um processo eletroquímico separa o chumbo quebrando metais em partículas de tamanhos nanoscópicos que são dispersas em água para criar um metal hidrocoloidal. Cada país define as suas próprias regras e adiciona taxas ao preço de compra de uma nova bateria para viabilizar a reciclagem. Na América do Norte, alguns centros de reciclagem faturam por peso e as taxas variam de acordo com a química da bateria. Enquanto o Ni-MH produz um retorno bastante bom com o níquel, a bateria de Ni-Cd em fim de vida é menos procurada devido aos preços do cádmio “morto”. Devido ao baixo valor de recuperação do metal, as baterias de ião de lítio cobram uma taxa de reciclagem mais alta do que a maioria dos outros tipos de bateria.

A reciclagem de baterias de ião de lítio ainda não é lucrativa. Não existe ainda nenhuma tecnologia de reciclagem capaz de produzir lítio suficientemente puro para uma segunda utilização em baterias. O lítio de segunda mão é usado para a produção de lubrificantes, vidro, cerâmica e outras aplicações.

O custo fixo para reciclar uma tonelada de baterias é aproximadamente 1000€ a 2000€. A Europa espera atingir um custo por tonelada de 300 €. Idealmente este valor incluiria o transporte, mas espera-se que a movimentação e o manuseamento das mercadorias duplique o custo. Para simplificar o transporte, a Europa está a instalar vários centros de processamento menores em localizações

Mestrado em Engenharia de Materiais

geográficas estratégicas. Isso, em parte, se deve à Convenção de Basileia que proíbe a exportação de baterias de chumbo-ácido completas, mas gastas. À medida que o volume de baterias usadas aumenta, novas tecnologias são testadas para tornar a reciclagem lucrativa sem apoios governamentais ou de instituições.[16]

3.4 – O negócio da reciclagem

O verdadeiro custo de fabricação das células de íão de lítio não está tanto nas matérias-primas, como é o caso das baterias de chumbo-ácido e NiMH, mas nos processos demorados de processamento e purificação das matérias-primas para atingir o grau de bateria. Recuperar lítio em apenas 3% da mistura de células nunca pode atingir níveis de equilíbrio. Se a pureza do lítio estiver abaixo de 99,5%, então não é adequado como matéria-prima para baterias. A reciclagem leva o metal ao ponto zero, a partir do qual as preparações caras começam de novo. Muitas vezes é mais barato extrair matéria-prima do que recuperá-la na reciclagem.

As tecnologias de reciclagem direta para baterias de lítio oferecem uma solução na refinação do íão de lítio usado em materiais do cátodo e ânodo de elevado valor. A reciclagem direta pode tornar-se lucrativa se a tecnologia puder ser desenvolvida para processamento em larga escala. Diz-se que a reciclagem direta é mais limpa do que os métodos mais antigos que derretem o material.

3.5 - Dados sobre a produção e reciclagem de baterias As questões ambientais e a capacidade de reciclagem desempenham um papel importante na escolha de um sistema de bateria. Se o UPS (estação de alimentação interrupta) funciona principalmente em standby e pode fornecer uma longevidade de 10 anos, então as baterias de ácido de chumbo são um forte concorrente. A preferência do chumbo-ácido sobre os sistemas à base de íões de lítio e níquel manifesta-se em preços moderados, segurança superior, operação confiável e capacidade de reciclagem. A Tabela 6 compara o custo de fabricação e reciclagem da bateria de íão de lítio.

Tabela 6 - Custos de fabricação e reciclagem de baterias de Lítio, adaptado de [10]

	Custo estimado da reciclagem	Processo de Produção	Emissões de CO ₂
Bateria de Lítio	4000 – 5000 € / ton	170 megajoules: 47 kW*	12 kg / kg*
* Números citados pelo laboratório Nacional de Argonne			

3.6 - Métodos para verificação do estado da célula

Devido às diferenças intrínsecas que existem em cada fabricante, nas quais os processos de fabricos não são iguais para todos, não existe um único método para análise e estabelecer com clareza o estado de “saúde” da célula. Assim, só podemos estimar o estado das células por medições a distintas características das mesmas. Medições de voltagem, impedância, capacidade de carga, capacidade de descarga, temperatura entre outras, são capazes de fornecer informações distintas sobre o funcionamento de uma bateria. Cada uma destas características está relacionada com o comportamento da bateria. A capacidade medida representa a quantidade de energia que pode ser armazenada. A voltagem entre os terminais relaciona-se com o estado de carga da bateria. A impedância interna relaciona-se com a capacidade de entregar correntes ou perdas óhmicas durante o seu normal funcionamento. A auto descarga relaciona-se com a integridade mecânica no interior da bateria. As

Mestrado em Engenharia de Materiais

medições destas características são usadas para estimar o estado das baterias, sendo que as mais utilizadas são:

- **Medição de voltagem em circuito aberto:** Indicativo do estado de carga. É incapaz de estimar o estado de “saúde” das células com medição isolada.
- **Teste ôhmico ou de impedância:** Mede-se a impedância interna da bateria para detetar erros mecânicos ou danos por corrosão que são indicativos de final de vida.
- **Provas de ciclo completo:** A bateria é submetida a ciclos de carga e descarga completos para verificar se alcança a capacidade indicada. Este tipo de testes exige que a bateria seja tirada de serviço durante um período longo de tempo.
- **Contagem de Coulomb:** Técnica válida para aquelas baterias em que se conhece os valores de capacidade inicial. Baseia-se na mediação dos fluxos de corrente para efetuar uma análise sobre o estado de carga e “saúde” da mesma.
- **Espectroscopia de impedância eletroquímica:** Método pelo qual se caracterizam as propriedades eletroquímicas da bateria, identificando e quantificando valores sobre a estrutura interior de uma bateria

3.7 - Recuperação de Metais do Material Catódico por Pirometalurgia [17].

Os processos pirometalúrgicos funcionam a uma temperatura muito próxima aos 1500 °C, sendo possível recuperar Co, Ni, Mn e Cu, mas não o Li, Al ou quaisquer compostos orgânicos. No entanto tem existido pesquisadores que se tem dedicado à criação de tecnologias para que a recuperação do lítio seja possível. Georgi-Maschler et al. (2012)[17] estudaram um método de recuperação do lítio. O processo de fundição redutiva transformou o ferro, cobalto, níquel e manganês das baterias testadas em ligas metálicas e o lítio, que foi para a escória do processo foi recuperado por meio de lixiviação por H₂SO₄. Trager et al. (2015) [17] utilizaram um processo de evaporação a vácuo para recuperar o Li. Foi realizada uma evaporação seletiva do material catódico e com temperaturas acima de 1400 °C foi possível evaporar o Li, que posteriormente deverá ser recuperado [17]. Para se proceder à recuperação das células, é importante que as mesmas sejam separadas por tipologia [18], as características técnicas das várias tipologias de células estão disponíveis online.

3.8 – Etapas e Métodos

Para que a separação dos materiais catódicos e anódicos seja possível de efetuar são necessárias algumas etapas, descritas na figura 32.

Mestrado em Engenharia de Materiais

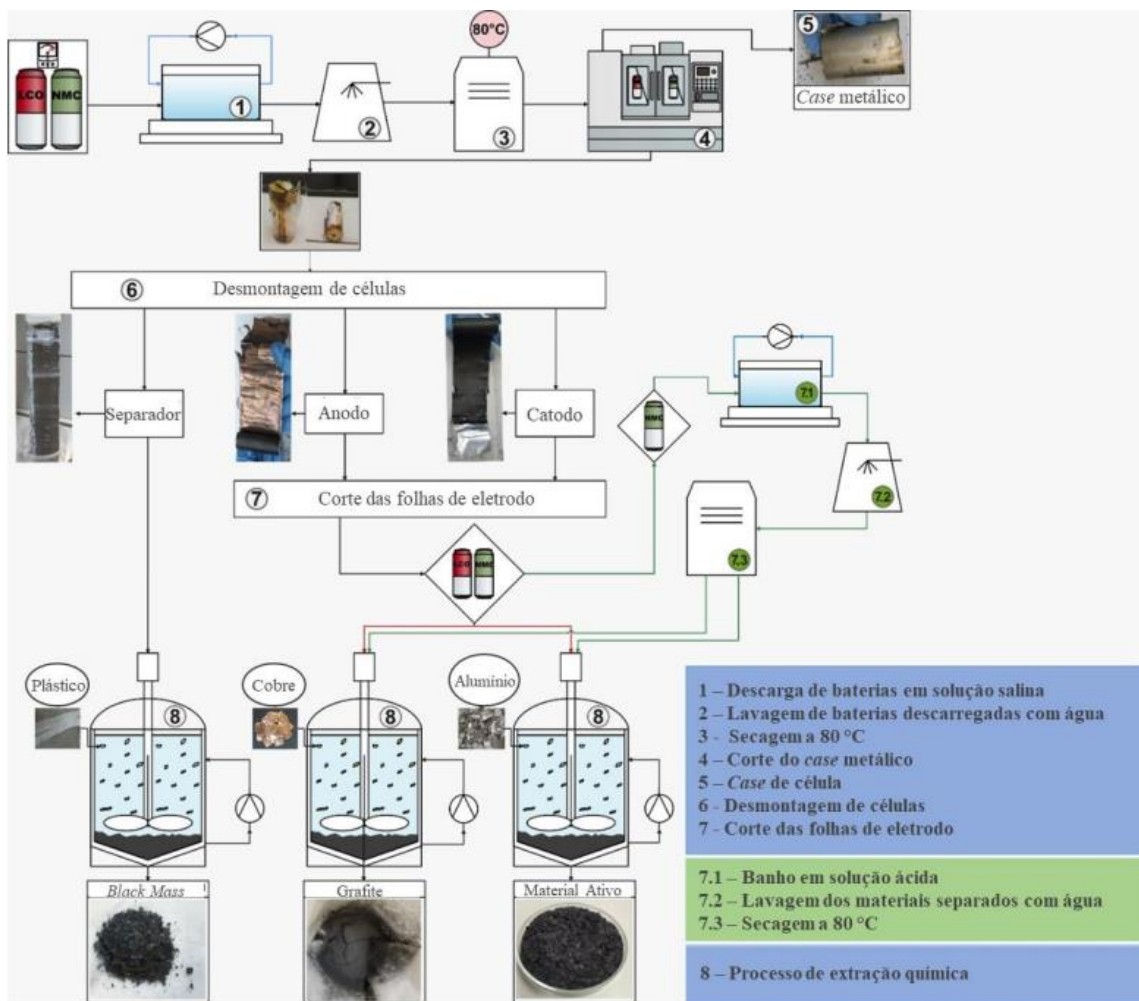


Fig. 32 – Etapas para a separação dos materiais catódicos e anódicos, adaptado de [17]

