



# **Valorização das Baterias de Iões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos**

Mestrado em Engenharia Automóvel

Isabela Muniz Magdalon

Leiria, setembro de 2021.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*



# **Valorização das Baterias de Iões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos**

Mestrado em Engenharia Automóvel

Isabela Muniz Magdalon

Dissertação realizada sob a orientação da Professora Doutora Fátima Barreiros, Professora da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria e do Professor Doutor Helder Santos, Professor da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

Leiria, setembro de 2021.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

**"The past serves to highlight our shortcomings and give us indications for the future's progress."**

**Henry Ford**

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Dedicatória

O presente trabalho retrata o resultado de um percurso acadêmico que decidi escolher. Contudo, tal não seria possível sem a ajuda de algumas pessoas a quem agradeço, particularmente:

Inicialmente quero agradecer à Deus por me guiar nas horas que mais precisei, sozinha e em um país novo.

Quero agradecer à minha família pelo esforço, por todo o carinho, motivação e apoio emocional que me deram ao longo dos anos, pois sem a ajuda deles não poderia ter concluído mais esta etapa na minha vida.

Quero agradecer aos orientadores deste projeto, especialmente a Professora Doutora Fátima Barreiros e ao Professor Doutor Helder Santos por todo o apoio, partilha de conhecimento e por toda a paciência que tiveram durante a execução do trabalho.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Resumo

O presente estudo é dedicado à análise de soluções para a valorização de baterias de íões lítio em fim de vida provenientes de veículos elétricos, dando-se um enfoque especial aos procedimentos na área de recuperação, de reutilização e de reciclagem, considerando a preocupação com o meio ambiente e a viabilidade económica.

A revisão bibliográfica efetuada permitiu identificar e analisar trabalhos já existentes, através de estudos sobre a evolução das baterias até às baterias de íões lítio em veículos elétricos, permitiu a identificação dos parâmetros necessários à caracterização da bateria de íões lítio e as diferentes soluções para a sua valorização em fim de vida.

A análise de estudo apresenta os procedimentos para valorização das baterias de íões lítio em fim de vida de veículos elétricos, enfatizando os métodos adotados para o uso da bateria em cada área analisada. Foram analisados estudos para a recuperação de baterias de íões lítio, os riscos que envolvem o procedimento e os métodos utilizados. Para reutilização foram identificadas aplicações das baterias em diversas áreas para armazenamento de energia elétrica, analisado o tempo de vida útil em segunda vida e as vantagens associadas para diferentes aplicações. No que respeita à reciclagem foram analisados os métodos mais utilizados para a recuperação dos materiais das baterias, avaliando a quantidade de matéria-prima recuperada e os custos associados, considerando a viabilidade económica e o benefício para o meio ambiente.

Verificou-se que na hierarquia da gestão de baterias de íões lítio em fim de vida dos veículos elétricos todas as metodologias são importantes, porém há preferência no aproveitamento (começando pela recuperação e em seguida pela reutilização) das baterias a fim de extrair o máximo de valor económico e minimizar impactos ambientais. Contudo, a reciclagem é o futuro para a recuperação dos materiais das baterias para a fabricação de outras baterias e assim retornando-a para a cadeia de valor.

**Palavras-chave:** "Veículos elétricos"; "Baterias de íões lítio"; "Recuperação"; "Reutilização"; "Reciclagem".

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Abstract

The present study is dedicated to the analysis of solutions for the valorization of lithium-ion batteries at the end of life of electric vehicles, with a special focus on the procedures in the areas of recovery, reuse, and recycling, considering the concern with the environment and the economic viability.

The literature review was able to identify and analyze existing works, through studies on the evolution of batteries until the lithium-ion batteries in electric vehicles, allowing the identification of the parameters necessary for the characterization of the lithium-ion battery and the different solutions for its end-of-life recovery.

The study analysis presents the procedures for the valorization of lithium-ion batteries at the end of life of electric vehicles, emphasizing the methods adopted for battery use in each area analyzed. Studies for lithium-ion battery recovery, the risks involved in the procedure, and the methods used were reviewed. For reuse, battery applications in different areas were identified for electrical energy storage, the time of useful life in second life was analyzed, as well as the advantages associated for different applications. Regarding recycling, the most used methods for the recovery of battery materials were analyzed, evaluating the amount of raw material recovered and associated costs, considering the economic viability and the benefit to the environment.

It was found that in the hierarchy of end-of-life lithium-ion battery management for electric vehicles all methodologies are important, but there is preference in the recovery (beginning with recovery and then reuse) of batteries in order to extract maximum economic value and minimize environmental impacts. However, recycling is the future for the recovery of battery materials for the manufacture of other batteries and thus returning it to the value chain.

**Keywords:** "Electric vehicles"; "Lithium-ion batteries"; "Recovery"; "Reuse"; "Recycling".

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Listas de Figuras

Figura 1.1: Crescimento de vendas de veículos elétricos 2010 a 2019, adaptado de Justus (2020).....	2
Figura 1.2: Emissão de CO <sub>2</sub> eq/km considerando o ciclo de vida de veículos elétricos e de veículos de motor de combustão que utilizam diesel/gasolina, adaptado de Mathieu (2020). .....	3
Figura 2.1: Funcionamento de uma bateria de íon lítio, adaptado de Berckmans et al. (2017). .....	12
Figura 2.2: Bateria de íões lítio em processo de abertura, adaptado de Pinto (2018).....	13
Figura 2.3: Sistema de gestão da bateria, adaptado de Pinto (2018). .....	17
Figura 2.4: Composição de uma bateria de íões lítio semiaberta, adaptada de Pinto (2018). .....	17
Figura 2.5: Composição de uma bateria de íões lítio aberta, adaptado de Pinto (2018).....	18
Figura 2.6: Países onde são produzidos os materiais mais importantes para as baterias de íões lítio, adaptado de Chen et al. (2019).....	19
Figura 2.7: Histórico do preço de baterias de íões lítio desde 2010 com previsão até 2030, adaptado de Pinto (2018).....	21
Figura 2.8: Composição dos principais cátodos da bateria, adaptado de Pinto (2018). .....	23
Figura 2.9: <i>Packs</i> compostos por diferentes módulos e células de baterias de veículos elétricos, adaptado de Harper et al. (2019).....	24
Figura 2.10: Ciclo de vida da bateria de íões lítio, adaptado de Casals et al. (2019).....	26
Figura 2.11: Soluções para baterias de íões lítio em fim de vida, adaptado de “ <i>Element Energy</i> ” (2020).....	26
Figura 2.12: Instalações de reciclagem de baterias de íões lítio mundialmente, adaptado de Chen et al. (2019).....	35
Figura 2.13: Esquema dos métodos de reciclagem por hidrometalurgia, pirometalurgia e reciclagem direta, adaptado de Chen et al. (2019).....	39
Figura 2.14: Comparação dos métodos mais usados para a reciclagem de baterias de íões lítio, adaptado de Harper et al. (2019) .....	40
Figura 3.1: Sistema da bateria de um veículo elétrico, adaptado de Xiong et al. (2020). ....	44
Figura 3.2: Tipos de falhas para cada área específica do sistema de bateria, adaptado de Xiong et al. (2020) .....	44

Figura 3.3: Esquema da montagem dos equipamentos do Projeto Sunbatt, adaptado de Casals et al. (2019) .....	64
Figura 3.4: Variação do SOH e SOC com o tempo para a aplicação para suporte de carga rápida de VE, adaptado de Casals et al. (2019).....	67
Figura 3.5: Variação do SOH e SOC com o tempo para a aplicação para consumo próprio, adaptado de Casals et al. (2019).....	68
Figura 3.6: Variação do SOH e SOC com o tempo para a aplicações de regulamentação da área e autoconsumo, adaptado de Casals et al. (2019) .....	68
Figura 3.7: Variação do SOH e SOC com o tempo para a aplicação de adiamento de transmissão, adaptado de Casals et al. (2019).....	69
Figura 3.8: Fração dos materiais reciclados de baterias de íons lítio na empresa <i>Duesenfeld</i> usando o processo hidrometalúrgico associado ao mecânico, adaptado de “ <i>Duesenfeld</i> ” (s.d.) .....	79
Figura 3.9: Fração dos materiais reciclados de baterias de íons lítio na empresa <i>Duesenfeld</i> usando o processo mecânico, adaptado de “ <i>Duesenfeld</i> ” (s.d.) .....	79

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Diferentes tipos e características de baterias utilizadas em veículos elétricos, adaptado de Hannan et al. (2018) .....	11
Tabela 2.2: Comparação da procura de materiais para baterias de íões lítio em 2019 e estimativa para 2030, adaptado de Justus (2020) .....	20
Tabela 2.3: Configurações geométricas das células de baterias de íões lítio, adaptado de Miao, Hynan, Jouanne e Yokochi (2019) .....	21
Tabela 2.4: Principais indicadores de desempenho de uma bateria de íões lítio conforme o tipo de composição química utilizada no cátodo, adaptado de Miao et al. (2019).....	22
Tabela 2.5: Características físicas de módulos de células conforme sua geografia, adaptado de Harper et al. (2019) .....	24
Tabela 2.6: Resumo de estudos relacionados com a recuperação de baterias de íões lítio ..	28
Tabela 2.7: Resumo de estudos relacionados com a reutilização de baterias de íões lítio. .	30
Tabela 2.8: Resumo de estudos relacionados com a reciclagem de baterias de íões lítio ...	33
Tabela 2.9: Comparação dos métodos mais utilizados na reciclagem, adaptado de Hua et al. (2020) e Steward, Mayyas e Mann (2019) .....	40
Tabela 2.10: Resumo de estudos relacionados com o descarte de baterias de íões lítio .....	41
Tabela 3.1: Comparação de preço para desmontagem de uma bateria, módulo ou célula, adaptado de Rallo et al. (2020).....	61
Tabela 3.2: Processos pirometalúrgicos para reciclagem de baterias de íões lítio, adaptado de Chen et al. (2019).....	73
Tabela 3.3: Processos hidrometalúrgicos para reciclagem de baterias de íões lítio, adaptado de Chen et al. (2019).....	77
Tabela 3.4: Métodos de reciclagem direta para baterias de íões lítio, adaptado de Chen et al. (2019).....	81
Tabela 3.5: Poupança na reciclagem de materiais de cátodos de baterias de íões lítio face ao uso de materiais virgens, adaptado de Steward et al. (2019).....	83

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

## Listas de Siglas

AC/DC	Corrente Alternada/Corrente Contínua ( <i>Alternate Current/Direct Current</i> )
BMS	Sistema de Gestão da Bateria ( <i>Battery Management System</i> )
CAN	Rede de Controle da Área ( <i>Controller Area Network</i> )
CC	Corrente Contínua
CV	Tensão Constante ( <i>Constant Voltage</i> )
DCM	Modo de Corrente Descontínua ( <i>Discontinuous Current Mode</i> )
LCO	Lítio Óxido de Cobalto ( <i>Lithium Cobalt Oxide</i> )
LFP	Lítio Ferro Fosfato ( <i>Lithium Iron Phosphate</i> )
LIB	Bateria de íões lítio ( <i>Lithium-Ion Battery</i> )
Li-Ion	Íões Lítio ( <i>Lithium-Ion</i> )
LMO	Lítio Óxido de Manganês ( <i>Lithium Manganese Oxide</i> )
LTO	Lítio Titânio ( <i>Lithium Titanate</i> )
NCA	Lítio Níquel Cobalto Alumínio ( <i>Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide</i> )
NiCd	Níquel-Cadimó
NiMH	Níquel/Hidreto Metálicos
NMC	Lítio Níquel Manganês Óxido de Cobalto ( <i>Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide</i> )
PHEV	Veículo Elétrico com Encaixe Híbrido ( <i>Plug-in Hybrid Electric Vehicle</i> )
RUL	Fim de Vida Útil ( <i>Rest of Useful Life</i> )
SEI	Interface de Eletrólito Sólido ( <i>Solid Electrolyte Interface</i> )
SOC	Estado de Carga ( <i>State of Charge</i> )

SOF	Estado de Função ( <i>State of Function</i> )
SOH	Estado de Saúde ( <i>State of Health</i> )
VE	Veículos Elétricos

# Índice

Dedicatória .....	iii
Resumo .....	v
Abstract .....	vii
Listas de Figuras .....	ix
Lista de Tabelas .....	xi
Listas de Siglas .....	xiii
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Contexto e motivação .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Objetivos .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Estrutura do trabalho .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Revisão bibliográfica .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Evolução e parâmetros que caracterizam as baterias .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2. Baterias de íons lítio .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.1. Materiais utilizados nas baterias .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.2. Configurações geométricas e características das células .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2.3. Modelos de baterias utilizadas em veículos elétricos .....</b>	<b>23</b>
<b>2.3. Soluções para as baterias em fim de vida .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.1. Recuperação .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.2. Reutilização .....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.3. Reciclagem .....</b>	<b>33</b>
<b>2.3.4. Descarte .....</b>	<b>41</b>
<b>3. Análise de procedimento para valorização das baterias de veículos elétricos .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1. Recuperação .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1.1. Procedimentos de segurança .....</b>	<b>45</b>

3.1.2.	Tipos de falhas do sistema de bateria de íons lítio .....	46
3.1.3.	Métodos de diagnóstico de falhas do sistema da bateria.....	48
3.1.4.	Métodos de reparação de baterias em concessionários .....	57
3.1.5.	Resultados da análise .....	61
3.2.	Reutilização .....	63
3.2.1.	Aplicações de estudo do Projeto Sunbatt .....	65
3.2.2.	Resultado da análise .....	66
3.3.	Reciclagem.....	72
3.3.1.	Processos de reciclagem de baterias de íons lítio .....	72
3.3.2.	Resultado da análise .....	83
4.	Conclusão .....	87
4.1.	Proposta de trabalhos futuros .....	88
5.	Referências Bibliográficas .....	91

# 1. Introdução

## 1.1. Contexto e motivação

Os meios de transporte têm uma grande responsabilidade na emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a nível mundial. Os veículos (ligeiros de passageiros e comerciais) são responsáveis por uma boa parte da emissão de CO<sub>2</sub>, só a União Europeia contribui com cerca de 12% da emissão mundial, “*European Commission*” (2020). Com o objetivo de garantir um futuro mais sustentável, muitos países têm vindo a legislar no sentido de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> provenientes de veículos automóveis. Neste seguimento, 17 países anunciaram metas para a produção de veículos 100% de emissão zero ou a eliminação gradual dos veículos equipados com motores de combustão interna até 2050, Justus (2020). Na Europa, alguns países já apresentaram os seus planos para não produzirem mais veículos equipados com motores de combustão no intervalo temporal de 2025 e até 2040 como a Noruega, França, Alemanha e Reino Unido, Santos (2018).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, a poluição atmosférica é responsável por cerca de 3 milhões de mortes todos os anos, o que deve ao facto de 92% da população mundial viver em locais onde a concentração de poluentes ultrapassa o limite determinado, Linja-Aho (2020).

Com toda a poluição que ocorre a nível mundial, e de modo a reduzir as emissões de dióxido de carbono, muitos governantes têm legislado no sentido de impulsionar as vendas de veículos elétricos (VE). Quando comparados aos veículos equipados com motor a combustão interna, os veículos elétricos permitem a eliminação total das emissões de gases de escape do veículo, o que se traduz numa redução de gases de efeito estufa, quando associado a uma produção de energia elétrica renovável ou baseada em tecnologias de baixa intensidade carbónica, Justus (2020).

A indústria europeia de produção de veículos tem-se empenhado no desenvolvimento de modelos de veículos com menores emissões de CO<sub>2</sub>, ou seja, investindo na tecnologia de VE. Na Europa um veículo elétrico, em todo o seu ciclo de vida, é aquele que emite menos gases de efeito estufa, cerca de 10-20% comparativamente aos veículos equipados com motor a combustão, Justus (2020).

## Valorização das Baterias de Íons Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

A exigência de um Cenário de Desenvolvimento Sustentável tem levado a um aumento de consumo de materiais para a produção de baterias, o que tem preocupado o Cenário Político no desenvolvimento para os veículos elétricos. Em 2019 foi evitado o consumo de quase 600 mil barris de petróleo por dia, a nível global, com a utilização dos veículos elétricos, e para 2030 é previsto que se evite o consumo de mais barris de petróleo por dia em 2,5 milhões de produtos petrolíferos e mais 4,2 milhões de gasolina e diesel, Justus (2020).

Os veículos elétricos representavam cerca de 1% dos automóveis em circulação a nível global em 2019 e 2,6% das vendas de veículos automóveis novos, um aumento de 40% em comparação com o ano anterior. Em 2019 as vendas de veículos elétricos atingiram 2,1 milhões globalmente, equivalente a um aumento de 6% em comparação ao ano de 2018. Quando comparado com o ano 2010 o aumento é ainda mais significativo, sendo importante notar que em 2010 foram vendidos apenas 17 mil VE a nível mundial. Em 2019, as vendas de VE foram de 7,2 milhões, em que a China representava 47% do mercado mundial de vendas de veículos elétricos, Gorner e Teter (2020).

A figura 1.1 apresenta a evolução das vendas de veículos elétricos no período de 2010 a 2019.

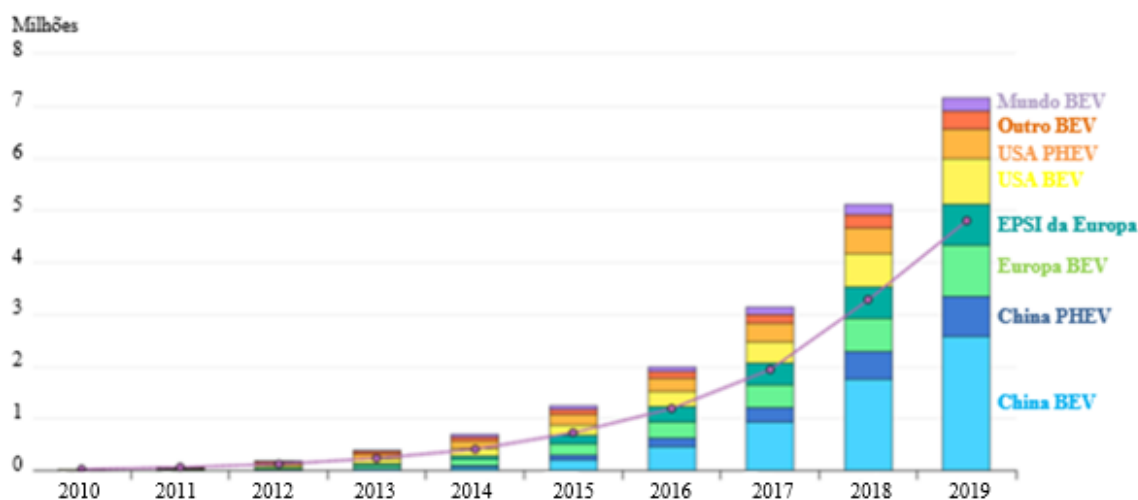


Figura 1.1: Crescimento de vendas de veículos elétricos 2010 a 2019, adaptado de Justus (2020).

As baterias de íons lítio são um componente fundamental para o veículo elétrico. Ao longo da última década as baterias de íons lítio têm evoluído de forma significativa. A título de exemplo, os modelos de veículos elétricos colocados no mercado em 2018 e 2019 apresentam uma densidade de energia da bateria em 20 a 100% superior àquela que

representavam os VE de 2012, já o custo da bateria diminuiu em cerca de 85% face ao custo de 2010, Justus (2020).

Uma recente pesquisa da Federação Europeia de Transporte e Ambiente faz a comparação da emissão de CO<sub>2</sub> entre os veículos elétricos e os veículos equipados com motor de combustão interna. O estudo considera o ciclo de vida de um VE desde a exploração para a obtenção dos materiais para a fabricação das baterias, o custo energético das mesmas, a fabricação do veículo e o consumo energético durante a sua vida útil, Mathieu (2020).

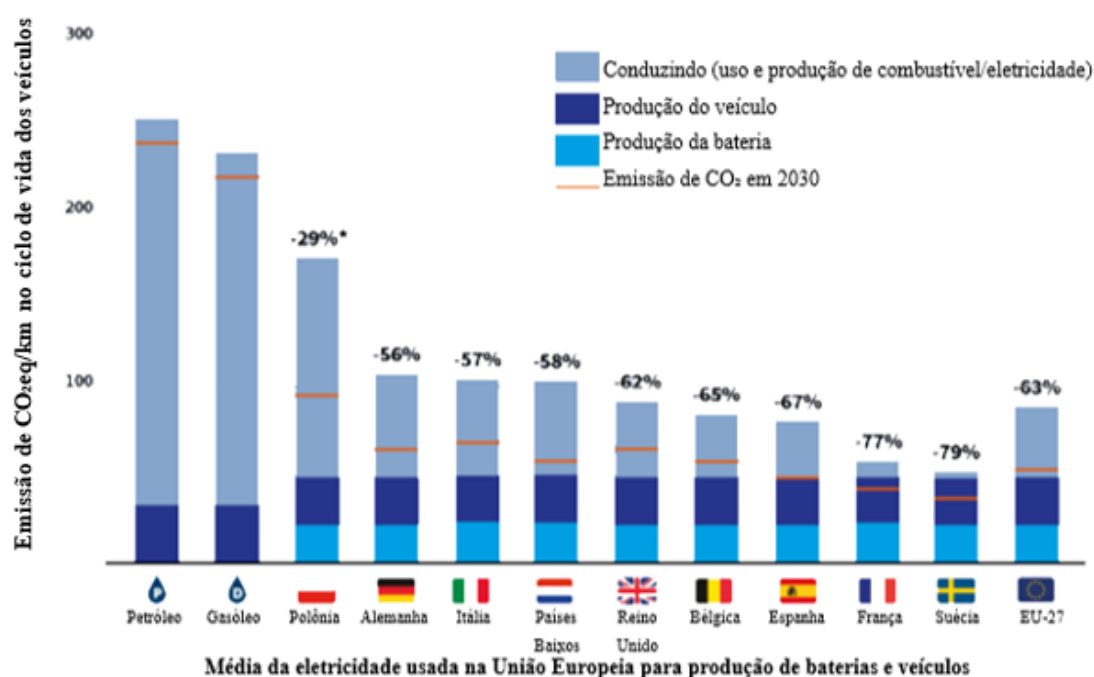


Figura 1.2: Emissão de CO<sub>2</sub>eq/km considerando o ciclo de vida de veículos elétricos e de veículos de motor de combustão que utilizam diesel/gasolina, adaptado de Mathieu (2020).

Os dados apresentados na figura 1.2 permitem concluir que na União Europeia os veículos elétricos emitem, em média, três vezes menos dióxido de carbono em comparação com os veículos de motor de combustão que utilizam gasolina/diesel. Um exemplo dado como pior hipótese é na Polónia, devido a produção de eletricidade ser gerada por carvão e gás, e mesmo se a bateria e os veículos elétricos forem produzidos na China, ainda assim emitem menos CO<sub>2</sub>, cerca de 22% comparado com o veículo a diesel e 28% com um a gasolina, quando o veículo é conduzido na Polónia. Já o exemplo tido como melhor hipótese seria na Suécia com a produção da bateria com eletricidade verde; o veículo elétrico produzido na União Europeia e conduzido na Suécia tem um resultado de menos 80% de CO<sub>2</sub> emitido

comparado ao diesel e 81% a gasolina. O trabalho desenvolvido por Mathieu (2020) mostrou que mesmo considerando a fase de produção do veículo e da bateria, a emissão de dióxido de carbono é menor do que os equivalentes equipados com motor de combustível a diesel e a gasolina, Mathieu (2020).

Tendo em conta o aumento do consumo de baterias de íons lítio para utilização em veículos elétricos é importante estudar as soluções que permitam a sua valorização quando atinjam o seu fim de vida. Neste contexto, e numa perspectiva de economia circular o presente estudo é dedicado a esta temática.

### 1.2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal apresentar e discutir as diferentes alternativas que podem ser seguidas para a valorização das baterias em fim de vida provenientes de veículos elétricos, nomeadamente:

1. A recuperação de baterias, que consiste na reparação ou substituição de componentes da bateria para garantir a sua continuidade em funcionamento no veículo.
2. A reutilização, que consiste no aproveitamento da bateria para outras aplicações, como o armazenamento de energia em residências, em edifícios, ou em outras aplicações menos exigentes em termos de capacidade de desempenho das baterias.
3. A reciclagem, que consiste na recuperação de uma grande parte dos materiais usados na bateria para a mesma produção, ou para direcionar os materiais recuperados para outras aplicações e funções.

As diferentes soluções apresentadas, recuperação, reutilização e reciclagem, serão estudadas com intuito de mostrar os métodos já em uso para valorização das baterias em fim de vida, e com o objetivo de analisar a sua viabilidade tendo em conta aspetos técnicos económicos e ambientais.

### 1.3. Estrutura do trabalho

O presente trabalho é desenvolvido ao longo de quatro capítulos.

No capítulo 1, são apresentados os principais objetivos de interesse para o desenvolvimento do trabalho.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre as baterias no geral, os modelos de baterias de íons lítio mais usadas atualmente em veículos elétricos e os métodos implementados para o aproveitamento das baterias em fim de vida que estão sendo adotados na recuperação, reutilização e reciclagem.

No capítulo 3, são apresentados os estudos para cada procedimento para valorização das baterias de íons lítio em fim de vida, para recuperação, para reutilização e para reciclagem, considerando a importância destes procedimentos para a economia circular.

Para finalizar, no capítulo 4, é efetuada a conclusão de todo o trabalho e uma análise de possíveis estudos futuros.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

## 2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo será efetuada uma revisão sobre os tipos de baterias que têm vindo a ser usadas em veículos ao longo dos tempos. Neste contexto, a revisão centra-se nas baterias utilizadas em veículos elétricos e híbridos, com especial enfoque nas baterias de iões lítio, nomeadamente no que respeita às suas características físicas e químicas. Tendo em atenção o aumento do consumo deste tipo de baterias será também efetuado um levantamento sobre as possíveis soluções a adotar no âmbito da economia circular, ou seja, quais as metodologias a implementar aquando do fim de vida das baterias de iões lítio em veículos elétricos e híbridos, mas ainda com potencial para serem recuperadas para o mesmo fim, ou reutilizadas nouro tipo de aplicações, ou recicladas quando nenhuma das anteriores opções é viável, ou descartadas quando não há possibilidade de reciclar.

### 2.1. Evolução e parâmetros que caracterizam as baterias

As baterias são sistemas de armazenamento de energia com base em reações eletroquímica reversíveis. Muitos dispositivos foram criados através dos conhecimentos de eletroquímica, como baterias primárias e secundárias, células de combustível, eletrólitos, supercapacitores entre outros. Nestes sistemas os eletrões são transferidos através de reações químicas na interface do eletrodo e eletrólito. As baterias são utilizadas em veículos para os sistemas de arranque, iluminação e ignição em motores de combustão interna. Mais recentemente as baterias de iões lítio tem sido amplamente utilizadas como sistema de armazenamento de energia para tração em veículos híbridos e elétricos, Sharma, Panwar e Tripathi (2020).

Os parâmetros que caracterizam as baterias são os seguintes:

- Auto-descarga – é a perda de carga que ocorre na bateria quando estas não estão em uso, a auto-descarga ocorre devido as reações eletroquímicas internas, Hannan et al. (2018);
- Capacidade nominal (Ah) – é o total de Amperes-hora que uma bateria totalmente carregada consegue armazenar. A capacidade de carga de uma bateria diminui, ao longo do tempo e o uso, com o fornecimento à tensão nominal comparado a

capacidade nominal original conforme fabricante, “*Diretiva Europeia 2020/0353 - anexos 1 a 14*” (2020)

- Ciclo de vida – é o número de ciclos de carga-descarga que uma bateria pode suportar até que comece a apresentar falhas no seu desempenho, Hannan et al. (2018);
- Densidade de potência (W/l) – é a potência disponível por unidade de volume. É um parâmetro importante para definir o desempenho pretendido no volume do *pack* de baterias, Hannan et al. (2018);
- Densidade energética (Wh/l) – é a quantidade de energia armazenada por unidade de volume, podendo também ser designada de densidade de energia volumétrica. Conhecendo a densidade energética da bateria e o consumo do veículo, e definindo a autonomia pretendida, é possível chegar ao volume necessário para o *pack* de baterias, Hannan et al. (2018);
- Eficiência de carga (%) – está relacionada diretamente com a taxa de carregamento, quanto maior for o fluxo de íons maior será o carregamento da bateria, Hannan et al. (2018);
- Eficiência energética (%) – está relacionada com a energia líquida fornecida pela bateria durante um ensaio de descarga e a energia total necessária para a reposição do estado de carga inicial com uma carga padrão, “*Diretiva Europeia 2020/0353 - anexos 1 a 14*” (2020);
- Energia específica (Wh/kg) – é a quantidade de energia armazenada por unidade de massa. O cálculo da energia específica e o conhecimento do consumo do veículo possibilita determinar a massa de *pack* de baterias para pré-definir a autonomia, Hannan et al. (2018);
- Estabilidade térmica – é a capacidade de manter a temperatura dentro do intervalo de temperatura estabelecida, de acordo com funcionamento normal, Hannan et al. (2018);
- Potência (W) – é a quantidade de energia que uma bateria fornece por unidade de tempo. A perda da potência da bateria diminui, conforme o uso e ao longo do tempo, conforme a quantidade de potência que consegue fornecer à tensão nominal, “*Diretiva Europeia 2020/0353 - anexos 1 a 14*” (2020);
- Potência específica (W/kg) – corresponde à potência por unidade de massa. O cálculo da potência específica determina a massa de *pack* de baterias para alcançar o desempenho pretendido, Hannan et al. (2018);

- Resistência interna ( $\Omega$ ) – corresponde a diferença do fluxo de corrente no interior de uma célula ou bateria, “*Diretiva Europeia 2020/0353 - anexos 1 a 14*” (2020);
- Segurança – é o ponto mais importante devido à necessidade em operar adequadamente sem comprometer a segurança dos passageiros, Hannan et al. (2018);
- Temperatura de trabalho ( $^{\circ}\text{C}$ ) – é a temperatura aconselhável para funcionamento da bateria, Hannan et al. (2018);
- Tensão nominal (V) – é a tensão de referência da bateria, variando conforme a composição química das células da bateria, tipo de ligação e quantidade de células e módulos em paralelo/série, Hannan et al. (2018);
- Tolerância de sobrecarga (%) – é o resultado da separação por eletrolise da água no eletrólito devido à sobrecarga que varia com a probabilidade de ignição do oxigénio e hidrogénio, Hannan et al. (2018).

