



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

STEPHANY PIRES DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL
ELETROATIVO DO CATODO DE BATERIAS
DESCARTADAS DE ÍON-LÍTIO PARA FIM DE RECICLAGEM**

Londrina
2015

STEPHANY PIRES DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL
ELETROATIVO DO CATODO DE BATERIAS
DESCARTADAS DE ÍON-LÍTIO PARA FIM DE RECICLAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano
Co-Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S586p	<p>Silva, Stephany Pires da. Processamento e caracterização do material eletroativo do catodo de baterias descartadas de íon-lítio para fim de reciclagem / Stephany Pires da Silva. – Londrina, 2015. 76 f. : il.</p> <p>Orientador: Alexandre Urbano. Coorientador: Jair Scarminio. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015. Inclui bibliografia.</p> <p>1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Baterias de lítio – Teses. 3. Baterias – Tratamento térmico – Teses. 4. Telefonia celular – Baterias – Teses. 5. Reciclagem – Indústria – Teses. I. Urbano, Alexandre. II. Scarminio, Jair. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.</p>
-------	---

CDU539 2

STEPHANY PIRES DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL
ELETROATIVO DO CATODO DE BATERIAS DESCARTADAS DE
ÍON-LÍTIO PARA FIM DE RECICLAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Co-orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares
Universidade Sagrado Coração – USC

Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 27 de fevereiro de 2015

Dedico este trabalho à minha
querida mãe,
às minhas irmãs,
ao meu sobrinho e
ao meu namorado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família.

Agradeço em especial minha mãe por todo amor, carinho, educação, compreensão, confiança em mim depositada, por estar sempre me apoiando, incentivando e acreditando em mim, até mesmo nos momentos em que nem eu mesma acreditava, e que mesmo à distância é presença constante em minha vida. Palavras não são o suficiente para expressar minha profunda e eterna gratidão.

Agradeço ao meu orientador Jair Scarminio, por contribuir substancialmente para minha formação pessoal e profissional, e por estar sempre à disposição para dialogar nos momentos de indecisões. Obrigada pela oportunidade de realização, orientação e confiança depositada neste trabalho.

Agradeço ao meu orientador Alexandre Urbano pela oportunidade de realização e orientação deste trabalho.

Agradeço ao amigo Paulo Rogério, por toda ajuda, momentos de discussões, incentivo, paciência e apoio ao longo desses anos junto ao Laboratório FILMAT.

Aos companheiros de Laboratório, Lucas Sita, Larissa Martins, Luís Henrique, Fernando Pavoni, Caroline Santana, Bianca Kawata, Fábio e Diego, pela amizade e momentos juntos.

Aos amigos de infância, Érika Henning, Jéssica Pereira, Litsuko Yoshida, Renan Borelli, Chrystian Remes, Mauro Henning e Diego Borelli. Obrigada pela amizade e cumplicidade que permanece ao longo de tantos anos, mesmo com a distância que nos separa.

Aos amigos de faculdade pelo convívio, companheirismo e amizade.

A todos os meus professores por todo o conhecimento transmitido, e que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste sonho.

Agradeço a meu companheiro e amigo Lucas Sita, pela presença constante em minha vida, pelo apoio, compreensão, companheirismo, amor e carinho ao longo desses anos, que foram essenciais nos momentos de dificuldade.

Por fim, agradeço a todos que torceram por mim.

“O cientista não estuda a natureza porque ela é útil; ele a estuda porque se deleita nela, e se deleita nela porque ela é bela. Se a natureza não fosse bela, não valeria a pena ser conhecida, e se não valesse a pena ser conhecida, a vida não valeria a pena ser vivida.”

Henry Poincaré

SILVA, Stephany Pires da. **Processamento e caracterização do material eletroativo do catodo de baterias descartadas de íon-lítio para fim de reciclagem**. 2015. 76 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.2015.

RESUMO

A popularização de diversos produtos eletrônicos, principalmente os telefones celulares, tem gerado um enorme crescimento na produção e no consumo de baterias de íon-lítio, usadas como fonte de energia nestes dispositivos. Este fato trouxe consigo o desafio da gestão das baterias usadas, já que seu descarte inadequado causa problemas ambientais e à saúde dos seres vivos. Surge então, junto com esta necessidade, uma oportunidade de negócios, voltados para a reciclagem dessas baterias. Este trabalho apresenta um estudo sobre o processamento do material eletroativo do catodo de baterias descartadas de íon-lítio de telefones celulares, visando reordenar a estrutura cristalográfica do material LiCoO_2 através de tratamentos térmicos em 700 e 800 °C, em atmosfera oxidante (O_2). Os catodos foram extraídos de seis baterias comerciais descartadas de três diferentes marcas, e com diferentes estados de saúde (SOH). As baterias foram abertas individualmente e o eletrólito foi extraído à vácuo por condensação. O material eletroativo do catodo aderente ao coletor metálico foi extraído por dissolução do ligante PVDF no solvente N-metil-pirrolidona (NMP), e mostrou ser um método eficiente para realizar o descolamento do pó de LiCoO_2 da folha de alumínio (coletor). Análises por fluorescência de raios X indicaram a presença do elemento químico Co no pó de todos os catodos, além de Ni e Mn em um deles. Micrografias por MEV indicaram uma correlação entre a qualidade dos grãos do pó como-extraído com o SOH das baterias. Análises por difração de raios X seguida de refinamentos Rietveld mostraram que os tratamentos térmicos em 700 e 800 °C decompõem todos os óxidos como-extraídos, no composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e no óxido Co_3O_4 , além de formar óxidos de Ni no pó que originalmente o contém. Os tratamentos térmicos alteram significativamente os parâmetros de rede do composto LiCoO_2 . Foi possível correlacionar o SOH das baterias com a razão c/a e com as intensidades relativas dos picos referentes aos planos de difração (003), (104) e (101), como um indicativo do reordenamento cristalográfico, como também pelo tamanho e aparência dos grãos dos pós. Verificou-se ainda que a concentração de Co_3O_4 aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico, e diminui com o aumento do SOH das baterias.

Palavras-chave: Catodos de LiCoO_2 . Difração de raios X. Processamento térmico. Reciclagem.

SILVA, Stephany Pires da. **Processing and characterization of electroactive material of the cathode from discarded lithium-ion batteries to recycling.** 2015. 76 p. Dissertation (Master's Physics Dissertation) – State University Of Londrina, Londrina. 2015.

ABSTRACT

The popularization of various electronic products, as mobile phone devices in special, drove to a huge increasing in the production and consumption of lithium-ion batteries, the source of power for these devices. This brought the challenge of an appropriate management for disposed batteries, since inadequate discard can result in negative impacts on the ambience as well as on the health of living organisms. Then, comes along with this need, a business opportunity, focused on recycling those batteries. This monograph presents a study on the processing of the cathode electroactive material of discarded lithium-ion cell phone batteries, aiming to reorder the crystal structure of the LiCoO_2 compound, by heat treatments at 700 and 800 °C under oxygen atmosphere. The cathodes were extracted from six commercial discarded batteries of three different manufacturers and at different states of health (SOH). The batteries were individually opened and the electrolyte was extracted by vacuum condensation. The cathode electroactive material, bonded to its metallic collector, was removed by dissolving the PVDF binder in a N-methylpyrrolidone (NMP) solution, and shown to be an efficient method to detach the LiCoO_2 powder from the aluminum foil (collector). X-ray fluorescence analysis indicated the presence of the Co element in all cathode powders, as well as Ni and Mn in one of this cathode. SEM micrographs showed a correlation between the grain quality of the as-extracted powder with the battery SOH. Rietveld refinements from the X-ray diffractograms showed that the heat treatment at 700 and 800 °C decompose all the as-extracted oxides into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ and Co_3O_4 oxides, as well as in Ni oxides from the powder containing it. The heat treatments change significantly the cell parameters of the LiCoO_2 compound. It was possible to correlate the battery SOH values with the c/a ratio, with the relative intensities of the diffraction peaks $I(003)/I(104)$ and $I(003)/I(101)$, as a indicative of the crystallographic reordering, as well as with the size and appearance of the as extracted grains. It was also found that the concentration of Co_3O_4 increases with increasing heat treatment temperature, and decreases with increasing battery SOH.

Key words: LiCoO_2 cathode. X-ray diffraction. Heat treatment process. Recycling

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Evolução do uso de baterias de íon-lítio em aparelhos eletrônicos portáteis e veículos elétricos híbridos (VEH)	20
Figura 2	– Evolução do mercado de telefones celulares no Brasil.....	21
Figura 3	– Evolução do preço (a) do cobalto e do (b) alumínio nos últimos 5 anos (em dólares/kilograma).....	22
Figura 4	– Esquema do fluxo de um processo de recuperação dos metais presentes nas baterias de íon-lítio	23
Figura 5	– Representação da disposição dos componentes de uma bateria recarregável de íon-lítio	25
Figura 6	– Esquema do princípio de funcionamento das baterias de íon-lítio durante o processo espontâneo de descarregamento.....	26
Figura 7	– Estrutura lamelar hexagonal do LiCoO_2 e seus principais planos de difração	28
Figura 8	– Ciclos de carga e descarga de uma bateria de íon-lítio, utilizados para a caracterização elétrica.....	32
Figura 9	– Corrente de descarregamento versus tempo de descarregamento para determinação da corrente i_5	33
Figura 10	– Sistema para extração do eletrólito à vácuo, do Laboratório FILMAT: (a) balão volumétrico, (b) armadilha de nitrogênio, (c) medidor de vácuo e (d) bomba de vácuo mecânica	34
Figura 11	– Parte do catodo extraído de uma bateria comercial de íon-lítio (a) antes e (b) após o descolamento do material eletroativo da folha de alumínio usando o solvente NMP	35
Figura 12	– Ultracentrífuga usada para separação do pó do solvente NMP.....	36
Figura 13	– Montagem experimental para o tratamento térmico dos pós, composto por (a) borbulhador, (b) bomba de vácuo mecânica, (c) forno tubular, (d) programador digital do forno, (e) fio do termopar, (f) válvula controladora de gás e (g) cilindro de gás oxigênio	37
Figura 14	– Princípio de geração da fluorescência de raios X, com a transição de elétrons entre as camadas eletrônicas do átomo.....	38
Figura 15	– Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório LMEM usado na realização das medidas das amostras sem tratamento térmico	39

Figura 16 – Esquema da geometria da difração de raios X	40
Figura 17 – Equipamento de difração de raios X do Lab DRX da UEL, com (a) a fonte de raios X, (b) porta amostra, (c) detector de raios X, (d) trocador de amostra e (e) suporte de amostras auxiliar.....	41
Figura 18 – Padrão de LiCoO_2 com a identificação de seus planos de difração.....	42
Figura 19 – Padrão de Co_3O_4 com a identificação de seus planos de difração	42
Figura 20 – Etapas de preparação das amostras desde a coleta das baterias até as técnicas de medidas usadas na caracterização das amostras após os tratamentos térmicos	46
Figura 21 – Baterias e seus componentes após desmonte: (a) baterias descartadas (b) componentes internos após a abertura do invólucro metálico	47
Figura 22 – Representação (a) dos pós extraídos dos eletrodos de baterias descartadas de íon-lítio e (b) seus coletores metálicos após a extração do material eletroativo	47
Figura 23 – Curvas dos tratamentos térmicos em 700 e 800 °C.....	48
Figura 24 – Difrátogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria N01 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C	50
Figura 25 – Difrátogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria N02 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C	51
Figura 26 – Difrátogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria M01 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C	51
Figura 27 – Difrátogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria M02 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C	52
Figura 28 – Difrátogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria L01 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C	53
Figura 29 – Difrátogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria L02 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C	54
Figura 30 – Espectro de difração de raios X medido, calculado pelo refinamento e a diferença entre eles.....	55
Figura 31 – Dependência da concentração de Co_3O_4 com o SOH das correspondentes baterias, para os pós dos catodos tratados a 700 e 800 °C.....	59

Figura 32 – Parâmetro de rede a do composto LiCoO_2 dos pós como-extraídos dos catodos das baterias e após os tratamentos térmicos em 700 e 800 °C	60
Figura 33 – Parâmetros de rede c do composto LiCoO_2 dos pós como-extraídos dos catodos das baterias e após os tratamentos térmicos em 700 e 800 °C	60
Figura 34 – Razão entre os parâmetros de rede c/a das amostras como-extraídas e tratadas termicamente em 700 e 800 °C, em função do SOH das baterias.....	62
Figura 35 – Razão entre as intensidades dos picos (a) $I_{(003)}/I_{(101)}$, e (b) $I_{(003)}/I_{(104)}$, dos difratogramas de raios X do composto LiCoO_2 , de todas as amostras.....	64
Figura 36 – Morfologia dos grãos dos pós como-extraídos dos catodos das seis baterias descartadas, sendo amostras: a) N01, b) N02, c) M01, d) M02, e) L01 e f) L02, conforme Tabela 4.....	65
Figura 37 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria N01 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C.....	66
Figura 38 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria L02 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C.....	66
Figura 39 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria N02 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C.....	66
Figura 40 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria M02 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C.....	67
Figura 41 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria M01 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C.....	67
Figura 42 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria L01 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Marcas de baterias utilizadas e seus respectivos modelos	31
Tabela 2 – Valores de i_5 , C_5 e C_N para o cálculo do SOH das baterias utilizadas neste trabalho	44
Tabela 3 – Classificação das baterias estudadas de acordo com o SOH	44
Tabela 4 – Relação das 18 amostras de pós de LiCoO_2 usadas neste trabalho	48
Tabela 5 – Elementos químicos identificados por fluorescência de raios X nas amostras dos catodos, sem tratamento térmico	49
Tabela 6 – Concentrações relativas das fases cristalinas presentes nas amostras sem tratamento térmico (STT)	56
Tabela 7 – Concentrações relativas das fases cristalinas presentes nas amostras submetidas a tratamentos térmicos em $700\text{ }^\circ\text{C}$ (TT2).....	57
Tabela 8 – Concentrações relativas das fases cristalinas presentes nas amostras submetidas a tratamentos térmicos em $800\text{ }^\circ\text{C}$ (TT1).....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Co	cobalto
Mn	manganês
Ni	níquel
Li	lítio
C	carbono
Al	alumínio
Cu	cobre
Fe	ferro
O	oxigênio
Cr	cromo
Li ⁺	íon de lítio
O ₂	gás oxigênio
Ni-MH	níquel-hidreto metálico
HEV	veículos elétricos híbridos
SOH	<i>StateOf Health</i> (Estado de saúde)
LiCoO ₂	óxido de cobalto litiado
LiNiO ₂	óxido de níquel litiado
LiMn ₂ O ₄	óxido de manganês litiado
LiCo _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	óxido de cobalto-níquel-manganês litiado
LiCo _{1-x} Mn _x O ₂	óxido de cobalto-manganês litiado
Li(Ni _{0,2} Li _{0,2} Mn _{0,6})O ₂	óxido de níquel-manganês litiado
Li(Co _{0,2} Li _{0,27} Mn _{0,53})O ₂	óxido de cobalto-manganês litiado
Li(Ni _{0,5} Co _{0,2} Mn _{0,3})O ₂	óxido de níquel-cobalto-manganês litiado
Li _{0,25} Ni _{1,05} O ₂	óxido de níquel litiado
LiNiO ₂	óxido de níquel litiado
Li _{0,3} Ni _{0,7} O	óxido de níquel litiado
Li _x MO ₂	óxido metálico litiado (M = metal)
Li ₂ CO ₃	carbonato de lítio
Co ₃ O ₄	óxido de cobalto
PVDF	fluoreto de polivinilideno
LiClO ₄	perclorato de lítio
LiBF ₄	tetrafluoroborato de lítio

LiPF ₆	hexafluorofosfato de lítio
LiAsF ₆	hexafluoroarsenato de lítio
PC	carbonato de propileno
EC	carbonato de etileno
DMC	di-metil carbonato
EMC	etil-metil carbonato
NMP	N-metil-pirrolidona
CO ₂	gás carbônico
Radiação Cu-K α	Radiação K α do cobre
I ₍₀₀₃₎	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (003)
I ₍₁₀₄₎	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (104)
I ₍₁₀₁₎	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (101)
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i> (Eletrólito sólido de interface)
CC	<i>Constant Current</i> (Corrente constante)
CV	<i>Constant Voltage</i> (Potencial constante)
i ₅	corrente usada para descarregamento completo de uma bateria em 5 horas
C ₅	Capacidade de carga medida da bateria
C _N	Capacidade de carga nominal da bateria
ΔT	variação na temperatura
TT	tratamento térmico
STT	sem tratamento térmico
TT1	tratamento térmico em 800 °C por 10 horas em atmosfera de oxigênio
TT2	tratamento térmico em 700 °C por 10 horas em atmosfera de oxigênio
χ^2	fator de qualidade do ajuste
GOF	<i>Goodness Of Fit</i>
Δa	variação no parâmetro de rede a
Δc	variação no parâmetro de rede c

DRX	Difração de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
R_{WP}	perfil ponderado
R_{exp}	perfil esperado
E^0	potencial eletroquímico padrão
E_c^0	potencial eletroquímico padrão do catodo
E_a^0	potencial eletroquímico padrão do ânodo
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
Lab. FILMAT	Laboratório de Filmes Finos e Materiais
Lab. DRX	Laboratório de Difração de Raios X
Lab. LARX	Laboratório de Análise por Técnicas de Raios X
Lab. LAPA	Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária
Lab. LEEAA	Laboratório de Espectroscopia de Emissão e Absorção Atômica
Lab. LMEM	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise
C-LABMU	Complexo de Laboratórios Multiusuários

SUMÁRIO

1	MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	17
1.1	PROPOSTA DO TRABALHO	18
2	OBJETIVO	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	INTRODUÇÃO	20
3.1	RECICLAGEM DE BATERIAS DESCARTADAS DE ÍON-LÍTIO	20
3.2	BATERIAS DE ÍON-LÍTIO	23
3.3	COMPONENTES E REAÇÕES EM UMA BATERIA DE ÍON-LÍTIO.....	24
3.4	O MATERIAL ELETROATIVO DE ÓXIDO DE COBALTO LITIADO (LiCoO_2)	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	AMOSTRAS.....	31
4.2	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE CARGA E DO SOH DAS BATERIAS	31
4.3	DESMONTE DAS BATERIAS	34
4.4	EXTRAÇÃO DO MATERIAL ELETROATIVO DOS CATODOS	35
4.4.1	Descolamento do Pó do Coletor Metálico	35
4.4.2	Obtenção do Pó do Catodo.....	35
4.4.3	Lavagem, Secagem e Peneiramento do Pó Extraído	36
4.5	TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA DE O_2	36
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ELETROATIVO DOS CATODOS	37
4.6.1	Fluorescência de Raios X (FRX).....	38
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.6.3	Difração de Raios X (DRX)	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1	AMOSTRAS.....	44
5.1.1	Identificação e Caracterização das Baterias	44
5.1.2	Obtenção dos Pó e Formação das Amostras.....	45
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DOS CATODOS.....	49

5.2.1	Fluorescência de Raios X (FRX).....	49
5.2.2	Difração de Raios X (DRX)	50
5.2.3	Refinamento Rietveld	55
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
5.2.4.1	Amostras sem tratamento térmico	64
5.2.4.2	Amostras com tratamento térmico em 700 e 800 °C	65
6	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS	71

1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A enorme quantidade de telefones celulares, *smart-phones* e outros tipos de dispositivos portáteis que usam baterias de íon-lítio como fonte de energia elétrica, tem resultado num fluxo contínuo de baterias descartadas, fato este que gera impactos ambientais e à saúde de seres vivos, se este lixo tecnológico não for adequadamente manejado e tratado [1].