3.9 – Seleção e classificação das células utilizadas – Método Mecânico [18] Numa primeira fase é necessário efetuar a recolha e segregação das células, após separação e teste das células são separadas as que ainda permitem reutilização das células que são declaradas impróprias para reutilização. No caso em concreto das células utilizadas neste estudo trata-se de células cilindradas do modelo 18650 do tipo NMC, a classificação das células é feita com base na sua composição química para isso pesquisam-se as suas fichas de segurança com base no código presente na parte exterior da bateria. As células utilizadas são do fabricante Samsung, tem a referência INR18650 25R e de cor verde. As células são posteriormente abertas, separando o involucro exterior e os polos. Depois de retirada a caixa externa da célula e retirados os polos, é feita a desmontagem da célula, separando, plásticos externos, película metálica, eixo central, isolantes, elétrodos e separadores. Na figura 33 pode verificar-se as partes constituintes da célula.

Mestrado em Engenharia de Materiais

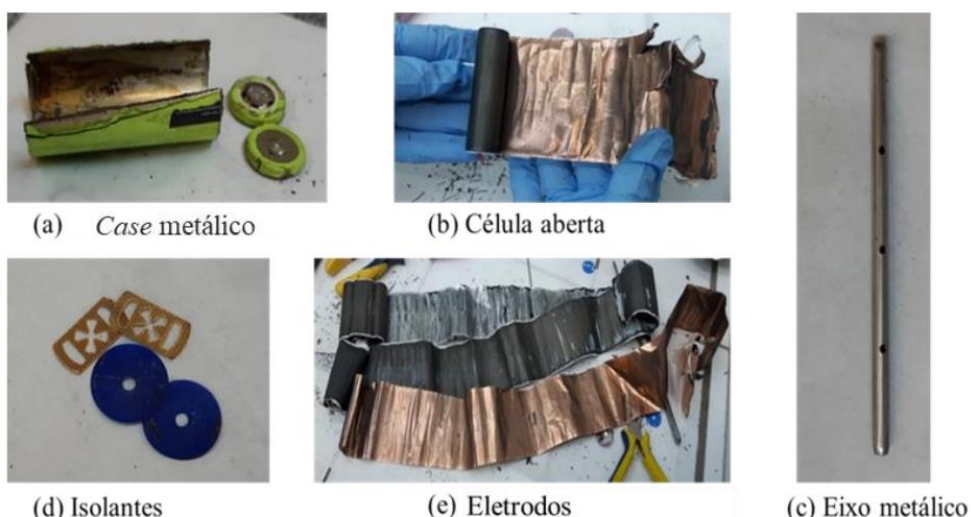


Fig. 33 – Partes Constituintes da célula 18650 do tipo NMC, adaptado de [17].

Tratando-se este de um processo mecânico os materiais permanecem na forma na qual são encontrados no interior da célula. No ânodo encontra-se a grafite, em forma de pó, agarrada ao colector de corrente de cobre. No cátodo encontra-se o material ativo (óxido metálico), também este em forma de pó, agarrado ao colector de corrente de alumínio. No separador há adesão dos materiais ativos do ânodo e do cátodo criando assim uma fita plástica coberta por grafite e outra coberta por material ativo, a que se dá o nome de *black mass*.

3.10 – Separação química dos materiais do cátodo [17]

É possível extrair o material ativo do cátodo sem danificar a folha de alumínio utilizando um processo químico. Para isso é necessário definir o reagente, a concentração da solução, a forma de inserir o cátodo na solução e a proporção do cátodo. Para ocorrer a separação é necessário que o material ativo fique em solução e seja recuperado por filtragem. Depois de filtrada, a solução pode ser reutilizada. A Figura 34 resume todos os passos no processo de extração do material ativo do cátodo de células NMC.

Mestrado em Engenharia de Materiais

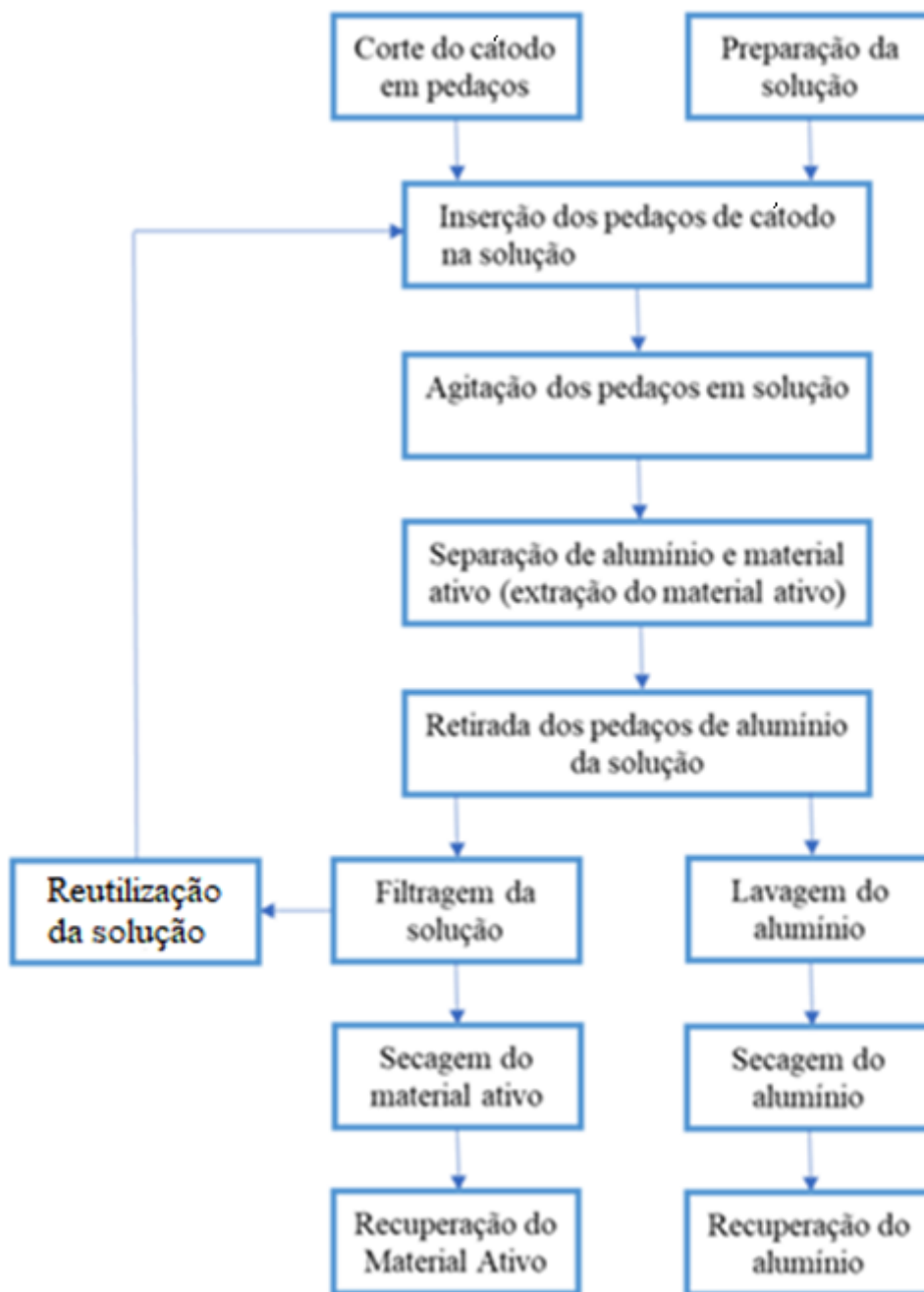


Fig. 34 – Ciclo da recuperação do material catódico – células NMC, adaptado de [17]

3.11 – Separação química dos materiais do ânodo

A metodologia utilizada para a separação dos materiais do ânodo é similar ao processo utilizado na separação dos materiais do cátodo. Nesta etapa, o objectivo é extrair a grafite, sem danificar o substrato de cobre. A metodologia utilizada está exemplificada na Figura 35.