A primeira bateria recarregável de chumbo-ácido foi desenvolvida em 1858 por Plante, e em 1908 Edison introduziu a bateria alcalina de níquel de ferro como fonte de energia para veículos elétricos, Sharma et al. (2020). De seguida são apresentadas as baterias utilizadas em veículos:

- Chumbo-ácido (Pb) – usada em veículos com motor de combustão interna, também são utilizadas em veículos equipados com sistema “*start-stop*” e em veículos híbridos. Esta tecnologia usa dióxido de chumbo, chumbo metálico e uma solução de ácido sulfúrico, é usada há mais de 100 anos como bateria de arranque em veículos convencionais. Este tipo de bateria apresenta algumas vantagens em comparação a outras, como o preço baixo, a alta tensão por célula (cerca de 2V), longa duração e excelente confiabilidade. No entanto a sua capacidade de armazenamento de energia específica é relativamente reduzida;
- Níquel-Cádmio (NiCd) – estas baterias apresentam algumas características vantajosas, tais como: excelente vida útil de até cerca de 10 anos para uma gama de temperatura de funcionamento de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ , e apresentam elevada capacidade de armazenamento de energia, no entanto, perdem a sua capacidade rapidamente à temperatura ambiente, isto é, a sua auto-descarga é elevada quando comparada com outras baterias. A sua utilização em veículos foi proibida por questões ambientais, atualmente encontram-se em utilização como fonte de reserva de energia em sistemas de comboios e em aeronaves;

## Valorização das Baterias de Iões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

- Níquel-Hidretos Metálicos (NiMH) – estas baterias são muito semelhantes às de NiCd, no entanto utilizam hidretos metálicos ao invés de cádmio, utilizam diversos metais na sua composição, tais como: cobalto, níquel, ferro, manganês e alumínio. As baterias NiMH devido à sua elevada capacidade de armazenamento de energia e elevada durabilidade são muito usadas em veículos híbridos, veículos elétricos e aeronaves. Em comparação com as baterias de chumbo-ácido e de níquel-cádmio, as baterias de níquel-hidretos metálicos são mais vantajosas do ponto de vista ambiental, uma vez que não contêm metais pesados na sua composição. Adicionalmente, apresentam baixo custo em comparação com as de NiCd. Porém ainda não foram solucionados alguns problemas como a sua elevada auto-descarga e a baixa capacidade a temperaturas de operação baixas;
- Iões Lítio – estas baterias são usadas como baterias de tração em veículos elétricos, híbridos *plug-in* e híbridos. Possuem a capacidade de armazenar cerca do dobro da energia em comparação com a bateria de NiMH, e o triplo em comparação com as baterias de NiCd. Adicionalmente, além de não viciar, a bateria de íons lítio tem uma vida útil de cerca de 8 anos ou mais anos sem manutenção. As principais vantagens das baterias de íons lítio são: elevada densidade energética, vida útil relativamente longa com baixa auto-descarga e tensão por célula superior (4V totalmente carregado e cerca de 3V em descarga). Porém apresenta como desvantagens o seu custo elevado e sobrecarga ou aquecimento acima de 100°C, o que causa a decomposição do eletrodo positivo e do eletrólito com libertação de gás.

As baterias de íons lítio, são as mais usadas atualmente em VE, o que levanta diversas questões ao nível da procura dos materiais utilizados na sua construção. Os materiais utilizados nas células da bateria têm grande importância na autonomia e desempenho do VE, logo devem-se desenvolver soluções para manter a produção, tanto para a fabricação de veículos elétricos, assim como para outras áreas onde também são utilizadas as baterias de íons lítio, como os computadores portáteis e telemóveis, Hannan, Hoque, Hussain, Yusof e Ker (2018).

A tabela 2.1 apresenta uma comparação de diferentes tipos de baterias usadas em veículos elétricos.

**Tabela 1.1: Diferentes tipos e características de baterias utilizadas em veículos elétricos, adaptado de Hannan et al. (2018)**

Tipo de bateria	Chumbo-Ácido	Ni-Cd	Ni-MH	Iões lítio
Densidade energética (Wh/L)	30-50	45-80	60-120	110-160
Densidade de potência (W/L)	180	150	250-1000	1800
Tensão nominal (V)	2	1.25	1.25	3.6
Temperatura de trabalho (°C)	60	-40 a 60	-20 a 60	-15 a 40
Ciclo de vida (nº de ciclos)	200 - 300	1500	300 - 500	500 - 1000
Eficiência de carga (%)	79	-	-	100
Eficiência energética (%)	70	60 - 90	75	80
Tolerância de sobrecarga (%)	Alta	Moderada	Baixa	Muito baixa
Auto descarga	Baixa	Moderada	Alta	Muito Baixa
Estabilidade Térmica	Menos estável	Menos estável	Menos estável	Mais estável

## 2.2. Baterias de iões lítio

As baterias de iões lítio são compostas por elétrodo negativo (ânodo), elétrodo positivo (cátodo), eletrólito e separador, Berckmans et al. (2017). No polo negativo é utilizado o cobre como coletor de corrente e no polo positivo usa-se alumínio como coletor de corrente, o eletrólito consiste em lítio que é dissolvido em solvente não aquoso, Berckmans et al. (2017).

A figura 2.1 apresenta uma representação esquemática do funcionamento de uma bateria de iões lítio.

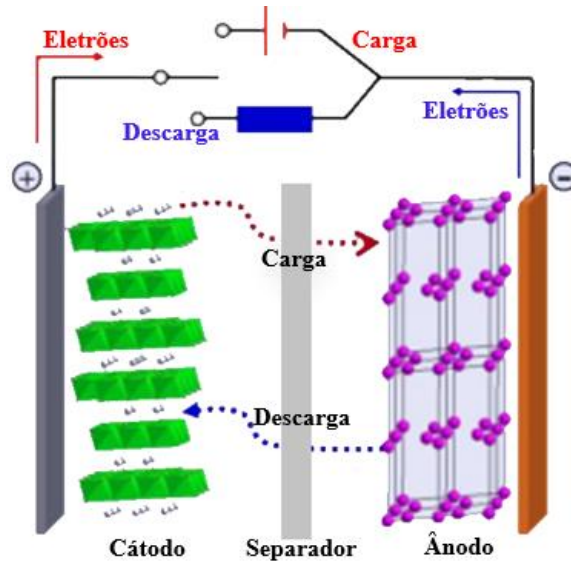


Figura 2.1: Funcionamento de uma bateria de íon lítio, adaptado de Berckmans et al. (2017).

Uma bateria de íons lítio é composta pelos seguintes componentes, conforme a figura 2.1:

Cátodo - é o componente que define as principais características de uma bateria, como a densidade de energia, densidade de potência, a vida útil e o custo, Berckmans et al. (2017).

Ânodo - geralmente é de grafite, material de baixo custo, bom desempenho eletroquímico, abundantemente disponível e com pequena oscilação de volume em carregamento e descarregamento. Se forem adicionadas pequenas quantidades de silício, a densidade de energia pode ser aumentada, mas a sua utilização em quantidades elevadas pode resultar em problemas como expansão de volume e a redução de vida útil, Berckmans et al. (2017).

Eletrólito - tem como função transportar íons do ânodo para o cátodo ou vice-versa, garantindo o mínimo possível de reações colaterais com os íons lítio. Normalmente é composto por água e alguns sais dissolvidos para garantir uma boa condutividade iônica, Berckmans et al. (2017).

Separador - tem como objetivo enfraquecer o transporte de elétrons enquanto intervém no restante processo, sendo baseado em filmes poliméricos ou de compósitos polímero-cerâmica, Berckmans et al. (2017).

Existem diversos tipos de baterias com composições químicas diferentes, alguns fabricantes de veículos incluem o manganês, cobalto, níquel, entre outras opções. Este tipo de bateria tem sido a mais usada em veículos elétricos, pois é aquela que apresenta maior densidade de

energia e de potência mesmo apresentando custo elevado e alguns requisitos ao nível da segurança, Hua et al. (2020).

A vida útil de uma bateria de íons lítio (LIB - *Lithium-Ion Battery*, na literatura inglesa) é tipicamente de 170000 a 250000 km, podendo ser inferior quando sujeita a uma potência de carregamento superior a 50 kW (Casals et al., 2019).

Quando as baterias perdem 20% da sua capacidade inicial considera-se que já não são adequadas para tração pois podem apresentar problemas relacionados com a capacidade de condução como uma diminuição de energia na saída, problemas de segurança e perda na capacidade de armazenamento de energia, Rallo, Benveniste, Gestoso e Amante (2020).

A figura 2.2 mostra a composição de uma bateria de íons lítio semiaberta.

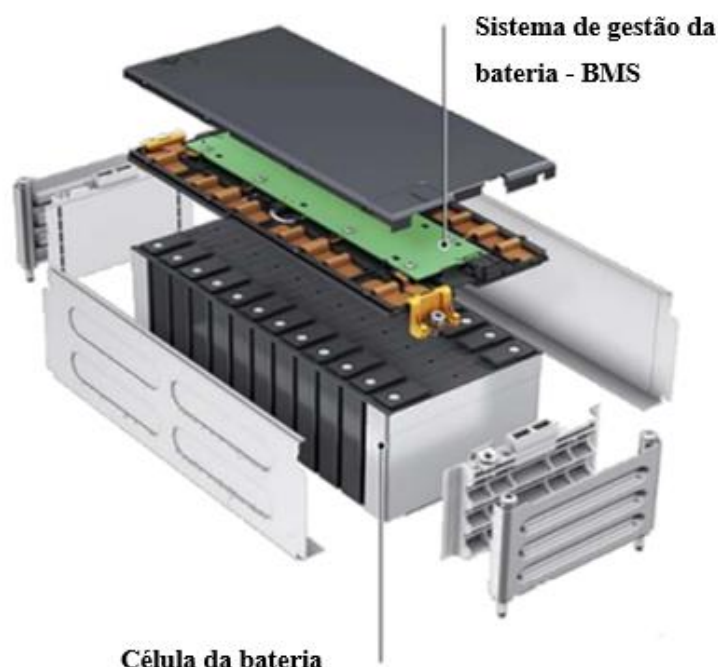


Figura 2.2: Bateria de íons lítio em processo de abertura, adaptado de Pinto (2018)

O sistema de gestão da bateria (BMS - *Battery Management System*, na literatura inglesa) tem como principais funções, as discriminadas a seguir, Hannan et al. (2018):

- Comunicação e rede – o sistema do veículo elétrico requer uma comunicação entre os subsistemas e a rede interna, para isso é necessário otimizar o desempenho no VE e a monitorização *online*, programando e atualizando, assim como controlando as modificações para o BMS. A identificação ideal para carregamento do veículo elétrico e previsão de alcance da unidade são concluídas através de um sistema de

posicionamento global (GPS - *Global Positioning System*, na literatura inglesa), da rede de controle de área (CAN - *Controller Area Network*, na literatura inglesa) por estimativa *online* do estado de carga (SOC- *State of Charge*, na literatura inglesa) e do estado de saúde (SOH - *State of Health*, na literatura inglesa) do sistema de armazenamento de bateria;

- Armazenamento de dados – o BMS requer armazenamento de dados como valores de tensão, registos de sensores de temperatura, SOC de cada célula, condições de carga/descarga, programa de controlo, entre outros. Os dados armazenados são idealizados para equalização das células, diagnóstico de falhas, gestão térmica e para controlar outras partes funcionais através do controlador BMS, que é interligado com o controlador principal do veículo elétrico que supervisiona o BMS e produz saídas decisivas;
- Aquisição de dados – consiste em sensores, *hardware* de medição, processador e *software*. Armazena dados como tensão, temperatura e corrente do sistema de armazenamento da bateria no BMS, por meio de alguns algoritmos funcionais e de controlo;
- Monitorização das células – é necessário para conhecimento das condições de operação das células, ajudando na otimização do desempenho do sistema, de modo a gerir, proteger, equalizar e controlar as operações. Indica a necessidade do controlo de carga/descarga, controlo de temperatura, proteções das condições das células sobrecarregadas e subcarregadas, diagnóstico e avaliação de falhas, e a comunicação e interface para aquisição, etc.;
- Gestão térmica – opera o sistema de arrefecimento ou aquecimento, regula a potência do sistema de arrefecimento ou aquecimento e fornece o cenário quando anormal do sistema de armazenamento da bateria para manutenção externa;
- Balanceamento das células e equalização – com a monitorização individual das células e equalização de carga são evitadas anomalias causadas pela sobrecarga e carga insuficiente, melhorando o desempenho geral de um sistema de armazenamento de energia para alimentar os veículos elétricos. O processo de equalização transfere a carga excessiva da célula sobrecarregada para outra célula ou módulo, de modo a atingir um nível de carga ou tensão igualado dentro do nível da operação. A equalização pode proteger as baterias de danos, aumentar a eficiência e

o ciclo de vida, apesar de difícil pela complexidade da concepção e controlo, tamanho e custo da bateria, que normalmente utiliza 90 ou mais células num *pack* de série;

- Controlo de carga e descarga – a eficiência e o ciclo de vida do sistema de armazenamento da bateria são aumentados quando o carregamento e descarregamento são otimizados. O recomendado é carregar a bateria pelo controlador de descarga corrente constante-tensão constante e descarregar pelo controlo do modo descontínuo da corrente;
- Diagnóstico e avaliação de falhas – o BMS é necessário para avaliar e diagnosticar as falhas e realizar decisões necessárias de acordo com a tecnologia de diagnóstico. O diagnóstico de falhas é composto por um banco de dados e registo do sistema, redes de comunicação, programa de controlo inteligente e outras medidas técnicas. A avaliação e diagnóstico de falhas é realizada através de um modelo analítico e métodos de processamentos de sinais, avançando rapidamente para facilitar na segurança e no desenvolvimento da bateria de iões lítio em aplicativos de veículos elétricos;
- Monitorização de tensão e corrente de entrada e saída – a alteração anormal nos valores de corrente e tensão da bateria pode causar falha ou esgotamento no sistema. Assim a monitorização é essencial para proteger as células das operações sobre corrente/tensão e subcorrente/tensão, os registos de valores de corrente e tensão apresentam a condução do sistema de armazenamento de energia para que o veículo elétrico possa tomar decisões posteriores;
- Estimativa do estado do SOC, SOH e SOF – os estados da bateria inclui SOC, SOH e SOF (*State of Function*, na literatura inglesa – Estado de Função). O SOC é estimado por meio de um algoritmo como o método de descarga, método de contagem de coulomb ( $C = As$  – Amperes segundo) e método de tensão de circuito aberto. O SOH define o estado atual em relação ao estado ideal dependendo da capacidade, densidade de energia e taxa de auto-descarga da bateria. Tem a capacidade de indicar quando é que a bateria foi usada indevidamente e quando é que o desempenho degradado. O SOF define o cenário real do desempenho da bateria na realização do requerido sistema do veículo elétrico como razão da energia restante para a energia máxima da bateria. Pode ser determinado pelos valores estimados de SOC e SOH, perfil de carga/descarga e a temperatura de operação. Os valores do

estado da bateria permitem visualizar e prever a condição geral e o desempenho do sistema de armazenamento da bateria no veículo elétrico;

- Controlo de gestão de energia – é a solução para gerir a distribuição de energia estabilizada e controlar o sistema de carga do veículo elétrico de forma eficiente e inteligente. A gestão e controlo de energia é fundamental para melhorar o desempenho, segurança, durabilidade do sistema, assim como reduzir perdas e custos de operação e manutenção;
- Controlo da temperatura de operação – monitoriza a condição de temperatura do sistema de armazenamento da bateria, garantindo que seja controlada dentro da faixa de temperatura de operação. A monitorização contínua e controlo da temperatura mantém o funcionamento eficiente do sistema, protegendo a bateria contra riscos de explosão;
- Proteção da bateria – as baterias podem ser carregadas por fontes externas e são descarregadas para fornecer energia ao motor elétrico e outros sistemas do VE. O ciclo consecutivo de descarga pode causar um desequilíbrio de tensão e carga entre as células da bateria devido a alterações nas características físicas. Esse desequilíbrio pode acontecer devido a problemas de fabricação, envelhecimento das células e temperatura. Desequilíbrios de tensão e carga podem reduzir o desempenho geral e a durabilidade do sistema de armazenamento de energia. A sobrecarga pode causar explosão das células e carga insuficiente pode danificar as propriedades químicas da bateria e diminuir a vida útil das células.

As figuras 2.3 a 2.5 mostram, respetivamente, o sistema de gestão da bateria e a composição de uma bateria de íons lítio semiaberta e aberta.

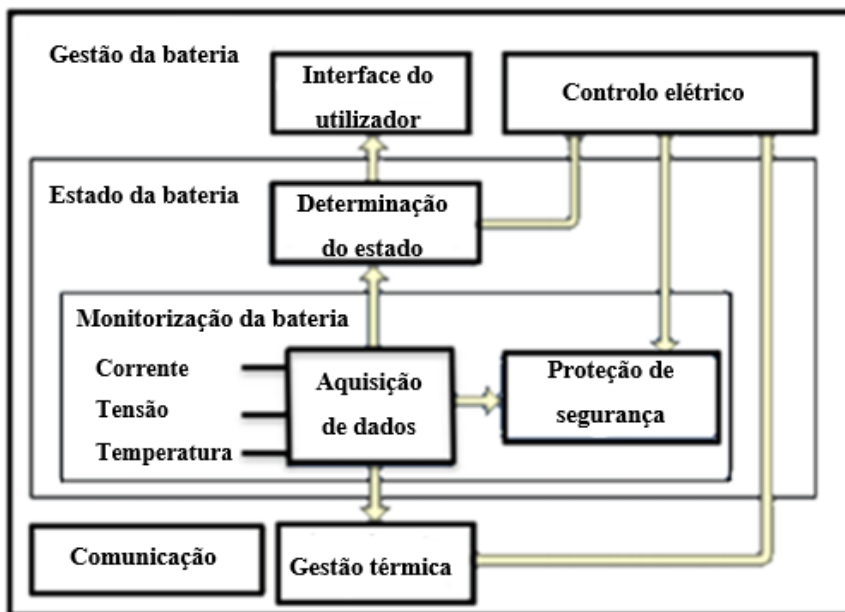


Figura 2.3: Sistema de gestão da bateria, adaptado de Pinto (2018).

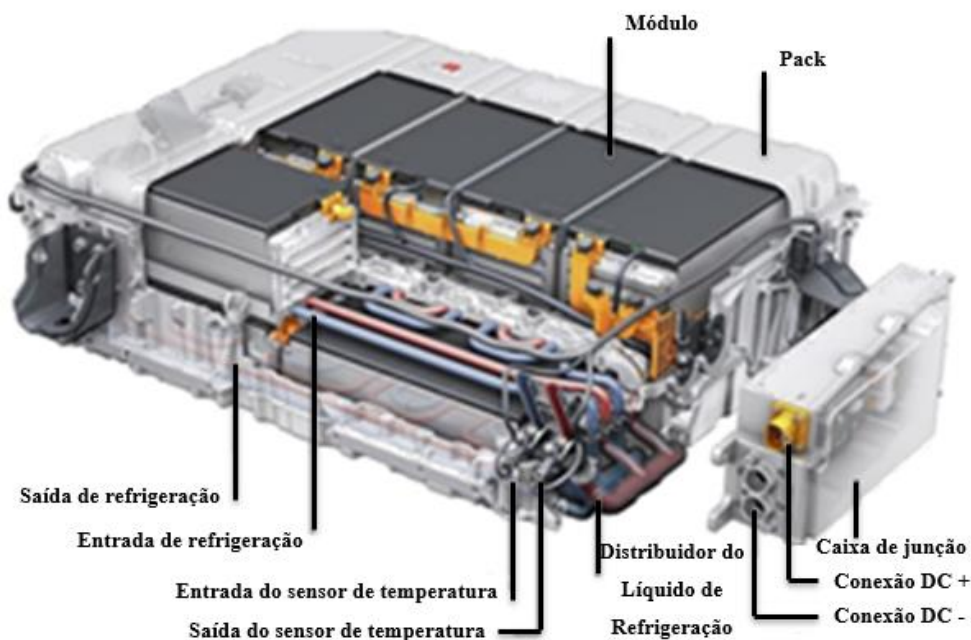


Figura 2.4: Composição de uma bateria de iões lítio semiaberta, adaptada de Pinto (2018).



Figura 2.5: Composição de uma bateria de íons lítio aberta, adaptado de Pinto (2018).

### 2.2.1. Materiais utilizados nas baterias

As baterias de íons lítio representam o maior crescimento em percentagem de investimento na indústria automóvel. O custo das LIB tem vindo a baixar ao longo dos últimos 10 anos, principalmente devido ao aumento do volume de fabricação. No entanto, o custo da matéria-prima tem variado significativamente. O preço do lítio aumentou cerca de 3 a 4 vezes entre 2010 e 2017 (US\$5/kg em 2010 para US\$20/kg em 2017), mas em 2018 baixou para US\$10/kg. O cobalto triplicou o preço de US\$30/kg em 2017 para US\$90/kg em 2018, mas em 2019 baixou para US\$40/kg, Chen et al. (2019).

A figura 2.6 mostra em percentagem os países onde são produzidos o cobalto (Co), manganês (Mn), lítio (Li), níquel (Ni) e grafite (C), matérias-primas importantes para a fabricação das baterias de íons lítio de veículos elétricos.

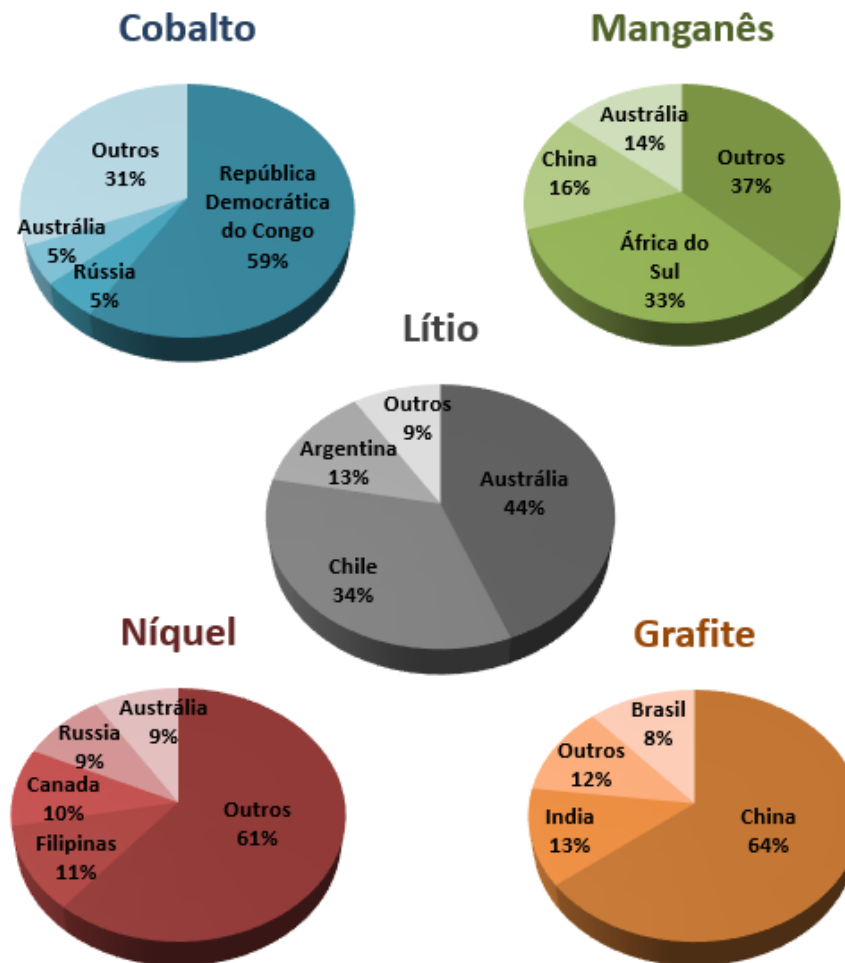


Figura 2.6: Países onde são produzidos os materiais mais importantes para as baterias de íons lítio, adaptado de Chen et al. (2019).

O fornecimento global do cobalto, muito usado no cátodo das baterias, provém da República Democrática do Congo, o que gera algumas dificuldades ao nível do fornecimento devido à instabilidade política e social no país. Já a produção do lítio é controlada pela Austrália e Chile em cerca de 80% e a produção de grafite é controlada pela China em quase 70%, Rallo et al. (2020).

As reservas de lítio da América do Sul são estimadas em cerca de 69% das reservas totais a nível mundial. A extração do lítio é feita através de uma tecnologia que bombeia a água rica de sal de lítio para a superfície e, após algum tempo a água é evaporada, sendo o lítio recuperado. Este processo é complexo, devido à grande necessidade de água para extração, numa região onde há escassez de água, para além de requerer muita energia, Rallo et al. (2020).

## Valorização das Baterias de Iões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

De acordo com o relatório da Comissão Europeia, o cobalto é considerado um dos 27 da lista de matérias-primas consideradas críticas, já o alumínio, o lítio e o níquel são considerados materiais candidatos a esta lista pois têm escassez moderada, Rallo et al. (2020).

A tabela 2.2 mostra a quantidade (em kt) dos metais mais usados em baterias de íons lítio em 2019, fazendo uma comparação com a estimativa para 2030.

**Tabela 2.2: Comparação da procura de materiais para baterias de íons lítio em 2019 e estimativa para 2030, adaptado de Justus (2020)**

<b>Material</b>	<b>2019</b>	<b>2030</b>	<b>Aumento (%)</b>
<b>Cobalto (kt)</b>	19	180	947
<b>Lítio (kt)</b>	17	185	1088
<b>Manganês (kt)</b>	22	177	804
<b>Níquel (kt)</b>	65	925	1423

Tal como é possível observar pelos dados apresentados na tabela 2.2 estima-se que a procura dos materiais: cobalto, lítio, manganês e níquel utilizados em baterias de íons lítio aumentará em cerca de 10 vezes de 2019 para 2030.

A exigência por mais matéria-prima para fabricar um grande número de baterias de íons lítio, dependerá da alteração de metais usados na sua fabricação ou da reciclagem dos mesmos para novas produções, pois os materiais não são renováveis no meio ambiente, Justus (2020).

A capacidade global de produção de baterias para veículos elétricos tem aumentado cerca de 170 GWh por ano, sendo previsto que atinja os 1,5 TWh até 2030. O preço das baterias tem vindo a baixar, em 2010 custava cerca de 1.100 US\$/kWh e em 2019 ficou numa média de 156 US\$/kWh, esta redução de preço deve-se principalmente a fatores de competitividade entre empresas, melhorias da tecnologia, economias de escala e aumento da oferta, Justus (2020).

A figura 2.7 mostra a evolução do preço das baterias de íons lítio desde 2010 com previsão até 2030, sendo notória a diminuição do respetivo custo.

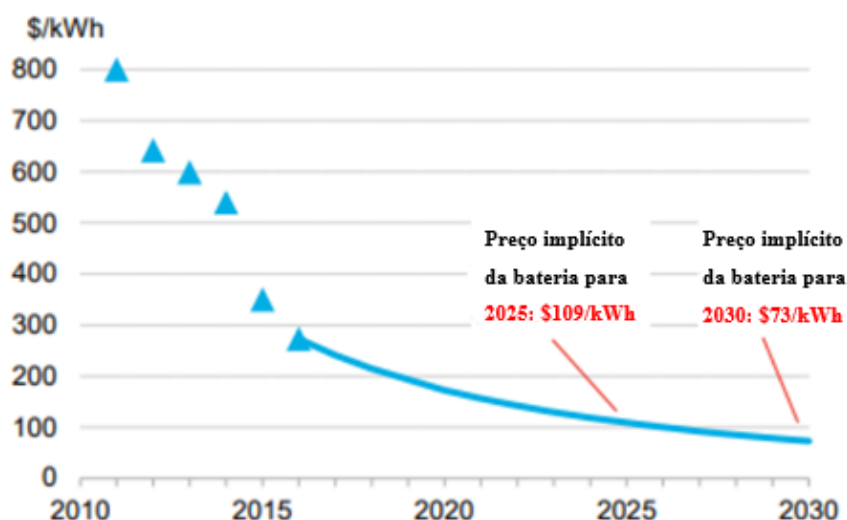



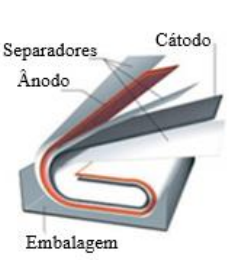
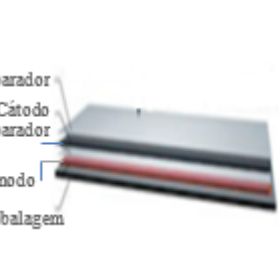
Figura 2.7: Histórico do preço de baterias de íons lítio desde 2010 com previsão até 2030, adaptado de Pinto (2018).

### 2.2.2. Configurações geométricas e características das células

As células das baterias de íons lítio são classificadas quanto à sua estrutura física em célula cilíndricas, prismáticas e *pouch*, Pinto (2018).

A tabela 2.3 apresenta as diferentes configurações geométricas das células de baterias de íons lítio e os principais fatores que influenciam em projetos diversos conforme necessidades específicas.

Tabela 2.3: Configurações geométricas das células de baterias de íons lítio, adaptado de Miao, Hynan, Jouanne e Yokochi (2019)

Formato	Cilíndrico	Prismático	<i>Pouch</i>
Diagrama			
Arranjo dos elétrodos	Enrolamento	Enrolamento	Empilhamento
Resistência mecânica	++	+	-
Gestão térmica	-	+	+
Energia específica	+	+	++
Densidade energética	+	++	+

## Valorização das Baterias de Íons Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

A tabela 2.4 apresenta os principais indicadores de desempenho de uma bateria de íons lítio conforme o tipo de composição química utilizada no cátodo. Os diferentes indicadores são analisados numa escala de 1 a 5, a que corresponde: 1 – muito baixo; 2 – baixo; 3 – razoável; 4 – elevado; 5 – muito elevado.