Além disto, alguns dos minérios empregados na fabricação dos compostos químicos das baterias, como os óxidos de Co e sais de Li, são relativamente escassos na natureza [2, 3], o que pode estimular a coleta seletiva de baterias de íon-lítio e a recuperação desses metais, com lucratividade, parâmetro crítico para que tecnologias de recuperação e reciclagem se tornem viáveis também do ponto de vista econômico.

A maioria dos processos e tecnologias desenvolvidos para a recuperação e reciclagem dos componentes de baterias secundárias descartadas de íon-lítio concentram-se na obtenção de metais, óxidos, hidróxidos de Co, Al, Cu, Fe, Mn e Li, que são posteriormente empregados em usos os mais diversos, inclusive na resíntese de eletrodos (reciclagem) destas baterias [4, 5].

Em processos de reciclagem de baterias que utilizam de algum processamento químico, o ideal seria que este processamento se restringisse à “massa ativa”, onde se encontra a parte mais valiosa dessas baterias, que são os metais presentes no material eletroativo do catodo como o LiCoO_2 , por exemplo[6]. Na última década, têm surgido propostas, ainda em escala laboratorial, de extração e resíntese do material eletroativo do catodo (de composição geral $\text{Li}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{zO}_2$; onde $\text{M}_1, \text{M}_2 = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) de baterias descartadas de íon-lítio, visando ser empregado na fabricação de novos catodos de baterias [7, 8, 9, 10], porém com resultados dispersos e muitas vezes conflitantes entre si.

O desafio tecnológico fundamental a resolver é tornar novamente eficiente o processo de inserção e extração dos íons Li^+ nos grãos do pó do catodo, progressivamente degradado nos sucessivos ciclos de carga e descarga da bateria, sendo esta uma das principais causas de descarte de baterias. Para isto é necessário restabelecer a composição e ordenamento dos átomos de Co, Li e O, já que atualmente o LiCoO_2 é o principal material eletroativo do catodo; desta forma as trincas e defeitos nos grãos que compõem o material são reduzidos ou eliminados.

1.1 PROPOSTA DO TRABALHO

Apresentamos neste trabalho os resultados de um estudo do processamento térmico em 700 e 800 °C, em atmosfera de O₂, do material eletroativo LiCoO₂ do catodo de baterias descartadas de íon-Lítio, de três diferentes marcas com diferentes valores de estado de saúde (SOH), visando o reordenamento cristalográfico dos pós destes catodos.

As fases cristalinas e o ordenamento cristalográfico dos pós antes e após os tratamentos térmicos foram analisadas por difração de raios X e refinamento Rietveld, a morfologia dos grãos por microscopia eletrônica de varredura e a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras antes dos tratamentos térmicos foi realizada por fluorescência de raios X.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo sobre o reordenamento da estrutura cristalográfica do material eletroativo do catodo de baterias descartadas de íon-lítio de telefone celular, para fim de reciclagem, através do processamento térmico deste material em atmosfera oxidante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

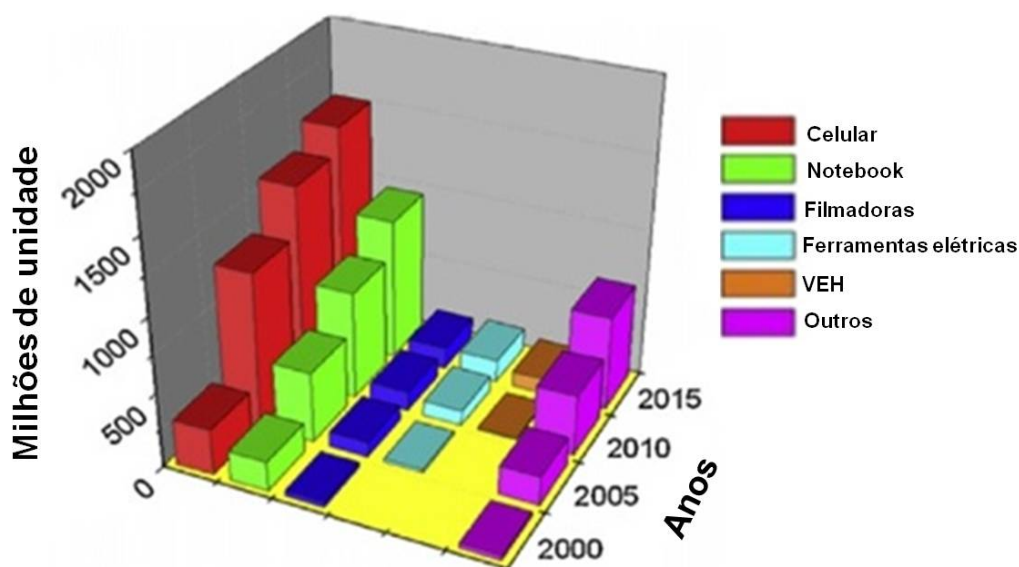
- ✓ Investigar a reprodutibilidade do método proposto usando baterias de íon-lítio de telefones celulares de diferentes marcas e modelos, independente do valor do SOH dessas baterias.
- ✓ Correlacionar a concentração de Co_3O_4 formada após o tratamento térmico com a temperatura de tratamento utilizada e com o SOH das baterias.
- ✓ Investigar as mudanças que ocorrem na estrutura cristalina do material eletroativo extraído do catodo das baterias, devido aos tratamentos térmicos.
- ✓ Correlacionar a morfologia e qualidade dos grãos do pó com o SOH das baterias.

3 INTRODUÇÃO

3.1 RECICLAGEM DE BATERIAS DESCARTADAS DE ÍON-LÍTIO

Devido a sua alta densidade de energia, operação em alta voltagem, possibilidade de recargas e miniaturização, o uso das baterias de íon-lítio em dispositivos portáteis como telefones celulares, notebooks, ferramentas elétricas e outros, vem aumentando constantemente desde seu lançamento no mercado na década de 90. Além disto, desde 2010 vem crescendo o uso destas baterias como fonte de energia em veículos elétricos híbridos (HEV - *HybridElectric Vehicle*), como mostra a Figura 1, com dados dos últimos quatro anos e a projeção para 2015.

Figura 1 – Evolução do uso de baterias de íon-lítio em aparelhos eletrônicos portáteis e veículos elétricos híbridos (VEH)



Fonte: Adaptado de SCROSATI e GARCHE [11].

O grande salto tecnológico e os correspondentes ganhos proporcionados pela introdução deste dispositivo de armazenamento e geração de energia elétrica trouxeram consigo o inconveniente gerado pelo descarte de suas baterias, já que as mesmas têm uma vida útil limitada.

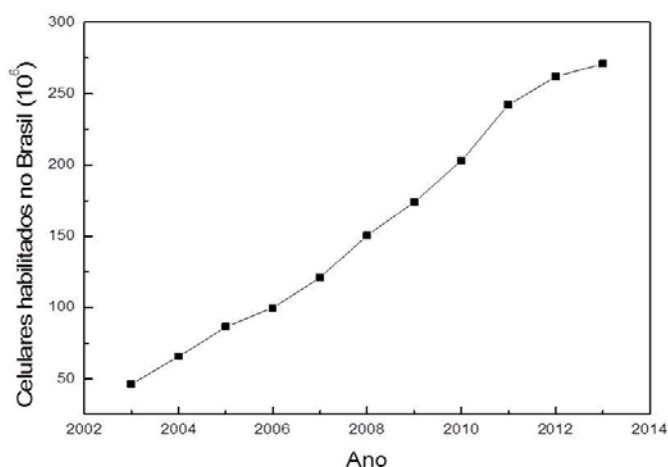
Como um dispositivo eletroquímico, uma bateria é constituída por substâncias químicas sólidas e líquidas que, se descartadas de forma inadequada, podem gerar impactos ambientais negativos, como a contaminação do solo e de

lençóis freáticos. Por outro lado, ganhos econômicos podem ser gerados pela recuperação dos componentes da bateria descartada, especialmente aqueles de alto valor agregado, como por exemplo, os materiais eletroativos dos catodos e os sais de lítio do eletrólito líquido.

Pela enorme e crescente quantidade de telefones celulares, e de vários outros dispositivos como notebooks, filmadoras e equipamentos elétricos portáteis, que usam baterias portáteis recarregáveis, o manejo das baterias descartadas tornou-se uma questão socioambiental, envolvendo desafios relacionados à sua coleta seletiva, armazenamento e o posterior processamento da imensa quantidade deste lixo industrial.

Para se ter uma ideia do volume de baterias presente no mercado, mostra-se na Figura 2 apenas a quantidade de baterias usadas em telefones celulares no Brasil nos últimos anos.

Figura 2 – Evolução do mercado de telefones celulares no Brasil



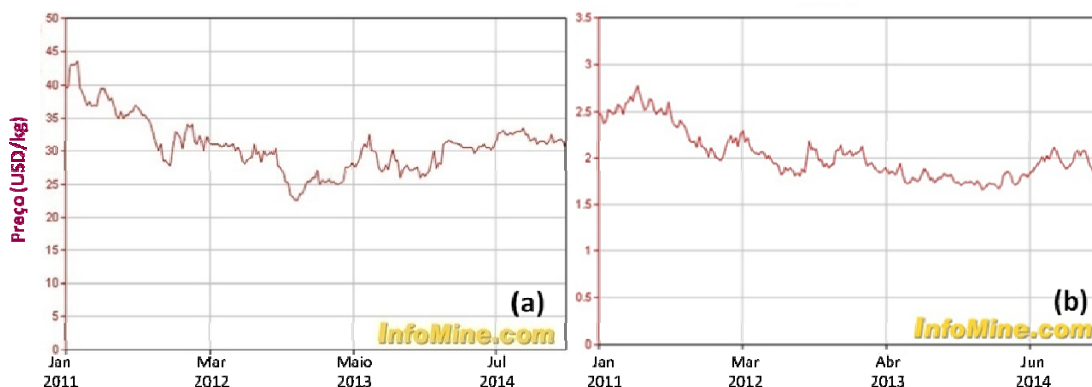
Fonte: TELECO, 2014 [12].

Embora tenha uma boa legislação para o manejo de resíduos sólidos [13, 14, 15], o Brasil tem ainda desafios primários a ser resolvido, como o estabelecimento de um eficiente sistema de coleta e armazenamento das baterias descartadas de íon-lítio. Apenas uma pequena parte das baterias descartadas de telefone celular é coletada e retornada aos fabricantes, sendo que a maior parte é descartada no lixo doméstico e não é separada, acabando em lixões a céu aberto, com grandes impactos ambientais [16].

Apesar do alto desempenho das baterias de íon-lítio, elas apresentam alguns pontos desfavoráveis, tais como o alto custo de alguns materiais que compõem essas baterias, a relativa escassez de alguns dos minérios que são usados na fabricação dos eletrodos e eletrólitos, como os óxidos de Coe de Li, além da alta toxicidade dos compostos orgânicos usados na composição do eletrólito.

Assim, métodos de recuperação dos componentes químicos das baterias de íon-lítio, além de evitarem seu descarte ambientalmente inadequado, podem ser economicamente lucrativos. A Figura 3 mostra o valor médio de mercado das *commodities* dos minérios de Co e Al entre os anos de 2011 e 2014. O alto valor dos minérios usados na fabricação de baterias de íon-lítio, especialmente o do Co, justifica o interesse econômico de reciclagem desse tipo de bateria.

Figura 3 – Evolução do preço (a) do cobalto e do (b) alumínio nos últimos 5 anos (em dólares/kilograma)



Fonte: Adaptado de INFOMINE [17].

Atualmente, para a recuperação dos componentes das baterias de íon-lítio, são usados processos químicos, físicos e processos combinados [4].

Os processos químicos envolvem um conjunto de reações, realizadas geralmente em meio aquoso, e visam a extração dos metais presentes na bateria. Consistem basicamente de lixiviação em meio ácido e/ou básico de partes da bateria (os eletrodos, em especial), com o objetivo de colocar os íons metálicos em solução que poderão ser recuperados por precipitação química, pela adição de reagentes químicos e por técnicas de extração líquido-líquido [18, 19].

Entre os processos físicos pode-se destacar o processamento mecânico de desmonte, o de separação das partes por diferentes propriedades

físicas dos materiais (condutividade, densidade, etc.), os processamentos térmicos (fundição, queima) e os mecanoquímicos, pelos quais se procede a moagem/trituração dos materiais e seu peneiramento, visando aumentar sua superfície reativa, de forma a tornar mais eficientes as reações químicas de lixiviação e dissolução [4, 20].

Um esquema do fluxo dos processos usados na obtenção dos metais presentes nas baterias de íon-lítio, envolvendo os processos mecânicos (desmontagem e separação) e o processo químico (lixiviação) é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema do fluxo de um processo de recuperação dos metais presentes nas baterias de íon-lítio



Fonte: Adaptado de XU et al., 2008 [4].

Difícilmente um único processo físico ou químico pode recuperar integralmente os componentes das baterias de íon-lítio, de forma que uma combinação de processos mecânicos, físicos e químicos é frequentemente utilizada em conjunto [21, 22, 23].

Os processos e tecnologias desenvolvidos para a recuperação e reciclagem de baterias de íon-lítio concentram-se na obtenção dos metais como Co, Li, Al, Cu, Fe e outros (quando existirem), na forma final de hidróxidos ou soluções iônicas [24]. Porém, polímeros (plásticos) e os compostos orgânicos do eletrólito podem também ser extraídos das baterias descartadas, por meio de outros processos mecânicos e químicos [25].

3.2 BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

Baterias são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, através de reações de oxidação e redução que ocorrem

nos seus eletrodos. Elas são classificadas em (a) baterias primárias: quando não são recarregáveis por apresentarem reações eletroquímicas irreversíveis, e (b) baterias secundárias: quando os processos de oxidação e redução são reversíveis e por consequência as baterias podem ser recarregadas.

Basicamente em uma bateria recarregável podem ocorrer os processos de descarga (reações espontâneas, onde há a conversão de energia química em energia elétrica) e de carga (a energia química do sistema é restaurada e re armazenada, através da aplicação de um potencial externo, para posterior transformação em energia elétrica) [26].

A primeira bateria secundária de íon-lítio foi comercializada pela empresa *Sony Corporation* no ano de 1990, desde então estas baterias ocupam uma posição importante no mercado de fontes de energia química, principalmente para dispositivos eletrônicos portáteis.

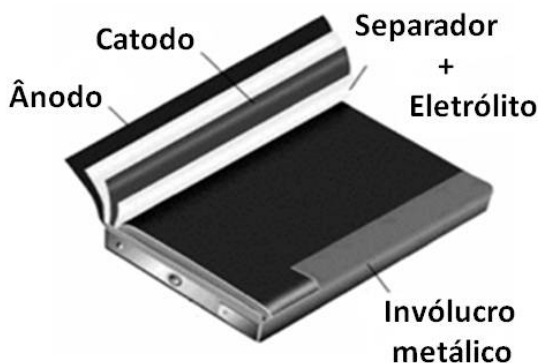
A razão para esta relevância está nas características destas baterias, como: alta densidade de energia, possibilidade de recarregamentos, um grande número de ciclos de carga e descarga, ausência do efeito memória (redução gradual do potencial de operação da bateria, presente nas baterias à base de níquel), possibilidades de serem projetadas em dimensões reduzidas, de forma a serem usadas em dispositivos portáteis e por terem uma vida útil relativamente longa [27, 28].

3.3 COMPONENTES E REAÇÕES EM UMA BATERIA DE ÍON-LÍCIO

Uma bateria de íon-lítio é composta basicamente de dois eletrodos - positivo e negativo, separados por um separador polimérico (isolante elétrico e permeável) embebido com eletrólito, composto por sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos (apróticos), que disponibiliza os íons de lítio (Li^+) para as reações de oxi-redução nos eletrodos por intercalação e deintercalação iônica [29].

No caso de baterias de íon-lítio para telefones celulares, que são da forma prismática, os eletrodos, positivo e negativo, e o separador são dispostos em camadas e enrolados na forma de um “rocambole”, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Representação da disposição dos componentes de uma bateria recarregável de íon-lítio



Fonte: Adaptado de CHAGAS, 2009 [29].