Mestrado em Engenharia de Materiais

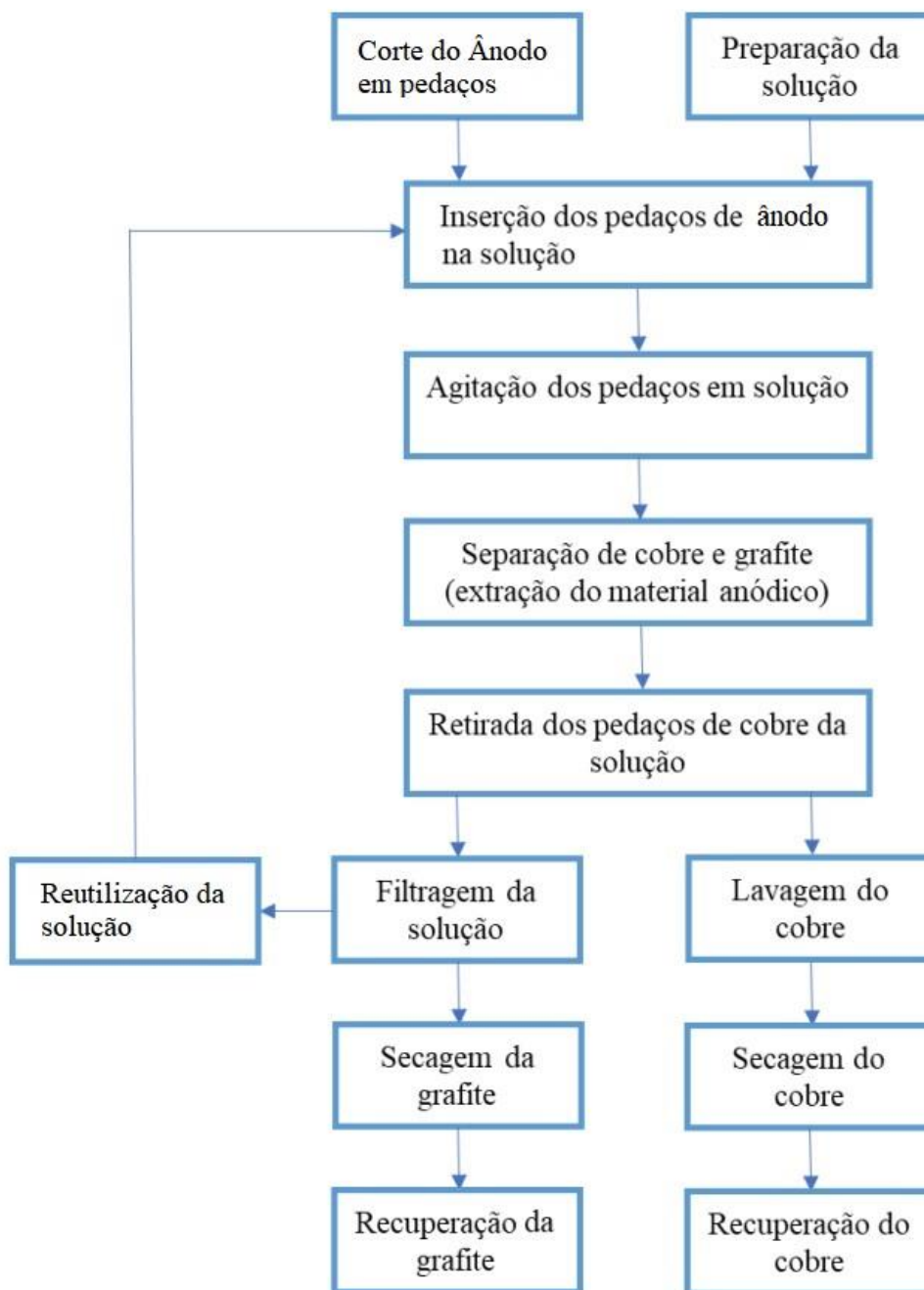


Fig. 35 – Ciclo de recuperação do material anódico, adaptado de [17].

3.12– Separação química dos materiais do separador [17]

A metodologia utilizada para a extração do material que aderiu aos separadores, designado como “*black mass*”, é muito semelhante à extração do material ativo do cátodo e da grafite. Nesta etapa pretende-se extrair a “*black mass*”, sem danificar o separador. O reagente utilizado para extração é distinto do usado para os processos de extração do ânodo e do cátodo. A Figura 36 demonstra o fluxo metodológico utilizado.

Mestrado em Engenharia de Materiais

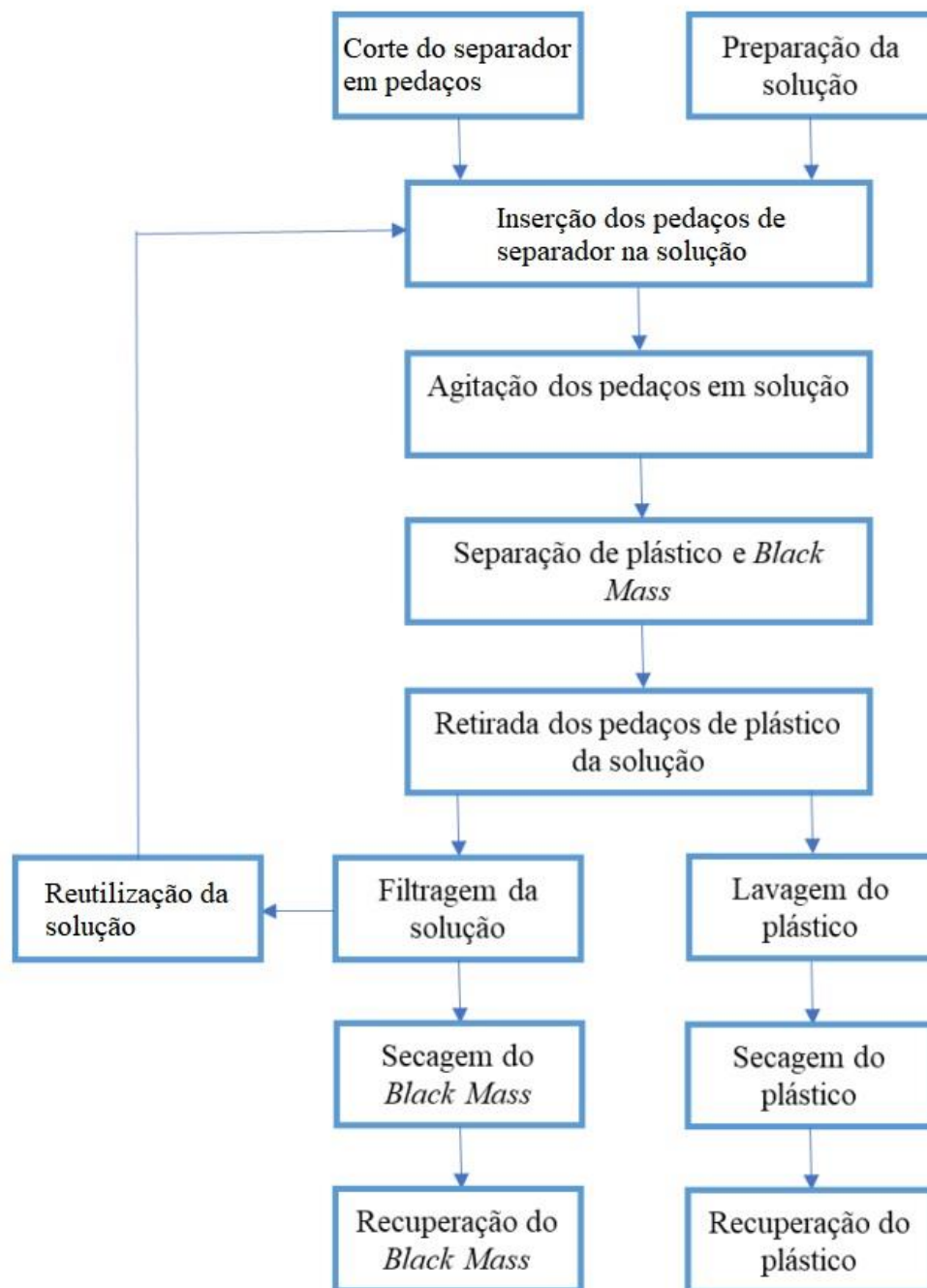


Fig. 36 – Ciclo de separação e recuperação dos materiais dos separadores, adaptado de [17].

4.1 Capítulo 4- Métodos Experimentais Tipos de Baterias testadas

No presente trabalho, testaram-se baterias M-Cube da Wurth (fig. 37A) utilizadas em ferramentas portáteis. As baterias M-Cube são do tipo NMC, constituídas por células de óxido de cobalto manganês de níquel-lítio, com células cilíndricas do tipo 18650 (tamanho 18 x 65 mm) (Fig. 37B). O número de células por bateria depende da amperagem da mesma. No caso das baterias de 2 Ah, a bateria possui 5 células em série. As baterias de 4 e 5 Ah são compostas por 10 células, estando duas a duas em paralelo, todas elas de 18 V. O universo da amostra total foi de 45 baterias, estando as mesmas distribuídas da seguinte forma:

- 3 baterias de 2 Ah
- 21 baterias de 4 Ah
- 21 baterias de 5 Ah

As baterias analisadas são baterias devolvidas por clientes por não funcionarem corretamente ou por não terem o desempenho pretendido (consumo rápido de energia). As baterias selecionadas representam os dois tipos de erros mais frequentes que se verificam durante a utilização das mesmas: erro de carregamento e redução de autonomia.



(a)



(b)

Fig. 37 – Bateria Wurth M-Cube. (a) Vista exterior e (b) células cilíndricas do tipo 18650 que a constituem.