**Tabela 2.4: Principais indicadores de desempenho de uma bateria de íons lítio conforme o tipo de composição química utilizada no cátodo, adaptado de Miao et al. (2019).**

Composição química	Custo	Vida Útil	Segurança	Densidade de Potência	Densidade Energética	Potência Específica	Energia Específica
NCA	2	4	2	4	4	4	4
NMC	3	3	3	4	4	3	4
LCO	3	2	2	2	4	2	4
LFP	3	4	4	3	3	3	2
LMO	3	2	3	4	3	3	3

Como se pode constatar pela observação da tabela 2.4, os materiais utilizados são variados, estando descrita a abreviatura mais adotada na língua inglesa para indicar a composição química do cátodo, a saber, Santos (2018):

NCA (*Nikel Cobalt Aluminium* -  $\text{LiNiCoAlO}_2$ ) é um eletrodo que apresenta densidade de energia e potência específica elevada, assim como o ciclo de vida longo, porém com baixa estabilidade térmica, o que reduz a segurança.

NMC (*Nikel Manganese Cobalto* -  $\text{LiNiMnCoO}_2$ ) apresenta uma combinação de LCO, LMO e níquel que o faz popular devido ao ciclo de vida elevado e a alta densidade energética. É na exata mistura de Co, Ni e Mn que define as propriedades do cátodo como rico em Ni para fornecer energia específica elevada. As células do tipo NMC são muito utilizadas em VE devido à sua densidade de energia elevada e baixa taxa de auto-descarga;

LCO (*Lithium Cobalt Oxide* -  $\text{LiCoO}_2$ ) é um eletrodo antigo, com custo médio e elevada densidade de energia, apesar de apresentar algumas desvantagens de segurança ainda é usado com frequência principalmente em telemóveis, tablets e laptops;

LFP (*Lithium Iron Phosphate* -  $\text{LiFePO}_4$ ) apresenta propriedades conforme composição química para um ciclo de vida útil boa, é utilizado frequentemente em conjunto com o ânodo LTO por obter um ciclo de vida útil excelente. O LFP tem estabilidade em condições de

sobrecarga e suporta temperaturas altas sem sofrer alterações, além de ser um tipo de cátodo que é mais confiável e mais seguro do que os LCO e LMO;

LMO (*Lithium Manganese Oxide* -  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) é o eletrodo mais antigo usado comercialmente, por ser de baixo custo, apesar da vida útil limitada que é considerado uma desvantagem, mas com uso frequente proporciona estabilidade térmica elevada e segurança;

A figura 2.8 mostra a quantidade de materiais de Ni, Co, Mn e Li, em cada tipo de cátodo usado em baterias de íons lítio. Nota-se que nas células LCO contêm uma quantidade maior de cobalto (cerca de 60%) e um pouco de lítio (7%); as células LMO usam mais manganês (cerca de 61%) e um pouco de lítio (4%); as células LFP têm mais materiais de outros tipos (cerca de 96%) do que os mencionados e um pouco de lítio (4%); as células NMC têm uma composição variada dos materiais referidos, sendo de menor quantidade o lítio; as células NCA utilizam mais níquel (cerca de 48%) e um pouco de cobalto e lítio.

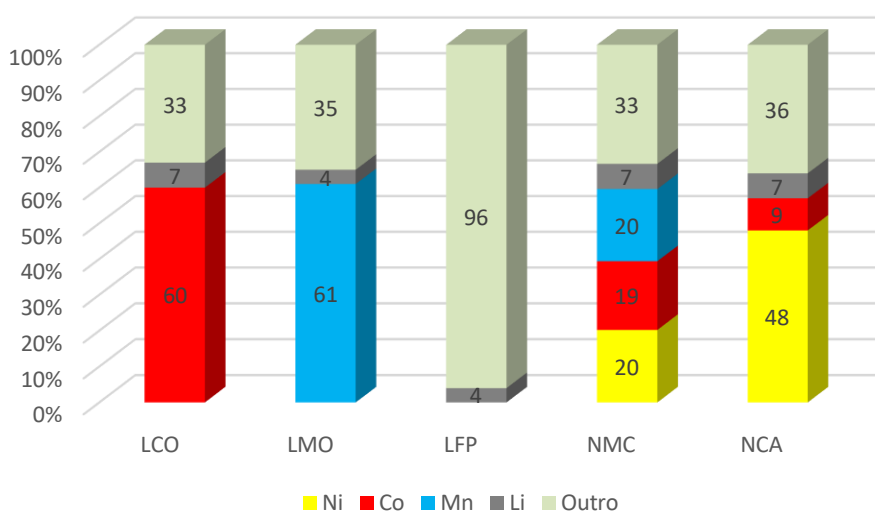


Figura 2.8: Composição dos principais cátodos da bateria, adaptado de Pinto (2018).

### 2.2.3. Modelos de baterias utilizadas em veículos elétricos

As baterias utilizadas em veículos elétricos possuem diferentes configurações físicas, tipos de células e composições químicas das células, Harper et al. (2019).

No presente trabalho, irão ser realçadas três tipos de baterias pertencentes a modelos de veículos elétricos comercializados a partir de 2014, das marcas Tesla, Nissan e BMW, que possuem *design* distinto e exigem uma abordagem diferente na desmontagem, Harper et al. (2019).

A figura 2.9 mostra os três tipos de *packs* de baterias utilizados em veículos elétricos.

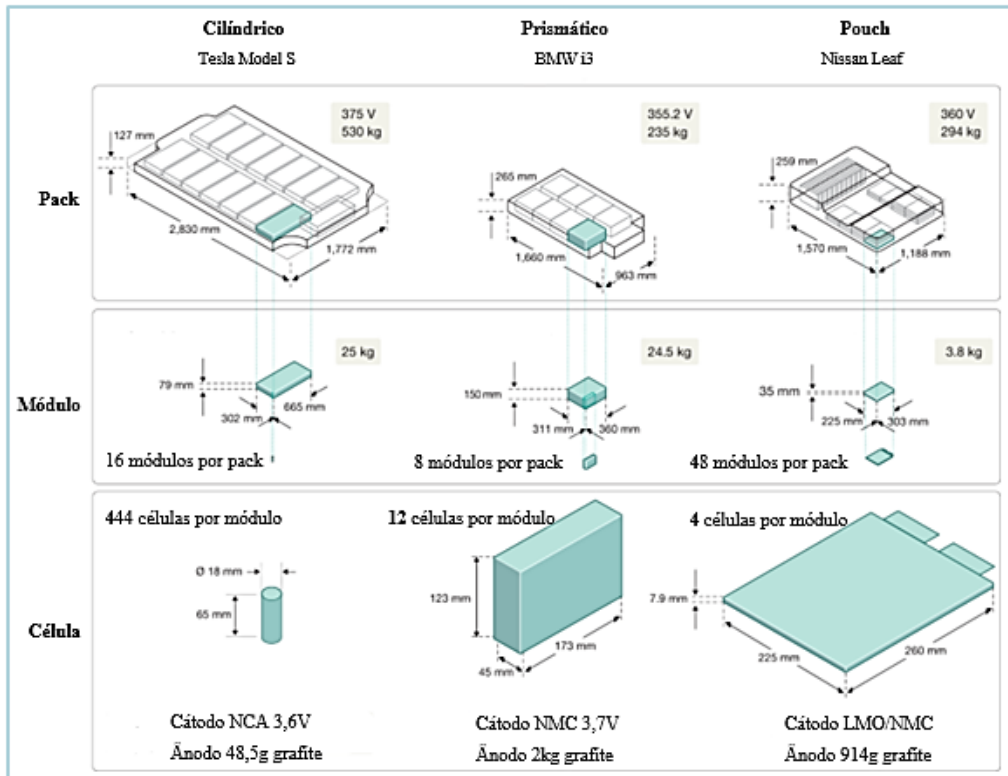


Figura 2.9: Packs compostos por diferentes módulos e células de baterias de veículos elétricos, adaptado de Harper et al. (2019)

A tabela 2.5 apresenta um breve resumo sobre as características das células, módulos e *packs* dos veículos Tesla Model S, BMW i3 e Nissan Leaf.

Tabela 2.5: Características físicas de módulos de células conforme sua geografia, adaptado de Harper et al. (2019)

	Tesla Model S	BMW i3	Nissan Leaf
<b>Tipo de célula</b>	<b>Cilíndrica</b>	<b>Prismática</b>	<b>Pouch</b>
Composição química	NCA	NMC	LMO/NMC
Capacidade do <i>pack</i> (kWh)	85	22	22
Massa do <i>pack</i> (kg)	530	235	294
Densidade energética (kWh/kg)	0,160	0,094	0,075
Volume do <i>pack</i> (m <sup>3</sup> )	0,64	0,42	0,48
Tensão do <i>pack</i> (V)	375	355,2	360
Número de módulos por <i>pack</i>	16	8	48
Volume do módulo (m <sup>3</sup> )	0,016	0,017	0,0024
Massa do módulo (kg)	25	24,5	3,8

As células cilíndricas da Panasonic utilizadas nos veículos elétricos da Tesla utilizam cátodo NCA e as células prismáticas da Samsung utilizadas em VE da BMW utilizam cátodo NMC, ambos contêm elevados níveis de cobalto. As células do tipo *pouch* da AESC (*Automotive Energy Supply Corporation*, na literatura inglesa) utilizadas no Nissan Leaf utilizam cátodo LMO/NMC com composição química mista com manganês e baixo nível de cobalto. Dadas as diferentes configurações geométricas e diferentes composições químicas das células, cada célula tem desafios particulares na desmontagem e na separação de elétrodos para o processo de reciclagem, Harper et al. (2019).

As células prismáticas estão sob maior pressão em comparação as células cilíndricas e as do tipo *pouch*, tornando-as mais perigosas para abrir caso o conteúdo esteja sem gás, Harper et al. (2019).

### 2.3. Soluções para as baterias em fim de vida

O impacto ambiental causado pela produção de baterias de iões lítio é muito grande e de facto, a economia circular com a bateria de segunda vida pode trazer benefícios para a receita económica, assim como para a consciencialização social e ambiental.

As diferentes opções apresentadas para as baterias em fim de vida de veículos elétricos são, “*Element Energy*” (2020):

- A recuperação (reparação) das baterias substituindo módulos ou células danificadas, o que permite a reutilização da bateria no veículo;
- A reutilização da bateria para armazenamento de energia elétrica em aplicações estacionárias permitindo uma “segunda vida útil”;
- A reciclagem dos materiais da bateria;
- O descarte.

A figura 2.10 apresenta um esquema do ciclo de vida útil das baterias, iniciando na extração da matéria-prima, a produção e o uso em veículos. Após o fim de vida útil da bateria para utilização em veículos elétricos inicia-se um ciclo em direção à economia circular que se refere ao segundo uso da bateria antes da reciclagem.

## Valorização das Baterias de Íons Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

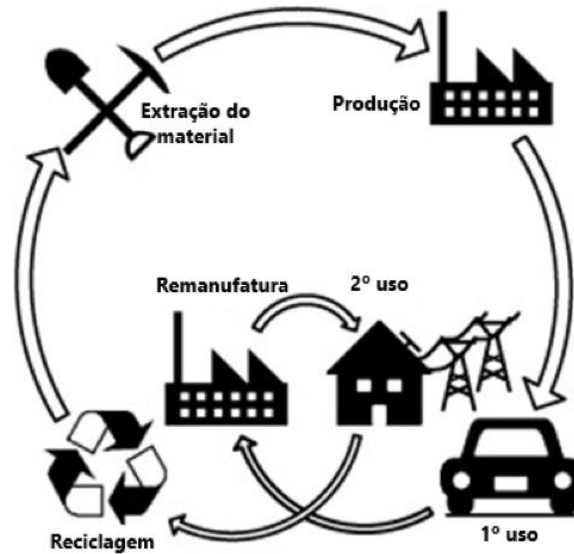


Figura 2.10: Ciclo de vida da bateria de íons lítio, adaptado de Casals et al. (2019).

A figura 2.11 mostra um esquema com as soluções para baterias de íons lítio após fim de vida para 2030. Tal como se pode observar, em 2030 para cada 125 mil veículos elétricos em fim de vida, das 105 mil baterias em fim de vida, cerca de 84%, serão encaminhadas para reutilização e as restantes 20 mil, cerca de 16% serão encaminhadas para reciclagem.

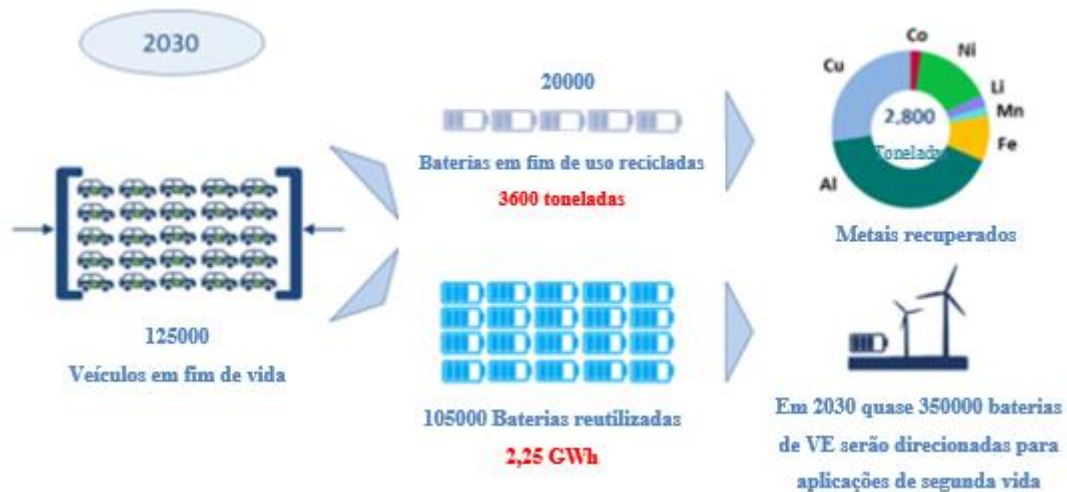


Figura 2.11: Soluções para baterias de íons lítio em fim de vida, adaptado de “Element Energy” (2020).

O principal desgaste das baterias de íons lítio, em termos de fenómenos físicos que provocam o seu envelhecimento, está na formação e no crescimento da interface do eletrólito sólido (SEI – *Solid Electrolyte Interface*, na literatura inglesa) que corresponde à formação de uma camada fina de sais de lítio no elétrodo positivo. Há dois efeitos para o crescimento desta

camada: i) a perda de lítio ativo capturado dentro do SEI; e ii) o aumento da resistência interna que provoca aumento da perda de energia térmica. Apesar deste fenómeno ser considerado a principal causa do desgaste da bateria, existem outros que são considerados de menor influência, tais como: o lodo de lítio, a formação de gás, a deformação do ânodo, a oxidação em eletrólito, entre outros, Casals et al. (2019).

Para verificar o estado da bateria podem-se fazer alguns procedimentos como inspeção visual, execução de simulações ou testes práticos. Assim, depois da avaliação visual a bateria é descarregada por completo e são desmontados os módulos, que são avaliados e classificados de modo a serem direcionados para reutilização ou reciclagem. Devido aos testes reais serem mais demorados e dispendiosos, podem ser efetuadas simulações para testar diferentes condições de parâmetros de operação, Rallo et al. (2020).

Para avaliar o estado de uma bateria em fim de vida é verificada a capacidade de armazenamento de energia, a qual é comparada com a capacidade de uma bateria nova. Esta avaliação envolve um ciclo de carga e descarga, assim como a capacidade remanescente e a resistência interna. Desta forma a bateria é carregada até ao máximo de carga para avaliar o tempo que consegue reter a energia comparando com uma nova, com vista a avaliar o respetivo SOH, “*Element Energy*” (2020).

Há vários benefícios do aproveitamento da bateria, sendo de destacar os seguintes, “*Element Energy*” (2020):

- Diminuição da emissão de CO<sub>2</sub> - menor produção de baterias significa menos CO<sub>2</sub> emitido;
- Aumento da rede de energias renováveis – com o armazenamento de energia elétrica através da utilização de baterias há um aumento da capacidade de armazenamento de energia elétrica proveniente de fontes renováveis traduzindo-se num benefício para a gestão da rede elétrica;
- Menor extração de minérios raros: a reutilização das baterias faz com que menos matéria-prima seja necessária para a fabricação de baterias;
- Diminuição do custo associado ao armazenamento das baterias – a redução de custo chega a 30% na utilização de módulos em armazenamento estacionário;
- Geração de novos postos de trabalho – com projetos de implementação de baterias em setores diferentes são criadas novas áreas de trabalho;

- Atraso na reciclagem – com as aplicações de segunda vida, existem menos materiais de baterias para reciclar no imediato;
- Economia circular – os módulos têm potencial para serem usados várias vezes antes de serem reciclados ou descartados.

### 2.3.1. Recuperação

A recuperação de baterias, módulos ou células da bateria é uma solução ainda pouco estudada, devido ao pouco tempo dos veículos nas estradas, por apresentarem poucas falhas que possam ser considerados como base de estudo para análise. Os estudos dedicados à recuperação de baterias ainda são escassos, no entanto, os fabricantes de baterias e veículos têm vindo a desenvolver metodologias e equipamentos para a sua reparação, de modo que os trabalhos possam ser realizados por técnicos especializados em oficinas preparadas para um trabalho seguro. Alguns artigos de investigação têm como base análises por *software* na própria bateria que permitem diagnosticar, prevenir e corrigir as falhas. É a partir de dados encontrados nas referências citadas na tabela 2.6 que o trabalho nesta área é desenvolvido para um conhecimento sobre as reparações nas baterias de íons lítio de veículos elétricos já em andamento pelas marcas.

**Tabela 2.6: Resumo de estudos relacionados com a recuperação de baterias de íons lítio**

Tema	Descrição	Referência
Rumo ao reaproveitamento sustentável de baterias de íons lítio em fim de vida de veículos elétricos	Este estudo apresenta algumas soluções para baterias de íons lítio em fim de vida, incluindo reutilização, reciclagem e descarte. Os desafios para o aproveitamento técnico da recuperação da bateria são apresentados de forma ampla, assim como a regulamentação, ciclo de vida e a viabilidade económica.	Hua et al., 2020
Progresso de pesquisa, desafios e perspectivas de diagnóstico de falhas no sistema de bateria de veículos elétricos	Este estudo tem como objetivo analisar as falhas dos sistemas das baterias de íons lítio e o que influencia as falhas. Resume os métodos de diagnósticos de falhas, as tendências de investigação nesta área e apresenta metodologias para o acompanhamento no diagnóstico de falhas. O artigo apresenta uma análise às causas e efeitos das falhas do atuador, falhas na bateria e no sistema de sensores.	Xiong et al., 2020
Riscos de acidentes elétricos em serviço e reparação de veículos elétricos – acidentes na Finlândia e uma	Este artigo faz uma revisão dos principais riscos associados aos veículos elétricos, assim como a segurança do trabalho na parte elétrica envolvendo reparação, manutenção, recuperação de colisão, assistência na estrada e reciclagem.	Linja-Aho, 2020

revisão sobre a pesquisa.		
Pesquisa da <i>Fleet Magazine</i> com as marcas em Portugal sobre reparos nos veículos elétricos e híbridos.	Esta pesquisa teve como objetivo esclarecer sobre os atuais tipos de reparações em veículos elétricos e/ou híbridos de algumas marcas em Portugal.	“ <i>Fleet Magazine</i> ”, 2019
Análises económicas das atividades de desmontagem para o reaproveitamento de baterias de iões lítio de veículos elétricos.	Neste artigo os autores analisam o método de desmontagem da bateria do veículo elétrico <i>Smart</i> apresentando o custo da operação, desde o nível da bateria até a célula. O trabalho analisa também as vantagens económicas do uso de baterias em aplicações secundárias.	Rallo et al., 2020

A bateria de iões lítio, por apresentar baixa taxa de auto-descarga, alta densidade energética e excelentes desempenhos, é atualmente a primeira opção para armazenamento de energia em veículos elétricos.

A troca de uma bateria completa num veículo elétrico é considerada rara, o que tem ocorrido é a possibilidade de reparações menores, ou troca de módulos parciais, que torna o custo de recuperação da bateria mais baixo, para isso, esse serviço é utilizado quando há algum dano ou alguma condição específica na utilização, Hua et al. (2020).

A recuperação de baterias tende a satisfazer os padrões específicos dos fabricantes, visando a capacidade e a vida útil. O reaproveitamento consiste na substituição de células/módulos que apresentem falha por componentes novos. O serviço de reparação envolve a desmontagem, remoção, substituição, remontagem da embalagem e teste da bateria, podendo ser feito pelo próprio fabricante ou em serviços de reposição de peças, Hua et al. (2020).

A revista *Feet Magazine* obteve respostas junto aos concessionários em Portugal sobre reparação nas baterias de veículos elétricos ou híbridos, nas questões foram abordados os seguintes temas, “*BMW*” (2019):

- Complexidade da substituição da bateria ou componentes como módulos e células;
- Tempo previsto para a operação, desde a encomenda da bateria até a conclusão da troca;
- Centros disponíveis para o serviço e o profissional especializado para a operação;
- O custo para a troca total da bateria, quando necessário, ou módulos.

### 2.3.2. Reutilização

A reutilização de baterias de íons lítio provenientes de veículos elétricos e híbridos têm apresentado excelentes resultados em aplicações diversas, permitindo a reutilização de baterias e a redução de custos com energia direta da rede elétrica. A revisão bibliográfica efetuada permitiu identificar alguns estudos na área da reutilização de baterias, que comprovam a mais-valia da utilização de baterias de íons lítio provenientes de VE noutras aplicações, devido à elevada capacidade de armazenamento de energia que ainda possuem antes de serem direcionadas para reciclagem. É a partir de dados encontrados nas referências citadas na tabela 2.7 que o desenvolvimento do trabalho nesta área é elaborado para algumas aplicações.

**Tabela 2.7: Resumo de estudos relacionados com a reutilização de baterias de íons lítio.**

Tema	Descrição	Referência
Rumo ao reaproveitamento sustentável de baterias de íons lítio em fim de vida de veículos elétricos.	Este estudo apresenta soluções para tratamento das baterias de íons lítio em fim de vida, incluindo a reutilização, a reciclagem e o descarte. Os desafios e aprimoramento técnico de análise das baterias são apresentadas de forma ampla, assim como a regulamentação, ciclo de vida e a viabilidade económica.	Hua et al., 2020
Projeto de laboratório de armazenamento de energia do Reino Unido.	Este projeto de laboratório de armazenamento de energia do Reino Unido visa demonstrar um pouco sobre a redução de custo de energia da rede elétrica, usando baterias provenientes de veículos elétricos para armazenar energia gerada através de sistema solar ou eólico.	“ <i>Element Energy</i> ”, 2020
Vida útil das baterias: resto de vida útil e análise ambiental.	Este estudo tem como propósito responder à questão do tempo que a bateria ainda poderá operar em diferentes aplicações depois do seu fim de vida em veículos elétricos. O artigo apresenta o projeto Sunbatt que consistiu no estudo de quatro aplicações estacionárias para a utilização de baterias de íons lítio provenientes de veículos elétricos.	Casals et al., 2019
Avaliação económica e ambiental na reutilização de baterias de íons lítio de veículos elétricos para nivelamento de carga em setores residenciais, industriais e fotovoltaico.	Este artigo apresenta uma avaliação económica da reutilização de baterias de íons lítio em setores industriais, residenciais e fotovoltaicos a partir do ponto de vista governamental e dos contribuintes.	Omrani & Jannesari, 2019
Baterias em fim de vida de veículos elétricos da Renault em barco elétrico de passageiros.	Este artigo mostra que as baterias em fim de vida de íons de lítio podem ser usadas num barco totalmente elétrico para 2 até 8 passageiros em percursos de cerca de 2 horas.	Kane, 2019

<p>Baterias de veículos híbridos em fim de vida usadas em estação de carregamento para veículos pesados elétricos.</p>	<p>O artigo apresenta um projeto de um sistema de armazenamento de energia com baterias de veículos híbridos para abastecimento de veículos pesados elétricos, com o objetivo de redução de custos da energia de rede elétrica em horário de ponta.</p>	<p>Kane, 2020</p>
<p>Valorcar e ACAP lançam projeto inovador de energia.</p>	<p>O artigo apresenta um centro de carregamento para veículos elétricos em Portugal projetado pela empresa Valorcar em colaboração com a ACAP que utiliza 62 painéis solares fotovoltaicos para produzir eletricidade que é armazenada em baterias de iões lítio em fim de vida de veículos elétricos.</p>	<p>“AUTONEWS”, 2019</p>
<p>Reutilização de baterias auto</p>	<p>Este artigo mostra que a empresa Inframoura foi a primeira entidade em Portugal que iniciou um projeto de reutilização de baterias de iões lítio de veículos elétricos em fim de vida para fins estacionários, como armazenamento de energia elétrica gerada por painéis solares fotovoltaicos. A central solar tem como compromisso a neutralidade carbónica em conjunto com as diretrizes da União Europeia, visando a produção e consumo de energias renováveis através de recursos endógenos (sol) e a transição para uma economia circular.</p>	<p>“APVE”, 2019</p>
<p>Viabilidade técnica e económica da reutilização de baterias de veículos elétricos integradas com sistemas fotovoltaicos no setor residencial.</p>	<p>Neste trabalho de mestrado, o autor desenvolveu em trabalho de investigação com base num cenário simulado em MATLAB de uma habitação, onde a troca energética com a rede elétrica portuguesa era aliada a um sistema fotovoltaico e o armazenamento de energia era efetuado numa bateria em fim de vida provenientes de veículos elétricos.</p>	<p>Assunção, 2016.</p>

O Projeto Sunbatt apresenta resultados sobre as baterias em fim de vida de VE que ainda são reutilizadas por quase 15 anos até ao seu fim de vida útil, correspondendo a 60% da bateria de segunda vida. As baterias até poderiam continuar em funcionamento, mas não há estudos que comprovem durante quanto mais tempo seria seguro a sua utilização, Casals, Garcia e Camille (2019).

De seguida são apresentadas algumas aplicações que destacam a reutilização de baterias de iões lítio provenientes de veículos elétrico:

- Uso pessoal: a Nissan já apresentou dois módulos de segunda vida com 700 Wh de energia de 1 kW permitindo acesso a eletricidade ao ar livre, “*Element Energy*” (2020);
- Residências: permite armazenar energia elétrica gerada por painéis solares fotovoltaicos, “*Element Energy*” (2020). Uma bateria em fim de vida de veículos elétricos com cerca de 24 kWh de energia é considerada ideal para habitações já que o consumo médio diário é de 10 kWh, Casals et al. (2019).
- Empresas: há a possibilidade de empresas usarem o sistema de armazenamento de energia para carregar à noite e utilizar durante o dia, “*Element Energy*” (2020).
  - De destacar o projeto implementado em Amsterdão na Arena Johan Cruijff que utiliza baterias mistas para fornecer energia sustentável. O Sistema tem capacidade de produzir 2,8 MWh de energia através de 4200 painéis solares instalados no telhado da arena e armazenar 3 MW de energia em 590 baterias (340 novas e 250 de segunda vida provenientes de VE de 24 kWh – capacidade atual de 20 kWh), “*Nissan Motor Corporation*” (2018);
  - Nos serviços como suporte de transmissão de energia elétrica em estações de rede elétrica em horário de ponta, Casals et al. (2019);
  - O armazenamento de energia elétrica gerada através de energia solar em baterias usadas para construção de novas centrais térmicas permite uma redução de custo de 72% em residências ou indústrias de 82%, Omrani e Jannesari (2019);
  - Em estação de carga rápida para VE como suporte, pode durar mais de 30 anos, oferecendo soluções para carga rápida, Casals et al. (2019);
- Transportes: neste caso, é de realçar um barco pioneiro a usar baterias de íons lítio, com nome “Cisne Negro”, que é totalmente elétrico e com capacidade de transportar 2 a 8 passageiros. Dois motores elétricos de 20 kW cada são alimentados por quatro baterias em segunda vida provenientes de veículos elétricos Renault, em que estas garantem um armazenamento de energia por cerca de duas horas de operação do barco, demorando a recarga de 2 a 3 horas. Este projeto foi desenvolvido pela empresa marítima francesa Sena Alliance (em colaboração com a Renault e a Green-Vision, uma empresa especialista em propulsão elétrica) que até 2024 planeja ter a frota de cruzeiros fluviais totalmente elétricos, Kane (2019).

Em suma, a reutilização tem como objetivo direcionar as baterias provenientes de veículos elétricos em fim de vida para aplicações menos exigentes até que possam ser utilizadas em

segurança, antes de serem direcionadas para reciclagem com vista a recuperação da matéria-prima, caso haja possibilidade, caso contrário, serão direcionadas para descarte, Casals et al. (2019).

### 2.3.3. Reciclagem

A reciclagem será sempre uma solução viável para as baterias de íons lítio de veículos elétricos, devido à importância da recuperação de matéria-prima para a produção de novas baterias, evitando assim a mineração de metais não renováveis. Existem muitos estudos que desenvolvem métodos já implementados para recuperar diferentes metais, se bem que alguns constituintes ainda não são alvo de recuperação. A pesquisa efetuada teve como base estudos de reciclagem de baterias antigas, mas que têm vindo a evoluir e a ser adaptadas para diferentes tipos de composição química das baterias usadas atualmente nos veículos elétricos. De acordo com os dados encontrados na tabela 2.8, o trabalho na área da reciclagem incidiu nos métodos mais usados e que têm mostrado ser mais eficientes para recuperar uma quantidade significativa de matéria-prima existente nas baterias de íons lítio de veículos elétricos.