O eletrodo positivo (catodo) das baterias de íon-lítio é composto por um óxido litiado de um ou mais metais de transição (material eletroativo) aderido a uma folha de alumínio (coletor de elétrons). Os principais óxidos usados na fabricação de catodos de baterias comerciais são o LiCoO_2 (óxido de cobalto litiado) e o LiMn_2O_4 (óxido de manganês litiado) [30]. O LiCoO_2 tem sido o mais usado na fabricação dos catodos, pelas propriedades eletroquímicas mais favoráveis, como maior capacidade de carga e ciclabilidade, apesar do seu alto custo.

Outros óxidos têm sido propostos para a confecção de catodos de baterias de íon-lítio, como os óxidos de Ni e Mn e seus compostos, tais como o LiNiO_2 , LiMn_2O_4 [30,31], $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [32, 30], $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ [9], $\text{Li}(\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Co}_{0,2}\text{Li}_{0,27}\text{Mn}_{0,53})\text{O}_2$ [33], $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3})\text{O}_2$ [34, 35] e também misturas de diferentes óxidos como $(\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2)$ [36]. O objetivo é obter um catodo com maior capacidade de carga e de ciclagem carga-descarga.

O eletrodo negativo (ânodo) é composto por carbono-grafite (material eletroativo) aderido a uma folha de cobre. O uso do grafite como ânodo deve-se à sua alta capacidade de intercalação reversível de íons de lítio e ao seu baixo potencial eletroquímico relativo ao material do catodo, viabilizando a reação espontânea de descarga da bateria (reação de redução do material eletroativo do catodo e oxidação do C) e contribuindo para a maximização do potencial da bateria.

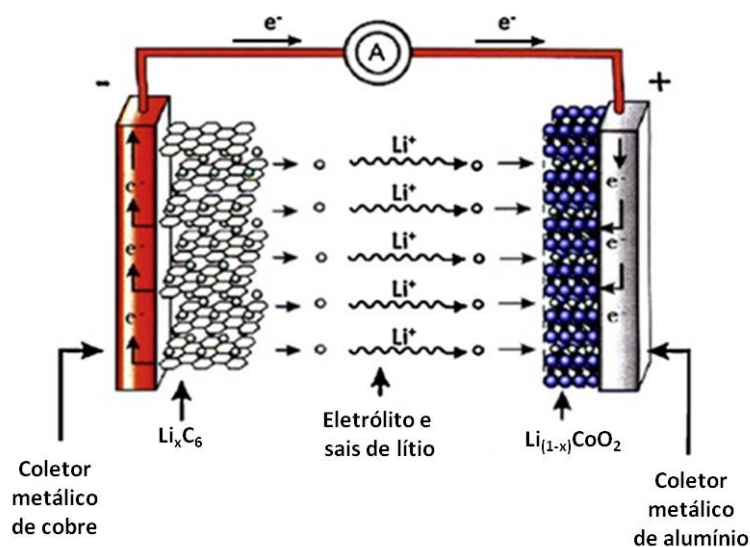
Os materiais eletroativos dos eletrodos são fixados em fitas metálicas coletoras de alumínio para o catodo e de cobre para o ânodo. Como material colante e também aglomerante dos grãos do pó destes materiais eletroativos, usa-se o composto orgânico fluoreto de polivinilideno (PVDF) que é

quimicamente estável e tem boas propriedades mecânicas. Além disto, a prensagem do pó sobre as fitas coletoras em altas pressões, durante a fabricação dos eletrodos, contribui significativamente para a ancoragem mecânica do pó nas fitas metálicas coletoras.

Como eletrólito são usadas soluções de sais de lítio como o perclorato de lítio (LiClO_4), tetrafluoroborato de lítio (LiBF_4), hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) e hexafluoroarsenato de lítio (LiAsF_6), dissolvidos em solventes orgânicos, tais como carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), di-metil carbonato (DMC), etil-metil carbonato (EMC) entre outros, ou misturas desses solventes orgânicos [37].

Quando a bateria está no estado carregado, parte dos íons de lítio estão inseridos na estrutura cristalina do ânodo e durante o processo espontâneo de descarga, eles são transferidos para o eletrólito e deste para a superfície do catodo, de onde difundem para o interior do óxido. Neste processo, elétrons migram, pelo circuito externo, do ânodo para o catodo, oxidando os átomos de C e reduzindo os íons metálicos do óxido (por exemplo, os íons de Co no composto Li_xCoO_2). Desta forma, o descarregamento contínuo da bateria resulta no aumento de íons de Li no composto Li_xMO_2 ($M = \text{metal}$) e na redução dos íons metálicos. Na Figura 6 é apresentado um esquema do princípio de funcionamento deste dispositivo durante o processo de descarregamento.

Figura 6 – Esquema do princípio de funcionamento das baterias de íon-lítio durante o processo espontâneo de descarregamento

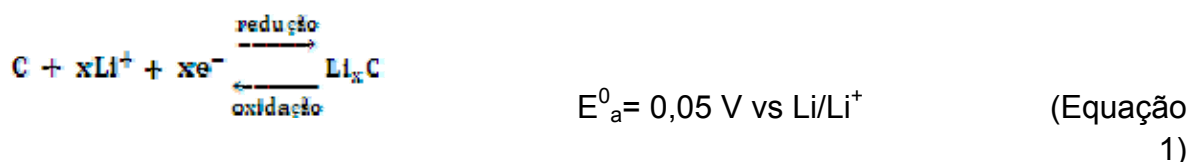


Fonte: Adaptado de SCROSATI e GARCHE, 2010 [11].

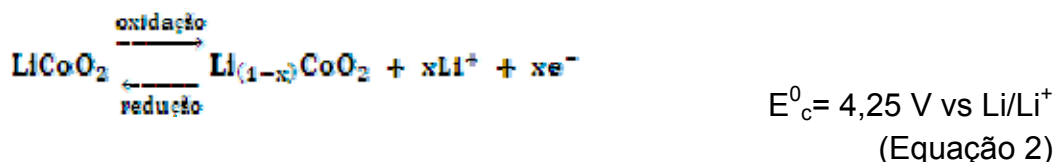
Nas reações para o carregamento da bateria de íon-lítio, pela aplicação de potenciais externos entre os eletrodos da bateria, faz com que os íons de lítio se difundam do interior do catodo para sua superfície e desta para o eletrólito de onde são transferidos para a superfície do ânodo de C, difundindo-se para seu interior.

As reações químicas em cada eletrodo e a reação global entre os mesmos, são descritas pelas equações 1, 2 e 3 a seguir, juntamente com os valores dos potenciais de equilíbrio das correspondentes reações redox.

- No eletrodo negativo de C (ânodo):



- No eletrodo positivo de LiCoO₂ (catodo):



- Reação geral:



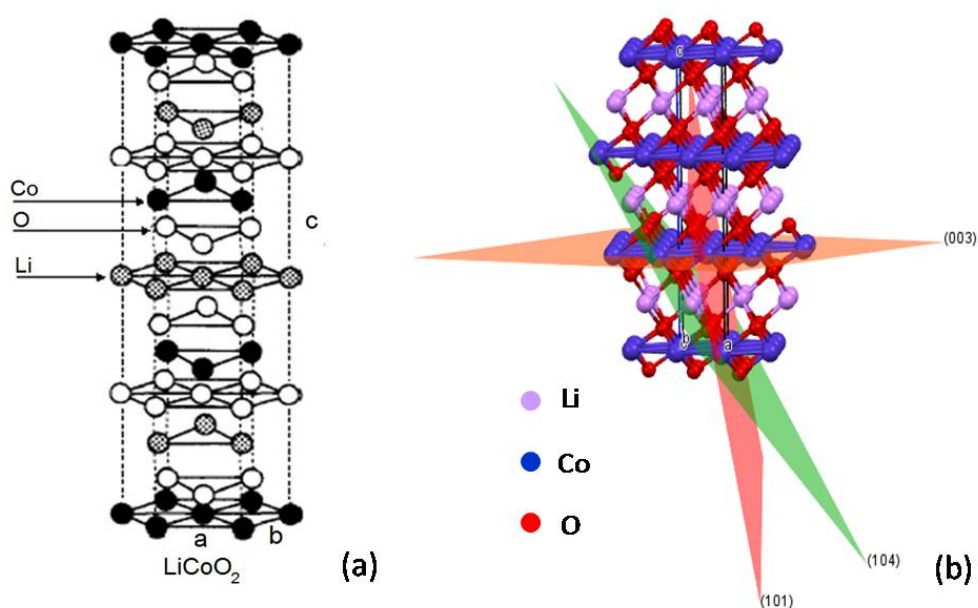
onde a direção das reações para a direita são referentes ao carregamento da bateria e o sentido inverso descrevem as reações de descarregamento [24, 37, 38].

3.4 O MATERIAL ELETROATIVO DE ÓXIDO DE COBALTO LITIADO (LiCoO₂)

O composto Li_xCoO₂ (onde x é a estequiometria do Li) possui uma estrutura cristalina do tipo lamelar com simetria R-3m, como mostrado na Figura 7,

formada por planos paralelos de átomos de Co, O e Li. Em torno da temperatura ambiente este composto é termodinamicamente estável para a estequiometria $0,50 \leq x \leq 1,0$, com uma estrutura cristalina do tipo hexagonal (parâmetro de rede $a = b \neq c$, e ângulo $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) nas composições $0,55 \leq x \leq 1,0$ e uma estrutura cristalina monoclinica (parâmetro de rede $a \neq b \neq c$, e ângulo $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 120^\circ$) para $0,50 \leq x \leq 0,55$ [26].

Figura 7 – Estrutura lamelar hexagonal do LiCoO_2 e seus principais planos de difração



Fonte: (a) Handbook de baterias [37], (b) a própria autora.

O LiCoO_2 tem sido usado comercialmente como material eletroativo do catodo há mais de 20 anos e ele ainda é considerado o material cujas propriedades eletroquímicas são mais favoráveis, apesar do seu alto custo [31], pois se comparado com o LiMn_2O_4 possui fácil síntese e excelente ciclabilidade. Além disso, no intervalo de potencial entre 4,2 V e 3,6 V o LiCoO_2 apresenta uma capacidade de carga específica de 140 mAh/g [26], enquanto o LiMn_2O_4 e o LiNiO_2 possuem capacidades de carga de 120 e 200 mAh/g, respectivamente. Mesmo apresentando alta capacidade de carga, o LiNiO_2 não é muito usado comercialmente, devido ao fato de possuir uma limitada estabilidade térmica comprometendo a segurança do uso deste tipo de material [37].

Até onde sabemos, todos os reagentes e compostos químicos usados na produção do pó do catodo de LiCoO_2 provém das indústrias de reagentes

químicos, os quais são obtidos de minérios extraídos da natureza. Parece não ser ainda uma prática usual o emprego de compostos e reagentes provenientes de reciclagens dos componentes das baterias, para a produção destes catodos.

Todavia, como veremos a seguir, existem atualmente processos e metodologias desenvolvidas em sua maioria em laboratório, que podem ser escalonadas para plantas industriais, para a obtenção do pó de LiCoO_2 e de materiais eletroativos, a partir do processamento do material de catodos de baterias descartadas, que pode ser usado para a confecção de novos catodos. Mais ainda, análises mostram que a reciclagem de compostos químicos das baterias descartadas pode diminuir em até 70% o custo de produção dos catodos, em comparação aos custos acumulados desde a obtenção da matéria-prima diretamente das minas até a produção do catodo. Mostra-se também que a reciclagem diminui na mesma proporção a emissão de CO_2 advindas dos processos necessários para a produção dos compostos químicos [2, 39, 40].

Existem vários métodos metalúrgicos e hidrometalúrgicos bem conhecidos para síntese do composto LiCoO_2 a partir de reagentes base, como por exemplo, a mistura de carbonatos de lítio e cobalto [41], de nitratos de lítio e de cobalto [42], a recomposição estrutural do LiCoO_2 por meio de tratamentos térmicos em baixas temperaturas ($< 350^\circ\text{C}$) [43], resíntese por reações em estado sólido entre Li_2CO_3 e o LiCoO_2 do catodo de baterias descartadas, sob tratamento térmico em 750°C [10], uso de carbonato de lítio seguido de calcinação em temperatura de 850°C [44], lixiviação e método sol-gel com calcinação em alta temperatura [45], lixiviação com ácidos orgânicos e peróxido [46], entre outros.

Por outro lado, já há décadas vem sendo formulado e testado processos e metodologias (a grande maioria em escala laboratorial) para a obtenção do composto LiCoO_2 a partir da reciclagem do material do catodo de baterias descartadas [4, 47].

Dentre os vários motivos que causam o descarte de baterias de íon-lítio, pode-se citar o desgaste das mesmas, provocando uma diminuição na capacidade de carga destas baterias. Estudos mostram que a perda da capacidade de carga no eletrodo pode ser atribuída a diferentes fatores: i) à degradação do material eletroativo [48]; ii) à formação da camada passivante de eletrólito sólido (SEI - *Solid Electrolyte Interphase*) sobre a superfície do eletrodo [37, 49, 50] e iii) à troca catiônica, que ocorre devido às sucessivas intercalações e deintercalações dos íons

de lítio na estrutura cristalina do LiCoO_2 durante os ciclos de carga e descarga da bateria, onde átomos de Co ocupam sítios destinados aos átomos de Li, desordenando a estrutura do material [51].

Os processos e técnicas utilizadas para reativar eletroquimicamente o material do catodo de baterias descartadas de LiCoO_2 , podem ser agrupados em duas grandes classes: a) dissolução do pó de LiCoO_2 descartado por meio de soluções ácidas (lixiviação), precipitação dos íons de Co e Li da solução, com ajuste da estequiometria Li:Co e tratamentos térmicos geralmente em altas temperaturas (de 700 a 900 °C)[10] e b) tratamentos térmicos do pó diretamente extraído do catodo descartado, em baixas [43,52] e altas temperaturas [53].

Trabalhos anteriores realizados no nosso laboratório também mostraram que tratamentos térmicos em altas temperaturas podem, de fato, reativar as propriedades eletroquímicas do pó de LiCoO_2 extraído de baterias descartadas de telefone celular [54].

Todavia, até o momento não encontramos nenhum estudo sistemático sobre as alterações nas fases cristalinas e nos parâmetros de rede do composto LiCoO_2 , provocados por estes tratamentos térmicos. Este trabalho tem como proposta preencher esta lacuna.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS

As amostras usadas nos estudos deste trabalho foram retiradas de seis baterias comerciais descartadas de íon-lítio de telefone celular, de três marcas, aqui denominadas L, M e N, recolhidas no almoxarifado da empresa de telefonia celular *Sercomtel Celular SA*, da cidade de Londrina. Para cada marca de bateria foram selecionadas duas baterias de mesmo modelo, de acordo com a Tabela 1, com diferentes estados de saúde SOH (do inglês *State Of Health*), com exceção para as duas baterias de marca L, onde os modelos foram diferentes.

Tabela 1 – Marcas de baterias utilizadas e seus respectivos modelos

MARCA	MODELO
L	I e II
M	III
N	IV

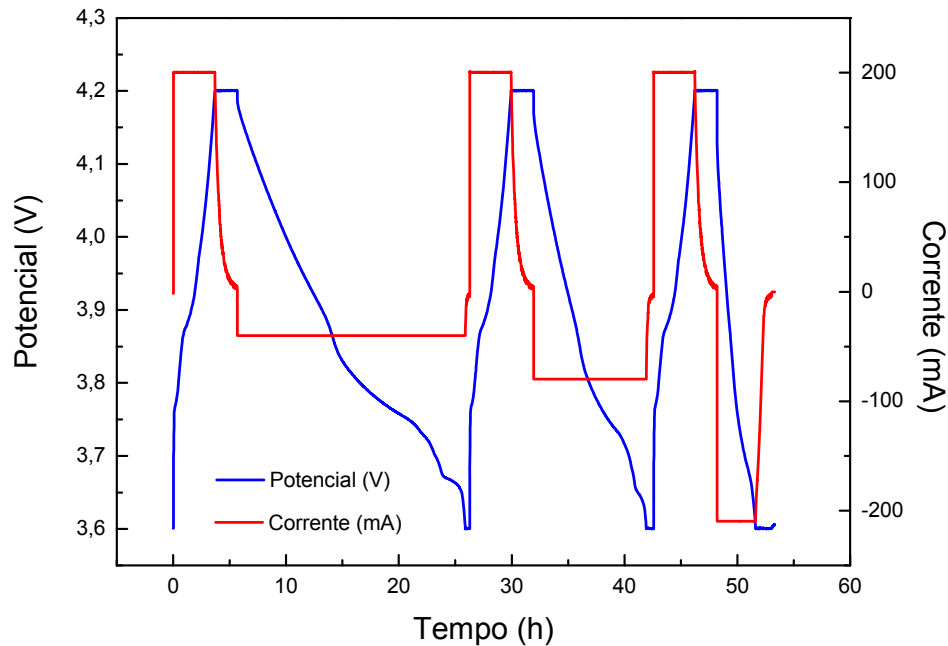
Fonte: a própria autora.

As seis baterias foram abertas no estado descarregado (3,6 V) e antes do desmonte individualizado, foram todas submetidas a um condicionamento elétrico de carga e descarga, para determinação do respectivo SOH.

4.2 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE CARGA E DO SOH DAS BATERIAS

Todas as baterias foram caracterizadas eletricamente através do método modificado de Peukert, que consiste na aplicação de três ciclos de carga e descarga no intervalo de potencial de 3,6 a 4,2 V, utilizando-se o protocolo CC-CV para a carga (aplica-se uma corrente constante, seguida de aplicação de um potencial constante) e CC (corrente contínua) para a descarga, como mostrado na Figura 8. Pelo método modificado de Peukert determina-se a capacidade de carga C_5 , da qual o SOH é calculado.