4.2 – Provas de ciclo e medição de valores

Para esta etapa de testes utilizou-se o carregador original Wurth para efetuar a carga total das baterias e o equipamento de diagnóstico ATGB 1200 do fabricante Battery University, este último equipamento permite realizar diversas medições durante o processo de descarga. Entre estes valores registam-se:

- Capacidade de carga
- Voltagem
- Desempenho

Com este teste é possível determinarmos se as baterias ainda se encontram dentro do seu desempenho aceitável, ou se a bateria tem de ser reciclada, sendo especificações do fabricante da bateria, informação prestada pela Assistência Técnica da Wurth Alemanha, a bateria tem de possuir um desempenho superior a 75%. Sempre que existe uma avaria na placa BMS o equipamento de diagnóstico dá erro e não permite a análise da mesma. Depois da bateria completamente carregada, inicia-se um ciclo de descarga aproximadamente até aos 16 V.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Tabela 7 – Baterias testadas

ID Bateria	Amperagem	Voltagem inicial (V)	Tipologia Avaria / queixa
1	4	18,2000	Erro ao carregar
2	4	18,5200	Erro ao carregar
3	4	0,0044	Erro ao carregar
4	4	20,5000	Erro ao carregar
5	4	16,6100	Erro ao carregar
6	4	20,5000	Erro ao carregar
7	5	3,1200	Erro ao carregar
8	5	0,0030	Erro ao carregar
9	4	17,0200	Erro ao carregar
10	5	19,3000	Erro ao carregar
11	5	17,6100	Erro ao carregar
12	5	3,4400	Erro ao carregar
13	5	0,0024	Erro ao carregar
14	5	15,5100	Erro ao carregar
15	2	3,5200	Erro ao carregar
16	2	4,1300	Erro ao carregar
17	4	0,0015	Erro ao carregar
18	5	3,7000	Erro ao carregar
19	4	19,3200	Erro ao carregar
20	5	5,8800	Erro ao carregar
21	4	0,0045	Erro ao carregar
22	4	2,6600	Erro ao carregar
23	4	20,3000	Erro ao carregar
24	5	18,1200	Erro ao carregar
25	4	18,1800	Erro ao carregar
26	5	20,4000	Autonomia
27	5	3,7000	Erro ao carregar
28	4	19,5000	Autonomia
29	5	3,5200	Erro ao carregar
30	5	19,3000	Erro ao carregar
31	4	16,0000	Erro ao carregar
32	4	20,6000	Erro ao carregar
33	5	17,3800	Erro ao carregar
34	5	17,5400	Erro ao carregar
35	2	3,4700	Erro ao carregar
36	4	20,9000	Autonomia
37	4	20,5200	Autonomia
38	4	19,2400	Erro ao carregar
39	5	20,4400	Autonomia
40	5	20,5200	Autonomia
41	5	20,7000	Autonomia
42	5	20,6000	Autonomia
43	4	19,5000	Erro ao carregar
44	4	20,7900	Autonomia
45	5	11,0100	Erro ao carregar

4.3 – Equipamento de diagnóstico e instrumentos utilizados

As baterias foram analisadas de forma a determinar a origem da sua avaria, utilizando a seguinte metodologia:

- 1) Carregamento da bateria no carregador Würth Mcube Fast ref. 5705860000 (Fig. 38)
- 2) As baterias nas quais se verificou um erro no carregamento, foram desmontadas para se efetuar a:
 - a) verificação visual da placa BMS, em particular, estado dos fusíveis existentes na placa circuitos assinalados (Fig. 39)
 - b) medição da voltagem das células que constituem a bateria, com o auxílio de um multímetro. (Fig. 40 – Fig.42)
- 3) As baterias em que foi possível efetuar um carregamento completo foram sujeitas ao teste de diagnóstico no equipamento ATGB 1200 (fig. 42). Este equipamento permite efetuar a carga e /ou descarga de uma bateria registando os seguintes valores de desempenho:
 - a) voltagem inicial e mínima
 - b) resistência interna.



Fig. 38. – Carregador Würth Mcube Fast, adaptado de [19].

Mestrado em Engenharia de Materiais

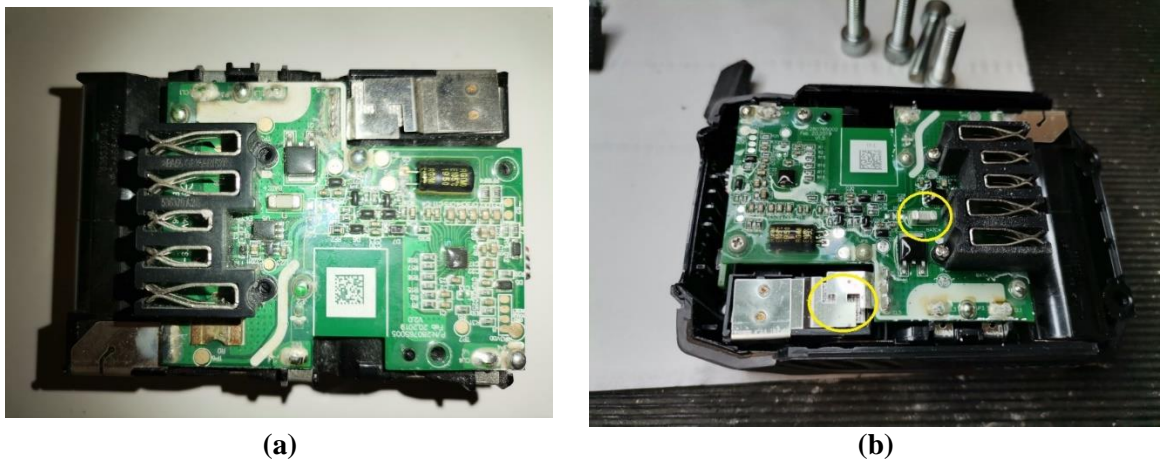


Fig. 39 – (a) BMS da Bateria MCube (b) Vista geral e localização dos fusíveis na placa.



Fig. 40 – Procedimento de medição de voltagem com multímetro

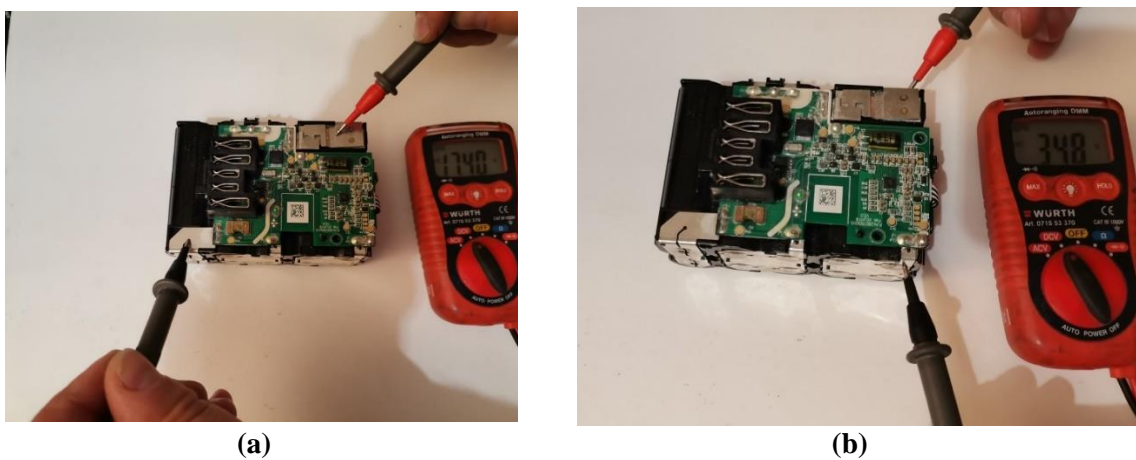


Fig. 41 – Leitura de valores de voltagem da bateria: (a) Voltagem à saída do conjunto de células, sem passar na placa BMS (b) Voltagem nas células em paralelo

Mestrado em Engenharia de Materiais



Fig. 42 – Equipamento de diagnóstico ATGB 1200.

Para efetuar o diagnóstico das baterias é necessário configurar o equipamento de diagnóstico (Fig. 43), especificando:

- tipo de bateria (Li-ion, Ni-MH, PB, etc,)
- número de células por bateria
- amperagem de cada célula
- parâmetros de descarga (corrente de descarga, voltagem mínima por célula, resistência interna, etc..)

Por segurança e para analisarmos a bateria no seu ciclo normal, define-se que a voltagem mínima de célula é de 3 V, pois considera-se que a BMS desliga a bateria quando atinge os 16 – 16,5 V, ou seja, quando cada célula tem 3,2V. Durante este teste de diagnóstico, considera-se que uma bateria tem um funcionamento normal com desempenho dentro do expectável quando o teste efetuado no ATGB 1200 efetua uma descarga controlada da bateria quer em termos de intensidade de corrente, quer em termos de valores mínimos das células ou até mesmo um limite máximo de temperatura. Para o efeito mediante a capacidade da bateria é especificada uma corrente de descarga específica, sendo que neste caso em concreto a corrente de descarga é igual, 10 A, valores de acordo com a tabela 8.

Tabela 8 – Valores de Parametrização (fornecido pelo fabricante do Equipamento Diagnóstico) [20]

Voltagem (V)	Capacidade (Ah)	Corrente de Descarga (A)
18,0	2,6	8
	3,0	8
	4,0	10
	5,0	10

Mestrado em Engenharia de Materiais



Fig. 43 – Configuração do ATGB 1200.

É de salientar que nem todas as ferramentas têm o mesmo consumo energético o que afetará o desempenho da bateria e, conseqüentemente, a autonomia do equipamento. A determinação da autonomia de equipamentos, com o mesmo tipo de bateria, pode ser efetuada comparando 2 equipamentos semelhante com diferentes consumos elétricos. Para tal, utilizaram-se 2 berbequins (Fig. 44): um berbequim compacto (referência 57018000) e um berbequim com percussão (referência 5701405000). Ambos efetuam a “mesma” função de furação, com rotações muito similares, contudo o binário de aperto, onde o motor vai consumir mais energia, é praticamente o dobro, passa dos 34 Nm para 60 Nm, fig. 44. Os testes foram feitos em vazio, sem colocar a máquina em esforço utilizando apenas a ligação da bateria ao motor, não estando montada a embraiagem da máquina foram verificados os seguintes valores de consumo:

Máquina 57018000 – 2, 50 A

Máquina 5701405000 – 5,35 A

A potência do motor pode ser calculada pela Eq. 1[1][22]. Ou seja, o motor aplicado no berbequim 57018000 tem uma potência de 0,13W e o motor do berbequim 5701405000 tem uma potência de 0,29W.