**Tabela 2.8: Resumo de estudos relacionados com a reciclagem de baterias de íons lítio**

<b>Tema</b>	<b>Descrição</b>	<b>Referência</b>
Reciclagem de baterias de íons lítio de veículos elétricos	O artigo descreve e avalia uma série de métodos para reciclagem e reutilização de baterias e destaca áreas para um futuro progresso.	Harper et al., 2019
Reutilização e reciclagem da bateria de íons lítio: uma visão de economia circular	Este estudo fornece uma perspectiva global atualizada com uma visão da economia circular sobre a reutilização e reciclagem da bateria de íons lítio.	Pagliari & Meneguzzo, 2019
Ciclo de reciclagem para baterias de íons lítio em fim de vida.	Neste artigo são analisados diferentes conceitos de reciclagem de baterias íons lítio com tratamentos de resíduos de última geração em tecnologia. São citados diferentes processos de reciclagem e as etapas envolvidas.	Werner et al., 2020
Rumo ao reaproveitamento sustentável de baterias de íons lítio em fim de vida de veículos elétricos	Este estudo visa o tratamento de baterias de íons lítio em fim de vida, incluindo reutilização, reciclagem e descarte. Os desafios e aprimoramento técnico da recuperação da bateria são apresentadas de forma ampla, assim como a regulamentação, ciclo de vida e a viabilidade económica.	Hua et al., 2020
Reciclagem de baterias de íons lítio de veículos elétricos em fim de vida.	Este estudo apresenta diferentes métodos de reciclagem: pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e reciclagem direta.	Chen et al., 2019
Economias e desafios da reciclagem de baterias	O artigo explora métodos de reciclagem, dando especial atenção à reciclagem de materiais	Steward et al., 2019

## Valorização das Baterias de Iões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

de íões lítio de veículos elétricos em fim de vida.	constituintes dos cátodos, como o cobalto e o níquel.
Um caso de estudo de reciclagem direta de uma recolha de bateria de íões lítio.	O estudo visa o tratamento de cátodos de baterias em fim de vida usando um processo com dióxido de carbono para extrair os eletrólitos, trituração industrial, recuperar os elétrodos e materiais do cátodo, e a construção de novas células dos cátodos e ânodos reciclados. Sloop et al., 2020

Embora processos de reutilização e de reciclagem possam desviar alguns dos resíduos de baterias do descarte, a carga cumulativa de veículos elétricos é numerosa devido ao crescimento do mercado deste tipo de veículos. Os resíduos representam uma série de desafios como o armazenamento antes de redefinir ou destruir a bateria, para além de processos manuais de teste, desmontagem e processos de reciclagem propriamente ditos, Harper et al. (2019).

A reciclagem de baterias de íões lítio não é um método económico pois para além de envolver questões de segurança durante a recolha e o transporte, o custo do processo é oneroso e o preço do lítio está em baixa. Não obstante, como se trata de uma das baterias menos tóxica (apesar do lítio ser um elemento bastante reativo) em comparação a outros tipos de baterias, o processo de reciclagem é mais fácil, Hua et al. (2020).

Na Europa a maioria das baterias é enviada para a Bélgica ou para a Alemanha para serem recicladas, pois estes países apresentam infraestruturas que viabilizam a recuperação do lítio em 95%, Hua et al. (2020). Algumas empresas na Europa (*Recupyl*, França; *Duesenfeld*, Alemanha e *Akkuser*, Finlândia) e na América do Norte (*Retriev*, Estados Unidos e Canadá) têm usado processos físicos para reciclar baterias de íões lítio. Atualmente, os processos europeus têm usado técnicas de abertura das células sob atmosfera inerte de dióxido de carbono ou argon, ao invés de técnicas de estabilização, antes de quebrá-las. A técnica de abertura sob dióxido de carbono favorece a formação de uma camada de carbonato de lítio à superfície do metal, Harper et al. (2019).

Normalmente, o foco principal da recuperação dos metais reside nos cátodos, por constituírem a maior proporção de materiais valiosos nas baterias em fim de vida, pois a reciclagem de outros materiais, como plásticos e grafite, torna o processo oneroso. As principais tecnologias de recuperação de materiais, para além dos processos de separação física, envolvem processos metalúrgicos (pirometalurgia e hidrometalurgia) e de reciclagem direta, Hua et al. (2020).

A figura 2.12 mostra as principais instalações de reciclagem de baterias de íons lítio mundialmente, usando os processos metalúrgico e de reciclagem direta. Tendo em vista que o número de instalações é baixo, o custo da reciclagem é mais elevado, devido à necessidade de transporte seguro das baterias de íons lítio. Assim, dando o volume considerável de baterias de íons lítio em fim de vida, é economicamente viável criar instalações de reciclagem distribuídas por mais países para uma logística otimizada.



**Figura 2.12: Instalações de reciclagem de baterias de íons lítio mundialmente, adaptado de Chen et al. (2019).**

O tratamento para materiais residuais de bateria de íons lítio é subdividido em quatro etapas, cada uma delas constituída por dois processos unitários, a saber, Werner et al. (2020):

- 1 – Preparação: logística de resíduos e pré-classificação;
- 2 – Pré-tratamento: desmontagem e despoluição;
- 3 – Processamento: libertação e separação;
- 4 – Reciclagem: extração e recuperação.

Nos processos de reciclagem não são, nomeadamente, mencionadas as etapas de preparação e de pré-tratamento. Contudo, como têm uma influência significativa no processamento e reciclagem, vão ser consideradas na presente análise, Werner et al. (2020).

1 - Preparação - é a primeira etapa da reciclagem de baterias de íons lítio, envolvendo as fases de logística de resíduos e de pré-classificação, Werner et al. (2020):

- Logística de resíduos – diferentes sistemas de recolha de baterias de iões lítio são realizados conforme a legislação de cada país. Segundo a Diretiva Europeia (2020/0353) os distribuidores de baterias industriais de veículos elétricos devem recolher as próprias baterias. Em seguida as baterias de iões lítio em fim de vida são transportadas para instalações de tratamento ou manuseadas e armazenadas antes de serem entregues. Dado o risco elevado associado às baterias, é requerido que desde a recolha até ao transporte sejam asseguradas medidas especiais contra curto-circuito e vazamento do eletrólito, e envolvendo o uso de recipientes especiais para transporte, assim como de embalagens e sinais de alerta. Logo, esta logística contribui para o custo total da reciclagem considerando os requisitos elevados de segurança e o resultante baixo peso específico de transporte;
- Pré-classificação – geralmente não existe uma separação específica para cada tipo de bateria, conforme a composição. Devido ao número elevado de baterias diferentes, não há possibilidade de recuperação por um único processo de reciclagem, pelo que é necessária a definição dos fluxos de material para tratamento posterior. A pré-classificação utiliza um sistema de triagem onde cada bateria é analisada e avaliada por pessoal treinado ou sensores. Em seguida, as baterias são separadas automaticamente ou manualmente.

2 - Pré-tratamento - é o processo que envolve as fases de desmontagem e de despoluição. A bateria é desmontada a um nível que diminua significativamente os potenciais de risco, sendo desativada eletricamente, termicamente ou criogenicamente, Werner et al. (2020):

- Desmontagem – é um processo demorado, com um custo elevado, devido à complexidade das baterias. Adicionalmente, como os equipamentos tecnológicos necessários (dispositivos de destruição, fornos, entre outros) são limitados em relação ao tamanho máximo ou massa de alimentação, é difícil obter um processo com suficiente estabilidade e eficiência. O processo de desmontagem pode ser manual, semiautomático ou totalmente automático. Considerando aspetos económicos e de segurança, é complicado implementar somente o processo manual, pelo que a combinação com processos automáticos pode ser vantajosa. O uso de um sistema totalmente automático é controverso, devido às diferentes configurações de baterias e à rápida evolução tecnológica das mesmas;
- Despoluição – evita a libertação de emissões nocivas no meio ambiente e impede o transporte de componentes críticos e perigosos para as etapas seguintes do processo.

Na despoluição normalmente são usados métodos diferentes como descarga, tratamento criogénico e/ou tratamento térmico para remoção de substâncias ou condições perigosas. A descarga reduz a energia da bateria. O tratamento criogénico evita reações exotérmicas, pois quando a bateria é exposta a uma temperatura de -200°C, diminui significativamente a mobilidade de iões. Os tratamentos térmicos, como a pirólise ou a calcinação, removem com facilidade os componentes inflamáveis de eletrólitos, provocando a respetiva decomposição, através do ataque termoquímico de compostos orgânicos. Adicionalmente, provocam a decomposição parcial de outros componentes como os adesivos de revestimentos de elétrodos e o separador, e retiram o revestimento das folhas metálicas do condutor. Estes processos usam fornos de explosão, fornos de indução a vácuo e fornos rotativos.

3 - Processamento - tem como objetivo, com as fases de libertação e de separação, libertar os componentes para os separar em grupos definidos. Esta etapa é normalmente efetuada recorrendo a processos físicos, para separar os componentes individuais. Adicionalmente, processos que incluem separação mecânica, térmica ou química também podem ser usados para promover a libertação dos componentes, a separação dos eletrólitos e para a remoção de revestimento das folhas metálicas do condutor, Werner et al. (2020):

- Libertação – envolve um processo mecânico, fundamentalmente conseguido por aplicação de forças de corte, atendendo ao comportamento dúctil dos materiais. A libertação dos módulos da bateria de iões lítio é realizada em duas etapas: pré-esmagamento da alimentação e libertação dos componentes. Durante o processo mecânico é fundamental proteger as câmaras do equipamento e as ferramentas da corrosão provocada pelos eletrólitos.
- Separação – os processos mais comumente adotados na separação são: magnéticos, triagem, classificação gravitacional em campos de fluxo ou em mesas de agitação pneumática e flutuação. Além disso, é necessário adotar medidas adequadas para a remoção de impurezas e a separação do eletrólito através de processos térmicos ou químicos.

4 - Reciclagem é a etapa final do tratamento para materiais residuais da bateria de iões lítio e requer que a bateria esteja pré-preparada. Nesta etapa são, essencialmente, usados processos de pirometalurgia, de hidrometalurgia e de reciclagem direta, cuja descrição é

efetuada de forma sumária a seguir, uma vez esse assunto ser abordado mais detalhadamente no capítulo 3, Werner et al. (2020):

- Pirometalurgia – este processo é tipicamente feito em forno de arco elétrico ou forno de apoio, onde ocorre a fusão dos sólidos, que são transferidos para uma liga ou uma escória. Os componentes de alimentação são totalmente queimados, dependendo da tecnologia do forno, usando a grafite como agente redutor do carbono. Porém, se a quantidade de grafite no material for elevada, ocorrem problemas no processo pirometalúrgico, no que respeita à recuperação de metais. A liga metálica (podendo ser cobre, ferro, níquel e cobalto) é vendida como matéria-prima secundária. Os processos pirometalúrgicos transferem alumínio, lítio e manganês para a escória, que é usada como material de enchimento na construção de estradas, em betão ou até mesmo depositada em aterros sanitários.
- Hidrometalurgia – este tipo de processo é aplicado, principalmente, para metais revestidos no cátodo. Quando dissolvidos, os metais são extraídos do solvente por extração líquido-líquido, troca iónica ou precipitação química. Os sais metálicos resultantes somente passam para próxima etapa quando não atendem os requisitos de qualidade, ou seja, usam-se processos de precipitação química adicionais. O processo hidrometalúrgico requer preparação de materiais e controlo de tamanho de materiais fornecidos pela desmontagem manual e/ou libertação e separação. De um modo geral, o processo hidrometalúrgico requer ácidos orgânicos fortes e aditivos caros, originando uma quantidade significativa de resíduos líquidos e emissões tóxicas. Contudo, os metais do cátodo podem ser recuperados com eficiência.
- Reciclagem direta – é considerada como um método emergente para extração de materiais do cátodo e do ânodo, Steward et al. (2019). O processo remove material do eléctrodo para recondicionar e reutilizar em produção de baterias de íons lítio. Em princípio, todos os componentes da bateria, exceto os separadores, podem ser recuperados e utilizados novamente após processamento adicional. A reciclagem direta pode ser satisfatória para os cátodos de valor inferior (como LFP e LMO) por utilizar etapas de purificações curtas e baratas. Para que o método seja de máxima eficiência devem ser adaptados processos específicos conforme cada tipo de composição química. A reciclagem direta é também muito sensível a contaminação de outros metais, nomeadamente alumínio, que resulta num baixo desempenho

eletroquímico. Um dos desafios para a reciclagem direta está no isolamento do eletrodo devido a questões de purificação e toxicidade, Harper et al. (2019).

A figura 2.13 mostra esquematicamente as etapas envolvidas nos processos de hidrometalurgia, de pirometalurgia e de reciclagem direta. Já na figura 2.14 os métodos de reciclagem referidos são comparados em função de algumas características do processo, usando uma classificação que distingue o respetivo desempenho. De realçar, que os processos metalúrgicos estão estabelecidos e iniciadas as operações em escala industrial, enquanto a reciclagem direta é atualmente usada em indústrias como nos Estados Unidos e na China. Por fim, a tabela 2.9 sumaria as principais vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de reciclagem, assim como os tipos de materiais recuperados.



Figura 2.13: Esquema dos métodos de reciclagem por hidrometalurgia, pirometalurgia e reciclagem direta, adaptado de Chen et al. (2019).

## Valorização das Baterias de Iões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

Diferentes métodos de reciclagem de LIB Melhor Pior

	Tecnologia rápida	Complexo	Qualidade recuperada	Quantidade recuperada	Resíduos gerados	Uso de energia	Custo capital	Custo da produção
Pirometalurgia	★★★★	★★★★	★	★★	★★	★	★	★★★★
Hidrometalurgia	★★★★	★★	★★	★★★★	★★	★★	★★	★★
Reciclagem direta	★★	★	★★	★★★★	★★★★	★★	★★	★

	Pré-classificação de baterias	Preservação do cátodo	Reutilização direta	Material recuperado:					
				Cobalto	Níquel	Cobre	Manganês	Alumínio	Lítio
Pirometalurgia	★★★★	Não	Não	★★★★	★★★★	★★★★	★★	Não	★
Hidrometalurgia	★★★★	Não	Não	★★★★	★★★★	★★★★	★★	★★★★	★★
Reciclagem direta	★	★★★★	★★★★	★★★★	★★★★	★★★★	★★★★	★★★★	★★★★

Figura 2.14: Comparação dos métodos mais usados para a reciclagem de baterias de íons lítio, adaptado de Harper et al. (2019)

Tabela 2.9: Comparação dos métodos mais utilizados na reciclagem, adaptado de Hua et al. (2020) e Steward, Mayyas e Mann (2019)

Método de reciclagem	Vantagem	Desvantagem	Material recuperado
<b>Pirometalurgia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidade de produção em larga escala e processo simples;</li> <li>• Aplicável para qualquer composição química e configuração de bateria.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Emissão de gases nocivos, alto custo e elevado consumo de energia;</li> <li>• Económico apenas para baterias que contêm cobalto e níquel;</li> <li>• Limpeza de gás necessária para evitar libertação de substâncias tóxicas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cobalto;</li> <li>• Níquel;</li> <li>• Alguém ferro;</li> <li>• Cobre.</li> </ul>
<b>Hidrometalurgia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada taxa de extração, recuperação com alta pureza e baixo consumo de energia;</li> <li>• Aplicável para qualquer composição química e configuração de bateria.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo longo, complexo, com consumo de muito reagentes;</li> <li>• Económico apenas para baterias que contêm cobalto e níquel.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Li}_2\text{CO}_3</math>;</li> <li>• Cobre;</li> <li>• Alumínio;</li> <li>• Cobalto.</li> </ul>
<b>Reciclagem direta</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa poluição, baixo custo e baixo consumo de energia;</li> <li>• Quase todos os materiais podem ser recuperados.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Material recuperado pode não ser muito eficiente. Se ocorrer mistura do material do cátodo pode reduzir a eficiência do produto reciclado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quase todos os componentes, exceto separadores.</li> </ul>

### 2.3.4. Descarte

O descarte tem sido a última opção para as baterias de íons lítio em fim de vida de veículos elétricos, devido a existirem poucos métodos para a destruição total dos componentes e poderem ser direcionadas para aterros sanitários ilegalmente. As opções sempre serão em aproveitar a bateria enquanto possível antes de serem enviadas para destruição. Poucos estudos a respeito são encontrados para informar como cada país está planejando e/ou realizando o descarte de baterias em fornos com segurança. É com base nos dados encontrados nas referências citadas na tabela 2.10 que o trabalho nesta área é desenvolvido para um entendimento sobre o descarte das baterias de íons lítio de veículos elétricos.

**Tabela 2.10: Resumo de estudos relacionados com o descarte de baterias de íons lítio**

Tema	Descrição	Referência
Rumo ao reaproveitamento sustentável de baterias de íons lítio em fim de vida de veículos elétricos	Este estudo visa um breve tratamento de baterias de íons lítio em fim de vida, incluindo reutilização, reciclagem e descarte. Os desafios e aprimoramento técnico da recuperação da bateria são apresentadas de forma ampla, assim como a regulamentação, ciclo de vida e a viabilidade econômica.	Hua et al., 2020
Evento além do horizonte: desperdício de bateria, reciclagem e sustentabilidade na transição de veículos elétricos no Reino Unido.	O artigo debate sobre os desafios ambientais, econômicos e políticos para o fim de vida da bateria de íons de lítio e a previsão estimada de stock das baterias no Reino Unido até 2025.	Skeete et al., 2020
Conforme os veículos elétricos ganham tração, vamos ter de reciclar as suas baterias.	O artigo trata sobre a reciclagem de lítio, níquel, cobalto e cobre das baterias de veículos elétricos que são importantes para a matéria-prima, mas são extraídos de países onde a fiscalização ambiental é ineficaz e há conflitos com comunidades locais.	Stone, 2021

O descarte é a solução utilizada quando as baterias de íons lítio ou partes dela precisam ser destruídas, o que significa estar em mau estado para qualquer tipo de aproveitamento ou reciclagem. Geralmente são levadas para aterros sanitários resultando em contaminação, que causam danos irreversíveis ao solo e à água devido à presença de eletrólitos e metais pesados, ou enviados para uma instalação de resíduos de energia para incineração em fornos próprios, Hua et al. (2020).

As LIB têm materiais lixáveis que afetam negativamente o meio ambiente e a saúde humana como o cobalto, cobre, alumínio e níquel, além disto o sal de lítio é corrosivo e tóxico para os pulmões, Hua et al. (2020).

Os elétrodos orgânicos das baterias de iões lítio são considerados os principais riscos de toxicidade e inflamabilidade em condições de armazenamento ou aterro, podendo explodir ou gerar incêndios, Skeete, Wells, Dong, Heidrich e Harper (2020).

A incineração dos resíduos sólidos municipais pode gerar energia em uma instalação de resíduos. O separador e o eletrólito podem gerar uma grande quantidade de gases tóxicos e nocivos durante o processo de combustão, como o monóxido de carbono (CO), ácido fluorídrico (HF), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e ácido clorídrico (HCl), que podem causar efeitos irreversíveis ou até fatais à saúde. Materiais de eletrodo das baterias LFP e LMO podem ser usados para absorver metais pesados na água já que apresentam uma estrutura porosa com propriedades mecânicas e químicas estáveis, Hua et al. (2020).

Na União Europeia já existe um regulamento para descarte de baterias de iões lítio de veículos elétricos em local de “responsabilidade prolongada do produtor” e está no momento em atualização o regulamento para definição de metas específicas para recuperar minerais. Nos Estados Unidos somente três estados prolongaram as exigências de responsabilidades dos produtores, obrigando a se responsabilizarem com os resíduos, Stone (2021).

### **3. Análise de procedimento para valorização das baterias de veículos elétricos**

Neste capítulo será apresentado um caso de estudo para cada solução para as baterias de íons lítio em fim de vida provenientes de veículos elétricos, no caso, para recuperação, reutilização e reciclagem. O principal objetivo é apresentar métodos para detetar falhas em baterias e para a sua reparação de modo a poderem continuar em utilização no veículo elétrico, assim como para reutilização apontar estudos em algumas aplicações que têm sido mais usadas atualmente e as vantagens do uso das baterias nessa área, e por fim, para reciclagem apresentar os métodos que estão sendo mais usados e eficazes na recuperação da matéria-prima da bateria.

#### **3.1. Recuperação**

A revisão bibliográfica efetuada na secção 2.3.1 permitiu identificar um conjunto de estudos dedicados ao diagnóstico de falhas e à recuperação de baterias de íons lítio. O estudo realizado pelos autores Xiong et al. (2020) tem como objetivo analisar as falhas dos sistemas das baterias de íons lítio e as causas que estão na sua origem. Este estudo resume os métodos de diagnóstico de falhas, as tendências de investigação e apresenta ideias para o acompanhamento no diagnóstico de falhas. O artigo centra-se na análise das causas e efeitos das falhas do atuador, falhas na bateria e no sistema de sensores.

No sistema de uma bateria há centenas ou milhares de células conectadas em série e/ou paralelo para garantir a autonomia e potência de tração desejada no veículo elétrico. Além das possíveis falhas da bateria, os conetores, os sensores de aquisição de dados, entre outros componentes podem apresentar diferentes tipos e graus de falha durante o processo de trabalho afetando o funcionamento normal do sistema da bateria, Xiong et al. (2020).

A figura 3.1 mostra um esquema do funcionamento do sistema da bateria de um veículo elétrico. A bateria interage diretamente enviando dados para os sensores, tais como: tensão, temperatura e corrente; assim como recebe dados de gestão de energia, arrefecimento e aquecimento. Os dados são utilizados para a gestão de energia, para comunicações como segurança, controlo do veículo e diagnóstico de falhas.

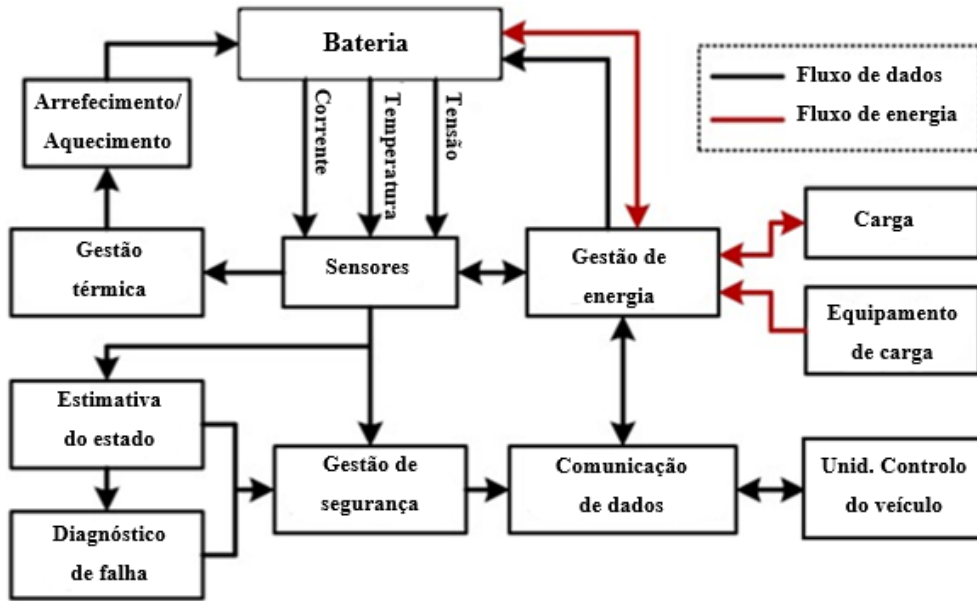


Figura 3.1: Sistema da bateria de um veículo elétrico, adaptado de Xiong et al. (2020).

O BMS faz uma estimativa do estado da bateria de modo a efetuar o diagnóstico de falhas, como por exemplo curto-circuito interno ou externo, permitindo que o sistema da bateria opere em segurança, Xiong et al. (2020). Tal como é possível observar na figura 3.2 o sistema da bateria pode ser separado em três partes: atuador, bateria e sensores, onde são indicados os tipos de falhas para cada área específica.

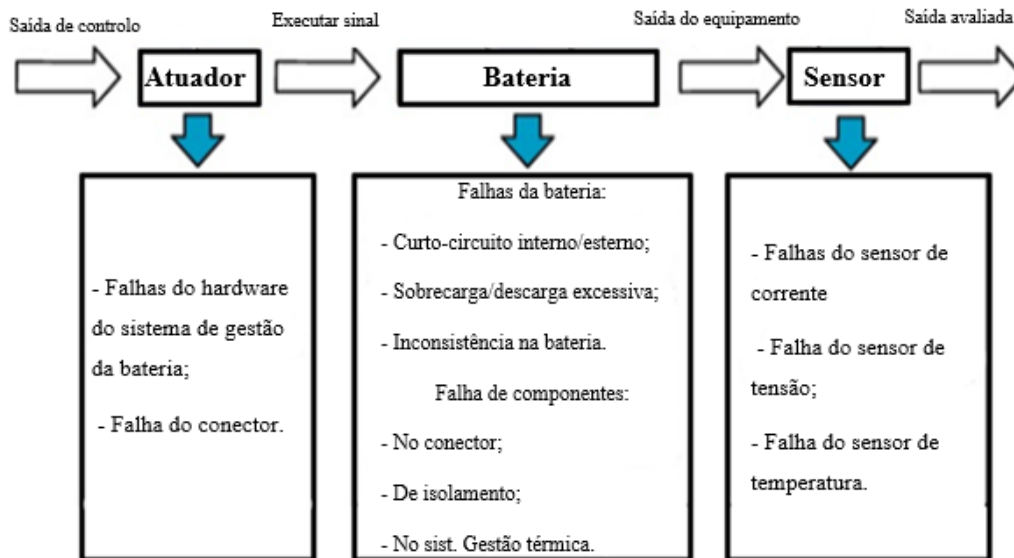


Figura 3.2: Tipos de falhas para cada área específica do sistema de bateria, adaptado de Xiong et al. (2020)

### 3.1.1. Procedimentos de segurança

A segurança é um requisito muito importante no manuseamento de baterias de íons lítio aquando da sua reutilização, Hua et al. (2020). Por exemplo na Finlândia (Linja-Aho, 2020), em 2017 foi estabelecida a Lei de Segurança Elétrica destinada a reparações e serviços em veículos elétricos e a exigência dessa lei para um funcionário é que ele esteja familiarizado com o sistema elétrico do veículo específico e os perigos da eletricidade, assim como seja o responsável nessa área da manutenção, como chefe elétrico, devendo ter certidão de qualificação com requisitos determinados como passar em exame de segurança elétrica, experiência em trabalho e grau adequado em escola ou engenharia, Linja-Aho (2020).

O curso sobre o perigo da eletricidade é definido de acordo com o padrão nacional de segurança elétrica (SFS 6002) e baseado na norma do padrão europeu para as instalações elétricas (EN 50110-1), para o qual adicionada uma ligação para a reparação de veículos elétricos. Essa segurança é monitorizada pela Organização Nacional de Padronização Eletrotécnica (SESKO – *Nacional Electrotechnical Standardization Organization*, na literatura inglesa), pela Autoridade Nacional de Segurança Elétrica (Tukes – *Nacional Electric Safety Authority*, na literatura inglesa) e a Organização Central Finlandesa de Comércio e Reparação de Motores (AKL – *The Finnish Central Organization for Motor Trades and Repairs*, na literatura inglesa), Linja-Aho (2020).

É importante destacar que até ao momento não houve nenhum acidente grave ou fatal nas reparações efetuadas. De 2005 a 2019 ocorreram somente nove acidentes, mas relacionados com baterias de grande porte, Linja-Aho (2020).

A Diretiva Europeia 2020/0353 propõe medidas necessárias para proporcionar segurança no mercado de segunda vida útil de baterias em fim de vida de veículos elétricos, incentivando investimentos na economia circular para garantir um nível elevado de proteção a saúde humana e ao meio ambiente. Sabendo que não existe uma segurança jurídica quanto ao estatuto de resíduos das baterias usadas e informações adequadas que permita prever o comportamento das baterias. A Diretiva Europeia tem como parâmetros de segurança: ensaio de choque térmico, proteção externa contra curto-circuitos, proteção contra sobrecarga, proteção contra descarga excessiva, proteção contra sobreaquecimento, proteção térmica, danos mecânicos causados por problemas externo (queda e impacto), curto-circuitos internos e abuso térmico.

### 3.1.2. Tipos de falhas do sistema de bateria de íons lítio

As falhas mais comuns no sistema de bateria incluem: falhas na bateria, no componente, no sensor e no atuador, Xiong et al. (2020).

Falha na bateria e nos seus componentes, Xiong et al. (2020):

- Falha de circuito interno – ocorre devido ao contacto entre os eléctrodos positivos e negativos da bateria, ocasionando uma grande quantidade de energia e aumentando a temperatura rapidamente. Sob altas temperaturas ocorrerão reações que resultam em baixa capacidade de armazenamento de energia eléctrica, decomposição da interface de eléctrodos sólidos, derretimento do separador e reação entre o ânodo e eletrólito, resultando em fuga térmica da bateria que ocasiona graves acidentes de segurança como incêndios e explosão do sistema de bateria.
- Falha no circuito externo – ocorre devido a uma conexão direta entre eléctrodos positivo e negativo causado por imersão em água, deformação por colisão do invólucro do sistema da bateria e falha da linha de conexão. As correntes elevadas durante o curto-circuito externo podem causar instabilidade na interface do eletrólito/eléctrodo e danos na estrutura do eléctrodo, reduzindo a taxa de difusão de íons lítio na bateria, acelerando a decomposição do eléctrodo e aumentando a espessura da película de interface do eletrólito sólido (SEI – *Solid Electrolyte Interface*, na literatura inglesa).
- Falha de sobrecarga e/ou descarga excessiva – este tipo de falha ocorre quando se mantém o veículo a carregar mesmo já estando totalmente carregado. A sobrecarga severa pode ocasionar derretimento do eléctrodo do cátodo, revestimento severo de lítio na superfície do ânodo, resultando na diminuição da estabilidade térmica do ânodo e acelerando o aumento da temperatura da bateria, assim como a redução da sua capacidade de armazenamento de energia. Quando a bateria é sobrecarregada o efeito automático na bateria é o aumento da resistência interna e a diminuição da capacidade de armazenar energia. A carga excessiva contínua poderá afetar a vida útil da bateria de forma severa, podendo mesmo tornar inviável a sua utilização. A descarga excessiva fará com que o eléctrodo negativo da bateria liberte íons lítio em excesso, o que origina uma quebra da sua própria estrutura em camadas. Quando a bateria é descarregada muito rapidamente faz com que a capacidade de armazenamento diminua e a resistência interna aumente, já quando a descarga contínua é lenta pode aumentar a espessura da SEI na superfície do eléctrodo,

diminuindo a capacidade da bateria mais fraca. Em caso de descarga profunda pode ocorrer uma concentração na película SEI, causando uma grande diminuição da capacidade da bateria durante o ciclo seguinte do processo de carga/descarga, o que pode desencadear um curto-circuito interno.