Figura 8 – Ciclos de carga e descarga de uma bateria de íon-lítio, utilizados para a caracterização elétrica



Fonte: a própria autora.

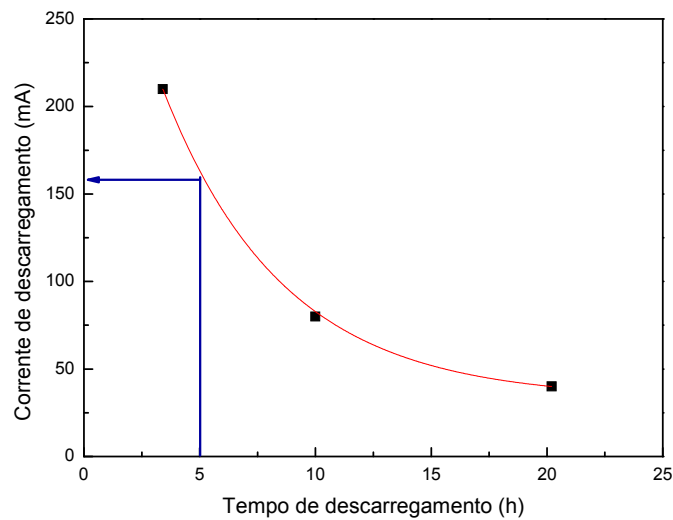
O método modificado de Peukert é usado para determinar experimentalmente o valor de corrente i_5 que deve ser aplicada para que a bateria seja descarregada (após carga plena) no tempo padrão de 5 horas, em um intervalo de potencial pré-definido (neste caso 3,6 a 4,2 V).

As baterias foram cicladas com três diferentes valores de corrente de descarregamento, e posteriormente foi feito o gráfico da corrente de descarregamento versus o tempo de descarregamento. Os pontos do gráfico foram ajustados segundo uma função de decaimento exponencial de primeira ordem do tipo:

$$i(t) = i_0 + A \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) \quad (\text{Equação 4})$$

onde i_0 , A e t_1 são parâmetros determinados pelo ajuste da função. Para se obter o valor da corrente de descarregamento i_5 , basta considerar $t=5h$ na equação 4 ajustada aos dados experimentais.

Figura 9 – Corrente de descarregamento versus tempo de descarregamento para determinação da corrente i_5



Fonte: a própria autora.

Na Figura 9 é mostrado um exemplo da determinação da corrente elétrica i_5 . A capacidade de carga C_5 de uma bateria de íon-lítio é calculada no processo de descarga usando-se a Equação 5.

$$C_5 = I_5(\text{mA}) \cdot 5(\text{h}) \quad (\text{Equação 5})$$

O estado de saúde, SOH, de uma bateria corresponde à porcentagem de carga útil que a bateria ainda pode fornecer durante sua vida útil restante, sendo calculado pela razão entre a capacidade de carga C_5 e a capacidade de carga nominal da bateria nova (C_N), fornecida pelo fabricante, através da Equação 6:

$$\text{SOH} = \left(\frac{C_5}{C_N} \right) \cdot 100\% \quad (\text{Equação 6})$$

Para a determinação do SOH das baterias todos os carregamentos foram realizados sob CC de 200 mA até o potencial de corte de 4,2 V e era mantido neste valor (CV) até que a corrente da bateria decaísse para 1 mA (quase-equilíbrio). Os descarregamentos foram realizados sob as correntes constantes (CC) de intensidades iguais a -40, -80 e -210 mA, até o potencial de corte de 3,6 V, e

mantidos neste potencial até a sua corrente decair para 1 mA (CV). Os ciclos de carga-descarga foram realizados continuamente, como mostrou a Figura 8.

4.3 DESMONTE DAS BATERIAS

A abertura das baterias foi realizada seguindo o processo termo-mecânico[55], desenvolvido no Laboratório FILMAT.

Após a retirada dos adesivos dos invólucros metálicos externos (caixa), as baterias foram mergulhadas em nitrogênio líquido para congelar o eletrólito, aumentando a segurança no procedimento de corte do invólucro, que foi realizado com uma serra circular portátil da marca *DremelMultiPro*, Modelo 395 T6. Foram feitos cortes nas laterais da caixa da bateria, permitindo acesso ao “rocambole” dos eletrodos.

O “rocambole” retirado do interior do invólucro era colocado dentro de um balão volumétrico para extração do eletrólito a vácuo (pressão final de cerca de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar), sob aquecimento realizado por uma manta térmica em 50 °C, durante 1 hora e 30 minutos. Uma armadilha de nitrogênio líquido foi usada entre o balão volumétrico e a bomba de vácuo mecânica, para condensar o eletrólito volatilizado, como mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Sistema para extração do eletrólito à vácuo, do Laboratório FILMAT: (a) balão volumétrico, (b) armadilha de nitrogênio, (c) medidor de vácuo e (d) bomba de vácuo mecânica



Fonte: a própria autora.

Ao término da extração do eletrólito, os “rocambos” eram retirados do balão volumétrico, ainda enrolados, e levados para uma capela sob exaustão,

onde permaneciam por 24 horas para evaporar o eletrólito residual. Após isto, o “rocambolé” era desenrolado para separar os eletrodos positivo e negativo, e o separador da bateria.

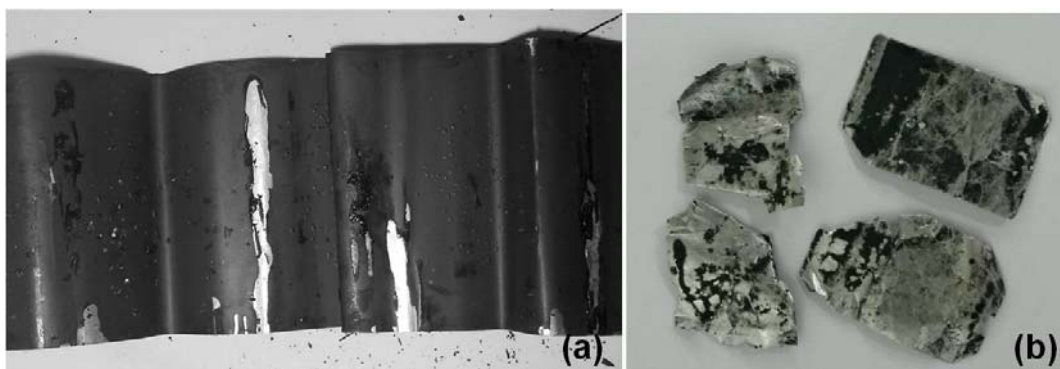
4.4 EXTRAÇÃO DO MATERIAL ELETROATIVO DOS CATODOS

4.4.1 Descolamento do Pó do Coletor Metálico

O descolamento do pó do catodo da folha de alumínio (coletor metálico do eletrodo positivo da bateria) foi realizado pela dissolução do ligante PVDF pelo solvente N-metil-pirrolidona (NMP) da marca *JT Barker*, 99%. Cada catodo retirado das baterias era colocado em 200 mL de solução de NMP puro e aquecido à temperatura de 85 °C sob agitação mecânico/magnética durante 1 hora [56].

A Figura 11 mostra um dos catodos (a) como retirado da bateria após o processo de extração do eletrólito e (b) após o descolamento do pó da folha de alumínio, usando-se o solvente NMP.

Figura 11 – Parte do catodo extraído de uma bateria comercial de íon-lítio (a) antes e (b) após o descolamento do material eletroativo da folha de alumínio usando o solvente NMP



Fonte: a própria autora.

4.4.2 Obtenção do Pó do Catodo

O pó extraído da folha de alumínio, em suspensão na solução de NMP era separado por centrifugação usando-se uma ultracentrífuga da marca *HITACHI*, modelo CP70MX, do Laboratório de Espectroscopia de Emissão e

Absorção Atômica (LEEAA) da UEL, sob 30.000 rpm durante 15 minutos, com tempo de aceleração e desaceleração de 7 minutos(Figura 12).

Figura 12 – Ultracentrífuga usada para separação do pó do solvente NMP



Fonte: a própria autora.

4.4.3 Lavagem, Secagem e Peneiramento do Pó Extraído

O resíduo obtido após a centrifugação de cada amostra (restante de NMP + LiCoO_2) era lavado em banho ultrassônico (marca *Thorton Inpec Eletrônica Ltda.*, modelo T7, potência e frequência de 50 W e 40 Hz, respectivamente) com 100 mL de água destilada durante 30 minutos e deixado em repouso durante 24 horas para a decantação do LiCoO_2 . O procedimento foi repetido duas vezes resultando em uma pasta escura que foi colocada em um forno mufla para secar à temperatura de 85 °C durante 48 horas.

Para as caracterizações físicas, o tamanho dos grãos do pó, foi homogeneizado por moagem manual em almofariz, seguida de peneiramento mecânico com peneira de vibração de malha de 90 μm de abertura, durante 25 minutos.

4.5 TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA DE O_2

Como proposta para o reordenamento da estrutura cristalográfica do pó extraído dos catodos das baterias descartadas foram realizados tratamentos térmicos no pó em 700 e 800 °C, em atmosfera oxidante de oxigênio (O_2).

Os tratamentos térmicos foram realizados no laboratório FILMAT em um forno tubular elétrico da marca *Maitec* modelo FT – 1200 com controlador FE-

50RP – Flyever, em atmosfera de oxigênio, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min e recozimento sem temperaturas de 700 e 800 °C por 10 horas (Figura 13). Antes de cada tratamento térmico o forno era pré-evacuado a uma pressão de 1.10^{-1} mbar e durante o aquecimento e recozimento era mantido um fluxo de oxigênio de 2,09 sccm (32 bolhas/min.). O resfriamento das amostras foram realizados sob uma taxa de resfriamento de 10 °C/min até a temperatura ambiente.

Figura 13 – Montagem experimental para o tratamento térmico dos pós, composto por (a) borbulhador, (b) bomba de vácuo mecânica, (c) forno tubular, (d) programador digital do forno, (e) fio do termopar, (f) válvula controladora de gás e (g) cilindro de gás oxigênio



Fonte: a própria autora.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ELETROATIVO DOS CATODOS

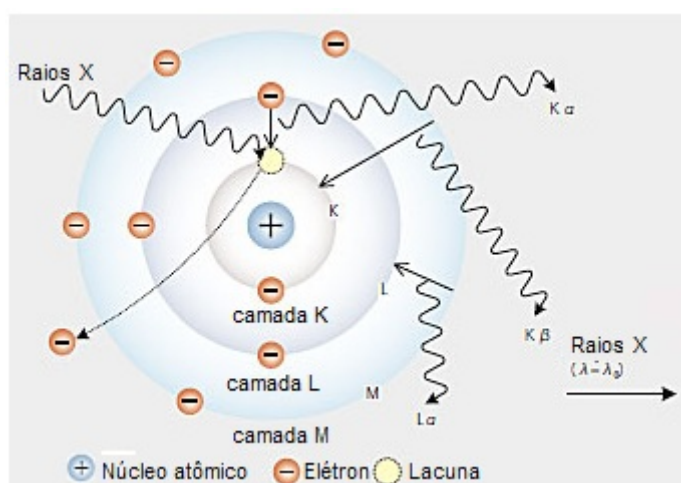
O pó como-extraído diretamente do catodo e os tratados termicamente foram caracterizados fisicamente pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.6.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica multielementar não destrutiva, usada para se obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra.

Para que ocorram as transições eletrônicas que originarão os raios X característicos dos átomos (Figura 14), os elétrons das camadas mais internas K, L, M, são extraídos, através do efeito fotoelétrico pela incidência da radiação de raios X. Dessa forma, um sistema de fluorescência de raios X é constituído de uma fonte para a ionização dos átomos das amostras, um detector e uma unidade eletrônica para registro do espectro da radiação de fluorescência emitida pela amostra.

Figura 14 – Princípio de geração da fluorescência de raios X, com a transição de elétrons entre as camadas eletrônicas do átomo



Fonte: SHIMADZU [57].

As análises de FRX deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária (LAPA) da UEL, em um espectrômetro da marca *Shimadzu*, modelo EDX-720, que possui uma fonte de ródio com energia de feixe de 20,216 eV, operando com tensão e corrente de 15 kV e 100 μ A, respectivamente, com colimador de 10 mm em atmosfera ambiente, com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes nas amostras dos pós, com massa atômica superior ao do elemento químico alumínio devido à resolução do equipamento.

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas somente nas amostras sem tratamento térmico, considerando que os tratamentos não inserem ou extraem novos elementos químicos à amostra. Eventualmente, pode ocorrer a evaporação do lítio com o tratamento térmico, mas este elemento não é detectado pelo equipamento.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que possibilita a análise morfológica da superfície de materiais podendo ainda incorporar medidas de microanálise por fluorescência de raios X.

Esta técnica foi usada neste trabalho para estudar as características morfológicas das amostras de pó sem tratamento térmico e com tratamento térmico, que foram polvilhadas em pequena quantidade sobre uma fita adesiva de carbono aderida ao porta amostra e recobertas com ouro, para que não ocorra o carregamento elétrico da superfície, o que pode resultar no desvio eletrostático dos elétrons incidentes.

As medidas das amostras sem tratamento térmico foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina, no equipamento de microscopia da marca *FEI* modelo QUANTA 200 (Oregon EUA) mostrado na Figura 15, com aumento de 5000 vezes, operando com energia de feixe de 30 kV e pressão de 1.10^{-6} mbar.

Figura 15 – Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório LMEM usado na realização das medidas das amostras sem tratamento térmico



Fonte: a própria autora.

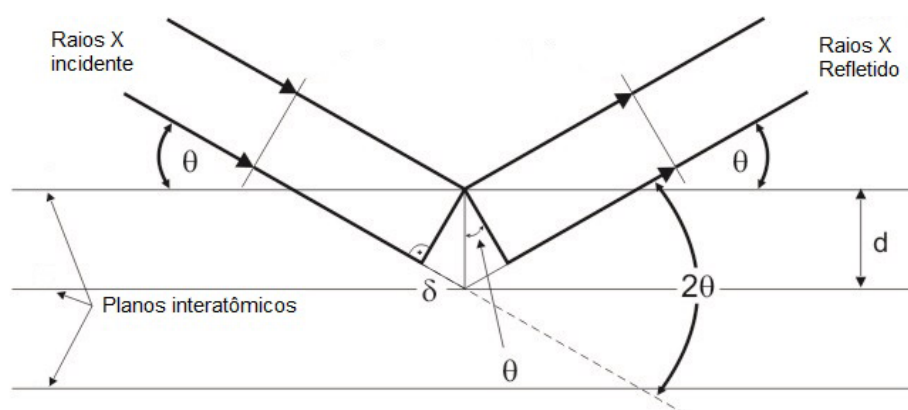
As medidas de MEV das amostras tratadas termicamente em 700 e 800 °C foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), no equipamento de microscopia da marca *TESCAN* modelo VEGA 3, com aumento de 5000 vezes, operando com energia de feixe de 15 kV e na pressão de $1,6 \cdot 10^{-4}$ mbar.

4.6.3 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de análise não destrutiva, que consiste na combinação de dois fenômenos: espalhamento do feixe de raios X incidente pelos átomos do cristal e a interferência construtiva ou destrutiva deste feixe.

No fenômeno de difração de raios X, um feixe colimado de raios X monocromático ao atingir os planos atômicos do cristal sob um ângulo θ será espalhado no mesmo ângulo, pelos vários planos de átomos do cristal (Figura 16), e este espalhamento respeita a Lei de Bragg. Pode ocorrer uma interferência construtiva entre os feixes espalhados, se a diferença de caminho percorridos por eles forem múltiplos do comprimento de onda do raio X incidente, conforme a Equação 7, conhecida como Lei de Bragg.

Figura 16 – Esquema da geometria da difração de raios X



Fonte: Adaptado de CHEMISTRYVIEWS [58].

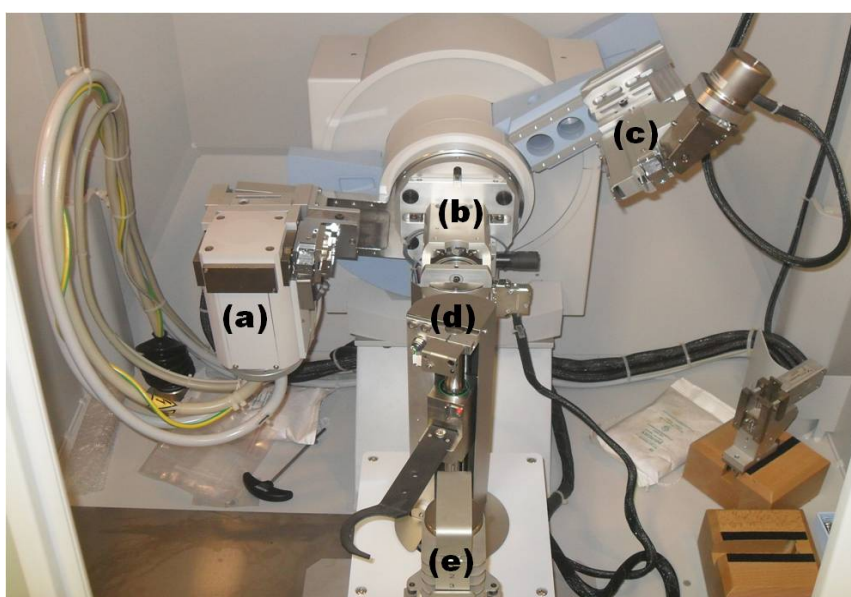
A equação para a condição de interferência construtiva da radiação difratada é dada pela Lei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Equação 7})$$

onde n é um número inteiro, d é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda dos raios X e θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X.

Esta técnica foi utilizada para analisar a estrutura cristalina e os parâmetros de rede dos pós do catodo, antes e após os tratamentos térmicos em 700 e 800 °C. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raio X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina, em um difratômetro da marca *Panalytical*, modelo X'Pert Pro MPD (Figura 17), operando sob tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, usando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). As varreduras em 2θ foram realizadas no intervalo de 15° a 90°, com passo angular de 0,01° e tempo de contagem de 5 segundos por ponto.