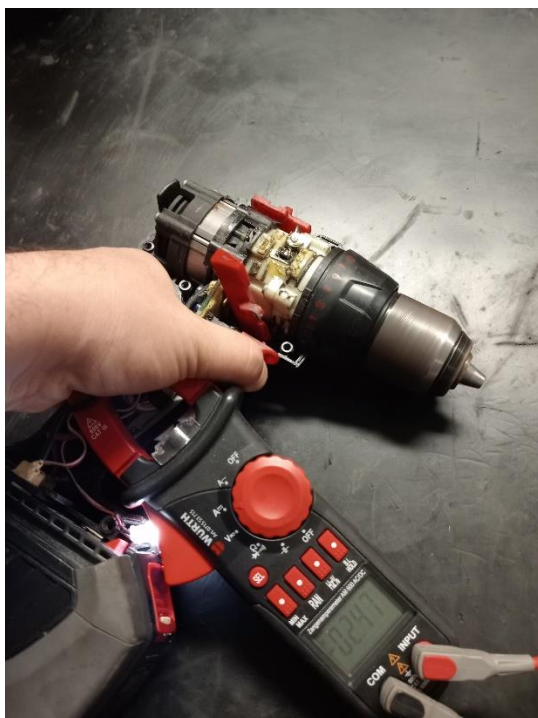
Mestrado em Engenharia de Materiais



Art.-Nr.	5701 800 0
Qt./Emb.	1
Fornecimento	Sem baterias em caixa de cartão
Tensão nominal	18 V/DC
Rotações em vazio 1./2. Velocidade min./máx.	0-600/0-1900 U/min (rpm)
Binário duro/macio máx.	60/34 Nm
Amplitude de aperto da bucha min./máx.	1,5-13 mm
Peso da máquina com bateria	1,9 kg

Art.-Nr.	5701 405 000
Qt./Emb.	1
Incluido	Sem baterias e acessórios em caixa de cartão
Tensão nominal	18 V/DC
Rotações em vazio 1./2. Velocidade min./máx.	0-550/0-2000 U/min (rpm)
Binário duro/macio máx.	140/60 Nm
Amplitude de aperto da bucha min./máx.	1,5-13 mm
Peso da máquina com bateria	2,3 kg

Fig. 44 - Berbequins usados no teste de autonomia das baterias [17].



(a)



(b)

Fig. 45 – Valores medidos nos berbequins usados nos testes: a) Berbequim 57078000 b) motor do berbequim 5701405000

Capítulo 5 - Resultados Experimentais e Discussão

A tabela 9 apresenta o resumo dos resultados da análise de avaria efetuada às baterias M-Cube, através de teste de diagnóstico ou medição com multímetro.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Tabela 9 – Resultados de análises às baterias M-Cube.

Bateria	Amperagem	versão BMS	Voltagem inicial (V)	Voltagem Final (V)	Voltagem média p/ Célula (V)	Desempenho %	Tipologia Avaria / queixa	Origem da avaria
1	4	1.7	18,2	14,5	3,64	35,9	Erro ao carregar	BMS
2	4	1.5	18,52	15,91	3,7	41,9	Erro ao carregar	BMS
3	4	1.7	0,0044	-	-	-	Erro ao carregar	BMS
4	4	1.5	20,5	16,28	4,1	82,9	Erro ao carregar	BMS
5	4	1.5	16,61	16,4	3,32	0,3	Erro ao carregar	BMS
6	4	1.5	20,5	16,3	4,1	80,2	Erro ao carregar	BMS
7	5	1.5	3,12	-	1 célula com 3,0 V, restantes com milésimas	-	Erro ao carregar	CÉLULAS
8	5	1.7	0,003	-	-	-	Erro ao carregar	BMS
9	4	2.0	17,02	17	4 células com valores de 1V, restantes com valores de 3,7	0,3	Erro ao carregar	CÉLULAS
10	5	1.5	19,3	16,1	2 células com valores de 2,9 V, restantes com 4,1 V	53,9	Erro ao carregar	CÉLULAS
11	5	2.0	17,61	17,3	3,52	0,1	Erro ao carregar	BMS
12	5	1.5	3,44	-	1 célula com 3,0 V, restantes com milésimas	-	Erro ao carregar	CÉLULAS
13	5	1.7	0,0024	-	-	-	Erro ao carregar	BMS
14	5	1.5	15,51	-	3,1	-	Erro ao carregar	BMS
15	2	1.4	3,52	-	4 células com milésimas, duas com 3,5 V	-	Erro ao carregar	CÉLULAS
16	2	1.4	4,13	-	0,86	-	Erro ao carregar	BMS
17	4	2.0	0,00145	-	NÃO CONFORME	-	Erro ao carregar	BMS
18	5	1.5	3,7	-	0,74	-	Erro ao carregar	BMS
19	4	1.5	19,32	16,32	2 célula com 3,0 V, restantes com milésimas	52	Erro ao carregar	CÉLULAS
20	5	1.5	5,88	-	1,17	-	Erro ao carregar	BMS
21	4	1.5	0,0045	-	-	-	Erro ao carregar	BMS
22	4	1.5	2,66	-	0,53	-	Erro ao carregar	BMS
23	4	1.5	20,3	16,46	4,06	85,4	Erro ao carregar	BMS
24	5	1.5	18,12	16,58	3,62	22,1	Erro ao carregar	BMS
25	4	1.5	18,18	16,4	3,63	29,5	Erro ao carregar	BMS
26	5	1.5	20,4	16,39	4,08	80,1	Autonomia	S/ avaria
27	5	1.5	3,70	-	0,73	-	Erro ao carregar	BMS
28	4	1.7	19,5	3,9	3,81	65,4	Autonomia	CÉLULAS
29	5	1.5	3,52	-	0,7	-	Erro ao carregar	BMS
30	5	1.5	19,3	15,96	2 células não conformes com	54,8	Erro ao carregar	BMS (OXIDAÇÃO) CÉLULAS
31	4	1.7	16	-	4 células com valores de 1,5V	-	Erro ao carregar	Células
32	4	2.0	20,6	16,41	4,2	82,5	Erro ao carregar	BMS
33	5	1.5	17,38	16,09	3,47	6,1	Erro ao carregar	BMS
34	5	1.5	17,54	16,9	3,5	0,1	Erro ao carregar	BMS
35	2	1.4	3,47	3,47	0,65	-	Erro ao carregar	Células e BMS
36	4	2.0	20,9	16,38	4,18	91,5	Autonomia	S/ avaria
37	4	2.0	20,52	16,27		79,1	Autonomia	S/ avaria
38	4	2.0	19,24	17,68	2 células com 2,6V, restantes com 4V	2,5	Erro ao carregar	células
39	5	1.5	20,44	16	4,08	75,6	Autonomia	S/ avaria
40	5	1.5	20,52	16,44	4,1	84,8	Autonomia	S/ avaria
41	5	1.5	20,7	16,27	4,14	90,3	Autonomia	S/ avaria
42	5	1.5	20,6	16,05	4,12	88,2	Autonomia	S/ avaria
43	4	2.0	19,5	17,45	2 células com 2,4 V restantes com 4V	14,3	Erro ao carregar	células
44	4	2.0	20,79	16,24		85,6	Autonomia	S/ avaria
45	5	1.5	11,01	-	2,2	-	Erro ao carregar	BMS

5.1- Baterias com erro de carregamento

No conjunto analisado, foram detetadas 36 baterias com erro no carregamento. Neste conjunto, apenas 26 apresentaram uma voltagem máxima (com carga completa), as restantes apresentavam valores abaixo dos 18 V (Fig. 46), valor crítico para a operação normal da bateria.



Fig. 46 – Verificação de voltagem e estado visual da BMS

Atendendo à tipologia de clientes e ser um produto para uso profissional, o estado “normal” das placas BMS existentes nas baterias é apresentado na Fig. 47 onde se pode ver que se encontram totalmente cobertas por sujidade e partículas metálicas. Em nenhuma das baterias se verificou que os fusíveis existentes na BMS estavam danificados, quer o fusível de 10A (fusível de carga) quer fusível de descarga (metálico), no entanto, foi verificado a existência de 2 baterias queimadas, uma bateria com pista da BMS queimada (Fig. 39b), 1 bateria com oxidação num condensador (Fig. 49) devido a mau isolamento / impermeabilização da BMS. A tabela 10 resume estes resultados e a figura 50 a voltagem máxima de baterias com erro no carregamento.

Mestrado em Engenharia de Materiais

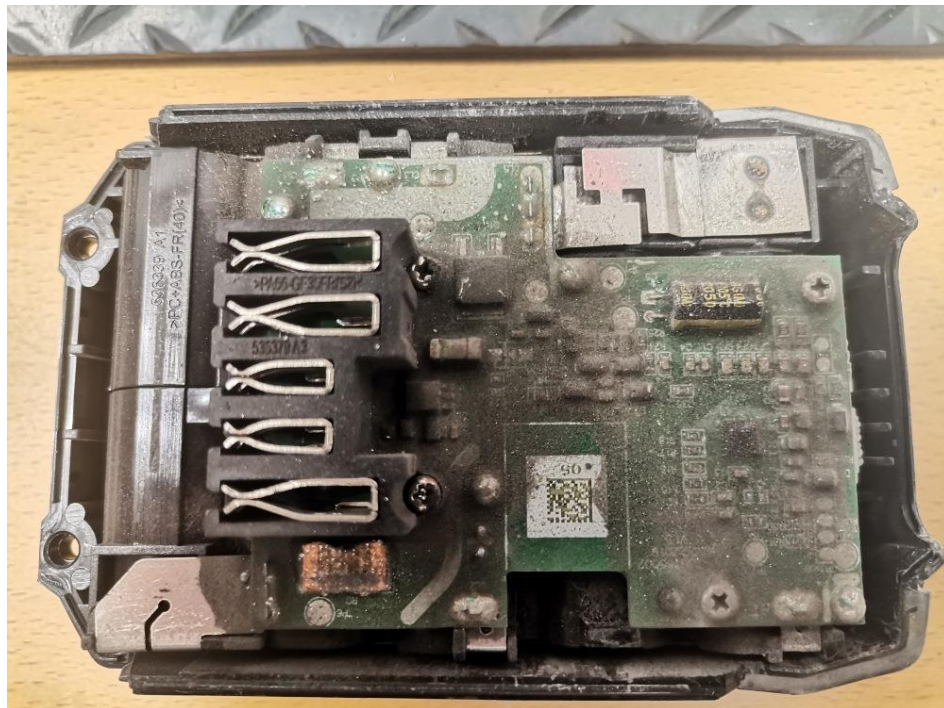


Fig. 47 – BMS com sujidade excessiva (partículas metálicas).