- Inconsistência na parte interna da bateria – pode surgir devido ao processo de fabricação ou devido ao uso. A inconsistência na bateria por fabricação torna-a diferente na carga/descarga, na temperatura e na profundidade de descarga. Já em inconsistência no ambiente de trabalho a que a bateria está sujeita, leva a grandes diferenças na resistência interna, na capacidade e em outros parâmetros do sistema da bateria. Os parâmetros utilizados para avaliação da inconsistência do sistema de bateria incluem a tensão, a capacidade, a resistência interna, o estado de descarga, entre outros.
- Falha na conexão – conexão defeituosa entre células adjacentes no sistema de bateria como parafusos, soldagem, etc. A ocorrência de falhas por conexão resulta num aumento anormal na resistência de contacto, como consequente aumento da geração de calor, o que afeta a segurança térmica das células adjacentes da bateria. A mudança que ocorre nas características externas da bateria causada pela mudança da resistência interna é semelhante à falha por conexão e estão na mesma ordem de magnitude, ou seja, é difícil distinguir a falha durante o processo de diagnóstico.
- Falha de isolamento – acontece devido ao vazamento de eletrólito que destrói a camada de isolamento quando o líquido externo entra na bateria, reduzindo o desempenho do isolamento externo de alta tensão entre o módulo da bateria e o laço condutor na célula. As causas para este tipo de falha incluem a quebra da camada de isolamento, vazamento de eletrólitos, falha de isolamento do BMS, ligação de cabos de alta tensão, caixa de distribuição, desgaste do módulo da bateria devido impactos de vibração, entre outros. A forma de obter uma medição direta consiste na utilização de métodos de deteção ativos e passivos e no valor estimado para resistência ao isolamento que é obtido através do modelo de circuito equivalente da bateria e algoritmos de filtragem.
- Falha no sistema de gestão térmica – impede o funcionamento normal do sistema de aquecimento e arrefecimento. A faixa de temperatura ideal de operação das baterias de iões lítio situa-se entre 25 e 40°C, e a diferença de temperatura no interior do sistema da bateria não deve ultrapassar os 5°C. O aumento da temperatura ajuda a

acelerar a taxa de reação química e a melhorar o desempenho da bateria, mas a operação a temperaturas elevadas pode levar à decomposição do eletrólito diminuindo a capacidade da bateria, perda de energia e até à fuga térmica. Em ambientes de baixa temperatura pode ocorrer uma baixa no desempenho da operação ocorrendo danos irreversíveis na bateria. Assim, é aconselhável o pré-aquecimento da bateria em ambientes de baixa temperatura.

Falha nos sensores:

- Falha nos sensores – causa envelhecimento e possíveis falhas devido à imprecisão e congelamento no valor da medição. O impacto direto da falha nos sensores ocorre quando o BMS não consegue obter o estado do funcionamento preciso da bateria, enviando instruções de controlo erradas e dessa forma acelerando a degradação do sistema.

Falhas no atuador:

- Falha no hardware do BMS – podem ser falhas de comunicação CAN (*Controller Area Network*, na literatura inglesa), no relé e nos fios de conexão, impossibilitando o funcionamento normal. O BMS tem muitas funções e um grande número de componentes, porém a confiabilidade é considerada baixa.
- Falha no contacto – ocorre durante o processo de trabalho a alta temperatura, logo não consegue conectar ou desconectar o circuito de alta tensão da célula devido a erosão do contacto. No sistema da bateria os contactores são usados para controlar o circuito de alta tensão entre o sistema da bateria e a carga do motor, quando há falha grave no sistema, a unidade de controlo do veículo emite uma instrução para desconectar o contacto para que seja cortado o circuito de alta tensão do veículo. O circuito de alta tensão não poderá ser desconectado, caso ocorra falha de conexão dos contactores, pois é considerado uma forma de falha muito perigosa.

### 3.1.3. Métodos de diagnóstico de falhas do sistema da bateria

O diagnóstico de falhas determina anomalias no funcionamento do sistema da bateria com base na análise de dados adquiridos pelos sensores, determinando a localização de células com operação anómala, identificando o tipo de falha detetada e permitindo o controlo do sistema de modo a minimizar a influência da falha em todo o sistema. O processo de

diagnóstico da falha consiste na realização de quatro etapas: detetar, isolar (tipo/localização), avaliar e controlar com tolerância a falha, Xiong et al. (2020).

Os métodos dinâmicos de diagnóstico de falhas do sistema da bateria são divididos em quatro categorias, a saber: baseados em modelos, processamento de sinais, conhecimento e dados, Xiong et al. (2020).

- Método baseado em modelos – usa modelos matemáticos do sistema da bateria para obter parâmetros e informações de falhas, comparando com o início da falha para determinar se há defeito no sistema. O método baseado em modelos inclui duas etapas: geração residual e avaliação residual, onde na última existem três métodos: estimativa de estado, estimativa de parâmetros e espaço de paridade. Teoricamente um sistema livre de falhas deve manter o valor residual em zero ou perto de zero.

O método de estimativa de estado da bateria requer alta precisão na modelação e alto desempenho computacional. Os parâmetros utilizados para caracterizar a falha incluem: tensão nominal, tensão de circuito aberto, estado de descarga, temperatura, entre outros.

No método por estimativa de parâmetros é difícil de obter o valor real dos parâmetros, mas há vantagem em informações intuitivas de caracterização das falhas. Este método identifica e estima os parâmetros que podem refletir as características físicas do sistema, tais como: capacidade e resistência interna, comparando com os valores do sistema quando não há problemas para gerar resíduos caso o sistema esteja com defeito. A dificuldade para obter com precisão os valores reais dos parâmetros da bateria mudam conforme o envelhecimento da bateria e as condições de funcionamento, logo não se pode ter um limiar fixo pois pode dar origem a um diagnóstico com informações incorretas.

O método de espaço de paridade é sensível ao ruído, mas as informações e estrutura residual são claras. O método visa verificar a consistência de várias medidas no sistema como temperatura, corrente e tensão. Quando uma falha no sistema em relação à consistência entre tensão, temperatura e corrente é quebrada, são refletidas nos resíduos gerados pelas equações de espaço de paridade até alcançar o diagnóstico de falha.

- Método baseado em processamento de sinais – quando ocorre uma falha na bateria, os valores são obtidos pelos sensores, podendo ser obtidas diretamente a partir de dados de teste. A transformada de *Fourier* é uma ferramenta importante de

transformação de dados de frequência de tempo, mas não atende aos requisitos quando o sinal não é estável. A transformação *Wavelet* faz análises detalhadas em várias escalas do sinal instável para alcançar o propósito de refinar pequenas informações de falha no sinal, por isso é amplamente utilizado no diagnóstico de falhas do sistema de baterias.

- Método baseado em conhecimento – os métodos típicos de diagnósticos de falhas baseados em conhecimento constituem em aprendizagem da máquina (*Machine Learning*, na literatura inglesa) e sistemas especializados. A aprendizagem de máquina constrói uma rede neuronal artificial para estabelecer uma relação de dedução longa entre recursos de falha e um tipo de falha específica, recolhendo os dados em tempo real no processo de trabalho da bateria como entrada, e ficando a saída como possível tipo de falha.

O sistema especializado é considerado eficaz no diagnóstico de falhas, consiste principalmente em bases de conhecimento, interface homem-máquina e máquina de dedução. É preciso estabelecer relação de dedução longa entre as características de falha e os tipos de falhas, assim são usados dados históricos de operação e a relação correspondente entre características de falhas para construir uma base de conhecimento para melhorar no processo de diagnóstico de falhas.

- Método orientado por dados – este método só permite detetar células com funcionamento anómalo com base em medidas de tensão nas células do sistema da bateria, mas não permite determinar o tipo de falha específica. Além do diagnóstico de falhas das baterias, os métodos baseados em dados têm sido amplamente aplicados para monotizar o nível de envelhecimento da bateria, podendo descrever a perda da capacidade e o aumento da resistência interna da bateria em diferentes estados de envelhecimento.
- Outros métodos – existem outros métodos aplicados para diagnóstico de falhas do sistema de baterias, tais como: julgamento de parâmetros conjuntos, redundância de *hardware*, análise de confiabilidade do sistema, análise incremental da capacidade, entre outros.

O método de julgamento de parâmetros conjuntos deteta uma falha quando a tensão, a temperatura, a corrente da bateria excede o valor de operação permitido.

O método de redundância de *hardware* pode ser usado para determinar a condição de funcionamento do sistema da bateria, como por exemplo, adicionando um sensor

de tensão que mede a tensão total da bateria em série e comparando com a soma das medidas individuais de tensão. O custo do sistema aumenta quando se adicionam mais sensores.

O método de análise de confiabilidade do sistema é analisado na fase de projeto e o envelhecimento do sistema de baterias pode ser considerado para melhorar a confiabilidade e segurança da estrutura do sistema de baterias.

O método de análise incremental de capacidade investiga o mecanismo de degradação de uma bateria, assim como um tipo de falha específica da bateria. Durante o processo de carga/descarga o material do eletrodo da bateria passa por múltiplos processos de transição de fase, o que permite detetar as falhas e o estado da bateria através da posição, forma e altura dos picos característicos em diferentes posições na curva de capacidade incremental.

Os autores Xiong et al. (2020) estudaram várias falhas utilizando diferentes métodos aplicados ao diagnóstico de falhas que podem ocorrer no sistema de baterias:

- Falha de curto-circuito interno – o método mais utilizado para simular completamente as características quando ocorre esta falha é estabelecer o modelo de acoplamento eletrotérmico para resposta eletrotérmica ocorrida na bateria. O diagnóstico do curto-circuito interno na bateria inclui diagnóstico precoce de micro-curto-circuito (MSC – *Micro-Short-Circuit*, na literatura inglesa) da bateria e diagnóstico preciso quando há falha “significativa” de curto-circuito. A capacidade de carregamento restante (RCC – *Remaining Charging Capacity*, na literatura inglesa) é o parâmetro que permite caracterizar a falha por MSC da bateria, aumentando o RCC quando ocorre micro-curto-circuito. A capacidade de vazamento e resistência ao MSC entre duas cargas podem ser calculadas através da diferença entre a capacidade de carga restante da bateria após duas cargas consecutivas. Quando ocorre uma falha de curto-circuito interno, os parâmetros característicos externos da bateria mudam e podem ser usados como parâmetros característicos de falha por curto-circuito interno. Há vários estudos que tem vindo a investigar as falhas de curto-circuito interno e as técnicas de investigação.

Os autores Feng, Pan, He, Wang e Ouyang (2018) diagnosticaram curto-circuito interno comparando o desvio de tensão e temperatura da célula suspeita com defeito em relação ao nível geral da bateria.

Os autores Zhang, Santhanagopalan, Sprague e Pesaran (2015) utilizaram um modelo para representar acoplamento eletro-térmico-mecânico para obter uma previsão precisa da deformação da bateria e características eletro-térmicas através de abuso mecânico.

Os autores Feng, Weng, Ouyang e Sun (2016) exploraram, com base no modelo de acoplamento eletroquímico-térmico de curto-circuito interno, a correlação entre tensão medida, temperatura, estado curto-circuito interno e corrente, transformando o diagnóstico de falhas do curto-circuito interno em um problema de estimativa de parâmetros para realizar a detecção de falhas do curto-circuito interno.

- Falha de curto-circuito externo – o diagnóstico da falha de curto-circuito externo pode ser realizado diretamente usando dados medidos pela bateria, como medição da corrente e tensão.

Os autores Chen, Xiong, Tian, Shang e Lu (2016) desenvolveram dois níveis de estratégia de diagnóstico para curto-circuito externo. O limiar da corrente e tensão foram utilizados como primeiro nível para realizar a avaliação inicial das falhas, e o segundo nível foi compreender o diagnóstico de falha do curto-circuito externo pelo erro médio da raiz quadrada entre a tensão média e a tensão prevista do modelo de falha.

Os autores Chen, Xiong, Lu e Li (2018) estabeleceram um modelo térmico durante o processo de curto-circuito externo para prever temperatura máxima com antecedência de 22,3s e erro médio de temperatura máxima de 3,05%.

Os autores Xia, Shang, Nguyen e Mi (2017) propuseram um método de diagnóstico, com base no método de aprendizagem de estatística supervisionada, construindo uma matriz de observação a partir de dados da temperatura, tensão e corrente. Um simulador de probabilidade máxima foi construído para recolher dados característicos da bateria durante falhas, em seguida foi usado um classificador gaussiano para avaliar se o sistema tinha falha de curto-circuito externo. Este tipo de método apresenta resultados que mostram alta precisão e bom desempenho em tempo real.

- Falha na sobrecarga e carga excessiva – este tipo de falha pode ser detetado através da comparação do sinal adquirido pelo sensor de tensão com a tensão superior ou o limiar da bateria.

Os autores Zheng (2018) e Sidhu, Izadian e Anwar (2015) estabeleceram modelos normais e modelos de falha de sobrecarga e carga excessiva para detectar ocorrências de falhas, sendo implementados três filtros implementados no modelo de falha correspondente para gerar três tensões e resíduos estimados.

Os autores Wu, Zhu e Ge (2017) estabeleceu um sistema de diagnóstico de falhas baseado na lógica difusa para alcançar diagnósticos de falhas de sobrecarga e carga excessiva. Os testes abusivos típicos foram realizados para obter características correspondentes de falha, foram feitos em horário de condução urbana para que os parâmetros em condições dinâmicas fossem obtidos, enquanto a capacidade incremental caracterizou o comportamento da bateria em estado de equilíbrio. A estimativa de parâmetros em tempo real e a avaliação da capacidade incremental podem ser um desafio para o sistema computacional da BMS.

- Inconsistência dentro da bateria – quando a avaliação de inconsistência é realizada principalmente no sistema de baterias, o método de cálculo matemático é usado principalmente para reduzir os requisitos sobre o sistema de computação.

Como a tensão de cada célula do sistema da bateria segue uma distribuição gaussiana, então Zhao, Liu, Wang e Hong (2017) propuseram um método baseado na estratégia de triagem em vários estágios de  $3\sigma$  para encontrar células com problemas no sistema de baterias.

Os autores Duan, Li, Gu, Zhou e Zhang (2018) desenvolveram um método para avaliar a inconsistência da bateria baseada em entropias de informações, como cálculo de desvio de padrão dos parâmetros de caracterização em diferentes estágios de envelhecimento e comparando com o limiar. Quando o desvio padrão for inferior a 20%, a inconsistência da bateria é pequena, quando for entre 20 e 30%, é considerado médio, e quando o desvio padrão for acima de 30%, é considerado seriamente inconsistente.

- Falha na conexão – com base em dados experimentais da bateria em série em ambiente de vibração quando o parafuso de conexão estava solto, Yao, Wang e Ma (2015) realizaram um estudo de falha usando esta experiência.

Estudo comparativo de entropias local de Shannon, de conjunto Shannon e de amostra, mostrou que entropia de Shannon pode prever efetivamente a hora e o local da falha de conexão com uma pequena quantidade de cálculo.

Os autores Xu, Liang, Wei e Zhu (2017) propuseram um método de diagnóstico de falha de conexão com base no modelo de circuito equivalente Thevenin e estimativas de parâmetros, o resultado da simulação mostrou que uma falha de conexão pode ser efetivamente detetada combinando com análise do aumento da resistência interna da bateria e flutuação de tensão nominal.

- Falha de isolamento – para superar as deficiências dos métodos tradicionais do teste de isolamento passivo, com baixa precisão de medição e afetando o desempenho de isolamento do sistema, Guo, Jiang, Wen e Wang (2011) detetaram a resistência ao isolamento por meio de injeção de tensão para obter detecção precisa da resistência ao isolamento, podendo apresentar erro dentro de 5%.

Os autores Li, Tian, Wang e Chen (2017) estabeleceram um modelo de circuito equivalente e realizou a detecção de isolamento com base no método de injeção de sinal de baixa frequência, este método resolve efetivamente os problemas que o método de isolamento passivo não consegue e nem o método de injeção de alta tensão, já que não oferece segurança no funcionamento da bateria.

Os autores Zhang e Gao (2017) propuseram um método para obter resistência ao isolamento interno em tempo real através de algoritmo UKF (*Unscented Kalman Filter*, na literatura inglesa – Filtro de Kalman Unscented) e do modelo de falha de isolamento estabelecido, resultados em diferentes curvas de carga mostraram que este método apresenta elevada precisão na detecção de falha de isolamento.

Os autores Tian, Wang, Yang, Zhang e Chen (2018) propuseram um esquema detecção baseado no método de injeção de sinal de baixa frequência, com isso o ruído no detetor de isolamento foi eliminado pela aplicação de algoritmo UKF. O algoritmo RLS (*Recursive Least Squares*, na literatura inglesa – recursivo de mínimos quadrados) foi adotado para resolver o problema do resultado da detecção de isolamento, que altera com a mudança da tensão da bateria, permitindo obter de forma precisa a resistência de isolamento do *pack* de bateria.

- Falha no sistema de gestão térmica – atualmente não há nada comprovando sobre diagnóstico de falhas do sistema de aquecimento que entra em funcionamento a baixa temperatura, logo o diagnóstico de falhas é voltado para sistema de arrefecimento da bateria, com o objetivo de identificar qualquer aumento anormal da temperatura no sistema.

Os autores Ming e Quan (2012) realizaram uma análise com base em falhas no sistema de arrefecimento (baixa pressão de água de arrefecimento, falha da bomba de água e alta temperatura do caudal de água de arrefecimento) e o resultado obtido foi falha elétrica do sistema de arrefecimento é o principal fator influenciador da falha do sistema de arrefecimento.

Para a falha do ventilador de arrefecimento, os autores Liu, Ahmed, Rizzoni e He (2014) estabeleceram um modelo térmico da bateria que incluía o nível de arrefecimento, formularam uma base com características de falha do sistema, analisaram o diagnóstico da falha completa do sistema de arrefecimento, isolaram as falhas como perda de sinal do sensor de tensão, falha do conector e desvio do sensor de temperatura.

Para a falha do sistema de arrefecimento líquido, os autores Zhang e Gao (2017) propuseram adicionar um componente para monitorizar a velocidade do fluido de refrigeração composto por um interruptor de proximidade magnética e um anel magnético na conduta de refrigeração. Quando a velocidade do fluido de refrigeração for maior que o limiar, abrirá o interruptor, caso contrário será fechado. Ao ser fechado o interruptor, a luz de sinal de falha acenderá e a falha por circulação da água será detetada.

- Falha dos sensores – devido à grande dificuldade de obter falha do sensor e características de falha não óbvias, o isolamento entre falhas da bateria e do sensor, assim como o isolamento entre sensores, de temperatura e de tensão, tem sido o foco e dificuldade para diagnosticar falhas do sensor.

O primeiro valor estimado da tensão do terminal da bateria através do modelo de circuito equivalente e algoritmo EKF (*Extended Kalman Filter* – filtro de Kalman estendido) foi obtido pelos autores Liu e He (2015) que geraram uma informação de falha de transporte residual comparando as tensões estimadas e as medidas para alcançar o diagnóstico de falha do sensor.

Os autores Liu e He (2017) também desenvolveram um método para diagnosticar falhas de sensor de corrente e tensão com base na extensão adaptada do algoritmo UKF (*Unscented Kalman Filter* – filtro de Kalman Unscented). As tensões terminais máximas e mínimas foram modeladas para obter a tensão estimada, sendo tomada a tensão como parâmetro de caracterização de falhas para realizar a deteção precisa e o isolamento da falha do sensor.

- Falha no hardware do BMS – o diagnóstico de falhas do BMS tem que ser feito em tempo real, quando ocorre um problema será emitido um aviso com informação sobre a falha.

Os autores Liu e Jin (2012) com base formulada em experiências especializadas e análise de hardware analisaram detalhadamente possíveis causas que estão na origem de falhas do BMS. A estratégia foi aplicada num veículo e mostrou que se pode alcançar um diagnóstico preciso de falhas do BMS.

- Falha no contacto – os autores Cao, Xie e Wei (2013) desenvolveram uma estratégia de diagnóstico de falhas no contacto medindo a tensão em ambas as extremidades do contacto. Quando o contacto foi fechado, a diferença de tensão entre dois contactos indicava que este não podia ser fechado normalmente. Quando o contacto foi desconectado a diferença na tensão foi pequena ao indicar que ocorreu uma falha de adesão do contacto. Uma maneira simples e viável de obter diagnóstico de falha do contacto é medir o valor de tensão em partes diferentes do circuito de alta tensão e comparar com o limiar de segurança.

Os autores Gera e Sharma (2019) compararam a diferença de tensão obtida com o limiar de segurança do sistema, com base na medição de tensão de vários pontos em circuito de alta tensão, para compreenderem passo a passo a falha do fusível do circuito de alta tensão do sistema da bateria, falha no contacto positivo/negativo e erro na falha do curto-circuito no estágio de pré-carregamento.

- Falha de vários diagnósticos – o método estrutural para analisar falhas do sistema de bateria consiste numa ferramenta gráfica que realiza análises de deteção, isolamento efetivo e preciso para diferentes tipos de falha.

Os autores Liu, He, Ahmed e Rizzone (2015) propuseram um método de diagnóstico de várias falhas, gerando vários resíduos com base em conjuntos minimamente estruturais mais que determinados (MSO – *Minimally Structural Over-determined*, na literatura inglesa), logo quatro tipos de falhas (falha atual do sensor, do ventilador de arrefecimento, do sensor de temperatura e do sensor de tensão) puderam ser detetadas e isoladas com precisão.

Os autores Amifia, Widayat, Cahyadi e Wahyunggoro (2016) compreenderam que estabelecendo um limite de trabalho para a tensão e corrente conseguiam detetar e isolar falhas de corrente e tensão excessivas.

Os autores Kang, Duan, Shang, Zhou e Zhang (2017) propuseram um método de medição de tensão, comparando a diferença de dados de falhas de conexão, dos sensores de tensão adjacentes, das falhas do curto-circuito interno de baterias em série podendo ser detetadas e isoladas com precisão.

Os autores Gu e Zhang (2016) projetaram um sistema de várias falhas baseado na rede neural RBF (*Radial Basis Function Neural Network*, na literatura inglesa) onde consideravam como entrada o estado de descarga, temperatura, tensão, corrente, resistência interna e resistência ao isolamento, e a saída era cada tipo de falha. Com o treinamento, o sistema pôde diagnosticar cada grau de falha com precisão, esse múltiplo método é uma maneira eficaz de reduzir a falha.

O autor Gao et al. propôs para diagnóstico de múltiplas falhas da bateria o método de diagnóstico de falha da rede neural da BP (*Backpropagation Neural Network*, na literatura inglesa) e um algoritmo genérico integrado, os resultados mostraram melhor desempenho para diagnosticar falhas do que somente o método de rede neural BP. O caminho para diagnosticar várias falhas baseado em sistema de especialização e rede neuronal está no treinamento preciso da rede neuronal, logo são necessários dados históricos de falhas precisas que serão melhoradas nos processos seguintes de diagnóstico.

A maioria dos métodos utilizados para diagnóstico de falhas tem como base a redundância de hardware ou métodos baseados em modelos, algumas falhas específicas podem ser detetadas e isoladas, mas pode aumentar o custo do sistema e não há como garantir a fiabilidade do modelo aplicado no veículo, Xiong et al. (2020).

#### **3.1.4. Métodos de reparação de baterias em concessionários**

Num trabalho desenvolvido pela revista *Feet Magazine* em 2019 foi efetuado um questionário sobre reparação em veículos elétricos e híbridos direcionado às diferentes marcas em Portugal. As perguntas formuladas e respectivas respostas foram as seguintes:

1 – Qual o grau de complexidade de substituição das baterias de veículos elétricos e híbridos?

BMW – não é possível encomendar a bateria completa, normalmente a substituição é feita por módulos, a intervenção é realizada por um técnico com formação específica para abertura da bateria e para fazer o trabalho. A diferença da complexidade da retirada entre o i3 e os PHEV são, “BMW” (2019):

## Valorização das Baterias de Íões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

- Remoção da bateria do veículo (Série 3 Berlina PHEV e Série 5 Berlina PHEV é necessário remover o veio de transmissão e escape; X5 PHEV sai pela mala, i3 fácil remoção).
- Remoção de alguns módulos (PHEV há sobreposições e no i3 são todos ao mesmo nível).

VW/AUDI – são autorizados pelos fabricantes para reparação da bateria, podendo substituir módulos, porém não fazem ainda substituição de células. Para efetuar o processo de abertura e substituição da bateria desliga-se a alta tensão do veículo para retirar a bateria para intervenção, “*VW/AUDI*” (2019).

TOYOTA – para o Lexus não é complexo a substituição da bateria, em alguns modelos mais antigos, esta fica no interior da bagageira e nos modelos atuais as baterias ficam debaixo do banco traseiro, “*Toyota/Lexus*” (2019).

KIA – há possibilidade de reparação em módulos sem precisar substituir a bateria por completo, “*Kia*” (2019).

HYUNDAI – a substituição da bateria é considerada uma operação complexa devido à necessidade de ferramentas e requisitos especiais, o peso e dimensão da bateria, assim como o processo da garantia estendida após a intervenção. O processo é feito por técnicos especializados em centros de reparação autorizados da marca, é necessário descarregar a bateria, uso de equipamento de proteção individual e equipamentos de medição de alta tensão, “*Hyundai*” (2019).

RENAULT – há possibilidade de reparação em módulos e células da bateria em centros especializados, “*Renault*” (2019).

NISSAN – podem ser efetuadas reparações em módulos ou na bateria completa, o que é raro acontecer, e qualquer rede de concessionário da marca está habilitada para o fazer, “*Nissan*” (2019).

**2** – Qual a duração prevista da operação, incluindo o tempo que leva para a bateria chegar a Portugal?

BMW – exemplo para o BMW i3 de 120Ah: um módulo demora 5 dias para chegar da Alemanha. Esse veículo usa 8 módulos de alta tensão. Para a mão de obra leva 2 horas para desmontar e montar a caixa de bateria, e mais 1 hora e 30 minutos para substituir um módulo

com a bateria já desmontada e o diagnóstico do veículo. A diferença de tempo para substituir mais módulos é pouca, desde que a bateria já esteja aberta. Para os veículos híbridos demora mais pois são mais complexos, “*BMW*” (2019).

VW/AUDI – não podem ter baterias de tração em armazém, caso haja necessidade é preciso encomendar nos armazéns centrais em Kassel, na Alemanha, levando 5 dias para chegar à oficina. A remoção e instalação da bateria demora 4 horas e para substituir um módulo acrescenta mais 1 hora, “*VW/AUDI*” (2019).

TOYOTA – a substituição demora aproximadamente 2 horas, as peças enviadas levam de 1 a 2 dias para chegar ao armazém em Portugal, “*Toyota/Lexus*” (2019).

KIA – se o módulo estiver disponível em armazém europeu pode levar 5 dias para chegar à oficina, caso contrário poderá levar mais tempo. O tempo de substituição leva 1h20m para o Niro híbrido e 3h20m para o Soul EV, “*Kia*” (2019).

HYUNDAI – a troca completa da bateria pode levar de 4 a 8 horas dependendo do veículo, podem ser efetuadas as reparações em qualquer centro de reparação existente em Portugal, “*Hyundai*” (2019).

RENAULT – o processo de substituição é considerado rápido, desde que tenha uma bateria disponível, porém em Portugal ainda não existem centros especializados para esse trabalho, “*Renault*” (2019).

NISSAN – a substituição da bateria por completo leva de 2 a 3 horas, dependendo se há em armazém o modelo de bateria necessária, “*Nissan*” (2019).

**3** – Qual o número de centros disponíveis em Portugal para realização do trabalho e existe pessoal técnico especializado para intervir?

BMW – toda a rede da BMW e MINI estão disponíveis e somente técnicos certificados podem trabalhar em veículos de alta tensão, conforme o trabalho aumenta de complexidade, o certificado também aumenta, “*BMW*” (2019).

VW/AUDI – apenas o centro técnico do Azambuja está autorizado para trabalhos em baterias de alta tensão pois os técnicos precisam estar certificados pelo fabricante, “*VW/AUDI*” (2019).

TOYOTA – tem 9 centros de assistência técnica habilitada para o trabalho de manutenção, diagnóstico e reparação por profissionais especializados. A rede ministra anualmente formações especializadas em 55 oficinas no continente e ilhas, quase duas décadas de formação especializada em modelos eletrificados, “*Toyota/Lexus*” (2019).

KIA – existem 31 centros de reparação autorizados da KIA e que são denominados como ecológicos no continente e ilhas. Os técnicos são autorizados através de formação especializada pela KIA em Portugal para trabalharem em veículos elétricos e híbridos, “*Kia*” (2019).

HYUNDAI – há somente dois centros de reparação autorizados no Porto e em Lisboa com técnicos habilitados pela marca para trabalhar em veículos de alta tensão, “*Hyundai*” (2019).

RENAULT – todos os 27 centros de especialização elétrica podem realizar substituições de células ou módulos na bateria, exceto intervenção no interior, “*Renault*” (2019).

NISSAN – todos os concessionários estão autorizados para manutenção em baterias do Nissan Leaf e e-NV200, os técnicos tem formação específica ministrada pela própria marca desde 2010, “*Nissan*” (2019).