Figura 17 – Equipamento de difração de raios X do laboratório LARX, com (a) a fonte de raios X, (b) porta amostra, (c) detector de raios X, (d) trocador de amostra e (e) suporte de amostras auxiliar



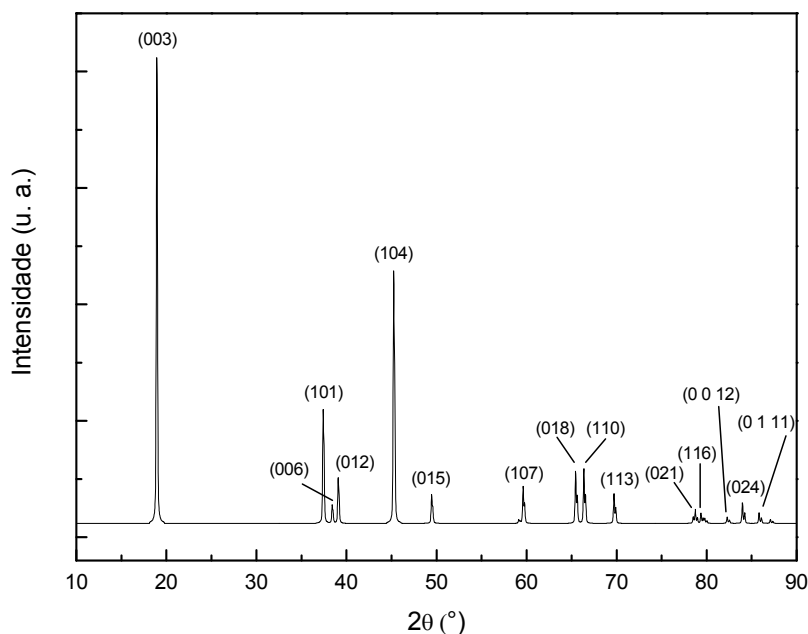
Fonte: a própria autora.

As fases cristalinas presentes nos pós e seus correspondentes parâmetros de rede foram identificadas e determinadas por refinamento Rietveld, através de ajustes dos difratogramas pelo programa computacional X'Pert HighScore Plus.

A seguir são apresentados os difratogramas padrões utilizados para realizar os refinamentos Rietveld deste estudo. Na Figura 18 oLiCoO₂ (PDF n° 01-

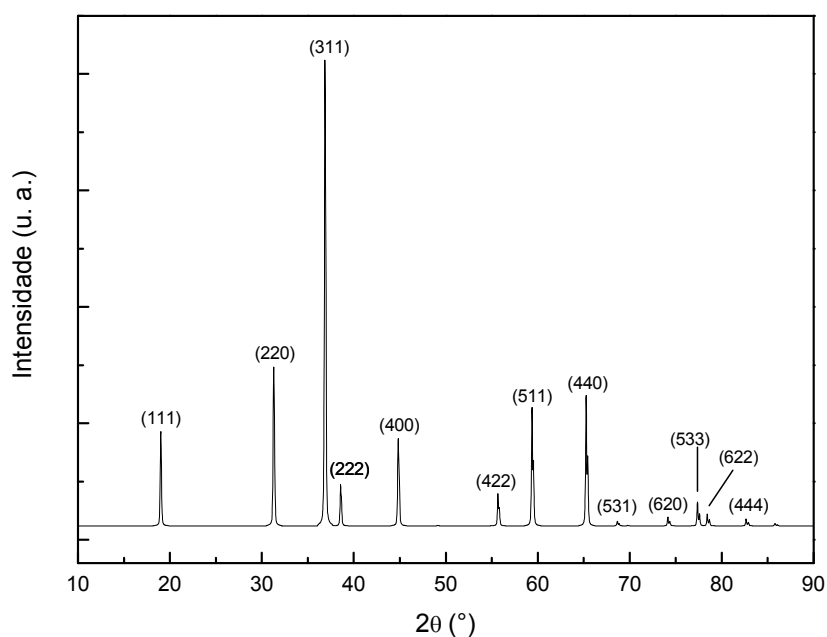
077-1370) que compõe o catodo de baterias de íon-lítio e na Figura 19o Co_3O_4 (PDF n° 01-080-1532) que é formado após o tratamento térmico do LiCoO_2 , como será visto no item Resultados e Discussão.

Figura 18 – Padrão de LiCoO_2 com a identificação de seus planos de difração



Fonte: Adaptado do PDF n° 01-077-1370.

Figura 19 – Padrão de Co_3O_4 com a identificação de seus planos de difração



Fonte: Adaptado do PDF n° 01-080-1532.

O método desenvolvido por Hugo Rietveld aplicado à difração de raios X tem por base a minimização da diferença entre um difratograma calculado e um experimental e permite a obtenção de resultados quantitativos das fases presentes na amostra a ser analisada. O termo refinamento pelo método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste dos parâmetros utilizados na geração do padrão calculado para que seja o mais próximo possível do experimental [59].

Para se determinar a qualidade do ajuste, foi feita uma estimativa do parâmetro estatístico χ^2 ou seu equivalente GOF (do inglês *Goodness Of Fit*), que têm dependência com o índice ponderado (R_{WP}) e com o índice esperado (R_{exp}) [60].

Esses índices estão relacionados através da Equação 8:

$$\chi^2 = [R_{WP}/R_{exp}]^2 \quad (\text{Equação 8})$$

Em um refinamento perfeito, o valor do parâmetro χ^2 deve ser igual a um, mas na prática valores inferiores a cinco indicam um bom refinamento [26,61].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AMOSTRAS

5.1.1 Identificação e Caracterização das Baterias

A Tabela 2 mostra os dados da caracterização elétrica das seis baterias usadas neste estudo como fonte para extração do material eletroativo do catodo LiCoO_2 , onde i_5 foi a corrente encontrada experimentalmente para a descarga completa da bateria em 5 horas, correspondendo à capacidade de carga C_5 , cujo SOH era calculado pela razão percentual C_5/C_N , onde C_N é a capacidade nominal da bateria, informada pelo fabricante. Para este estudo, as baterias foram classificadas de acordo com seu respectivo SOH, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 2 – Valores de i_5 , C_5 e C_N para o cálculo do SOH das baterias utilizadas neste trabalho

Baterias	Corrente i_5 (mA)	C_5 (mA.h)	C_N (mA.h)	SOH (%)
L01	54,11	270,55	1000	27,05
L02	121,01	605,04	750	80,72
M01	46,23	231,15	710	32,55
M02	84,51	422,55	710	59,51
N01	163,18	815,9	890	91,67
N02	122,75	613,75	890	68,96

Fonte: a própria autora.

Tabela 3 – Classificação das baterias estudadas de acordo com o SOH

Classificação	Valor do SOH
Boa	75 % < SOH
Regular	50% < SOH < 75%
Ruim	SOH < 50%

Fonte: a própria autora.

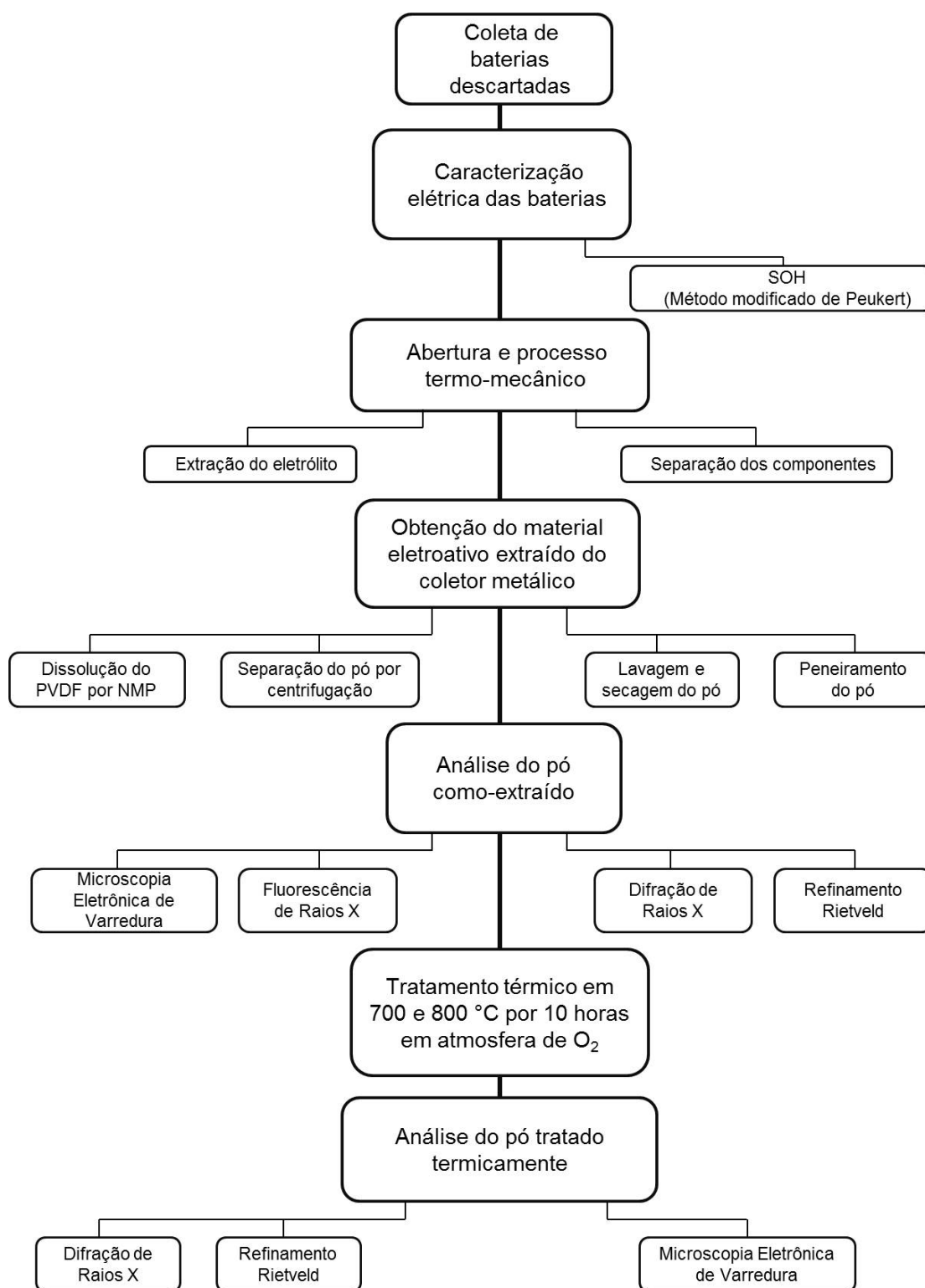
Considerando essa classificação foi possível agrupar as baterias em três categorias pelos valores do SOH, como: boa (N01 e L02), regular (N02 e M02) e ruim (M01 e L01). As Tabelas 2 e 3 mostraram então que os pares de baterias de cada marca não seguem a mesma classificação por SOH, já que a marca N apresenta uma bateria boa e regular, a marca L uma boa e outra ruim e para a marca M uma regular e uma ruim.

A bateria L01 tem um SOH de valor baixo; pode-se então supor que esta bateria esteve fora de uso durante muito tempo e sua capacidade de carga não pode ser regenerada ou que ela sofreu severos sobrepotenciais que comprometeram sua operacionalidade.

5.1.2 Obtenção dos Pós e Formação das Amostras

O esquema a seguir descreve as etapas do processamento das baterias para a extração dos pós dos catodos e os tratamentos térmicos para a formação das amostras de estudo, conforme descritos no item Materiais e Métodos.

Figura 20 – Etapas de preparação das amostras desde a coleta das baterias até as técnicas de medidas usadas na caracterização das amostras após os tratamentos térmicos

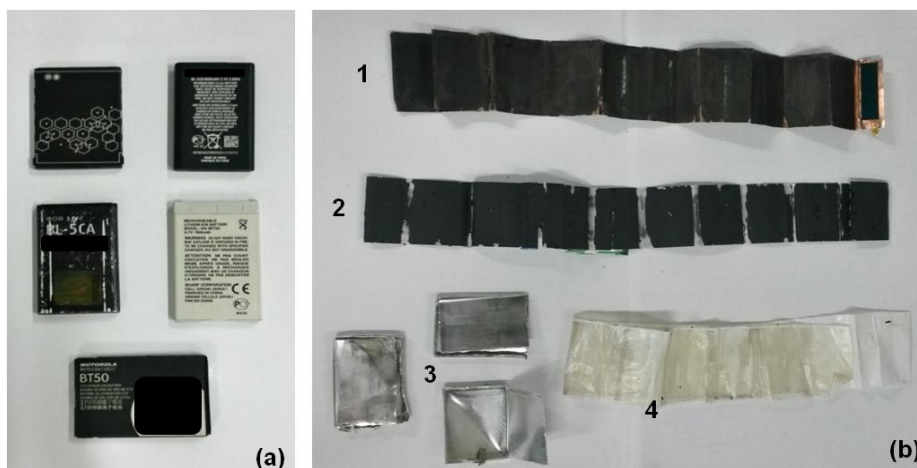


Fonte: a própria autora.

A Figura 21 mostra imagens de baterias comerciais descartadas de íon-lítio (Fig. 21-a), que são do mesmo tipo das baterias usadas neste estudo, além

dos seus componentes após a abertura: ânodo(Fig. 21-b1), catodo(Fig. 21-b2), invólucro metálico (Fig. 21-b3) e separador(Fig. 21-b4).

Figura 21 – Baterias e seus componentes após desmonte: (a) baterias descartadas (b) componentes internos após a abertura do invólucro metálico



Fonte: a própria autora.

A Figura 22 mostra imagens dos pós extraídos do ânodo formado por C-grafite (Fig. 22-a1) e do catodo à base de óxido de Co litiado (Fig. 22-a2). Os coletores metálicos de cobre e alumínio após a extração com solução de NMP dos materiais eletroativos do catodo e ânodo são mostrados na Fig. 22-b1 e Fig. 22-b2, respectivamente.

Figura 22 – Representação (a) dos pós extraídos dos eletrodos de baterias descartadas de íon-lítio e (b) seus coletores metálicos após a extração do material eletroativo



Fonte: a própria autora.

O pó extraído de cada uma das 6 baterias foi dividido em 3 partes iguais (massa média de 1,2 gramas cada), resultando em 6 amostras de pós como-extraído (STT), 6 amostras de pós tratado termicamente em 800 °C (TT1) e 6 amostras de pós tratado a 700 °C (TT2), como mostrado na Tabela 4.

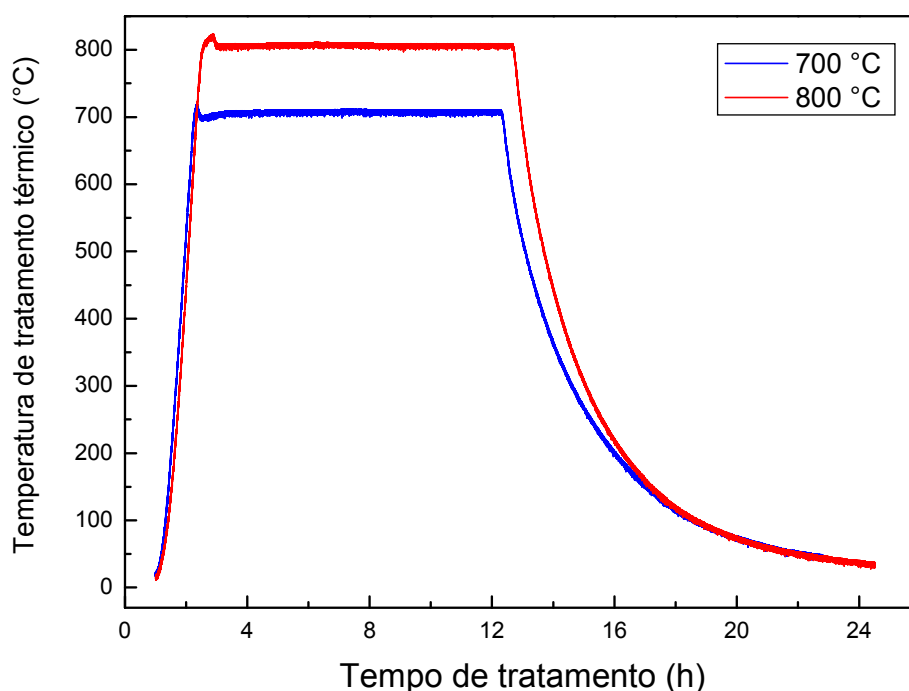
Tabela 4 – Relação das 18 amostras de pós de LiCoO_2 usadas neste trabalho

Baterias	Pós sem tratamento térmico	Pós com tratamento térmico TT1: 800 °C, 10 h em O_2	Pós com tratamento térmico TT2: 700 °C, 10h em O_2
N01	N01_STT	N01_TT1	N01_TT2
N02	N02_STT	N02_TT1	N02_TT2
M01	M01_STT	M01_TT1	M01_TT2
M02	M02_STT	M02_TT1	M02_TT2
L01	L01_STT	L01_TT1	L01_TT2
L02	L02_STT	L02_TT1	L02_TT2

Fonte: a própria autora.

A Figura 23 mostra a variação da temperatura durante o tratamento térmico em 700 e 800 °C.

Figura 23 – Curvas dos tratamentos térmicos em 700 e 800 °C



Fonte: a própria autora.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DOS CATODOS

5.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 5 mostra os elementos químicos presentes nos pós dos catodos das seis baterias, antes de serem submetidos aos tratamentos térmicos, identificados pela técnica de fluorescência de raios X.

Nenhuma análise por FRX foi realizada nas amostras tratadas termicamente, considerando que este processamento não introduz ou elimina novos elementos químicos aos pós, perceptíveis à técnica.