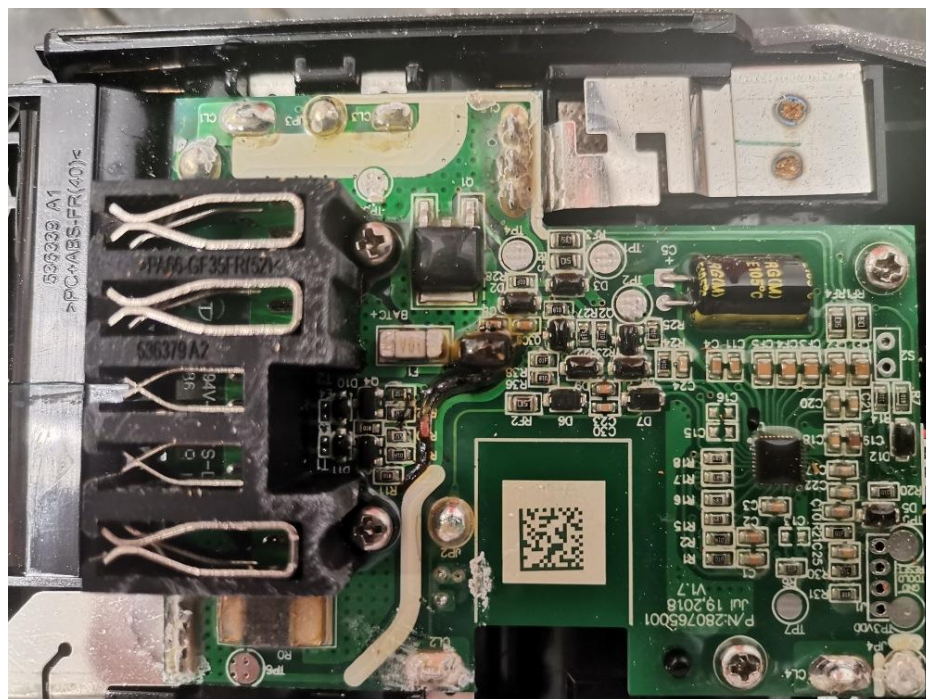


Fig. 48 – BMS queimada com sinais de sobreaquecimento.

Mestrado em Engenharia de Materiais

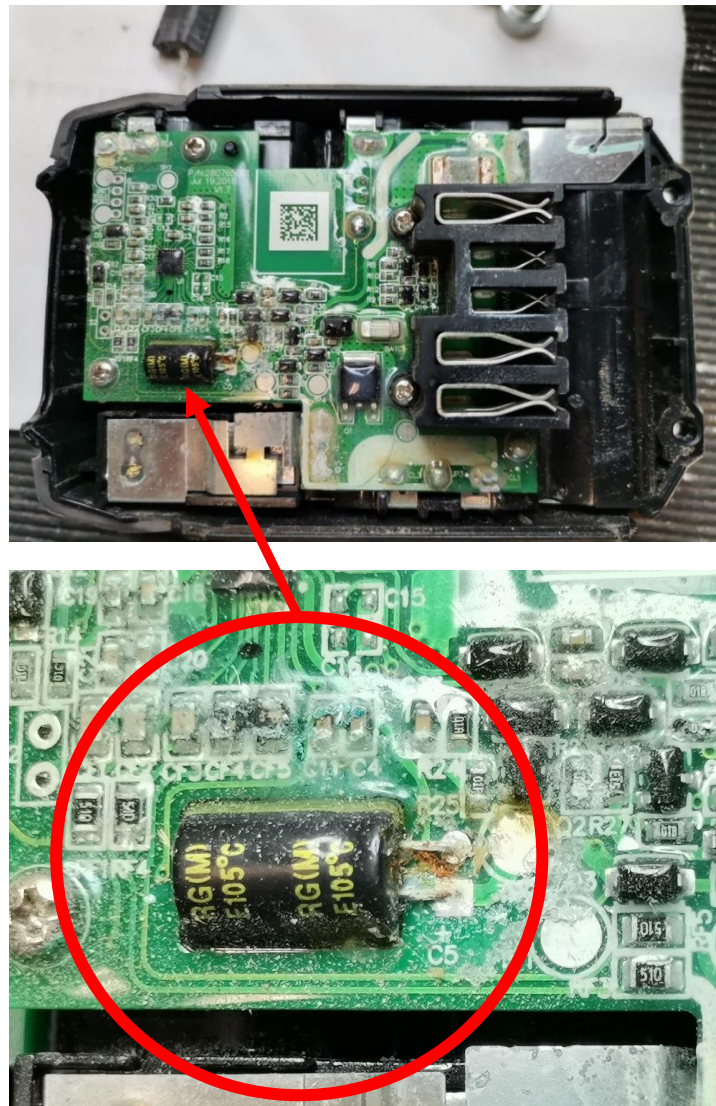


Fig. 49 – BMS com oxidação de componente

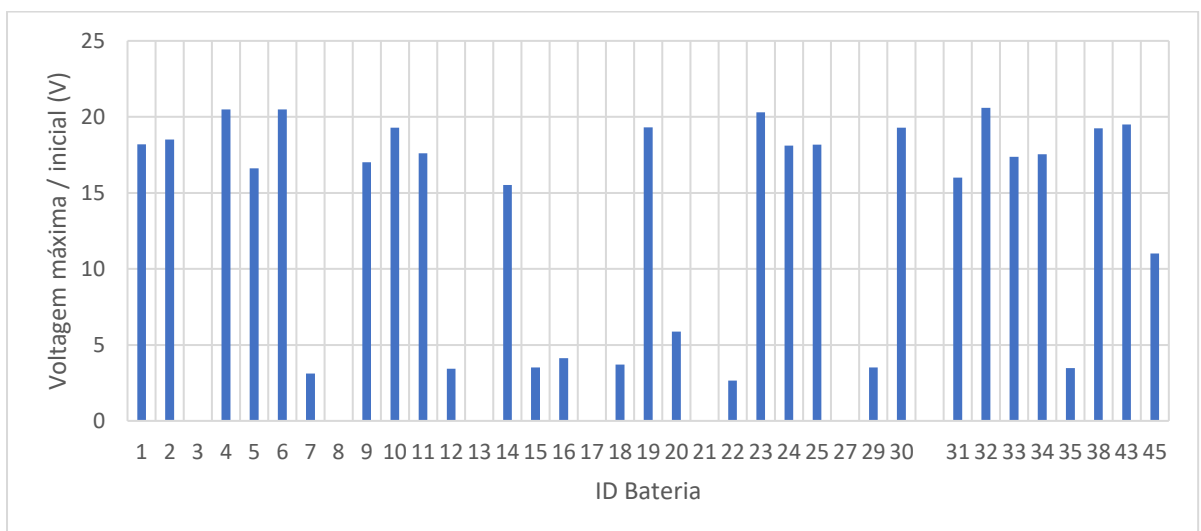


Fig. 50 – Voltagem máxima de baterias com erro no carregamento.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Tabela 10 – Baterias com avaria

Bateria	Origem da avaria		
	Falha na BMS	Falha na Célula	Falha de Componente
1	X		
2	X		
3	X		
4	X		
5	X		
6	X		
7		X	
8	X		
9		X	
10		X	
11	X		
12		X	
13	X		
14	X		
15		X	
16	X		
17	X		
18	X		
19		X	
20	X		
21	X		
22	X		
23	X		
24	X		
25	X		
27	X		
29	X		
30		X	OXIDAÇÃO COMPONENTE
31		X	
32	X		
33	X		
34	X		
35	X		
38		X	
43		X	
45	X		

Mestrado em Engenharia de Materiais

Das 36 baterias que apresentavam falha no carregamento foi verificada a voltagem das 10 células (em par), no caso das baterias de 4Ah e 5 Ah e 5 células no caso das baterias de 2 Ah, tendo-se verificado que em 8 das 36 baterias as células NMC não apresentavam todas o mesmo valor, encontrando-se algumas abaixo dos 3,0 V, valor crítico para o carregamento da célula. A figura 51 mostra o gráfico representativo da voltagem nas várias células constituintes da bateria.