#### 4 – Quanto pode custar a troca da bateria de um veículo elétrico ou híbrido?

BMW – um módulo para PHEV custa aproximadamente 1350 euros mais IVA (Imposto sobre o valor acrescentado). Para o BMW i3 um módulo custa aproximadamente 1500 euros mais IVA, 8 módulos ficam em 11000 euros mais IVA, “*BMW*” (2019).

VW/AUDI – custa aproximadamente 9000 euros sem IVA, “*VW/AUDI*” (2019).

TOYOTA – o módulo da bateria varia de preço conforme o modelo do veículo, então custa de 1190 a 2956 euros mais IVA, “*Toyota/Lexus*” (2019).

KIA – para cada módulo o preço varia de 1000 euros e 2000 euros, tendo garantia de 7 anos ou 150000 km para os veículos elétricos, sendo a mesma garantia para todos os modelos da marca, “*Kia*” (2019).

HYUNDAI – por nunca ter havido a necessidade de substituição, não anunciam o preço da bateria ou módulos. A garantia para os veículos elétricos da marca é de 8 anos ou 160000 km, “*Hyundai*” (2019).

RENAULT – o valor da bateria é considerado igual ao sistema de aluguer de bateria, 8300 euros com IVA, “*Renault*” (2019).

NISSAN – a troca da bateria do Nissan Leaf custa 7000 euros (devendo acrescentar instalação e IVA), independente da capacidade do modelo adquirido, “*Nissan*” (2019).

A tabela 3.1 apresenta uma comparação para desmontagem de uma bateria, módulo ou célula. Pode-se notar que quanto maior a complexidade, maior o custo.

**Tabela 3.1: Comparação de preço para desmontagem de uma bateria, módulo ou célula, adaptado de Rallo et al. (2020).**

	<b>Bateria</b>	<b>Módulo</b>	<b>Célula</b>
<b>Removendo a bateria do veículo</b>	117€	117€	117€
<b>Avaliação pós bateria</b>	442€	442€	442€
<b>Desmontagem da bateria ao módulo</b>	-	500€	500€
<b>Desmontagem do módulo a célula</b>	-	-	275€
<b>Total</b>	558€	1.058€	1.333€

Os autores concluíram, de acordo com a tabela 3.1, que o processo de desmontagem da bateria até o nível da célula gera um custo que influencia no preço da bateria para aplicações futuras. Consequentemente, afirmam que a substituição da bateria por completa é mais viável pelo custo da desmontagem em 52% comparado com os módulos, e em 41% comparado com as células.

### 3.1.5. Resultados da análise

Os trabalhos de investigação sobre diagnóstico de falhas do sistema de baterias realizadas por diferentes investigadores têm vindo a alcançar resultados interessantes, mas o estudo realizado no presente trabalho revela que ainda existem alguns problemas a serem resolvidos para a implementação prática deste tipo de procedimento em veículos:

- É difícil isolar uma falha específica com precisão pois existem diversas falhas do sistema de baterias e elas são aleatórias no processo de operação real. É necessário detetar as falhas de modo a reduzir o risco, até porque muitas falhas da bateria não

são independentes e normalmente à ocorrência de uma ou várias, o que dificulta a identificação do tipo específico da falha. A investigação ao nível do diagnóstico de falhas tem-se baseado em dados adquiridos por sensores para caracterizar a resposta externa do sistema, mas a diferença nos parâmetros externos entre falhas diferentes não é precisa, o que torna mais difícil a identificação das falhas. Os trabalhos de investigação disponíveis na literatura da especialidade estão focados na identificação de um tipo de falha predefinida, e não no diagnóstico de falhas desconhecidas.

- Para determinar um limiar preciso de falhas é necessário utilizar métodos de diagnóstico baseados em modelos. A configuração do limiar é uma troca entre falsos alarmes e a capacidade de detetar pequenas falhas, sabendo que o envelhecimento da bateria afetará na precisão do limiar, devendo ser ajustado conforme o envelhecimento, não se podendo estabelecer um limiar fixo.
- As falhas do sistema de baterias podem ser divididas em falhas ligeiras e falhas severas. As falhas ligeiras podem ser obtidas com informações mais precisas através de estimativa de falhas e controlo de tolerância da falha pelo BMS, possibilitando tempo suficiente para deteção e manutenção. Nas falhas severas é necessário que o BMS responda rapidamente para reduzir o risco decorrente da falha, neste caso cortando o circuito de alta tensão.

A análise efetuada permitiu também verificar que há poucos estudos sobre estimativa de falhas e controlo tolerante, principalmente para falhas extremamente prejudiciais como o caso de curto-circuito interno e externo.

- Os métodos utilizados em laboratório para diagnóstico de falhas não podem ser aplicados diretamente num sistema de bateria. A maioria dos trabalhos de investigação disponíveis foram desenvolvidos em ambiente laboratorial com um único módulo de células da bateria, onde podem ser obtidos com precisão os dados de cada célula, mas ainda há poucos trabalhos de investigação dedicados ao diagnóstico do sistema real de baterias de veículos elétricos.

No presente estudo foram apresentados os métodos de diagnóstico de falhas, os possíveis tipos de falha e as condições para identificação de falhas do sistema de bateria de iões lítio para veículos elétricos. Além dos trabalhos de investigação analisados, o estudo efetuado permitiu também concluir que as baterias de iões lítio em fim de vida de veículos elétricos já estão sendo recuperadas em oficinas nos concessionários, apesar de poucos veículos precisarem por não ter alcançado o fim da vida útil e estarem em circulação ainda.

### 3.2. Reutilização

A revisão bibliográfica efetuada na secção 2.3.2 permitiu identificar um conjunto de estudos dedicado à reutilização de baterias de iões lítio de veículos elétricos. Os autores Casals et al. (2019) apresentam o Projeto Sunbatt, neste trabalho são apresentados os resultados da investigação para quatro tipos de aplicações estacionárias que utilizam baterias de iões lítio provenientes de veículos elétricos. As aplicações estacionárias consideradas no Projeto Sunbatt são: consumo próprio, regulamentação de área, suporte em carga rápida de VE e adiamento de transmissão. A investigação focou-se na pesquisa da reutilização de baterias provenientes de veículos elétricos e híbridos e no estudo da sua duração de acordo com respostas dos requisitos de eletricidade durante um determinado período de tempo. A análise foi feita através de um modelo desenvolvido em MATLAB, que simula a capacidade de armazenamento de energia na bateria, através do envelhecimento elétrico equivalente até que a energia seja perdida com o uso. O mecanismo usado para o teste inclui a temperatura e a tensão, a profundidade de descarga, envelhecimento e taxa de carregamento. Os autores verificaram que a degradação da bateria de iões lítio difere de acordo com cada tipo de material usado no cátodo, ânodo, eletrólito, separador, coletor e até do modo de fabricação, Casals et al. (2019).

O objetivo principal do Projeto Sunbatt é a reutilização de baterias de iões lítio de modo a desenvolver um produto acessível para o armazenamento de energia que seja confiável, seguro, transportável, versátil e replicável. O projeto foi desenvolvido num *container* marítimo de segunda mão modificado, pensando sempre nos benefícios para o meio ambiente e no reaproveitamento sustentável, Casals et al. (2019).

O *container* é composto por equipamentos elétricos, eletrónicos, isolado termicamente para evitar temperaturas extremas de trabalho e inclui um sistema de aquecimento/arrefecimento (HVAC – *Heating, Ventilating and Air Conditioning*, na literatura inglesa – aquecimento, ventilação e ar condicionado), Casals et al. (2019).

A figura 3.3 mostra o esquema do sistema desenvolvido no âmbito do Projeto Sunbatt com reutilização de baterias de iões lítio em fim de vida provenientes de veículos elétricos.

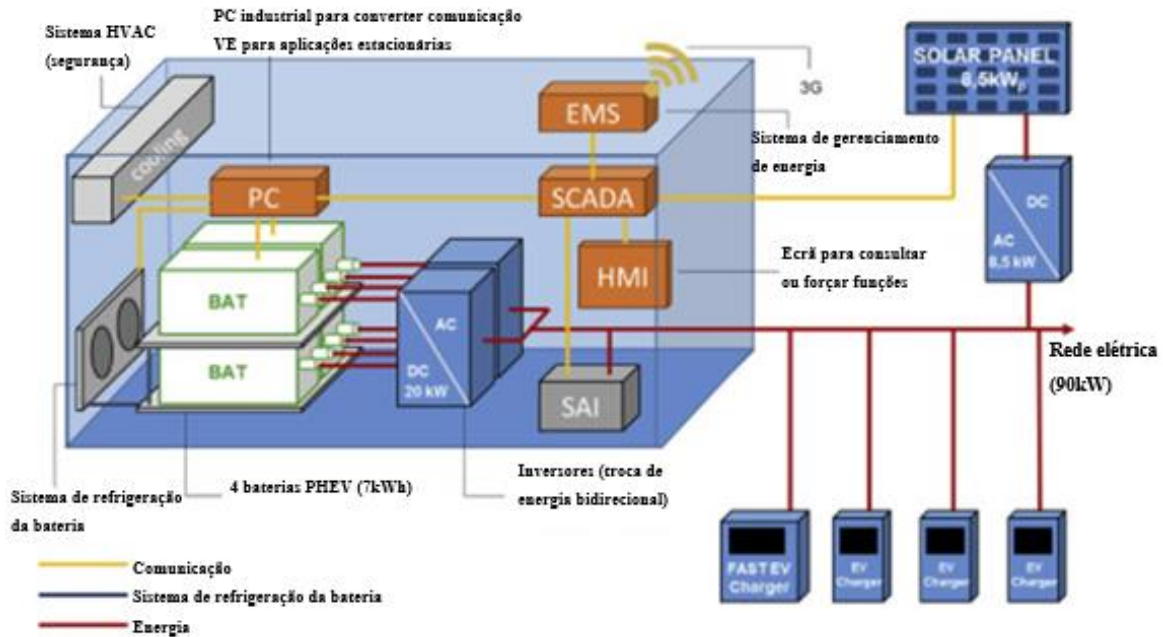


Figura 3.3: Esquema da montagem dos equipamentos do Projeto Sunbatt, adaptado de Casals et al. (2019)

O sistema é conectado da seguinte maneira, Casals et al. (2019):

- Rede elétrica, onde fornece potência máxima de 90 kW que está ligada aos carregadores de VE, baterias e no controlo de geração e procura;
- Painel solar que gera potência de 8,5 kW e está ligado a três carregadores para VE e mais um carregador rápido para VE;
- As quatro baterias (7 kWh cada) usada no *container* são de veículos híbridos da Volkswagen e tem a temperatura controlada por um sistema de refrigeração com água-glicol. A energia é devolvida às baterias através de conversores AC/DC de potência máxima de 20 kW cada, podendo ser ligados a qualquer bateria simultaneamente.
- Controlo de Supervisão e Aquisição de Dados (SCADA – *Supervisory Control and Data Acquisition*, na literatura inglesa) emite e recebe informações para todos os equipamentos ativos, assim como recolha informações de elementos críticos dentro e fora do *container*.
- Sistema de Gestão de Energia (EMS – *Energy Management System*, na literatura inglesa) é responsável por enviar requisitos fundamentais com intenção de otimizar energia, emissões e custo para o SCADA, recolhendo informações críticas fora e dentro do *container*.

- Interface de máquina humana (HMI – *Human Machine Interface*, na literatura inglesa) pode ser interagida por operadores de rede a partir de previsões meteorológicas para forçar casos particulares.
- Computador (PC – *Personal Computer*, na literatura inglesa) funciona como porta de entrada para traduzir mensagens das baterias para o controlo de comunicação usado pelo SCADA e conversores, garantindo ao mesmo tempo as informações confidenciais das baterias.
- Fonte de informação ininterrupta (SAI – *Uninterrupted Power Supply*) é usada para o sistema ser desligado sob controlo em caso de emergência.
- Linhas vermelhas – são os cabos de ligação que ligam os painéis solares e as baterias com os carregadores de VE e a rede elétrica.
- Linhas amarelas – são os cabos que fornecem toda a comunicação dos elementos dentro do *container*.
- Linha azul – é o cabo do sistema de refrigeração das baterias.

Os sinais físicos da bateria que gera o envelhecimento são, Casals et al. (2019):

- Formação e crescimento da interface eletrólito sólido, a fina camada de sais de lítio no eletrodo positivo;
- Lodo de lítio;
- Crescimento da dendrite;
- Rachadura;
- Corrosão de cobre;
- Formação de gás;
- Deformação do ânodo;
- Oxidação do eletrólito.

### 3.2.1. Aplicações de estudo do Projeto Sunbatt

Para avaliar a vida útil das baterias podem ser realizados testes práticos, no entanto estes requerem muito tempo para apresentar resultados, em alternativa aos testes práticos podem ser efetuadas simulações, neste caso os resultados são mais rápidos e mais baratos. O Projeto Sunbatt utiliza os testes de simulação nas baterias, de células NMC prismáticas da Volkswagen, com capacidade de 25 Ah cada, o circuito elétrico equivalente consiste numa

resistência (R) e quatro pares de resistência e capacitor (RV) em série. A parametrização desses componentes foi obtida através do método de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica que é mais preciso do que o teste por pulso, Casals et al. (2019).

As quatro áreas de aplicação de estudo discutidas no projeto são, Casals et al. (2019):

- Carga rápida de VE: esta aplicação consiste em três carregadores de veículos elétricos rápidos e uma conexão de 70 kW de pico de potência. Uma simulação de abastecimento indicou que foram adicionados 20 kW durante períodos curtos e provou que uma bateria PHEV é suficiente para fornecer energia ao invés de usar a energia fornecida pela rede elétrica.
- Consumo próprio: neste caso são usados os painéis solares gerando energia elétrica renovável com sistema para armazenar cerca de 6 kWh, sendo uma única bateria de PHEV suficiente para cumprir com o armazenamento da energia.
- Regulamentação de área: nesta aplicação o sistema fornece serviço de estabilidade de rede, ajudando na adição de carga e acabando com grandes trocas de energia (11 kWh). É necessária uma bateria de veículo elétrico para a aplicação devido ao facto de uma bateria de PHEV não ser suficiente para o armazenamento de energia elétrica.
- Adiamento de transmissão: neste tipo de aplicação as baterias são utilizadas como suporte de energia elétrica fornecida para um transformador local quando a necessidade de energia é maior que a capacidade suportada. As baterias geralmente são carregadas durante períodos fora de ponta e fornecem a energia quando é necessário. Foi efetuada uma previsão para 20 anos com armazenamento diário de 995 kWh, basicamente podendo adiar o uso do transformador, contudo nesta aplicação também será necessária uma bateria de veículo elétrico e não uma de PHEV já que não tem capacidade suficiente para armazenar a quantidade de energia requerida.

### 3.2.2. Resultado da análise

O resultado dos cenários da investigação realizada por Casals et al. (2019) mostra que a vida útil da bateria muda conforme a aplicação e permitiu concluir que o suporte para carga rápida de veículos elétricos é o que apresenta a vida mais longa entre as aplicações estudadas.

Devido o fim de vida útil da bateria em veículos elétricos ser considerada quando atinge os 80% da capacidade de armazenamento de energia, para o uso da bateria em segunda vida tem o fim de vida útil previsto quando alcança os 60% de capacidade de armazenamento de energia comparado com a capacidade original de uma bateria nova, Casals et al. (2019).

A variação do estado de saúde da bateria (SOH) e o estado de carga (SOC) comparados com o tempo são mostrados na figura 3.4. O uso das baterias em fim de vida em aplicações como suporte para carga rápida de VE é a aplicação que apresenta a vida útil mais longa com quase 29 anos.

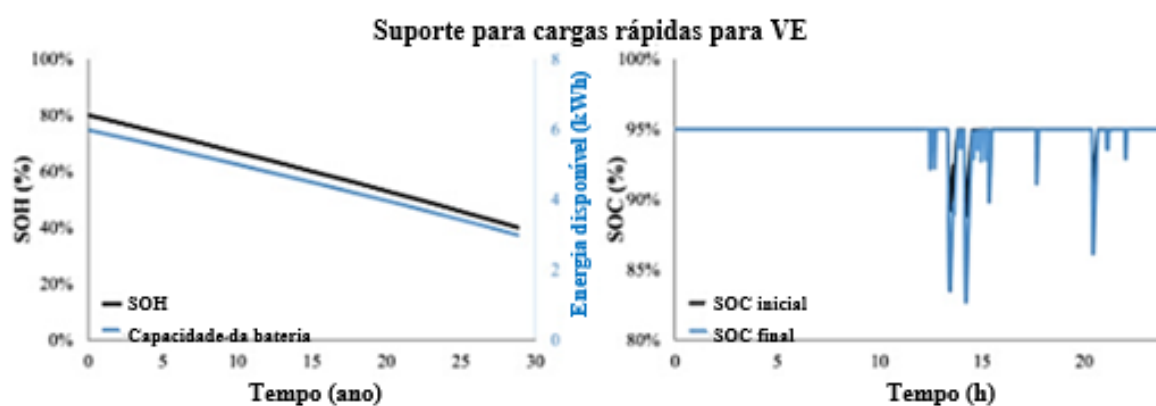


Figura 3.4: Variação do SOH e SOC com o tempo para a aplicação para suporte de carga rápida de VE, adaptado de Casals et al. (2019)

O gráfico da variação de estado de saúde (SOH – *State of Health*, na literatura inglesa) com o tempo (ano) mostra que o resto da vida útil (RUL - *Rest of useful life*, na literatura inglesa) para as baterias de segunda vida em aplicação para suporte de carga rápida é previsto até os 40% do estado de saúde (29 anos). A bateria consegue permanecer em uso por mais 20% do estado de saúde comparado com a estimativa para as baterias de segunda vida, o que seria em até 60% do SOH (15 anos). E o gráfico da variação de estado de carga (SOC – *State of Charge*, na literatura inglesa) com o tempo (hora) mostra que a capacidade da bateria vai diminuindo rapidamente quando atinge entre 13 e 15 horas de uso, passando de 95% para cerca de 10% da descarga total, Casals et al. (2019).

A figura 3.5 mostra a variação do estado de saúde (SOH) da bateria e o estado de carga (SOC) com o tempo em aplicação para consumo próprio.

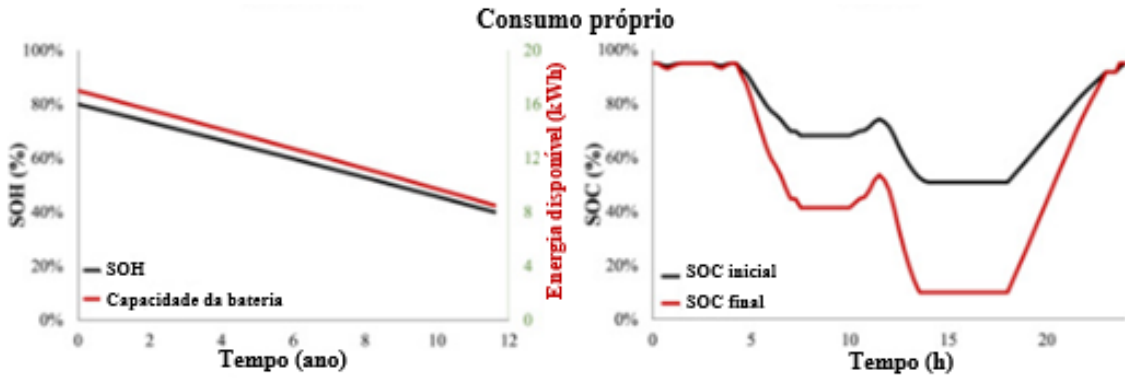


Figura 3.5: Variação do SOH e SOC com o tempo para a aplicação para consumo próprio, adaptado de Casals et al. (2019).

A aplicação da bateria para o consumo próprio, conforme a figura 3.5, o SOH e a capacidade de armazenamento de energia elétrica são dissipados ao longo do tempo (ano), alcançando um fim de vida útil aos 40% equivalente a cerca de 11,6 anos, e quando alcança os 60% do SOH a previsão de trabalho é de 5,9 anos ininterruptamente. No gráfico do SOC com o tempo (hora) mostra que o estado de carga da bateria vai diminuindo gradualmente a partir de 5 horas de uso chegando a 40% da descarga entre 7 e 10 horas, por conseguinte, atinge a descarga final entre 13 e 18 horas de uso quando alcança os 10% de SOC. Logo, para uso além do limite de 40% do estado da saúde da bateria pode apresentar problemas para acompanhar a necessidade de carga, Casals et al. (2019).

A figura 3.6 mostra a variação do SOH e SOC com o tempo para a aplicação de regulamentação de área.

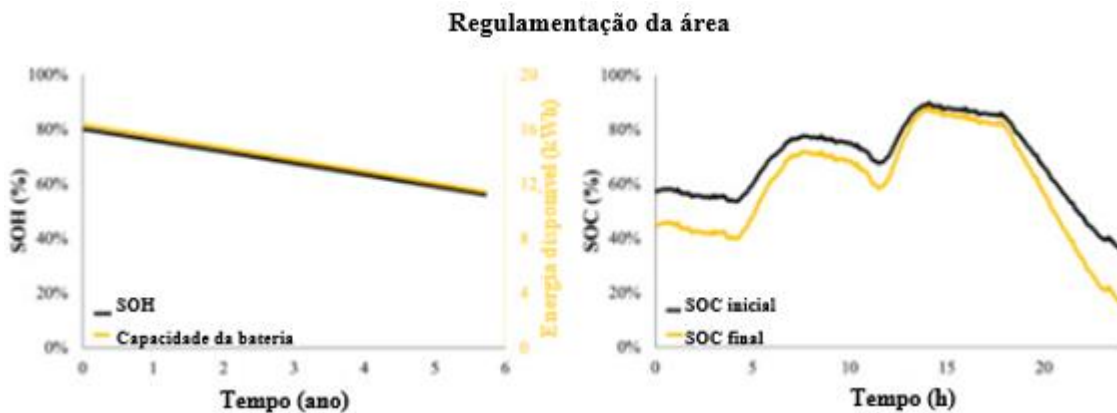


Figura 3.6: Variação do SOH e SOC com o tempo para as aplicações de regulamentação da área e autoconsumo, adaptado de Casals et al. (2019)

O gráfico SOH com o tempo (ano) mostra que nesta aplicação de regulamentação da área o estado de saúde e a capacidade de armazenamento de energia da bateria atingem os 55,9% em 5,7 anos de trabalho. O gráfico SOC com o tempo (hora) mostram as ondulações causadas pelo consumo na aplicação que tem uma descarga maior após 18 horas de trabalho. Se o sistema continuar a funcionar além do limite do estado de saúde (SOH) da bateria pode perder alguns requisitos em descargas profundas, deixando de garantir o serviço de forma adequada, Casals et al. (2019).

A figura 3.7 mostra a variação do estado de saúde (SOH) e o estado de carga (SOC) com o tempo para a aplicação de adiamento de transmissão.

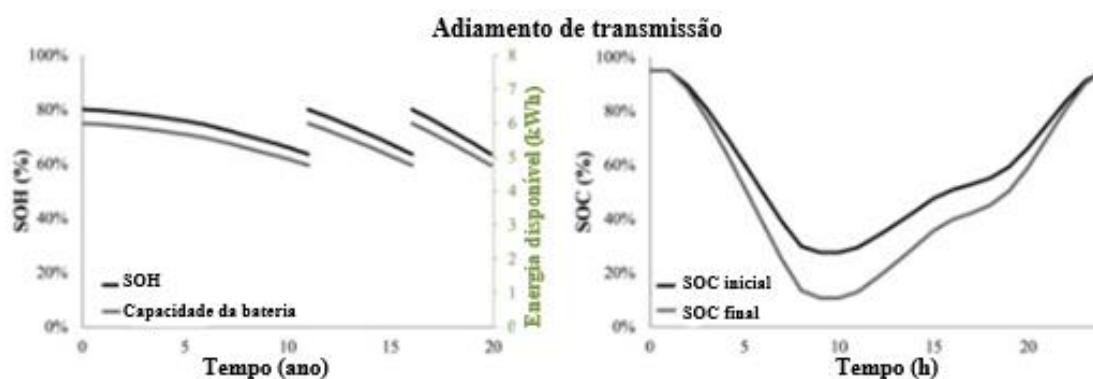


Figura 3.7: Variação do SOH e SOC com o tempo para a aplicação de adiamento de transmissão, adaptado de Casals et al. (2019)

Para que a utilização da bateria em aplicação de adiamento de transmissão no gráfico SOH com o tempo (ano) chegue aos 20 anos, são necessários dois conjuntos de substituições de baterias, o primeiro conjunto de baterias durará 11 anos e o resto da vida útil para o segundo conjunto de baterias levará cerca de 5 e 3,8 anos respectivamente. Esse tempo leva devido o primeiro ano das baterias funcionarem por 17 dias e no vigésimo ano funcionarem por quase todos os dias. O número de baterias neste estudo foi calculado para que o estado de saúde (SOH) da bateria garanta os 60% de uso. O gráfico SOC com o tempo (hora) mostra que para essa aplicação a taxa diminui após pouco tempo de trabalho até atingir a profundidade de descarga completa entre 8 e 10 horas de uso, quando atinge 10% de SOC, Casals et al. (2019).

Os quatro casos de estudo alcançam uma duração superior das baterias de 5 anos, e três das aplicações estudadas alcançam mais de 10 anos, antes de qualquer substituição. Como cada aplicação das baterias tem um fim de vida diferente, talvez possa existir a possibilidade de uma terceira vida para as baterias. Para além das vantagens económicas, a reutilização de baterias em segunda vida gera também conscientização ambiental, social e o aperfeiçoamento na economia circular, Casals et al. (2019).

Uma análise sobre o impacto ambiental no cenário do consumo próprio mostrou que a utilização dos painéis solares em conjunto com as baterias representa uma redução de 9% do consumo de energia fornecida por rede elétrica para edifício. Da mesma forma, a utilização de energia elétrica renovável em suporte para cargas rápidas de veículos elétricos reduziria o impacto ambiental no processo de carga/descarga da bateria com eficiência prevista de 85%, Casals et al. (2019).

O Projeto Sunbatt é talvez o mais abrangente no que respeita o estudo de reutilização de baterias de íons lítio de veículos elétricos em aplicações estacionárias. Adicionalmente é importante respeitar o trabalho desenvolvido pelos diferentes investigadores:

- Os autores do projeto em laboratório de *Element Energy* (2020) concluíram a eficácia no teste de segurança do armazenamento de energia elétrica em baterias do Nissan Leaf para aplicações em segunda vida.
- Os autores Omrani & Jannesari (2019) o estudo avaliado sobre a economia com o uso de baterias para armazenamento de energia elétrica em habitações, indústrias e em usinas fotovoltaicas, pode concluir que é mais viável o uso no setor industrial do que residencial devido as tarifas de eletricidade para habitações serem mais baixas, porém em questão ambiental é considerável o uso em ambos os setores, devido as quantidades reduzidas de emissões de CO<sub>2</sub> por ano. Em usina de energia fotovoltaica conectada a rede elétrica mostrou a possibilidade de aumento na receita em 14,5% devido a tarifa de eletricidade mais elevada à noite em horário de ponta. E para o governo há uma redução de custos com a utilização de baterias em setor industrial (82%) e residencial (72,5%), evitando a necessidade de construção de novas usinas térmicas para suprir o fornecimento de energia elétrica em horário de ponta.
- O autor Kane (2019) foi mostrado a possibilidade de as baterias serem usadas em aplicações não estacionárias, como em barcos 100% elétricos projetados pela empresa marítima francesa *Sena Alliance* junto com a *Renault* e a *Green Vision*. Para

os barcos tendem a ser mais acessíveis o uso de baterias de iões lítio em segunda vida, pois não exigem elevada densidade energética quando comparados aos veículos elétricos.

- O autor Kane (2020) mostrou um sistema de armazenamento de energia elétrica composto por 50 baterias de veículos híbridos da VW para carregar autocarros elétricos em horário de ponta, com objetivo de reduzir custo de eletricidade de rede elétrica.
- O artigo apresentado pelo AUTONEWS (2019) mostra um projeto da *Valorcar* e ACAP (Associação do Comércio Automóvel de Portugal) sobre um centro de carregamento para veículos elétricos em Portugal que utiliza 62 painéis solares fotovoltaicos para produção de energia elétrica que é armazenada em baterias em fim de vida de VE. Com este projeto consegue-se produzir anualmente cerca de 32 MWh de energia limpa (equivale ao consumo anual de 19 habitações), evitando a emissão de 32 ton de CO<sub>2</sub>, gerando uma poupança anual de eletricidade na ordem de 5200€ e recuperando o investimento da instalação em 8 anos.
- A APVE (2019) (Associação Portuguesa de Veículos Elétricos) apresentou uma central solar fotovoltaica da empresa *Inframoura* implementada com um sistema de armazenamento de energia elétrica que utiliza baterias de iões lítio de veículos elétricos, e que permite uma autonomia de 100% da rede elétrica de distribuição convencional e minimiza as emissões de CO<sub>2</sub> em cerca de 14 ton por ano.
- O autor Assunção (2016) desenvolveu um trabalho de investigação com base num cenário simulado para uma habitação portuguesa, onde foram testadas duas baterias diferentes, uma do Nissan Leaf (capacidade inicial de armazenamento de energia de 16,8 kWh) e a outra do Citroen C-0 (capacidade inicial de armazenamento de energia de 10,15 kWh). A bateria do Nissan Leaf apresentou vida útil de 13,15 anos na segunda vida (capacidade de armazenamento de energia de 10,92 kWh após 10 anos) e a bateria do Citroen C-0 correspondeu aos 11,5 anos de vida útil (capacidade de armazenamento de energia de 5,1 kWh após 10 anos).

A análise efetuada permitiu concluir que as baterias de iões lítio em fim de vida de veículos elétricos são reutilizadas em aplicações estacionárias, tais como: em habitações, indústrias, carregamentos rápidos de veículos elétricos, suporte para rede elétrica na transmissão de eletricidade em horário de ponta e em regulamentação de área. Adicionalmente é interessante verificar que as baterias são utilizadas em aplicações não estacionária como em transporte,

nomeadamente em barcos. Enfatizando que a Diretiva Europeia 2020/0353 no artigo 12 sobre a segurança das baterias estacionárias de sistema de armazenamento de energia diz que as baterias devem ser acompanhadas de documentação técnica que demonstre a segurança durante o funcionamento e testes sobre os parâmetros de segurança.