Tabela 5 – Elementos químicos identificados por fluorescência de raios X nas amostras dos catodos, sem tratamento térmico

Amostras			
N01_STT , N02_STT	L02_STT		
M01_STT, M02_STT L01_STT			
Co (média)	Co	Ni	Mn
99,86 %	74,83 %	17,63 %	7,50 %

Fonte: a própria autora.

Nas amostras N01, N02, M01, M02 e L01, o elemento predominante identificado pela técnica de FRX foi o Co, presente nos catodos das cinco baterias, em uma concentração média em massa de 99,86 % (além dos elementos químicos presentes no porta-amostra, como Fe e Cr, identificados com valores de concentrações em massa desprezíveis), indicando que o material eletroativo destas baterias é o óxido de Co litiado (LiCoO_2). Todavia, na amostra L02 foram identificados também os elementos Ni e Mn.

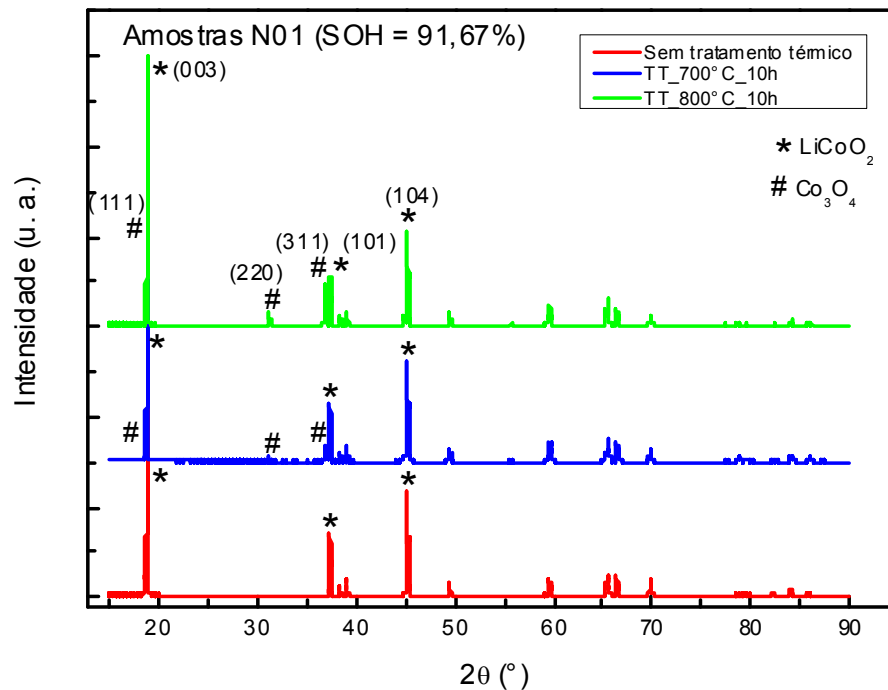
A presença dos elementos Co, Ni e Mn na amostra L02 indica que o catodo desta bateria pode ter sido fabricado como uma mistura de dois ou três óxidos destes metais [36] ou por um óxido composto pelos três metais [9, 32,33, 34, 35].

As concentrações relativas dos três elementos indicam que o óxido de Co é o material eletroativo predominante, também na bateria L02. Todavia, chama à atenção o fato destes três elementos não terem sido identificados na amostra L01, mas deve ser observado que para a bateria de marca L os modelos não foram os mesmos, de forma que os catodos destas baterias podem ter composições diferentes.

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

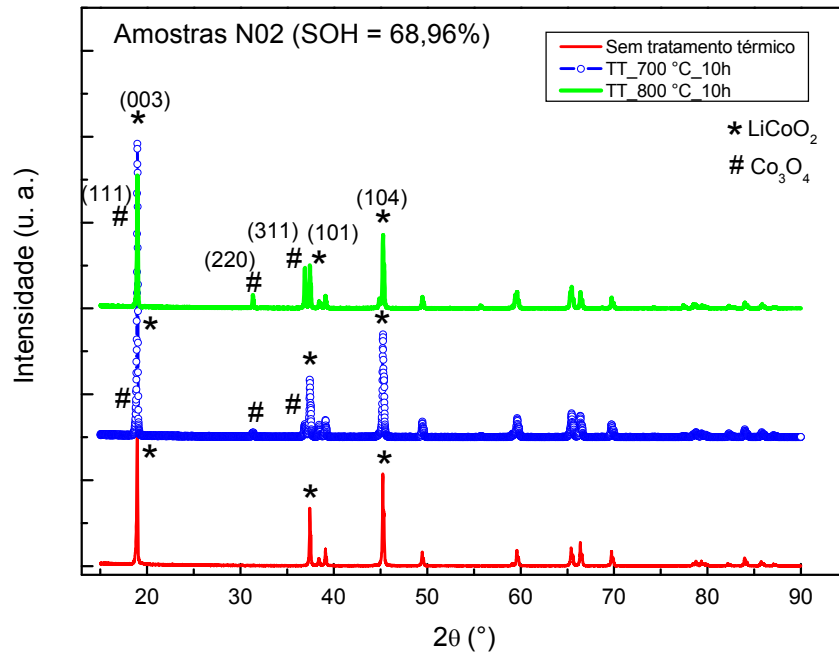
As Figuras de 24 a 29 mostram os difratogramas de raios X dos pós das 18 amostras descritas na Tabela 4, com as fases cristalinas presentes nos pós. Nas Figuras de 24 a 27 são mostrados os difratogramas das 12 amostras dos pós extraídos dos catodos das baterias das marcas N e M e nas Figuras 28 e 29 das 6 amostras do pó extraído das baterias da marca L. Cada figura é composta de três difratogramas: um do pó como-extraído, outro do pó tratado em 700 °C e um terceiro do pó tratado a 800 °C.

Figura 24 – Difratogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria N01 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C



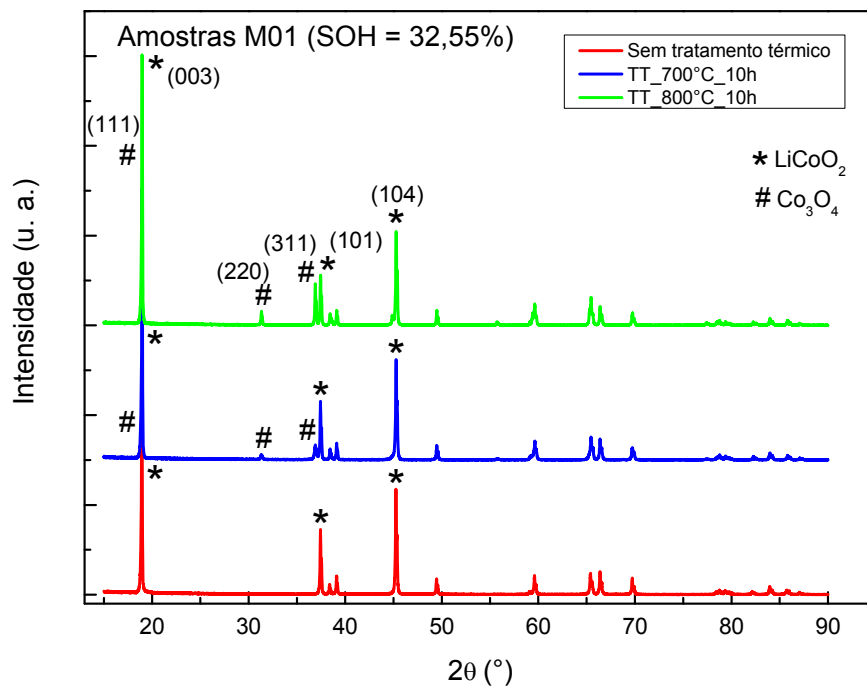
Fonte: a própria autora.

Figura 25 – Difratomogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria N02 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C



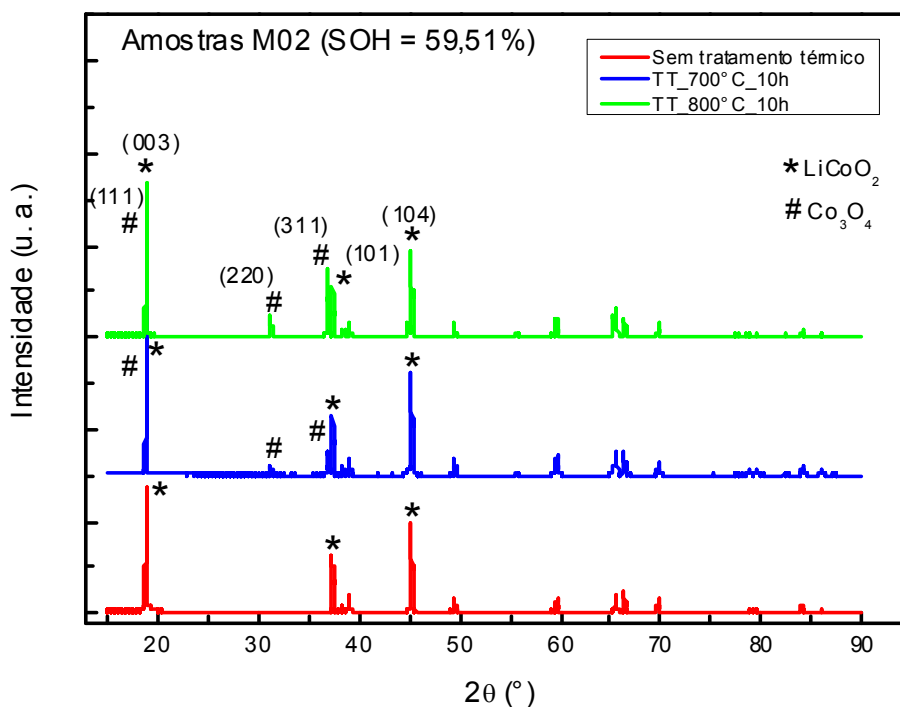
Fonte: a própria autora.

Figura 26 – Difratomogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria M01 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C



Fonte: a própria autora.

Figura 27 – Difratomogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria M02 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C



Fonte: a própria autora.

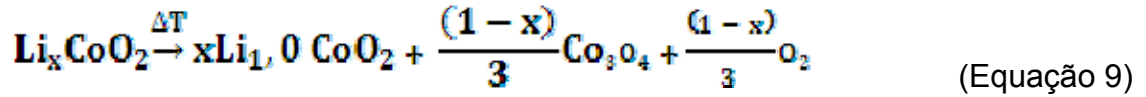
Apenas o composto LiCoO_2 (PDF n° 01-077-1370) foi identificado nas quatro amostras como-extraídas dos catodos destas baterias (espectros de cor vermelha), em concordância com os resultados das análises de fluorescência de raios X, Tabela 5.

Após os tratamentos térmicos em atmosfera de O_2 , verificou-se a presença da fase base LiCoO_2 (PDF n° 01-077-1370), mas também o surgimento do óxido Co_3O_4 , tanto para o tratamento a 700°C (em azul nos espectros) como a 800°C (em verde).

Os óxidos Co_3O_4 observados se mostraram com uma pequena diferença nos picos. Nas amostras tratadas em 800 °C todos foram identificados pelo padrão PDF n° 01-076-1802, assim como nas amostras M01 e M02 tratadas termicamente em 700 °C; já as amostras N01 e N02 tratadas em 700 °C foram identificadas pelo padrão PDF n° 01-080-1532, que possui uma célula unitária um pouco maior que o outro padrão ($\Delta V \cong 2 \text{ \AA}^3$).

A fase Co_3O_4 não estava presente em nenhum dos pós como-extraídos dos catodos destas baterias, porque ela resulta de reações de

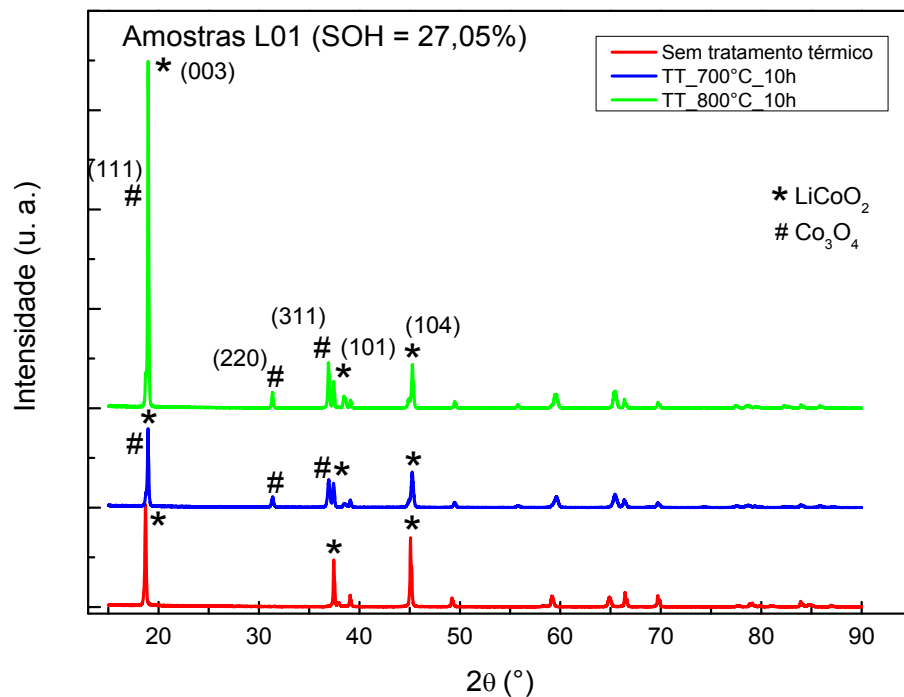
decomposição do composto Li_xCoO_2 em atmosfera de O_2 ativadas termicamente, como mostrado na Equação 9 [62].



Eventualmente, a falta de lítio ($x < 1$) na Equação 9, se deve a duas razões: a evaporação do Li (ponto de fusão igual a $180,5^\circ\text{C}$) [63], e/ou o composto tratado termicamente não ser $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$.

Os difratogramas de raios X das seis amostras dos pó dos catodos das baterias da marca L são mostrados nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 – Difratogramas de raios X dos pó como-extraídos do catodo da bateria L01 e após tratamentos térmicos a 700 e 800°C



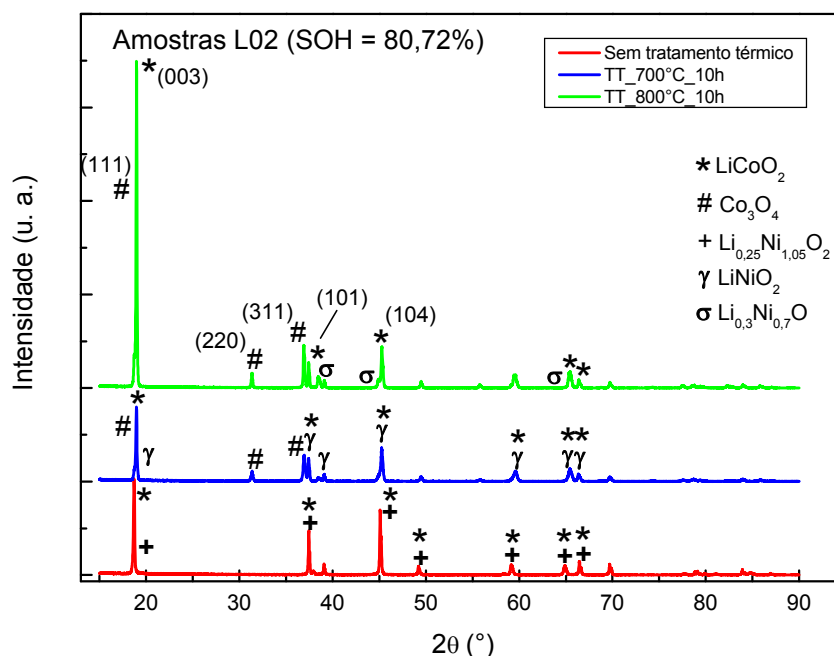
Fonte: a própria autora.

O difratograma do pó da amostra L01_STT indica que somente o composto LiCoO_2 (PDF n° 01-077-1370) está presente no pó como-extraído, enquanto que o pó da amostra L02_STT é formado por uma mistura dos óxidos de cobalto LiCoO_2 (PDF n° 01-077-1370) e de níquel, identificado como sendo o composto $\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$ (PDF n° 01-085-1985), como mostrado na Figura 29. A análise dos difratogramas das amostras L01 e L02 tratadas termicamente em 700 e

800 °C indicou a formação da fase Co_3O_4 após os TT. Todas estas fases foram confirmadas pelo refinamento Rietveld, como veremos a seguir.

Para a amostra L02_STT, este resultado concorda parcialmente com as análises de fluorescência de raios X, que embora indicou a presença dos elementos Co(75%), Ni(18%) e Mn(7%) e mesmo sendo conhecidos catodos à base de $\text{Li}(\text{Co-Ni-Mn})\text{O}_2$, [9, 21, 30, 31, 32, 33, 34, 35], as análises do difratograma desta amostra não permitiu nenhuma identificação com espectros conhecidos de óxidos litiados com estes três elementos metálicos. Os refinamentos Rietveld para esta amostra usando ligas metálicas litiadas como padrões, sempre resultaram em ajustes com altos valores de χ^2 (valores superiores a 10), indicando uma má qualidade do refinamento. O melhor ajuste obtido para o difratograma deste pó foi com o composto $\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$, sem a presença do Mn, com o ajuste de $\chi^2 = 2,5$. Pode-se argumentar que devido sua baixa concentração relativa (7%), este elemento poderia estar na forma substitucional ao Co e Ni.

Figura 29 – Difratogramas de raios X dos pós como-extraídos do catodo da bateria L02 e após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C



Fonte: a própria autora.