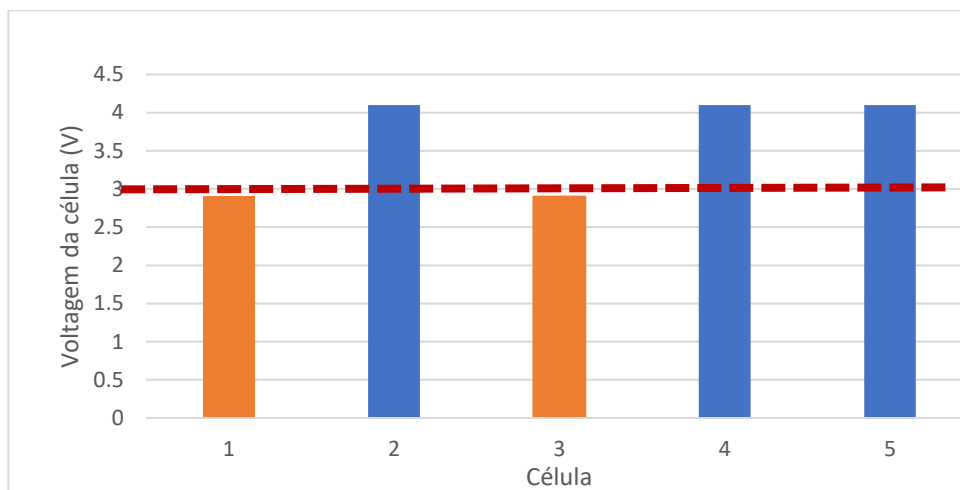


Fig. 51 – Gráfico representativo da distribuição da voltagem pelas células da bateria

De uma forma geral, muitas das baterias com erro no carregamento já não apresentavam uma carga total (20,50 V). A tensão nas baterias é um dos indícios de que a mesma já não se encontra em condições e assim desta forma não irá ter um desempenho ideal, pois tem células que já não estão a assumir a totalidade da carga. Um dos fatores que contribui para a degradação das células é a temperatura, seja ela gerada pelo carregamento, quer pela descarga. A Wurth possui dois tipos de carregadores, apesar de nos testes ter sido utilizado apenas o modelo “fast”. Um dos modelos trata-se de um carregador standard recomendado para uso de baterias até 4Ah, enquanto o modelo fast é para uso até 6Ah. No modelo fast o que acontece é que o tempo de carga é inferior, havendo assim um aumento de temperatura. O mesmo acontece com a descarga, pois existem equipamentos que consomem a energia da bateria em 15 minutos e outros que a bateria tem uma duração de 1 hora. Portanto, uma bateria que seja sujeita ao mesmo número de ciclos, mas a sua carga seja feita de forma moderada e o consumo da carga seja feito de forma moderada tem certamente um desempenho mais elevado do que uma bateria que seja utilizada com carregamentos rápidos e esteja a ser utilizada num equipamento de elevado consumo.

Para o utilizador da bateria / ferramenta o desempenho da bateria está sempre relacionado com a durabilidade da bateria ou a perda de potência da máquina em trabalho. Com o equipamento de teste ATGB 1200, fig. 52, é possível testar-se a bateria e verificar qual o comportamento que a mesma tem, independentemente do equipamento em que está a ser utilizado.

Mestrado em Engenharia de Materiais



Fig. 52 – Leitura de resultados das baterias

5.2- Baterias com baixa autonomia.

Na tabela 11 estão resumidas as baterias reclamadas com baixa autonomia. Foram testadas 9 baterias, sendo que destas apenas uma tinha a sua performance abaixo de 75 %, face ao valor teórico para a sua classe de bateria. Na figura 54 está representado o desempenho das baterias analisadas.

Tabela 11 – Resumo da análise das baterias com baixa autonomia.

Bateria	Tipologia Avaria / queixa	Origem da avaria		
		Falha no BMS	Falha na célula	Falha de componente
26	Autonomia	Sem avaria		
28			X	
36		Sem avaria		
37		Sem avaria		
39		Sem avaria		
40		Sem avaria		
41		Sem avaria		
42		Sem avaria		
44		Sem avaria		

Mestrado em Engenharia de Materiais

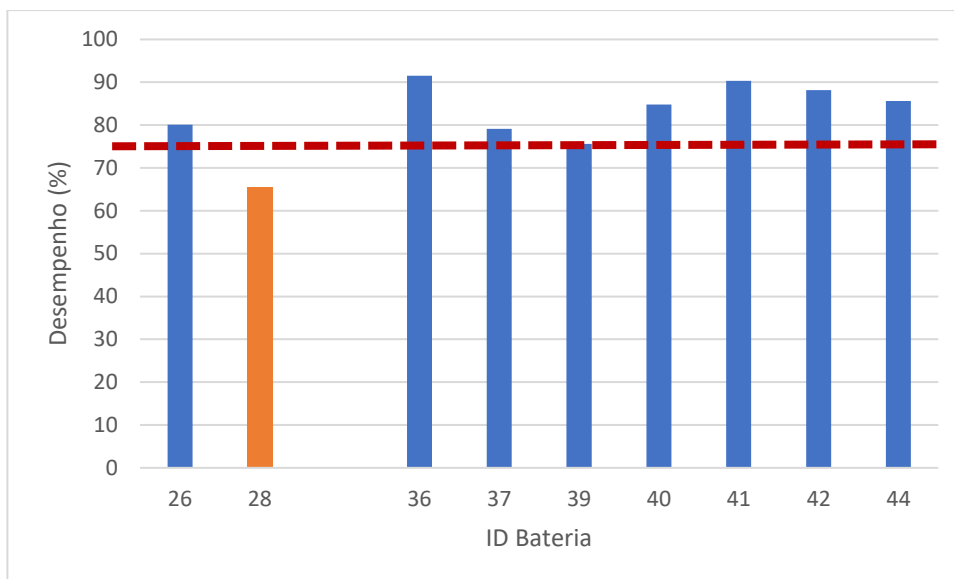


Fig. 53 – Gráfico do desempenho das baterias reclamadas por motivo de baixa autonomia

Autonomia de equipamentos

O desempenho de uma bateria e a autonomia que confere a um equipamento depende do consumo energético do mesmo. O teste de autonomia efetuado em dois equipamentos semelhantes mas com diferentes consumos revelou que:

- Na máquina 57018000 a bateria teve uma durabilidade de 57 min
- Na máquina 5701405000 a bateria teve uma durabilidade de 40 min.

O que acontece é que a mesma bateria, com as mesmas características técnicas, tem durabilidade distinta mediante o equipamento e para uma correta análise é necessário que exista sempre o mesmo parâmetro de análise. Uma bateria utilizada num equipamento com baixo consumo (abaixo de 10 W), não sofre aquecimento durante a descarga, tendo por isso um melhor desempenho e permitindo uma maior autonomia do equipamento. Uma bateria instalada numa ferramenta com elevado consumo (acima de 20 W) estará sujeita a um maior aquecimento o que leva a uma redução do seu desempenho. Assim, o desempenho de uma bateria tem tendência a diminuir com maior rapidez nos casos de baterias utilizadas de forma intensiva e/ou em equipamentos de elevado consumo energético.

5.4 - Resumo e discussão de resultados

O principal objetivo deste estudo era determinar a origem dos problemas ocorridos em baterias devolvidas por clientes por mau funcionamento. Na amostra escolhida, todas as baterias tinham a mesma marca e modelo das células, mas apresentavam algumas diferenças nomeadamente em:

- amperagem
- versão da placa BMS

O facto de existirem várias versões de placas BMS é por si só um sinónimo de melhorias ou evoluções na placa para melhorar algo, seja o desempenho, seja a tentativa de resolução ou minimização de problemas. Nas baterias analisadas, 73 % apresentaram problemas relacionados com placas BMS, retirando a este cálculo as 8 baterias que não tem qualquer avaria. Assim, da amostra

Mestrado em Engenharia de Materiais

analisada de baterias M-Cube, grande parte das avarias deve-se a mau funcionamento / avaria da placa BMS.

Um fator importante desta análise está relacionado com a exatidão da análise das reclamações dos clientes, compreender a veracidade das supostas avarias e ajudar a determinar as causas ou origem das mesmas. Na figura 54 está esquematizada a forma de obtenção dos dados das baterias e seus resultados, as avarias estão divididas inicialmente em dois grupos:

- erro de carregamento
- baixa autonomia.

Verificou-se também que praticamente todas as baterias que apresentavam avaria na placa BMS tinham a placa contaminada por partículas metálicas / sujidade o que por si só pode indiciar que o verniz de isolamento colocado na placa para proteger a mesma pode ter falhas e os componentes estarem a falhar devido a esta contaminação, esta situação é visível na BMS que apresenta o condensador com oxidação, o que também indicia que a bateria esteve a operar num meio húmido. As avarias com erro de carregamento foram divididas em dois grupos:

1. 11 baterias com voltagem inicial máxima superior a 18V
2. 26 baterias com voltagem inicial máxima inferior a 18V.

As baterias que apresentavam valores inferiores a 18 V já apresentavam células com avaria, normalmente uma ou duas células com valores abaixo dos 2,5 V, ou até mesmo valores perto de zero. Nas baterias em que os valores eram acima dos 18 V, a grande maioria dos problemas está na placa BMS já que as células da bateria se encontravam com valores normais e não tinham células mortas. A medição das células não é por si só uma forma de avaliar e definir a causa das avarias, contudo quando uma célula apresenta valores muito baixos e as restantes tem valores normais indica que não foi falha da placa, pois caso o fosse todas as células estariam por igual. Para uma análise detalhada é sempre necessário retirar o bloco de células da caixa exterior, fazer uma leitura de voltagem pelos 5 blocos de células e verificar a existência de:

- acumulação de sujidade
- partículas metálicas
- sinais de humidade
- sinais de sobreaquecimento
- sinais de corrosão na placa BMS ou nas células
- derrame das células.

Nas baterias com erro de carregamento foi verificado que existia um total de 27 baterias que apresentavam avaria na placa BMS, sendo que as restantes 8 tinham problemas nas células. Nas avarias de baixa autonomia foi apenas detetado um caso em que a bateria se encontra abaixo do desempenho expectável, este valor foi especificado pelo fabricante e pelo grupo Würth como valor mínimo recomendável para operar com os equipamentos.