### 3.3. Reciclagem

Como foi referido anteriormente a reciclagem fecha o ciclo de opções para o aproveitamento das baterias de íons lítio em fim de vida de veículos elétricos, retornando os materiais recuperados para a economia circular ao invés de torná-los desperdício, ou seja, amenizando parcialmente a necessidade de extrair novos materiais. Atualmente, nenhuma das tecnologias é perfeita, necessitando de melhorias, mas são fundamentais para reequilibrar a distribuição desigual, fornecer a produção de matéria-prima estratégica e abordar a situação de transporte, Chen et al. (2019).

Na reciclagem, fundamentalmente, são reciclados os materiais contidos no cátodo de baterias de íons lítio de veículos elétricos, cuja composição química é variada:  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC),  $\text{LiFePO}_4$  (LFP),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) e  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA). Contudo muitos fabricantes estão apostando em mudanças para a diminuição de níquel e cobalto, tendo em atenção a disponibilidade e o custo destes materiais. O cátodo é considerado o componente de maior valor da bateria, por volta de 40% do valor da matéria-prima, sendo a recuperação economicamente desejada, no entanto, se o ânodo, os eletrólitos e os separadores forem recuperados, a sustentabilidade do ecossistema de reciclagem aumenta significativamente, Chen et al. (2019).

#### 3.3.1. Processos de reciclagem de baterias de íons lítio

Os processos atualmente mais usados na reciclagem de baterias de íons lítio são a pirometalurgia (processo de fundição a alta temperatura envolvendo queima, seguida de separação), hidrometalurgia (processo utilizando lixiviação, seguida de purificação) e reciclagem direta (processo de recolha direta e recuperação de materiais ativos das baterias, mantendo a estrutura original integrada), Chen et al. (2019).

Processo Pirometalúrgico – tal como referido anteriormente, consiste na fundição a alta temperatura que envolve, geralmente, duas etapas: i) as baterias de íons lítio são sujeitas a

fundição, sendo os compostos separados e os materiais orgânicos (plástico e separador) queimados, ocorrendo a formação de novas ligas através da redução do carbono; ii) usando o processo hidrometalúrgico, as ligas metálicas são separadas para recuperar materiais mais puros, com maior eficiência, nomeadamente os metais mais caros como níquel (Ni), cobre (Cu) e cobalto (Co). O ânodo, os plásticos e o eletrólito são oxidados fornecendo energia para o processo. A recuperação do lítio contido na escória também pode ser interessante devido ao aumento do custo deste metal no mercado. Já o alumínio (Al) tem servido como agente redutor no forno, diminuindo a necessidade de combustível, Chen et al. (2019).

A tabela 3.2 mostra as condições experimentais e os materiais recuperados no tratamento de baterias de iões lítio usando o processo pirometalúrgico. O sistema de escória MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é usado para recuperar preferencialmente o manganês e o lítio, porém, como se pode constatar pela análise da tabela 3.2, é também possível recuperar o cobalto, o níquel e o cobre, inclusive, numa fração mais elevada. A liga SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O é usada para recuperar o lítio (97,45%). A reciclagem por queima sem oxigénio (pirólise) e por aquecimento em vácuo usam o sistema *in-situ* para recuperar diferentes tipos de materiais sem necessidade de aditivos no processo, porém, no caso da pirólise efetuada a 1000°C é recuperada uma percentagem mais elevada de lítio (98,93%). Finalmente, o processo de queima redutora viabiliza a recuperação de mais de 99% do manganês, lítio e cobalto através de um processo simples para baterias NMC. De salientar que reciclagem *in-situ* significa que não há necessidade de outros tipos de aditivos no processo e os materiais recuperados das baterias em fim de vida podem ser transformadas diretamente em bens úteis através da pirólise, Chen et al. (2019).

**Tabela 3.2: Processos pirometalúrgicos para reciclagem de baterias de iões lítio, adaptado de Chen et al. (2019).**

Processo Pirometalúrgico	Eficiência	Relevância
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sistema de escória: MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;</li> <li>• Condição de fundição: 1475°C por 30 min.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de Co (99,79%) e de Ni e Cu (99,30% para cada metal);</li> <li>• Recuperação de Mn (79,86%) e Li (94,85%).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação preferencial de manganês e lítio.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Escória simulada: SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>Oe;</li> <li>• Condição de queima: 1000°C por 90 min.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de lítio (97,45%).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Método para recuperar o lítio da escória.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Queima sem oxigénio: 1000°C por 30 min.;</li> <li>• Separação magnética húmida.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de Co (92,72%), Li (98,93%) e grafite (91,05%).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reciclagem <i>in-situ</i> de cobalto, lítio e grafite do sistema de bateria LCO.</li> </ul>

## Valorização das Baterias de Íons Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aquecimento em vácuo a 500°C por 30 min.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de Li (81,90%) com pureza de 99,70%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reciclagem <i>in-situ</i> de baterias LCO/LMO/NMC.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Queima sem oxigénio: 800°C por 45 min.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de Li (91,30%) e pureza de Mn de 95,11%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reciclagem <i>in-situ</i> de baterias LMO.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Queima redutora: 650°C por 3h (19,9% de carbono).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de Li (84,7%);</li> <li>• Recuperação de Mn, Ni e Co (&gt;99%).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo simples e eficaz na redução de queima para recuperar um sistema de bateria NMC.</li> </ul>

Existem algumas empresas que utilizam o processo pirometalúrgico para a reciclagem das baterias de íons lítio, sendo de destacar, Chen et al. (2019):

- A *Umicore* (Bélgica) utiliza o processo pirometalúrgico para reciclar baterias de íons lítio, sendo formada a liga (Cu, Co e Li) de valor elevado, assim como escória para aditivos de construção. Outros tipos de etapas de separação e purificação envolvem técnicas hidrometalúrgicas, como lixiviação, extração por solvente e precipitação, para produção de novos materiais de cátodos, tais como LCO e NMC, Chen et al. (2019).
- A *Accurec* (Alemanha) utiliza o aquecimento em vácuo na reciclagem de baterias de íons lítio, embora esta técnica tenha sido originalmente utilizada para recuperar metais preciosos. Numa primeira fase, aquando da desmontagem, as baterias são tratadas mecanicamente (remoção de partes eletrónicas e de coberturas plásticas), sendo em seguida usados processos de pirólise e destilação para extrair o eletrólito condensado. Após trituração, separação e classificação, o cobre, o alumínio e o aço são recuperados por peneiração, separação do ar e separação magnética, enquanto os materiais do eletrodo são aglomerados e convertidos numa liga de cobre por fundição. O lítio contido na escória pode ser lixiviado por ácido e convertido em carbonato ou cloreto de lítio, Chen et al. (2019).
- No Japão, a *Sony* e a *Sumitomo* usam o processo pirometalúrgico combinado com o hidrometalúrgico para reciclar baterias de íons lítio em fim de vida. Na *Sony* são queimados eletrólitos e plásticos, através de um processo de calcinação a 1000°C, ficando os materiais ativos e as partes metálicas, das quais se pode separar, por via magnética, ferro, cobre e alumínio. Os materiais ativos são enviados para a *Sumitomo* onde são sujeitos ao processo de reciclagem hidrometalúrgica sendo o cobalto recuperado como óxido de cobalto (com pureza elevada). A *Sumitomo* também

recupera o cobre por pirometalurgia e o níquel por hidrometalurgia, pelo que é acrescentado valor às baterias de lítio em fim de vida, Chen et al. (2019).

- A *Inmetco* (Estados Unidos) e a *Glencore* (Suíça) usam o processo pirometalúrgico, mas como este não foi projetado para as baterias de iões lítio, muitos materiais não são recuperados, incluindo o lítio. A *Inmetco* utiliza um processo direto de redução do ferro para tratar baterias de iões lítio, em que o ferro, o cobalto e o níquel recuperados são usados para produção de uma liga de ferro. A *Glencore* processa baterias como matéria-prima secundária para extrair níquel, cobalto e cobre, que são recuperados adicionando o processo hidrometalúrgico, Chen et al. (2019).

Processo Hidrometalúrgico – utiliza métodos químicos como a lixiviação alcalina ou ácida, seguida de purificação, na recuperação dos materiais das baterias de iões lítio. Os iões da solução de lixiviação são separados através do uso de várias técnicas (extração por solvente, eletrólise, troca iónica, precipitação química, etc.) e precipitados na forma de diferentes compostos, Chen et al. (2019).

A tabela 3.3 sumaria alguns métodos do processo hidrometalúrgico recorrendo a técnicas de lixiviação, extração por solvente, precipitação química e sol-gel, que vão ser descritas sumariamente a seguir, Chen et al. (2019).

Lixiviação – é o método onde os metais da bateria de iões lítio em fim de vida são atacados quimicamente, resultando uma solução que é alvo de tratamento posterior para separar os iões metálicos e originar os produtos finais. Alguns dos métodos de lixiviação adotados são, Chen et al. (2019):

- I. Lixiviação alcalina com amónia ( $\text{NH}_3$ ) e/ou sulfato de amónio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] e sulfito de amónio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ] – tem um resultado potencial por evitar etapas com elevado custo de separação ou purificação e por ser um método seletivo. Através deste método, usando  $\text{NH}_3$  e/ou  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  como lixivante e sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) como agente redutor, foi mostrado que a eficiência de extração dos metais Li, Ni e Co é elevada, porém a do Mn apresenta comportamento diferente por depender da concentração do lixivante  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ;
- II. Lixiviação com ácido inorgânico (ácido clorídrico - HCl e ácido sulfúrico, com o agente redutor peróxido de hidrogénio -  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ) – o método com ácido tem elevada eficiência de recuperação, porém o uso de ácidos

inorgânicos fortes pode causar poluição secundária devido à presença de solução de ácido em excesso e à emissão de gases. Através deste método de lixiviação é possível obter uma eficiência de 99% na extração dos metais Li, Co e Mn.

- III. Lixiviação com ácido orgânico (ácido metanóico e peróxido de hidrogénio como agente redutor -  $\text{HCOOH-H}_2\text{O}_2$  e ácido oxálico -  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) – este método apresenta uma eficiência de recuperação dos materiais semelhante à conseguida com ácidos inorgânicos, com a vantagem de ocorrer em ambientes menos agressivos.
- IV. Bio lixiviação – é um método ambientalmente amigável, ao utilizar ácidos produzidos na metabolização de microorganismos para lixiviação de baterias em fim de vida. Geralmente, as bactérias originam um ácido inorgânico, enquanto os fungos dão origem a um ácido orgânico. No entanto, apresenta como desvantagens a longa duração do processo e a suscetibilidade de contaminação. Usando uma cultura de fungos *Aspergillus niger* como agente lixiviante foram recuperados diversos metais de baterias de iões lítio, em produção significativa, nomeadamente: Cu (100%), Li (100%), Al (75%), Mn (77%), Co (64%) e Ni (54%).

Extração por solvente – este método tem como vantagens o curto tempo de reação, cerca de 30 minutos, e a obtenção de produtos com elevada pureza, porém a sua aplicação é limitada devido ao custo dos solventes e à complexidade do processo. Como exemplo de aplicação desta técnica na reciclagem de baterias de iões lítio (Tabela 3.3) pode ser salientado o uso dos solventes *D2EHPA*<sup>1</sup>, para extrair cobre e manganês, e *PC-88A*<sup>2</sup>, para extrair cobalto e níquel, sendo possível reciclar o cobalto, na forma de oxalato de cobalto, com uma pureza de 99,5%, Chen et al. (2019). Outro exemplo respeita à utilização do solvente *Cyanex 272*<sup>3</sup>, modificado com trioctilamina (*TOA*), para obter um refinado de lítio com pureza de 99,9% e, após processos subsequentes de limpeza e de remoção de impurezas, uma solução orgânica de cobalto (99,6%) e uma solução aquosa de níquel (99,7%), Chen et al. (2019).

---

<sup>1</sup> D2EHPA - *di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*

<sup>2</sup> PC-88A - *2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester*

<sup>3</sup> Cyanex 272 - *Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid*

Precipitação química – pode ser usada para remoção de impurezas e separar metais, através de reações de precipitação de diversos metais, ajustando o pH do meio. Como se pode observar na tabela 3.3, diversos agentes precipitantes podem ser usados para precipitar os íons metálicos em solução, nomeadamente: ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ), fosfato de sódio ( $Na_3PO_4$ ) e hipoclorito de sódio ( $NaClO$ ). Por exemplo, os metais cobalto e lítio podem ser recuperados com uma eficiência, respectivamente, de 99% e de 88%, usando os ácidos oxálico e fosfórico como agentes precipitantes, Chen et al. (2019).

Co-precipitação – devido ao facto dos metais manganês, níquel e cobalto apresentarem algumas propriedades semelhantes, é necessário utilizar métodos de separação mais complexos, daí que uma abordagem eficaz envolva a co-precipitação conjunta dos materiais, seguida da sinterização deste precursor diretamente como material do cátodo das baterias NMC, Chen et al. (2019).

Síntese sol-gel – é um diferente tipo de abordagem para sintetizar o material do cátodo, evitando etapas de separação, sendo normalmente empregue após o ajustamento da proporção de íons metálicos ao número desejado. Numa primeira fase, os íons metálicos são homogeneamente dispersos num estado coloidal (sol), seguida da transformação do sol em gel, por hidrólise da mistura de precursores, e, finalmente, da formação de pó do cátodo final, após uma etapa de secagem, para remover o solvente ainda existente, e uma etapa adicional de sinterização, Chen et al. (2019).

**Tabela 3.3: Processos hidrometalúrgicos para reciclagem de baterias de íons lítio, adaptado de Chen et al. (2019).**

Processo Hidrometalúrgico	Eficiência	Relevância
<b>Lixiviação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Lixiviação alcalina [<math>NH_3</math>-<math>(NH_4)_2SO_4</math>-<math>Na_2SO_3</math>]:</b> Recuperação de Ni (94,8%), Co (88,4%), Mn (6,34%) e Li (96,7%).</li> <li>• <b>Lixiviação alcalina [<math>(NH_4)_2SO_4</math>-<math>(NH_4)_2SO_3</math>]:</b> Recuperação de Ni (98%), Co (81%), Mn (92%) e Li (98%).</li> <li>• <b>Lixiviação ácida (HCl):</b> Recuperação em laboratório de Co (98%), Mn (99%) e Li (99,2%); Recuperação em escala piloto de Co (95%) e Mn (90%).</li> <li>• <b>Lixiviação ácida (<math>H_2SO_4</math>-<math>H_2O_2</math>):</b> Recuperação de Ni, Co, Mn e Li (99,7% para todos).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lixiviação seletiva forte, conseguindo separar o manganês dos metais a recuperar.</li> <li>• Lixiviação com elevada eficácia para metais e ajustável para manganês.</li> <li>• Processo bem-sucedido em laboratório à escala piloto.</li> <li>• A ocorrência de uma reação química superficial no mecanismo de lixiviação é uma etapa limitativa.</li> </ul>

## Valorização das Baterias de Íons Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Lixiviação ácida (HCOOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):</b> Recuperação de Li (99,93%).</li> <li>• <b>Lixiviação ácida (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):</b> Recuperação de Li (98%).</li> <li>• <b>Bio lixiviação (<i>Aspergillus niger</i>):</b> Recuperação de Cu (100%), Li (100%), Mn (77%), Al (75%), Co (64%) e Ni (54%).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lixiviação seletiva do Li e separação dos metais.</li> <li>• Processo simples de lixiviação e filtragem para separar e recuperar com eficácia o Li.</li> <li>• Processo otimizado com utilização de <i>Aspergillus niger</i>;</li> </ul>
<b>Extração por solvente</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Solvente D2EHPA e PC-88A:</b> Pureza de oxalato de cobalto de 99,5%.</li> <li>• <b>Solvente Cyanex 272:</b> Purezas de Li de 99,9%, solução de Co de 99,6% e solução aquosa de NiSO<sub>4</sub> de 99,7%.</li> <li>• <b>Solvente D2EHPA e Cyanex 272:</b> Pureza de carbonato de cobalto de 95%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recupera cobalto com elevada pureza.</li> <li>• Recuperação de materiais das baterias com requisitos de elevada pureza.</li> <li>• O pó da bateria é obtido através de pré-tratamento à escala piloto, sendo viabilidade do processo a nível industrial complexa.</li> </ul>
<b>Precipitação química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Precipitantes (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b> Recuperação de Co (99%) e Li (88%).</li> <li>• <b>Precipitantes (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b> Recuperação de Li como Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (74,72%) e Li como Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (92,21%).</li> <li>• <b>Precipitante (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b> Recuperação de Fe (93,05%) e Li (82,55%).</li> <li>• <b>Precipitantes (NaClO):</b> Recuperação de Mn (97,7%).</li> <li>• <b>Precipitantes (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b> Recuperação de Li (95,56%).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação eficiente de Co e de Li.</li> <li>• A remoção de impurezas de sódio na Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pode ser evitado usando <i>lithium ion-sieve</i>.</li> <li>• Processo de reciclagem em circuito fechado, sem desperdício secundário.</li> <li>• Separação seletiva de Co e Mn.</li> <li>• Precipitação fácil devido à separação efetiva dos metais.</li> </ul>
<b>Co-precipitação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Agente lixiviante (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Co-precipitante D2EHPA)</b> em querosene para extrair de Ni, Mn e Co.</li> <li>• <b>Agente lixiviante (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Co-precipitante cobre e éster fosfato).</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desempenho eletroquímico do cátodo reciclado é semelhante ao puro;</li> <li>• Processo de circuito fechado e baixo desperdício secundário.</li> </ul>
<b>Síntese sol-gel</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Agente lixiviante e quelante ácido cítrico:</b> Recuperação de Li (99,1%), Ni (98,7%) e Co (99,8%).</li> <li>• <b>Agente lixiviante e quelante ácido láctico:</b> Recuperação de Li (97,7%), Ni (98,2%), Co (98,9%) e Mn (98,4%).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Melhor desempenho eletroquímico devido à estabilização das impurezas de alumínio;</li> <li>• Melhor desempenho do que o cátodo recém recuperado.</li> </ul>

A empresa *Duesenfield* (Alemanha) utiliza a hidrometalurgia associada a processos mecânicos para a recuperação da matéria-prima da bateria de íons lítio de veículos elétricos, alcançando a taxa de reciclagem de 91% (Figura 3.8). Este resultado é interessante quando comparado ao conseguido pela mesma empresa utilizando somente processos mecânicos, em que a taxa de reciclagem é de 72% (Figura 3.9).

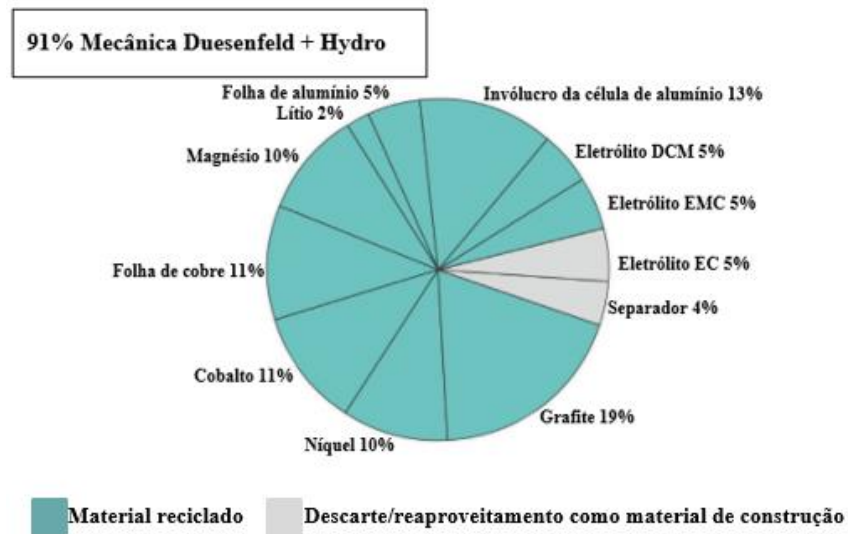


Figura 3.8: Fração dos materiais reciclados de baterias de íons lítio na empresa *Duesenfeld* usando o processo hidrometalúrgico associado ao mecânico, adaptado de “*Duesenfeld*” (s.d.).

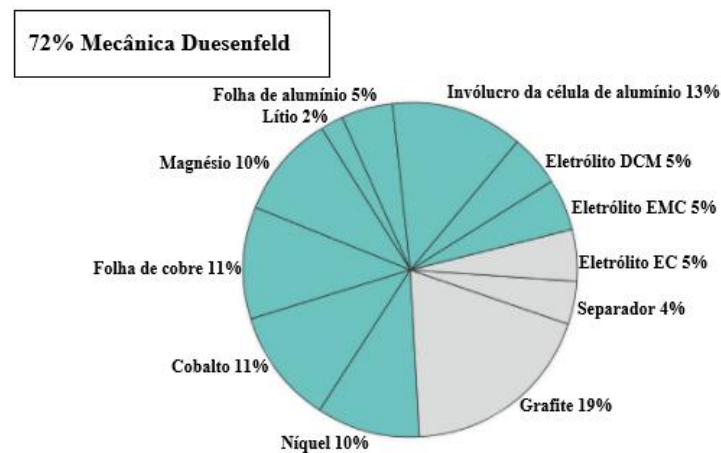


Figura 3.9: Fração dos materiais reciclados de baterias de íons lítio na empresa *Duesenfeld* usando o processo mecânico, adaptado de “*Duesenfeld*” (s.d.).

Além dos métodos utilizados pela empresa *Duesenfeld*, a seguir são mencionadas outras empresas que utilizam o processo hidrometalúrgico para a reciclagem de baterias de íons lítio de veículos elétricos, Chen et al. (2019):

- A empresa *Retriev* (Canadá e Estados Unidos), após a desmontagem manual das baterias em módulos ou células, que são trituradas usando um moinho de martelos imerso em salmoura de lítio (evita emissões de gases, diminui a reatividade das

baterias e neutraliza o eletrólito, utiliza técnicas hidrometalúrgicas para recuperar metais ou sais metálicos, em particular o carbonato de lítio.

- A empresa *Batrec Industrie AG* (Suíça) usa o processo hidrometalúrgico para reciclar baterias de íons lítio, em que, numa primeira fase, estas são classificadas e destruídas sob uma atmosfera de CO<sub>2</sub>, e o lítio libertado é neutralizado por ar com humidade. Após os materiais são processados em meio ácido, sendo a solução lixiviante e a fração sólida separados para posterior purificação.
- A *Recupyl* (França) usa um processo hidrometalúrgico designado de *Valibat*, que consiste no tratamento mecânico inicial das baterias de íons lítio em fim de vida sob uma mistura de CO<sub>2</sub>, que separa o aço, o cobre e os plásticos. Em seguida, é efetuada a lixiviação dos pós, que produz uma solução alcalina de lítio (que é precipitada na forma de carbonato ou fosfato de lítio), óxidos metálicos (precisam de uma segunda lixiviação) e carbono. Por fim, após remoção de impurezas, é adicionado hipoclorito de sódio, para precipitar cobalto como hidróxido de cobalto.
- A *Albemarle Germany GmbH* (Alemanha) usa o processo hidrometalúrgico em materiais ativos, recuperando sais metálicos de lítio e de metais de transição, que podem ser utilizados para nova produção de materiais do cátodo.
- A *Brunp* (China) usa o processo de lixiviação ácida (ácido sulfúrico-peróxido de hidrogénio) e os hidróxidos metálicos produzidos podem ser utilizados para a produção de novos cátodos. Outras indústrias (*GEM, GHTECH, TES-AMM China e Highpower International*) na China adotam um método semelhante para reciclagem de baterias de íons lítio.
- A *SungEel HiTech* (Coreia do Sul) utiliza a hidrometalurgia para recuperar Ni, Mn, Co, Li e Cu das baterias de íons lítio, na forma de sulfatos metálicos e de fosfato de lítio, que são fornecidos aos fabricantes de LIB para nova produção de baterias.
- A *Battery Resources* (Estados Unidos) desenvolveu um processo de ciclo fechado para recuperar materiais das baterias de íons lítio, sendo o processo hidrometalúrgico utilizado para dissolver o pó do cátodo.

Processo de reciclagem direta – tem como objetivo recuperar diretamente materiais ativos de baterias de íons lítio, mantendo a estrutura original dos compostos. Os constituintes das baterias são separados através de métodos de separação física, separação magnética e processos térmicos, com o objetivo de evitar a decomposição química dos materiais ativos, que são o alvo de recuperação. Os materiais ativos são purificados, para eliminar/reduzir

possíveis defeitos, através de processos de recuperação do lítio ou hidrotérmicos, Chen et al. (2019).

Processos de reciclagem direta podem recuperar diretamente a estrutura dos materiais ativos de diferentes tipos de baterias. Algumas técnicas são mostradas na tabela 3.4, tais como: métodos hidrotérmicos para baterias LCO (220°C e 80°C) e para baterias NMC (220°C); sinterização em fase sólida para baterias LFP (700°C) e para baterias LCO (850°C); tratamento térmico em fase sólida para baterias LFP (650°C); método eletroquímico para baterias LFP, Chen et al. (2019).

De salientar que os processos eletroquímico e químico mostram resultados promissores para a recuperação do lítio, enquanto o hidrotérmico recupera parcialmente a estrutura do cátodo, mas quando seguido de processo de recozimento curto alcança uma estrutura mais apropriada, Chen et al. (2019).

**Tabela 2.4: Métodos de reciclagem direta para baterias de íões lítio, adaptado de Chen et al. (2019).**

Processo de reciclagem direta	Tipo de bateria	Relevância
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrotérmico: 220°C por 4h;</li> <li>• Recozimento curto: 800°C por 4h.</li> </ul>	LCO	Um processo simples e não destrutivo; Mistura de cátodos pode ser processada em conjunto.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrotérmico: 220°C por 4h;</li> <li>• Recozimento curto: 850°C por 4h em O<sub>2</sub>.</li> </ul>	NMC	Cátodo com maior teor de níquel é mais sensível a pressão do oxigénio durante a regeneração do material no estado sólido.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sinterização em fase sólida: 700°C por 8h;</li> </ul>	LFP	Processo simples de regeneração e desempenho eletroquímico satisfatório.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tratamento térmico em fase sólida: 650°C por 1h.</li> </ul>	LFP	Processo de reciclagem verde com rendimentos elevados; Fases de impurezas são totalmente convertidas.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sinterização em fase sólida: 850°C;</li> </ul>	LCO	Recuperação em cerca de 95,78%; Impurezas de Al e Cu favorecem o desempenho eletroquímico.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eletroquímico: revestimento de cátodo com metal de lítio puro;</li> <li>• Químico: cátodo imerso em solução contendo lítio.</li> </ul>	LFP	O método eletroquímico regenera o cátodo, com 50% de energia reduzida em relação ao material puro.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrotérmico: 80°C por 6h;</li> <li>• Potência de ultrassons: 600W</li> </ul>	LCO	Radiação ultrassónica facilita o processo de renovação.

Algumas indústrias que utilizam a reciclagem direta para recuperar materiais das baterias de íons lítio são as seguintes, Chen et al. (2019):

- A indústria *BYD* (China) utiliza a reciclagem direta para o cátodo LFP, que se mostra potencialmente lucrativo, apesar dos materiais compostos apresentarem valor baixo e não serem considerados viáveis para reciclar.
- A empresa *OnTo Technology* (Estados Unidos) usa a reciclagem direta para reciclar baterias de íons lítio de veículos elétricos. O processo envolve o descarregamento da bateria e a abertura para separar o eletrodo, recuperando em seguida o cátodo através de uma solução alcalina aquosa. A empresa também recicla eletrólitos usando CO<sub>2</sub> líquido, e conseguindo extrair 90% do eletrólito em 48h, porém o custo do processo é elevado.
- A *Farasis* (Estados Unidos) fabricante de baterias de íons lítio, tem desenvolvido um processo para reciclar as baterias através de reciclagem direta.

Com os procedimentos de reciclagem de baterias de íons lítio de veículos elétricos espera-se um retorno dos materiais recuperados com custo menor. Para além do aspeto económico, os aspetos sociais e ambientais também podem contribuir para que a reciclagem das baterias de íons lítio seja impulsionada. É esperado que o custo diminua nos materiais reciclados devido à economia de escala no processo. A tabela 3.5 mostra a poupança conseguida na reciclagem de cátodos de diferentes tipos de baterias (LCO, NMC e LFP) relativamente ao uso de matéria-prima virgem consoante o processo de reciclagem utilizado. No entanto, é importante realçar que, para além do preço dos materiais virgens das baterias não ser fixo e variar conforme a composição química das mesmas, a quantidade de materiais recuperada também varia conforme o processo de reciclagem adotado. Assim, pela análise da tabela 3.5 é possível constatar que a poupança prevista na reciclagem quando comparada com o preço dos materiais virgens usados nas diversas baterias é mais elevada quando é utilizado o processo de reciclagem direta. Adicionalmente, a bateria LCO é a que apresenta uma maior poupança relativamente ao custo da matéria-prima virgem, independente do processo de reciclagem implementado, Steward et al. (2019). Ainda as baterias NMC333 e NMC811, apesar de terem composição química idêntica, possuem características físico-químicas diferentes, o que vai condicionar a poupança relativamente ao custo da matéria-prima virgem Steward et al. (2019). Todavia, como não existem dados para a bateria LFP usando os

processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico, a presente análise não pode ser tida como definitiva, apesar de fornecer informações pertinentes.