Quando se submete os pós dos catodos da bateria L a tratamentos térmicos em 700°C e 800°C em atmosfera de O_2 , verifica-se novamente a formação do óxido Co_3O_4 junto com o composto básico LiCoO_2 nas quatro amostras tratadas,

sendo que para a amostra L02 foram identificados dois compostos contendo o elemento níquel: o composto LiNiO_2 (PDF n° 01-085-1966) formado no tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ e o composto $\text{Li}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}$ (PDF n° 01-075-0543), formado no tratamento térmico em $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Para as análises das amostras da marca L submetidas ao TT em $700\text{ }^\circ\text{C}$ foi utilizado como padrão de LiCoO_2 o PDF n° 01-077-1370, e como padrões de Co_3O_4 o PDF n° 01-073-1701 (amostra L01) e PDF n° 01-080-1532 (amostra L02).

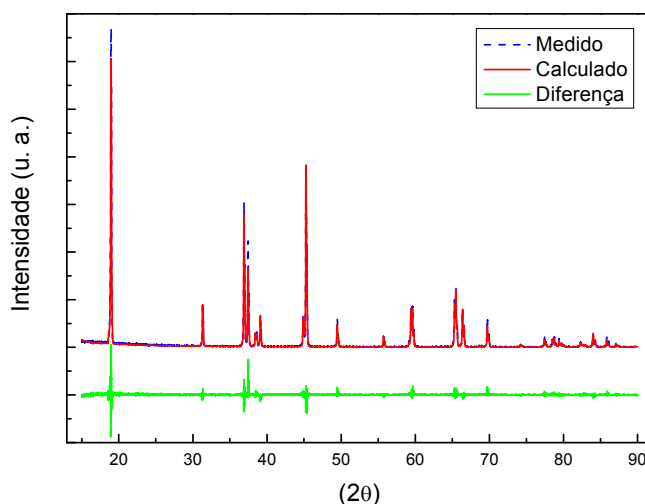
Na análise das amostras submetidas ao TT em $800\text{ }^\circ\text{C}$ foi utilizado como padrão de LiCoO_2 o PDF n° 01-077-1370 (amostra L01) e PDF n° 01-075-0532 (amostra L02), e como padrão de Co_3O_4 o PDF n° 01-076-1802 (amostra L01) e PDF n° 01-080-1535 (amostra L02).

5.2.3 Refinamento Rietveld

As Figuras de 30 a 35 e as Tabelas 6, 7 e 8 mostram os resultados da identificação e quantização das fases cristalinas e dos parâmetros de rede das 18 amostras estudadas, obtidos pelos refinamentos Rietveld dos correspondentes espectros de difração mostrados nas Figuras de 24 a 29.

A Figura 30 mostra para amostra M02_TT1, o espectro de difração de raios X medido, o calculado pelo refinamento e a diferença entre eles. Espectros semelhantes foram obtidos entre as amostras.

Figura 30 – Espectro de difração de raios X medido, calculado pelo refinamento e a diferença entre eles



Fonte: a própria autora.

Para a maioria das amostras foi encontrado um bom ajuste entre o difratograma experimental e o calculado, já que para elas o parâmetro χ^2 assumiu valores menores que 5,0. A única exceção ocorreu para a amostra M01_STT, $\chi^2=5,17$, indicando que a estrutura cristalina do pó sofreu um desordenamento na sua estrutura ou possui mais fases não identificadas [61].

Nas 18 amostras o óxido de cobalto litiado sempre esteve presente e foi sempre ajustado pela fórmula química $\text{Li}_{1,0}\text{Co}_{1,0}\text{O}_2$ com uma única fase de estrutura hexagonal. O óxido de cobalto foi ajustado pela fórmula química Co_3O_4 e na amostra L02 foram ajustados três diferentes compostos de Ni, conforme mostram as Tabelas 6, 7 e 8, e a Figura 29.

Na Tabela 6 são mostradas as concentrações relativas das fases cristalinas presentes nas amostras sem tratamento térmico (STT), conforme descritas na Tabela 4. Como já comentado, os catodos das baterias das marcas N, M e da bateria L01 são formados exclusivamente pelo composto $\text{Li}_{1,0}\text{Co}_{1,0}\text{O}_2$ (concentração relativa 100%), enquanto que para o catodo da bateria L02, o melhor ajuste indicou que o pó era formado pela mistura dos óxidos $\text{Li}_{1,0}\text{Co}_{1,0}\text{O}_2$ e $\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$, nas concentrações relativas de 67,1% e 32,9%, respectivamente.

Tabela 6 – Concentrações relativas das fases cristalinas presentes nas amostras sem tratamento térmico (STT)

Amostra	Concentração relativa		
	(% em massa)		SOH (%)
	LiCoO_2	$\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$	
N01_STT	100	-	91,67
N02_STT	100	-	68,96
M01_STT	100	-	32,55
M02_STT	100	-	59,51
L01_STT	100	-	27,05
L02_STT	67,1	32,9	80,72

Fonte: a própria autora.

Na Tabela 7 são mostradas as concentrações relativas das fases cristalinas identificadas nas amostras das baterias N, M e L submetidas aos tratamentos térmicos em 700°C por 10 horas (TT2) em atmosfera de O₂.

Tabela 7 – Concentrações relativas das fases cristalinas presentes nas amostras submetidas a tratamentos térmicos em 700°C (TT2)

Amostras	LiCoO₂ (% em massa)	Co₃O₄ (% em massa)	LiNiO₂ (% em massa)	SOH (%)
N01_TT2	89,9	10,1	-	91,67
N02_TT2	91,4	8,6	-	68,96
M01_TT2	81,5	18,5	-	32,55
M02_TT2	84,2	15,8	-	59,51
L01_TT2	65,5	34,5	-	27,05
L02_TT2	68,1	6,8	25,1	80,72

Fonte: a própria autora.

O composto base LiCoO₂ continua presente em todos os pós em concentrações acima de 80% em massa nas amostras N e M e abaixo deste valor, nas amostras da bateria L. Da mesma maneira, o óxido Co₃O₄ é observado em todos os pós tratados, em concentrações que decrescem com o aumento dos valores do SOH das correspondentes baterias, como mostra a Figura 31.

A menor concentração foi obtida para a amostra L02_TT2 que mostrou também a formação da fase LiNiO₂ em uma concentração relativa de 25 %, embora proporcionalmente esta amostra não foi a que apresentou menor concentração de Co₃O₄, já que possuía 32,9 % a menos de LiCoO₂ antes do tratamento térmico, como indicado na Tabela 6.

Na Tabela 8 são mostradas as fases cristalinas presentes nas seis amostras tratadas a 800°C e suas respectivas concentrações, quando analisadas por refinamento Rietveld.

Tabela 8 – Concentrações relativas das fases cristalinas presentes nas amostras submetidas a tratamentos térmicos em 800 °C (TT1)

Amostra	LiCoO ₂ (% em massa)	Co ₃ O ₄ (% em massa)	Li _{0,3} Ni _{0,7} O (% em massa)	SOH (%)
N01_TT1	83,7	16,3	-	91,67
N02_TT1	71,2	28,8	-	68,96
M01_TT1	74,4	25,6	-	32,55
M02_TT1	60,9	39,1	-	59,51
L01_TT1	75,3	24,7	-	27,05
L02_TT1	63,3	14,6	22,0	80,72

Fonte: a própria autora.

As Tabelas 7 e 8 e a Figura 31, mostram que o tratamento em 800 °C aumenta a concentração relativa do composto Co₃O₄ em relação às concentrações resultantes do tratamento térmico a 700°C, exceto para a amostra L01_TT2. Consequentemente, a concentração da fase LiCoO₂ diminui com o tratamento nesta temperatura mais alta, como se observa comparando as Tabelas 7 e 8.

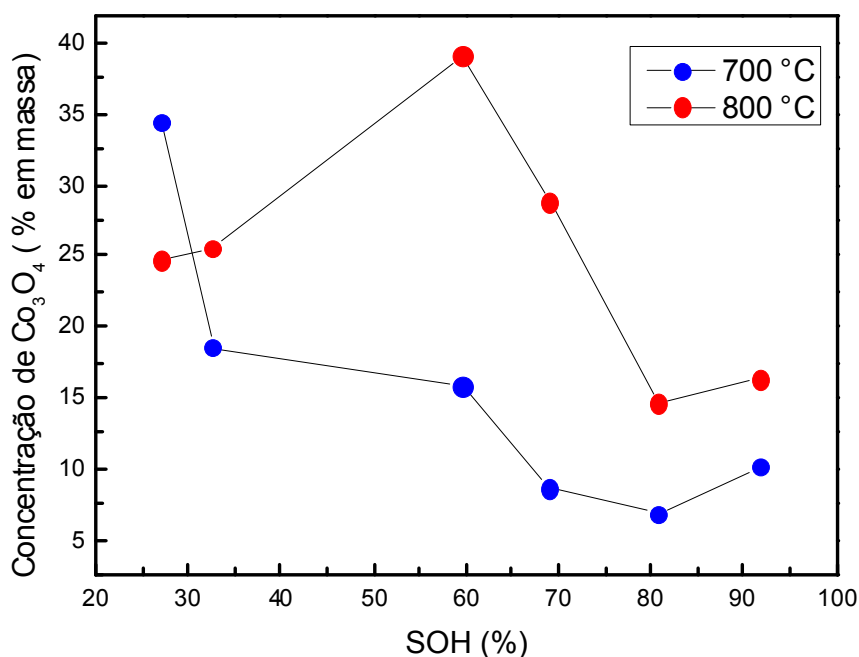
O efeito do aumento da temperatura de tratamento térmico na amostra L02 foi a duplicação da concentração da fase Co₃O₄, a formação da fase Li_{0,3}Ni_{0,7}O e uma menor concentração do composto LiCoO₂. Pode-se argumentar que o aumento da concentração relativa do composto Co₃O₄ no tratamento a 800 °C ocorreu pela diminuição da concentração de Li nos pós, devido ao aumento da taxa de evaporação deste metal com o aumento da temperatura. Os compostos e suas concentrações, resultantes dos tratamentos térmicos da amostra L02 foram:

STT: LiCoO₂ (67,1%) + Li_{0,25}Ni_{1,05}O₂ (32,9%)
 TT a 700 °C: LiCoO₂ (68,1%) + Co₃O₄ (6,8%) + LiNiO₂ (25,1%)
 TT a 800 °C: LiCoO₂ (63,3%) + Co₃O₄ (14,6%) + Li_{0,3}Ni_{0,7}O (22,0%)

A Figura 31 mostra que há um comportamento regular para as amostras das baterias com SOH > 60%, para as quais a concentração de Co₃O₄

aumenta com a temperatura do tratamento térmico, bem como com o decréscimo do SOH, especialmente para os tratamentos térmicos em 800 °C.

Figura 31 – Dependência da concentração de Co_3O_4 com o SOH das correspondentes baterias, para os pós dos catodos tratados a 700 e 800 °C



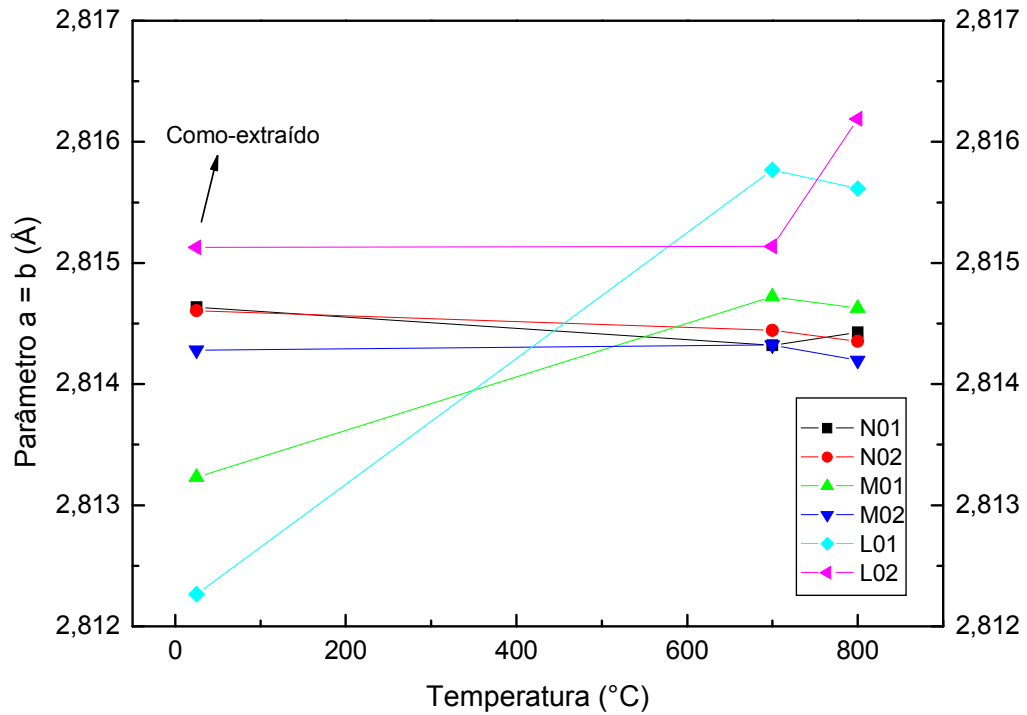
Fonte: a própria autora.

Para baterias com baixos valores de SOH (amostras L01 e M01), nenhuma regularidade é observada entre a concentração de Co_3O_4 e a temperatura de TT ou com o SOH, indicando que o composto LiCoO_2 do catodo pode ter sofrido alterações estruturais significativas durante seu uso até ser descartado com o celular.

Como resultado dos refinamentos Rietveld, foram também obtidos os parâmetros de rede a e c da estrutura cristalina hexagonal do LiCoO_2 dos pós estudados, possibilitando o cálculo da razão c/a , que fornece um indicativo da estabilidade da estrutura cristalina lamelar do LiCoO_2 , relacionado ao alongamento ou achatamento da célula unitária.

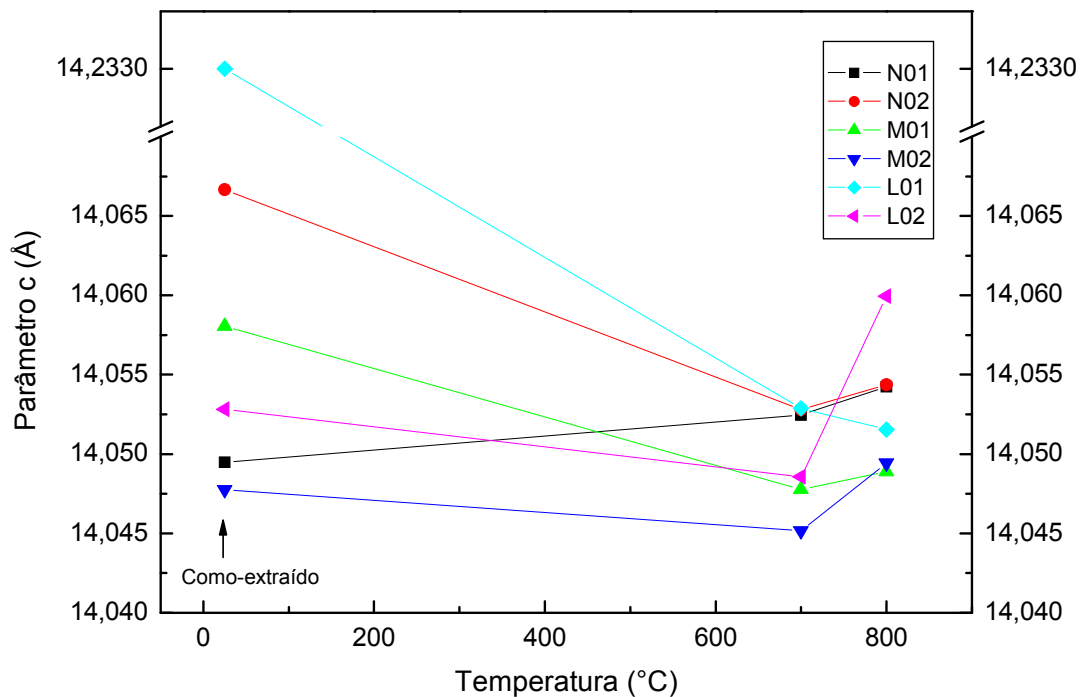
As Figuras 32 e 33 mostram os gráficos dos parâmetros de rede a e c do composto LiCoO_2 identificados nos pós das amostras descritas na Tabela 4, e na Figura 34 a razão c/a todos em função do SOH das correspondentes baterias.

Figura 32 – Parâmetro de rede a do composto LiCoO_2 dos pós como-extraídos dos catodos das baterias e após os tratamentos térmicos em 700 e 800 °C



Fonte: a própria autora.

Figura 33 – Parâmetros de rede c do composto LiCoO_2 dos pós como-extraídos dos catodos das baterias e após os tratamentos térmicos em 700 e 800 °C



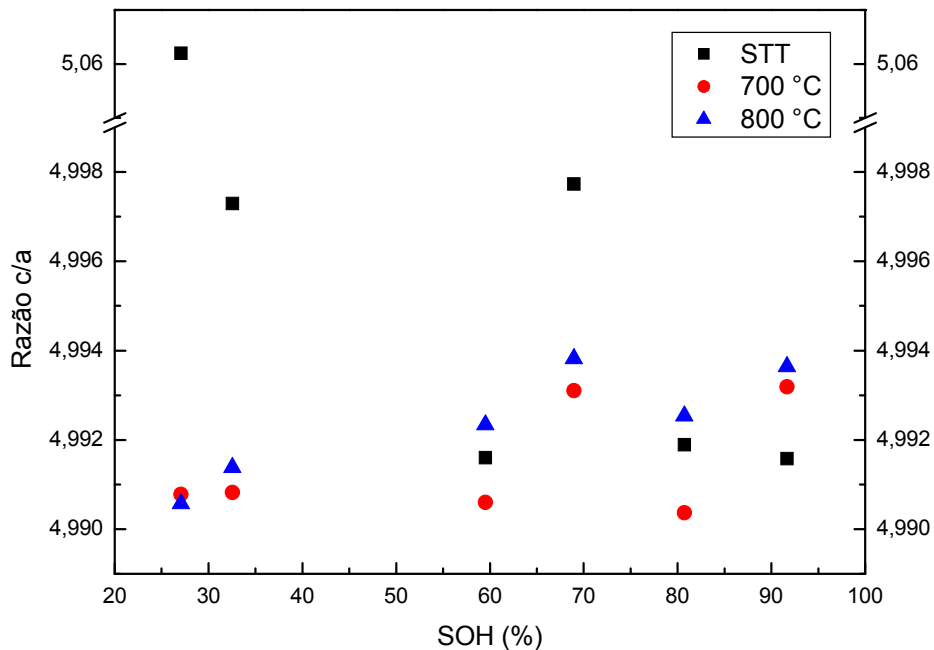
Fonte: a própria autora.