Mestrado em Engenharia de Materiais

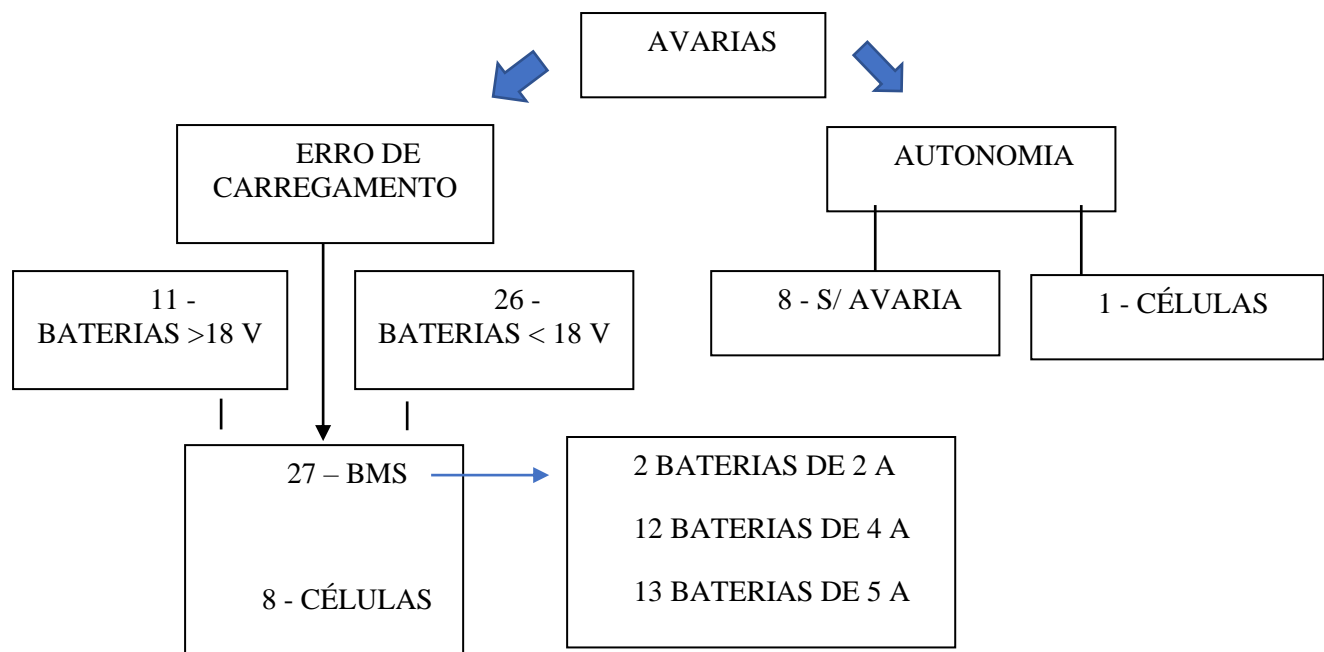


Fig. 54 – Esquema de resultados

Os resultados mostram que no caso das baterias com falta de autonomia da bateria, foi detetada apenas uma bateria que já se encontrava abaixo dos 75% de desempenho. Estudos já desenvolvidos pelo fabricante mostram que o número de ciclos não é algo que seja muito relevante, mas o mais importante é o desempenho que a bateria tem durante a sua vida útil. O desempenho da bateria vai decrescendo mediante o tipo de utilização, se a mesma está sempre a ser carregada num carregador rápido, se está a ser utilizada de forma constante num equipamento de elevado consumo. Estas cargas e descargas rápidas geram calor que vai influenciar as células, contribuindo para a sua deterioração. Quando as placas BMS tem problemas no seu isolamento de proteção, o facto das baterias trabalharem em ambientes contaminados, seja por sujidade, partículas de metálicas ou humidade podem danificar tanto a placa BMS como as células. O equipamento de diagnóstico não permite saber o número de ciclos ao qual a bateria já foi sujeita, contudo, o desempenho verificado em cada uma, traduz a sua utilização.

No caso das baterias com erro de carregamento, a grande maioria está associada a falhas da placa BMS, pela evolução das versões é perceptível que o fabricante já efetuou vários “*upgrades*”, no entanto está claro que um ponto de melhoria será tornar a BMS mais fiável. Perante a análise feita vão ser apresentadas duas propostas a fim de existir uma redução de custos:

- Disponibilização de placas BMS para substituir nas baterias que apresentem as células conformes
- Melhoramento da placa BMS

No que toca à reciclagem, atualmente é feita apenas a separação das baterias com base na composição dos seus constituintes, sendo posteriormente a mesma enviada para um centro de reciclagem. Pretende-se também apresentar uma proposta para que as baterias passem a ser reparadas, substituindo as células que estejam danificadas. sendo que para isso será necessário que o fabricante das placas passe a fornecer as mesmas sem serem montadas na bateria. Isto irá permitir a redução de

Baterias de lítio Würth M-Cube, suas tipologias, durabilidade e reciclagem.

Mestrado em Engenharia de Materiais

baterias enviadas para a reciclagem e reduzir os custos com as reparações / substituição. Esta proposta fica sempre pendente de aprovação da Würth Alemanha pois até à presente data não é política do grupo a reparação deste tipo de produto.

Capítulo 6 – Conclusões

De uma forma geral pode-se constatar que a maioria as “avarias” nas baterias da Gama MCube de 18 V tem origem na placa BMS, ou seja em mais de 57% das baterias analisadas a avaria estava localizada na placa BMS, e não se verificou que as avarias fossem numa versão de BMS em específico, nem no mesmo modelo de amperagem. Na generalidade não foram encontrados componentes queimados que causassem a falha da BMS. Nos casos em que as baterias apresentam células com valores desequilibrados das restantes, ou em que a célula já se encontra com valores extremamente reduzidos, ou seja, a célula encontra-se “morta” a causa da avaria é inconclusiva pois não temos forma de verificar se a avaria foi causada por avaria da célula ou se por alguma avaria na BMS.

Os casos de “reclamações” de falta de autonomia, apenas se verificou haver mesmo avaria real numa situação, numa bateria de 5A, mas como não existe forma de verificarmos os números de ciclos já efetuados não se pode concluir qual o motivo pelo qual a mesma já está abaixo do desempenho espetável. Contudo o modelo de bateria de 5 A está implementado nestas máquinas há pouco mais de um ano, se considerarmos que cada bateria foi sujeita a um carregamento diário iríamos ter cerca de 264 carregamentos por ano numa bateria. É claro que nem todas as baterias estão sujeitas às mesmas condições de trabalho, cargas completas/incompletas, cuidados de manuseamento, entre outros, as quais contribuem e em muito para a durabilidade das mesmas.

Em relação à reciclagem é um processo que exige um grande cuidado logo desde início, é necessário o cuidado na separação das baterias, que não sejam misturadas baterias de lítio com outros compostos por produtos químicos diferentes. Quando o desmantelamento das baterias é feito, é necessário proceder à descarga das células e só depois é possível iniciar o processo de trituração, separação dos compostos das células, isto para que não exista a possibilidade de acidente.

Além do processo de reciclagem ser dispendioso é difícil de obter materiais reciclados com elevado nível de pureza para reutilização em baterias de lítio.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Capítulo 7 – Trabalho Futuro

Em conjunto com todo o grupo Wurth será partilhada a informação da análise para contribuir para um melhoramento das baterias de lítio do tipo NMC, permitindo aumentar a durabilidade, fiabilidade.

A partilha de informações com o centro de investigação da Wurth sediado na Alemanha é essencial para a rastreabilização dos problemas detetados de forma a serem tomadas medidas corretivas de forma a evitar recorrências.

Atualmente os custos de reciclagem neste momento são bastante elevados pois não é feita qualquer reutilização de células conformes, sendo à data enviadas para um centro de reciclagem acreditado.

A proposta da reutilização / reparação das baterias também será colocada para apreciação da administração com vista a combater a redução de baterias a serem enviadas para a reciclagem, contribuindo para a melhoria do meio ambiente e por sua vez para a redução de custos e de consumo de metais raros.

Toda esta mudança é feita sempre em conjunto com as diretivas do grupo Wurth que cada vez mais estão inclinadas para a certificação ambiental em todas as concessionárias do grupo a nível Europeu.

Mestrado em Engenharia de Materiais

Referências bibliográficas:

1. Warner, John, The handbook of lithium-Ion Battery Pack Design, Chemistry, Components, Types and Terminology, 2005
2. linqip.com, consultado em 29/07/2022
3. galooli.com, consultado em 13/06/2022
4. Miranda, António Manuel, “Tecnologias de Armazenamento de Energia – Identificação do Potencial e Aplicações”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores, FEUP, 2011. Adolf Würth GmbH & Co, consultado em 28/07/2022
5. Energy Density Development Roadmap, consultado em 15/6/2022
7. Targray, consultado em 26/09/2022
8. Departamento de Energia dos EUA, consultado em 25/09/2022
9. rmis.jrc.ec.europa., consultado em 10/06/2022
10. Batteryuniversity.com, consultado em 20/07/2022
11. foeurope.org, consultado em 10/06/2022
12. sta-eletronica, consultado em 15/09/2022
13. Kurzweil et al, 2019, researchgate.net, consultado em 20/09/2022
14. Cortés, Felipe, Metodologías para la evolución, caracterización y reutilización de baterías de lítio en formato 18650 para aplicaciones de segunda vida, , Ingeniería Eléctrica, 2021
15. M Contestabile, S Panero, B Scrosati, “A laboratory-scale lithium battery recycling process” 4th International Battery Recycling Congress, Hamburg, Germany, 1–3 July, 1998.1,Pages 75-78, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00261-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00261-X).
16. Ronchini, Carolina “Separação do material catódico e anódico de baterias de íão lítio” Mestrado em Engenharia Elétrica, 2022, páginas 21-31.
17. Doose, S.; Mayer, J.K.; Michalowski, P.; Kwade, A. “Challenges in Ecofriendly Battery Recycling and Closed Material Cycles: A Perspective on Future Lithium Battery Generations”Metals 2021, 11, 291. <https://doi.org/10.3390/met11020291>
18. Second life storage, consultado em 15/06/2022
19. Würth, adaptado em 26/09/2022
20. Manual de utilizador ATGB 1200 V.1.2012 batteryuniversity.eu GmbH, adaptado em 23/05/2023
21. Masataka Wakihara, Recent developments in lithium ion batteries, Materials Science and Engineering: Reports, Volume 33, Issue 4, 2001, Pages 109-134,[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00030-4).
22. soselectronic.com, consultado em 10/09/2022