**Tabela 3.5: Poupança na reciclagem de materiais de cátodos de baterias de iões lítio face ao uso de materiais virgens, adaptado de Steward et al. (2019).**

	<b>LCO</b>	<b>NMC333</b>	<b>NMC811</b>	<b>LFP</b>
<b>Pirometalurgia</b>	38%	6%	Mais de 5%	
<b>Hidrometalurgia</b>	41%	13%	1%	
<b>Reciclagem direta</b>	43%	27%	16%	15%
<b>Material virgem</b>	\$ 62	\$ 45	\$ 40	\$ 32

### 3.3.2. Resultado da análise

A reciclagem, de facto, é vista como um progresso com potencial para diminuir custos futuros com a fabricação de baterias e na redução de energia, assim como alivia o preço de materiais puros e a redução na dependência de materiais importados. Os processos de reciclagem pirometalúrgico, hidrometalúrgico e a reciclagem direta necessitam de técnicas flexíveis para extração em maior quantidade de materiais das baterias para a sustentabilidade dos veículos elétricos com futuras gerações de baterias.

Há necessidade de mais pesquisa e são impostos desafios para os processos de reciclagem, sendo de destacar os seguintes:

1 - Tecnologia de separação e classificação: as baterias incluem diferentes geometrias, composição química e tamanhos, pelo que as tecnologias de seleção e separação de materiais poderiam aumentar a eficiência da reciclagem, por exemplo:

2 – O processo pirometalúrgico é a tecnologia mais utilizada e tem sido mais aplicada na Europa e América do Norte, não obstante, muitos materiais não são recuperados e necessita de desenvolvimentos específicos para baterias de iões lítio.

- Reciclagem da escória – com o processo de fundição, muitos materiais não são recuperados, como a grafite, os plásticos, o separador e os eletrólitos orgânicos. Na maioria dos processos tradicionais de pirometalurgia, o lítio e o alumínio não são recuperados da escória.
- Desenvolvimentos rápidos em indústrias para LIB – o processo pirometalúrgico depende de uma concentração razoavelmente elevada de cobalto para que tenha viabilidade económica, mas a tendência é diminuir a quantidade de cobalto nas

baterias. É preciso desenvolver condições de queima específicas para diferentes tipos de composição química dos materiais, de modo a facilitar os processos de separação e purificação.

- Tratamento secundário de resíduos: o processo pirometalúrgico gera resíduos com gases (principalmente CO<sub>2</sub>), que normalmente são purificados antes das emissões; e os sólidos (grafite, Ni, Cu e Co) que podem ser recuperados com o método para reduzir a emissão de CO<sub>2</sub>. Deste modo, os benefícios económicos do processo pirometalúrgico podem aumentar.

3 – O processo hidrometalúrgico é uma tecnologia aplicada em diferentes países, apesar da recuperação dos materiais das baterias estar direcionada mais para os cátodos e necessitar de procedimentos que resultem em menos resíduos. Neste sentido, é importante:

- Recuperação do eletrólito e do ânodo – os métodos utilizados têm como objetivo a recuperação de materiais contidos no cátodo por apresentarem maior valor. É necessário mais desenvolvimento a nível tecnológico para recuperar o eletrólito e o ânodo de grafite pois a viabilidade económica do processo aumentará.
- Tratamento secundário de resíduos – no processo hidrometalúrgico utiliza-se água e produtos químicos nas etapas de lixiviação, co-precipitação e lavagem. É necessária mais pesquisa para o processo visando a reutilização, redução ou purificação das águas utilizadas no processo, para que as os resíduos possam ser eliminados, assim como os custos associados.

4 – O processo de reciclagem direta precisa de mais estudo, apesar de já estar sendo utilizado em algumas indústrias, ainda existe dificuldade na recuperação de diferentes materiais de diversos cátodos. A proposta para ser utilizada em conjunto com os processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico pode aumentar a quantidade de materiais recuperados. Algumas sugestões para melhorar o processo de reciclagem direta são as seguintes:

- Etapa de pré-processamento para obter materiais puros – o método tem como princípio regenerar e reutilizar diretamente os materiais de cátodos. A criação de meios para separação eficaz dos materiais do cátodo e a utilização de um método automático podem ser importantes para reciclagem direta. A pureza dos materiais recuperados também é considerada crítica, pelo que processos adicionais de purificação devem ser adotados.

- Recuperação de outros materiais além do cátodo – a recuperação do pó do cátodo corresponde a cerca de 30% a 40% do custo do material, porém é importante tanto para a reciclagem direta, assim como para os processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico a recuperação de outros materiais da bateria.
- Recuperação de materiais de diversos tipos de cátodos – é um grande desafio recuperar materiais de diferentes cátodos por apresentarem diferente composição química. Pesquisas para separar materiais com diferentes tipos de composição química, como por exemplo a bateria NMC, e encontrar uma solução para que diversas baterias possam ser utilizadas diretamente, devem ser desenvolvidas.
- Combinação de diferentes processos de reciclagem – como para cada processo há vantagens e desvantagens, pode ser que a combinação de processos seja eficaz na reciclagem de mais materiais.

A análise efetuada permitiu concluir que a reciclagem das baterias de íons lítio em fim de vida de veículos elétricos utilizando os atuais processos de pirometalurgia, hidrometalurgia e reciclagem direta se mostram ainda em progresso. Apesar de ser possível recuperar uma parte significativa dos materiais das baterias, ainda é necessário a recuperação de mais matéria-prima para que o processo de reciclagem seja economicamente e ecologicamente viável. Contudo é considerado um dos procedimentos mais importante para o fim de vida das baterias de íons lítio de veículos elétricos devido à escassez da matéria-prima no futuro.

Para enfatizar, o Regulamento do Parlamento Europeu e do Conselho (2020/0353, anexo 1 a 14 - 798 final) determina que os processos da reciclagem devem atingir os seguintes valores mínimos:

- 65% da massa média até 1 de janeiro de 2025, sendo os níveis de recuperação para os materiais: i) 90% para cobalto, cobre, níquel e chumbo; ii) 35% para lítio;
- 70% da massa média até 1 janeiro de 2030, sendo os níveis de recuperação para os materiais: i) 95% para cobalto, cobre, níquel e chumbo; ii) 70% para lítio.

O estudo efetuado pelo autor Chen et al. (2019) é talvez o mais abrangente na explicação dos métodos utilizados na reciclagem de baterias de íons lítio de veículos elétricos, porém é importante apresentar algumas conclusões de trabalhos desenvolvidos por outros autores:

- O autor Harper et al. (2019) concluiu que na hierarquia da gestão de resíduos das baterias de íons lítio, deve-se considerar o aproveitamento da bateria antes do envio para reciclagem para minimizar o impacto ambiental. Com os estudos efetuados,

pode-se indicar que nem todos os processos de reciclagem alcançam a redução de emissões de CO<sub>2</sub> comparando com a produção primária da bateria de íons lítio.

- Os autores Pagliaro & Meneguzzo (2019) constataram que o reaproveitamento e a reciclagem são uma necessidade e não uma opção. As baterias são essenciais para expandir a captação de energia limpa e renovável para todas as necessidades energéticas. As empresas de reciclagem junto com os fabricantes de baterias de íons lítio estão adotando projetos para facilitar o processo automático e rápido da desmontagem das baterias para reciclagem.
- O autor Werner et al. (2020) mostrou que a produção de matéria-prima a partir de baterias em fim de vida é tecnicamente possível. O tratamento de resíduos das baterias de íons lítio já tem sido feito, porém necessita de um plano político para criar um sistema de recolha economicamente e ecologicamente razoável.
- O autor Hua et al. (2020) concluiu que entre a reutilização, a reciclagem e o descarte, visando a obtenção de lucros económicos e benefícios ambientais, o aproveitamento da bateria deve ser uma prioridade antes da reciclagem, evitando o descarte, pois resulta em enormes desperdícios e danos ambientais. A análise de segurança, métodos de avaliação e o gerenciamento durante o processo de reparação e reutilização das baterias em fim de vida dos veículos elétricos devem ser cuidadosamente consideradas para quantificar o tempo de utilização da bateria na segunda vida.
- O autor Steward et al. (2019) chegou à conclusão e que todos os métodos de reciclagem se têm mostrado económicos tendo como referência os preços dos materiais virgens usados nas baterias de íons lítio, contudo a cadeia de suprimentos para as baterias deve ser otimizada para garantir o benefício da economia da reciclagem. A reciclagem direta pode resultar em menos energia e emissões de CO<sub>2</sub> quando comparada com os outros processos, e pode ser usada para reparar células antigas para recuperar o cátodo e o ânodo.
- O autor Sloop et al. (2020), através da implementação da reciclagem direta em laboratório, concluiu que os produtos finais apresentaram capacidade útil para células fabricadas a partir de materiais reciclados por aquela via. Os processos envolvidos foram projetados visando a minimização dos riscos para o meio ambiente e dos custos, assim como a segurança.

## 4. Conclusão

O presente trabalho consistiu na análise de soluções para a valorização das baterias de íons lítio em fim de vida provenientes de veículos elétricos nas áreas da recuperação, da reutilização e da reciclagem.

A revisão bibliográfica efetuada expôs a evolução das baterias até as possíveis soluções, atualmente, utilizadas para as baterias de íons lítio em fim de vida, mostrando os parâmetros importantes para o meio ambiente e a economia, assim um conjunto de vantagens e desvantagens para as baterias de íons lítio.

Foram analisados os procedimentos de recuperação, de reutilização e de reciclagem para as baterias de íons lítio, com o objetivo de mostrar as diferentes soluções de valorização das baterias em fim de vida útil de veículos elétricos, destacando também a importância das baterias em cada área mencionada. Na análise efetuada pode concluir-se o seguinte:

- Recuperação – com os estudos analisados pode-se concluir que os métodos de diagnóstico de falhas das baterias de íons lítio de veículos elétricos não são precisos quanto ao mecanismo das falhas, a extração de características das falhas e em relação ao acoplamento entre diferentes falhas. Conforme os dados obtidos em processo de operação, as falhas que podem ocorrer no sistema da bateria ainda não podem ser detetadas e isoladas com eficácia. Contudo, a maioria dos centros de reparação em concessionários já faz substituições de células ou módulos da bateria, para que possam continuar em operação nos veículos elétricos.
- Reutilização – os trabalhos estudados, sobre a reutilização de baterias de íons lítio em fim de vida de veículos elétricos, permitiram concluir que as baterias ainda têm capacidade suficiente de armazenar energia elétrica em aplicações estacionárias ou em outro tipo de transporte por mais alguns anos. A reutilização das baterias em aplicações como carregamento rápido de veículos elétricos tende a melhorar na mobilidade elétrica e na geração de eletricidade renovável. Entretanto, para o uso de baterias em residências não apresenta muita vantagem comparado com as indústrias, devido ao baixo consumo de energia elétrica, do mesmo modo para serviços de rede elétrica pois não conseguem suprir o consumo de eletricidade em horário de ponta.
- Reciclagem – conforme a revisão de estudos sobre reciclagem das baterias de íons lítio de veículos elétricos, pode-se concluir que a recuperação de materiais das

baterias contribui para a oferta global de recursos metálicos para a produção de novas baterias de íões lítio a longo prazo. Contudo é necessário encontrar meios para tornar a reciclagem económica e ecológica, recuperar outros materiais além do cátodo, utilizar processos mistos de reciclagem e melhorar o sistema de recolha, transporte e instalações de reciclagem.

Verificou-se que na hierarquia da gestão de baterias de íões lítio em fim de vida dos veículos elétricos todas as metodologias são importantes, porém há preferência no aproveitamento (começando pela recuperação e em seguida pela reutilização) das baterias a fim de extrair o máximo de valor económico e minimizar impactos ambientais. Em suma, o presente estudo permitiu concluir que a recuperação e a reutilização têm grande valor, pois as baterias após o seu uso nos veículos elétricos ainda são úteis em outras áreas menos exigentes, podendo assim, serem utilizadas por mais tempo antes de ser enviadas para reciclagem. O descarte não é uma solução viável para as baterias, pois resulta em enormes desperdícios e danos ambientais irreversíveis.

### 4.1. Proposta de trabalhos futuros

Conforme a análise de estudos anteriores sobre as soluções para as baterias de íões lítio de veículos elétricos, como proposta de trabalhos futuros, são sugeridos os seguintes temas:

- Projetar um sistema de controle tolerante a falhas baseado em dados de *hardware* e *software* para garantir que o sistema funcione em segurança quando ocorre falha, proporcionando tempo até que a manutenção seja efetuada.
- Padronizar a informação, como rótulos, a partir dos fabricantes em *packs* de baterias para que reparações possam ser feitas com segurança em centro de reparações, e para que as instalações de reciclagem possam obter informações mais precisas sobre os materiais constituintes das baterias de modo a serem recuperados eficientemente e com métodos adequados a cada tipo. Contudo, é já uma exigência da Comissão Europeia (“*Diretiva Europeia 2020/0353 - anexos 1 a 14*”, 2020) a existência de rótulos contendo informações gerais como: matéria-prima, composição química, substâncias perigosas, datas de colocação no mercado e de fabricação, modelo da bateria, entre outros.

## **Valorização das Baterias de Iões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos**

- Pesquisas mais específicas para reciclagem de baterias de íons lítio de veículos elétricos, já que as atuais não são apropriadas para o metal de lítio, assim como métodos para a recuperação de ânodos e de eletrólitos.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

## 5. Referências Bibliográficas

- Amifia, L., Widayat, S., Cahyadi, A. & Wahyunggoro, O. (2016). Fault detection design and simulation based on battery modelling. *AIP Conference Proceeding*, 1755(1). Retirado de <https://doi.org/10.1063/1.4958526>
- APVE - Associação Portuguesa do Veículo Elétrico. (2019). *Reutilização de baterias auto*. Retirado de <https://apve.pt/2019/05/31/reutilizacao-de-baterias-auto/VE>
- Assunção, André. (2016). *Viabilidade técnica e económica da reutilização de baterias de veículos elétricos integradas com sistemas fotovoltaicos no setor residencial*. Universidade de Coimbra, Coimbra. Retirado de <https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/40591/1/Viabilidade%20tecnica%20e%20economica%20da%20reutilizacao%20de%20baterias%20de%20veiculos%20eletricos%20integradas%20com%20sistemas.pdf> *Viabilidade técnica e económica da reutilização de baterias de veículos elétricos integradas com sistemas.pdf (uc.pt)*
- AUTONEWS. (2019). *VALORCAR e ACAP lançam projeto inovado de energia*. Retirado de <https://www.autonews.pt/carros-eletricos/noticias/43798-valorcar-e-acap-lancam-projeto-inovador-de-energia/energia> - Reutilização de baterias de lítio de veículos elétricos - Carros elétricos - notícias e tecnologia - Auto News
- Berckmans, G., Messagie, M., Smekens, J., Omar, N., Vanhaverbeke, L., & Mierlo, J. (2017). Cost Projection of State-of-the-Art Lithium-Ion Batteries of Electric Vehicle Up to 2030. *Energies*, 10(9). Retirado de <https://www.mdpi.com/1996-1073/10/9/1314/htm>
- BMW: Custo e modelo de reparação depende da versão. (2019). *Feet Magazine*. Retirado de <https://fleetmagazine.pt/2019/12/13/bmw-mini-bateria-eletrica/>
- Cao, B., Xie, X. & Wei, X. (2013). Research on fault diagnosis of lithium battery management system of electric vehicle. *2013 6th International Conference on Information Management, Innovation Management and Industrial Engineering, Xi'an, China*. 8-12. Retirado de <https://doi.org/10.1109/ICIII.2013.6703559>
- Casals, C., Garcia, A. & Camille, C. (2019). Second Life Batteries lifespan: Rest of useful life and environmental analysis. *Journal of Environmental Management*, 232(46), 354-363. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.046>

- Chen, M., Ma, X., Chen, B., Arsenault, R., Karlson, P., Simon, N. & Wang, Y. (2019). Recycling End-Of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries. *Joule*, 3(11), 2622-2646. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014>
- Chen, Z., Xiong, R., Lu, J. & Li, X. (2018). Temperature rise prediction of lithium-ion battery suffering external short-circuit for all climate electric vehicles application. *Applied Energy*, 213, 375-383. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.068>
- Chen, Z., Xiong, R., Tian, J., Shang, X. & Lu, J. (2016). Model-based fault diagnosis approach on external short-circuit of lithium-ion battery used in electric vehicles. *Applied Energy*, 184, 365-374. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.026>
- Diretiva Europeia 2020/0353, (2020). *Proposta de Regulamento do Parlamento Europeu e do Conselho relativo as baterias e respectivos resíduos, que revoga a Diretiva 2006/66/CE e altera o Regulamento (UE) 2019/1020* - COM(2020) 798 final. SEC 2020 – 420 final, SWD 2020 – 334 final, SWD - 335 final. Bruxelas, 1-28.
- Diretiva Europeia 2020/0353 - anexos 1 a 14, (2020). *Proposta de Regulamento do Parlamento Europeu e do Conselho relativo as baterias e respectivos resíduos, que revoga a Diretiva 2006/66/CE e altera o Regulamento (UE) 2019/1020* - COM(2020) 798 final. SEC 2020 – 420 final, SWD 2020 – 334 final, SWD - 335 final. Bruxelas, 1-136.
- Duan, B., Li, Z., Gu, P., Zhou, Z. & Zhang, C. (2018). Evaluation of battery inconsistency based on information entropy. *Journal of Energy Storage*, 16, 160-166. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.01.010>
- Element Energy. (2020). *UK Energy Storage Lab Project*. Retirado de [http://www.element-energy.co.uk/wordpress/wp-content/uploads/2020/01/UKESL-Non-technical-Public-Report\\_2020.pdf](http://www.element-energy.co.uk/wordpress/wp-content/uploads/2020/01/UKESL-Non-technical-Public-Report_2020.pdf)
- European Commission. (2020). “*Road Transport: Reducing CO2 emissions from vehicles*”, *CO2 emission performance standards for cars and vans*. Retirado de [https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/regulation\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/regulation_en)
- Feng, X., Pan, Y., He, X., Wang, L. & Ouyang, M. (2018). Detecting the internal short circuit in large format lithium-ion battery using model-based fault-diagnosis algorithm.

- Journal of Energy Storage*, 18, 26-39. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.04.020>
- Feng, X., Weng, C., Ouyang, M. & Sun, J. (2016). Online internal short circuit detection for a large format lithium-ion battery. *Applied Energy*, 161, 168-180. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.019>
- Gera, C. & Sharma, S. (2019). A method to diagnose failures in high voltage contactors and fuse for safe operation of battery pack. *2019 IEEE Transportation Electrification Conference, Bengaluru, India*. 1-4. Retirado de <https://doi.org/10.1109/ITEC-India48457.2019.ITECINDIA2019-105>
- Gorner, M. & Teter, J. (2020). *Electric Vehicles*. Retirado de <https://www.iea.org/reports/electric-vehicles>
- Gu, A. & Zhang, X. (2016). Fault diagnosis system of power battery based on RBF neural network. *Chinese Journal of Power Source*, 40(10), 1943-1945. Retirado de <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85056584108&origin=inward&txGid=de118218e5ca303fa762ae969da90527>
- Guo, H., Jiang, J., Wen, J. & Wang, J. (2011). New method of insulation detection for electrical vehicle. *Journal of Electronic Measurement Instrument*, 25(3), 253-257. Retirado de <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84871815523&origin=inward&txGid=baabdcdf6ca145db3e2bce572eb3388f4d>
- Hannan, M., Hoque, M., Hussain, A., Yusof, Y. & Ker, P. (2018). State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations. *IEEE Access*, 6, 19362–19378. Retirado de <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2817655>
- Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., ... Anderson, P. (2019). Recycling Lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575, 75-86. Retirado de <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- Hua, Y., Liu, X., Zhou, S., Huang, Y., Ling, H. & Yang, S. (2020). Toward Sustainable Reuse of Retired Lithium-ion Batteries from Electric Vehicles. *Resources, Conservation and Recycling*, 1016(10), 1-12. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105249>

- Hyundai: substituição/reparação de bateria elétrica sem preço definido. (2019). *Feet Magazine*. Retirado de <https://fleetmagazine.pt/2019/12/13/hyundai-bateria-eletrica-preco/>
- Justus, D. (2020). *Global EV Outlook 2020*. Retirado de <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>
- Kane, M. (2019). *Renault EV batteries find 2<sup>nd</sup> life in electric passenger boat*. Retirado de <https://insideevs.com/news/381382/renault-ev-batteries-electric-passenger-boat/>
- Kane, M. (2020). *Old PHEV batteries get second life at EV bus charging station*. Retirado de <https://insideevs.com/news/394328/phev-batteries-second-life-energy-storage/>
- Kang, Y., Duan, B., Shang, Y., Zhou, Z. & Zhang, C. (2017). Multi-fault online detection method for series-connected battery packs. *2017 Chinese Automation Congress (CAC), Jinan, China*. 235-240. Retirado de <https://doi.org/10.1109/CAC.2017.8242769>
- Kia: custos e tempos de intervenção na bateria de um carro elétrico. (2019). *Feet Magazine*. Retirado de <https://fleetmagazine.pt/2019/12/13/kia-bateria-eletrica-preco/>
- Li, X., Tian, J., Wang, Y. & Chen, Z. (2017). Research on insulation detection method of electric vehicle. *18th China annual conference on system simulation technology and application, Lanzhou, Gansu Province, China*. 284-287. Retirado de <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85090961443&origin=inward&txGid=ae8c2c95752f6c88cba8e422afdd9814ls>
- Linja-Aho, V. (2020). Electrical accident risks in electric vehicle service and repair – accidents in Finland and a review on research. *In Conference: Transports Research Arena 2020, at Helsinki, Finland, ResearchGate*. 1-6. Retirado de <https://www.researchgate.net/publication/339875411>
- Liu, W. & Jin, P. (2012). The research of battery management system self-diagnosis system. *Electric Engineering*, 26-29. Retirado de [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=The%20research%20of%20battery%20management%20system%20self-diagnosis%20system&publication\\_year=2012&author=W.%20Liu&author=P.%20Jin](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=The%20research%20of%20battery%20management%20system%20self-diagnosis%20system&publication_year=2012&author=W.%20Liu&author=P.%20Jin)  
mico

- Liu, Z. & He, H. (2015). Model-based sensor fault diagnosis of a lithium-ion battery in electric vehicles. *Energies*, 8(7), 6509-6527. Retirado de <https://doi.org/10.3390/en8076509>
- Liu, Z. & He, H. (2017). Sensor fault detection and isolation for a lithium-ion battery pack in electric vehicles using adaptive extended Kalman filter. *Applied Energy*, 15(2), 2033-2044. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.168>
- Liu, Z., He, H., Ahmed, Q. & Rizzone, G. (2015). Structural analysis-based fault detection and isolation applied for a lithium-ion battery pack. *IFAC-PapersOnline*, 48(21), 1465-1470. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.09.731>
- Liu, Z., Ahmed, Q., Rizzoni, G. & He, H. (2014). Fault detection and isolation for lithium-ion battery system using structural analysis and sequential residual generation. *ASME 2014 Dynamic Systems and Control Conference, San Antonio, USA, 2º volume*, 1-10. Retirado de <https://doi.org/10.1115/DSCC2014-6101>
- Mathieu, L. (2020). *How clean are electric cars?* Retirado de <https://www.uve.pt/page/emissoes-de-co2-mito-desfeito/>
- Miao, Y., Hynan, P., Jouanne, A. & Yokochi, A. (2019). Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies*, 12(6), 1–20. Retirado de <https://doi.org/10.3390/en12061074>
- Ming, H. & Quan, R. (2012). Fault diagnosis for the cooling system of fuel cell engine based on fault tree analysis. *J Wuhan Univ Technol (Inform Manage Eng)*, 34, 577-580. Retirado de Scopus - Do <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85090923969&origin=inward&txGid=1fd62e56198ab458f1622e2d09be4d7ecumentdetails>
- Nissan Motor Corporation. (2018). *Programa de energia solar movido pela Nissan Intelligent Mobility é premiado na Europa*. Londres. Retirado de <https://brazil.nissannews.com/pt-BR/releases/programa-de-energia-solar-movido-pela-nissan-intelligent-mobility-premiado-na-europa>
- Nissan: preço da bateria elétrica, centros de reparação e tempos de intervenção. (2019). *Feet Magazine*. Retirado de <https://fleetmagazine.pt/2019/12/13/nissan-preco-bateria-eletrica/>

- Omrani, M. & Jannesari, H. (2019). Economic and environmental assessment of reuse electric vehicle lithium-ion batteries for load leveling in the residential, industrial and photovoltaic power plants sectors. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 116, 1-19. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109413>
- Pagliari, M. & Meneguzzo, F. (2019). Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight. *Heliyon*, 5(6), 1-7. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01866>
- Pinto, C. (2018). *Li Seminário sobre Lítio – Desafios para o desenvolvimento da cadeia de lítio no país*. 1-40. São Paulo: Cetem. Retirado de <https://www.cetem.gov.br/images/eventos/2018/iii-litio-brasil/apresentacoes/baterias-ion-litio-perspectivas-desafios.pdf>
- Rallo, H., Benveniste, G., Gestoso, I. & Amante, B. (2020). Economic Analysis of the disassembling activities to the reuse of electric vehicles Li-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 159, 1-11. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104785>
- Renault: quanto custa a bateria elétrica? Onde reparar ou substituir a bateria?. (2019). *Feet Magazine*. Retirado de <https://fleetmagazine.pt/2019/12/13/renault-preco-bateria-eletrico/>
- Santos, C. (2018). Baterias de íons lítio para veículos elétricos. *Revista IPT*, 2(9). Retirado de <http://revista.ipt.br/index.php/revistaIPT/article/view/71/81>
- Sharma, S., Panwar, A. & Tripathi M. (2020). Storage Technologies for electric vehicles. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 7(3), 340-361. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2020.04.004>
- Sidhu, A., Izadian, A. & Anwar, S. (2015). Adaptive Nonlinear Model-based fault diagnosis of Li-ion batteries. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 62(2), 1002-1011. Retirado de <https://doi.org/10.1109/TIE.2014.2336599>
- Skeete J., Wells, P., Dong, X., Heidrich, O. & Harper, G. (2020). Beyond the Event horizon: Battery waste, recycling, and sustainability in the United Kingdom electric vehicle. *Energy Research & Social Science*, 69, 1-15. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.erss.2020.101581>

- Sloop, S., Crandon, L., Allen, M., Koetje, K., Reed, L., Gaines, L., ... Lerner, M. (2020). A direct recycling case study from lithium-ion battery recall. *Sustainable Meterials and Technologies*, 25, 1-10. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00152>
- Steward, D., Mayyas, A. & Mann, M. (2019). Economics and Challenges of Li-Ion Battery Recycling from End-Of-Life Vehicles. *Procedia Manufacturing*, 33, 272-279. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.04.033>
- Stone, M. (2021). Conforme os veículos elétricos ganham tração, vamos ter de reciclar as suas baterias. *National Geographic*. Retirado de <https://www.natgeo.pt/meio-ambiente/2021/06/conforme-os-veiculos-eletricos-ganham-tracao-vamos-ter-de-reciclar-as-suas-baterias>
- Tian, J., Wang, Y., Yang, D., Zhang, X. & Chen, Z. (2018). A real-time insulation method for battery packs used in electric vehicles. *Journal of Power Source*, 385, 1-9. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.018>
- Toyota/Lexus: custo médio de uma bateria é inferior ao preço de quarto injetores diesel. (2019). *Feet Magazine*. Retirado de <https://fleetmagazine.pt/2019/12/13/toyota-lexus-bateria-preco/>
- VW/AUDI: preço da bateria elétrica. Onde repará-la ou substituí-la?. (2019). *Feet Magazine*. Retirado de <https://fleetmagazine.pt/2019/12/13/volkswagen-audi-preco-bateria-eletrico/>
- Werner, D., Peuker, U. & Mütze, T. (2020). Recycling Chain for Spent Lithium-Ion Batteries. *MDPI*, 10(3), 316. Retirado de <https://doi.org/10.3390/met10030316>
- Wu, C., Zhu, C. & Ge, Y. (2017). A new fault diagnosis and prognosis technology for high-power lithium-ion battery. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 45(7), 1533-1538. Retirado de <https://doi.org/10.1109/TPS.2017.2706088>
- Xia, B., Shang, Y., Nguyen, T. & Mi, C. (2017). External short-circuit fault diagnosis based on supervised statistical learning. *IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Harbin, China*. 1-5. Retirado de <https://doi.org/10.1109/ITEC-AP.2017.8080830>
- Xia, F., Ma, Q., Zhang, H., Peng, D., Sun, P. & Luo, Z. (2016). Application of improved D-S evidence theory in fault diagnosis of lithium batteries in electric vehicles. *CAAI Transactions on Intelligent Systems*, 12, 526-537. Retirado de <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0->

85057456281&origin=inward&txGid=04183c27f4c347bad2abdcda28d792e4ument  
details

- Xiong, R., Wanzhou, S., Yu, Q. & Fengchun, S. (2020). Research Progress, Challenges and Prospects of Fault Diagnosis on Battery System of Electric Vehicles. *Applied Energy*, 279, 1-17. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115855>
- Xu, J., Liang, D., Wei, G. & Zhu, C. (2017). Series battery packs contact resistance fault diagnosis analysis. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 32(18) 106-112. Retirado de <https://doi.org/10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.151595>
- Yao, L., Wang, Z. & Ma, J. (2015). Fault detection of the connection of lithium-ion power batteries based on entropy for electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 293, 548-561. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.090>
- Zhang, C., Santhanagopalan, S., Sprague, M. & Pesaran, A. (2015). Couple mechanical-electrical-thermal modeling for short-circuit prediction in a lithium-ion cell under mechanical abuse. *Journal of Power Sources*, 290, 102-113. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.162>
- Zhang, W. & Gao, G. (2017). Real-time on-line monitoring system for power battery insulation resistance of electric vehicle. *Journal of Jilin University*, 47(5), 1395-1402. Retirado de <https://doi.org/10.13229/j.cnki.jdxbgxb201705010>
- Zhao, Y., Liu, P., Wang, Z. & Hong, J. (2017). Electric vehicle battery fault diagnosis based on statistical method. *Energy Procedia*, 105, 2366-2371. Retirado de <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.679>
- Zheng, T. (2018). Fault diagnosis of overcharge and overdischarge of lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Transactions*, 71, 1453-1458. Retirado de <https://doi.org/10.3303/CET1871243>
- Duesenfeld. (s.d.) *Recycling efficiency of a lithium-ion battery cell*. Retirado de <https://www.duesenfeld.com/index.html>