Nas Figuras 32 e 33 observa-se que o efeito geral dos dois tratamentos térmicos foi convergir os valores dos parâmetros de rede a e c , que nas amostras como-extraídas são dispersos sob grandes intervalos de valores, para intervalos menores, em geral, aumentando os valores de a e diminuindo os valores de c .

Sob o tratamento térmico a 800 °C os parâmetros de rede das amostras M e N convergem para uma faixa muito estreita de valores, entre 2,8141 Å $<a<$ 2,8146 Å, ou seja, com $\Delta a \cong 5 \cdot 10^{-4}$ Å, o mesmo acontecendo com os parâmetros de rede c , para os quais 14,049 Å $<c<$ 14,054 Å, ou seja, $\Delta c \cong 5 \cdot 10^{-3}$ Å. Ambas faixas de valores destes parâmetros concordam com valores indicados na literatura para este composto, com os valores dos parâmetros de rede $a = b \neq c$ [42, 45, 61].

Na Figura 34 observa-se uma grande dispersão nos valores da razão c/a para os pós sem tratamento térmico. Os tratamentos térmicos em 700 e 800 °C alteraram os parâmetros de rede c e a , resultando em valores médios de c/a de $4,99192 \pm 0,00125$, indicando que estruturas mais ordenadas foram obtidas após os tratamentos térmicos, em concordância com o valor de 4,99 obtido para o composto LiCoO_2 altamente cristalino, sintetizado em alta temperatura [64], com um ligeiro aumento na razão com o SOH da bateria, ou como será mostrado na Figura 36, com a qualidade dos grãos do pó, em concordância com o relatado por Santiago et al., que realizou um tratamento térmico em 700 °C e obteve um material com estrutura cristalina de parâmetros de rede $a = 2,8150$ Å e $c = 14,0568$ Å, cuja razão $c/a = 4,99353$ [65].

Figura 34 – Razão entre os parâmetros de rede c/a das amostras como-extraídas e tratadas termicamente em 700 e 800 °C, em função do SOH das baterias



Fonte: a própria autora.

Outro parâmetro frequentemente usado para caracterizar o ordenamento cristalino do composto LiCoO_2 é a intensidade relativa entre dois picos do difratograma de raios X, tomado geralmente entre o pico de maior intensidade (003) e um segundo pico, como o (101) ou (104), por exemplo.

Com o processo de inserção e extração de Li^+ na estrutura cristalina do LiCoO_2 durante os ciclos de cargas e descargas da bateria, costuma ocorrer o efeito de troca iônica, a partir do qual ocorre a substituição dos sítios destinados ao átomo de lítio pelo átomo de cobalto[51]. Este efeito gera um desordenamento na estrutura cristalina, alterando as intensidades dos espalhamentos de raios X pelos planos cristalinos do cristal [66], e conseqüentemente, alterando as intensidades relativas desses planos. Quando a amostra (de LiCoO_2 , por exemplo) é tratada termicamente, é fornecida energia aos átomos de Co fazendo com que eles desocupem os sítios destinados aos átomos de Li e retornem às suas devidas posições, de forma que a estrutura cristalina do material fique novamente ordenada.

Assim, um bom indicativo da qualidade da resíntese da estrutura cristalina dos pós dos catodos são os valores das intensidades relativas dos picos de difração em planos cristalinos de Co e de Li, como as razões $I_{(003)}/I_{(101)}$ ou

$I_{(003)}/I_{(104)}$, já que os planos (003) e (101) são formados apenas por átomos de Co e o plano (104) por átomos de Li, Co e O, como mostrado na Figura 7 e por Li et al. [45].

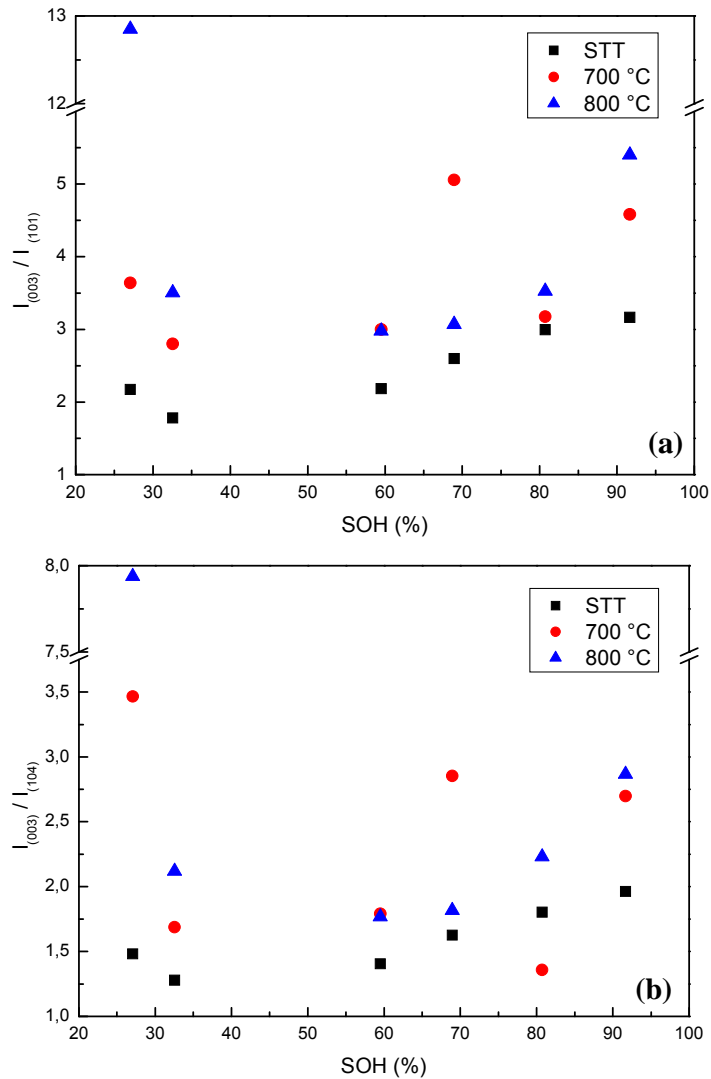
Nas Figuras de 24 a 29 pode-se observar que ambas razões entre as intensidades aumentam com o TT, indicando uma alteração na estrutura cristalina dos pós. Para facilitar a visualização, na Figura 35 são apresentadas estas razões em função do SOH das baterias.

Observa-se ainda que os valores de ambas razões crescem com o SOH, para os pós STT e tratados a 800 °C, nas amostras com SOH maior que 60%. O TT a 700 °C resultou em um espalhamento dos valores das razões entre as intensidades. O TT em 800 °C na amostra L01 resultou em valores altos para ambas razões, quando comparado com a literatura.

A Figura 35 mostra que a razão $I_{(003)}/I_{(101)}$ varia entre 1,7 e 3,0 para os pós como-extraídos dos catodos. Sob os tratamentos térmicos há um aumento no valor desta razão, com valores entre 2,8 e 5,5, exceto na amostra L01 (SOH = 27,05 %). Por sua vez, a razão $I_{(003)}/I_{(104)}$ dos pós como-extraídos situaram-se na faixa de valores entre 1,25 e 2,0, e entre 1,3 e 3,5, após os tratamentos térmicos, exceto para a amostra L01.

Comparando estes resultados com os encontrados na literatura, onde as razões $I_{(003)}/I_{(101)}$ e $I_{(003)}/I_{(104)}$ são aproximadamente 2,8 e 1,6, respectivamente, vemos que com os tratamentos térmicos foi possível reordenar a estrutura cristalina do material [26].

Figura 35 – Razão entre as intensidades dos picos (a) $I_{(003)}/I_{(101)}$, e (b) $I_{(003)}/I_{(104)}$, dos difratogramas de raios X do composto LiCoO_2 , de todas as amostras



Fonte: a própria autora.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

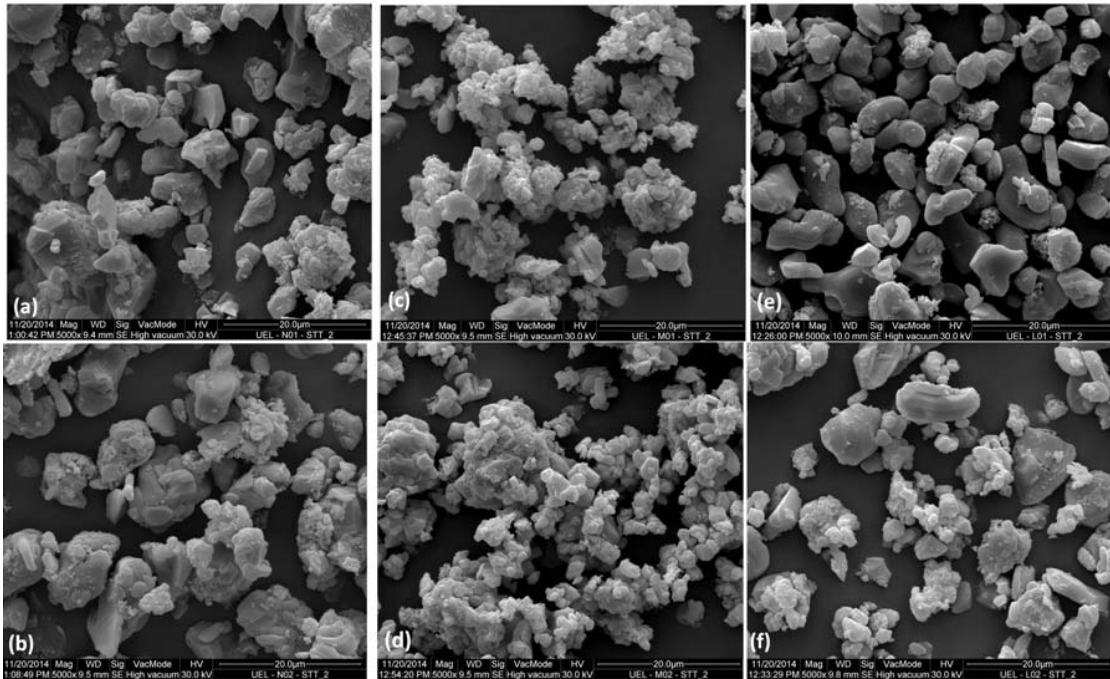
5.2.4.1 Amostras sem tratamento térmico

A Figura 36 mostra as micrografias dos pós do material eletroativo extraído dos catodos das baterias (amostras STT, Tabela 4), obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

As imagens das micrografias mostram que os grãos de todas as amostras estão envolvidos por grânulos de um material que pode ser o PVDF, usado

como ligante das partículas de pó de LiCoO_2 entre si e destas com a fita coletora de alumínio [67].

Figura 36 – Morfologia dos grãos dos pós como-extraídos dos catodos das seis baterias descartadas, sendo amostras: a) N01, b) N02, c) M01, d) M02, e) L01 e f) L02, conforme Tabela 4



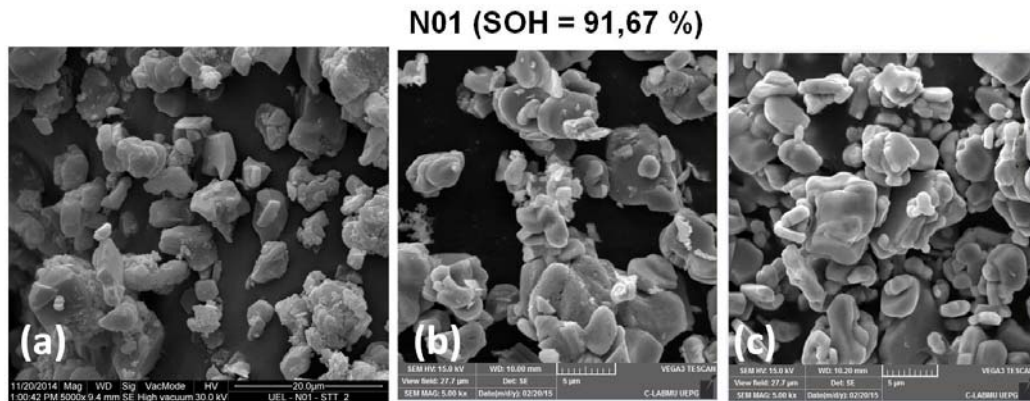
Fonte: a própria autora.

Verifica-se visualmente que as amostras N01 (Fig. 36a) e L01 (Fig. 36e) mostram os maiores grãos, seguidas das amostras N02 (Fig. 36b) e L02 (Fig. 36f), enquanto que as micrografias das amostras M01 (Fig. 36c) e M02 (Fig. 36d) mostram conglomerados de grãos muito pequenos.

5.2.4.2 Amostras com tratamento térmico em 700 e 800 °C

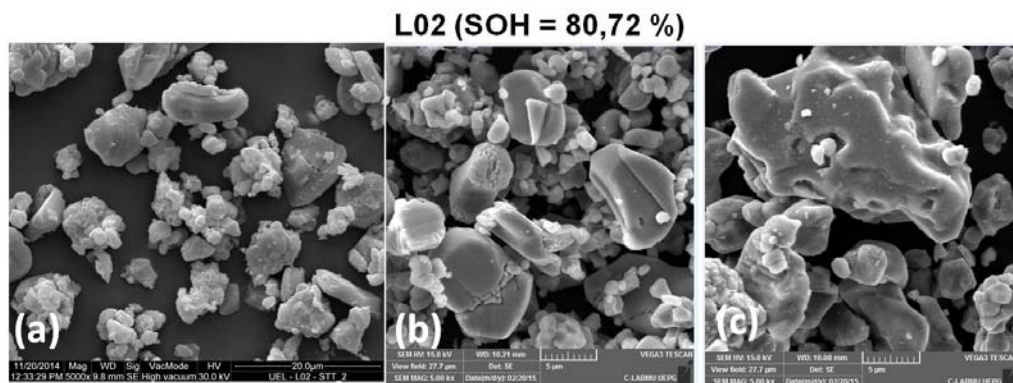
As Figuras de 37 a 42 mostram as micrografias dos pós do material eletroativo dos catodos das baterias da forma como-extraído, tratados termicamente em 700 e 800 °C, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 37 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria N01 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C



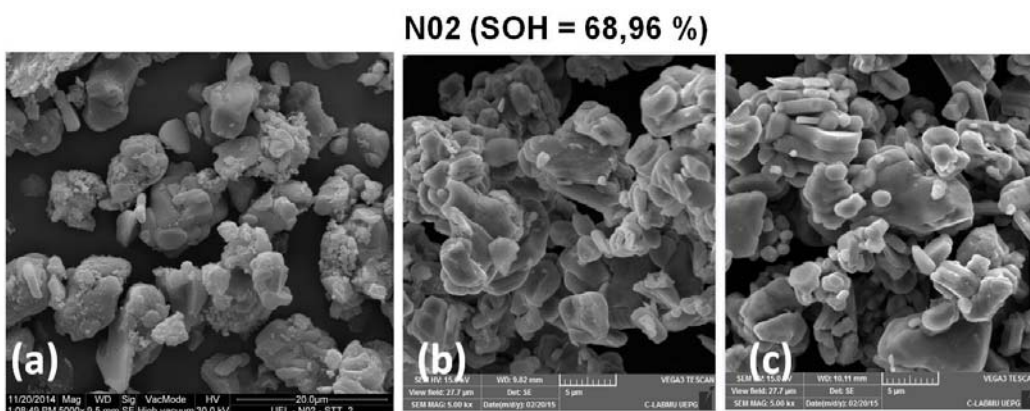
Fonte: a própria autora.

Figura 38 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria L02 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C



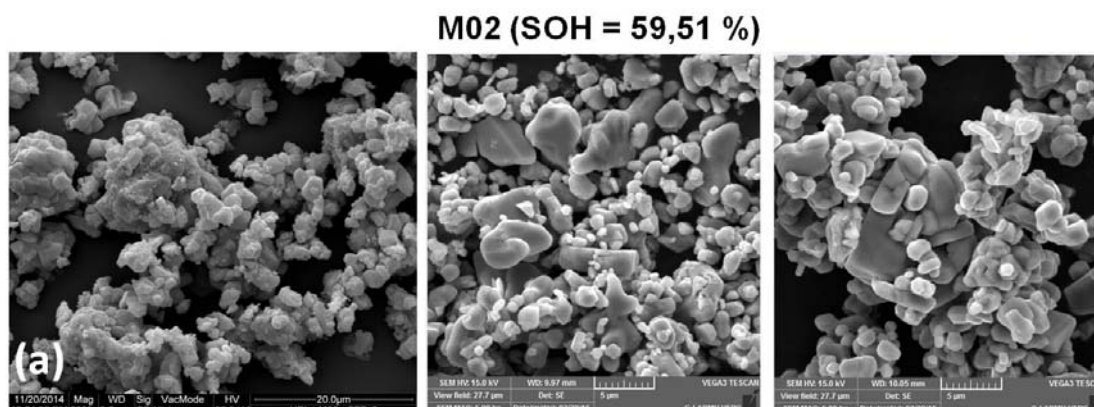
Fonte: a própria autora.

Figura 39 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria N02 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C



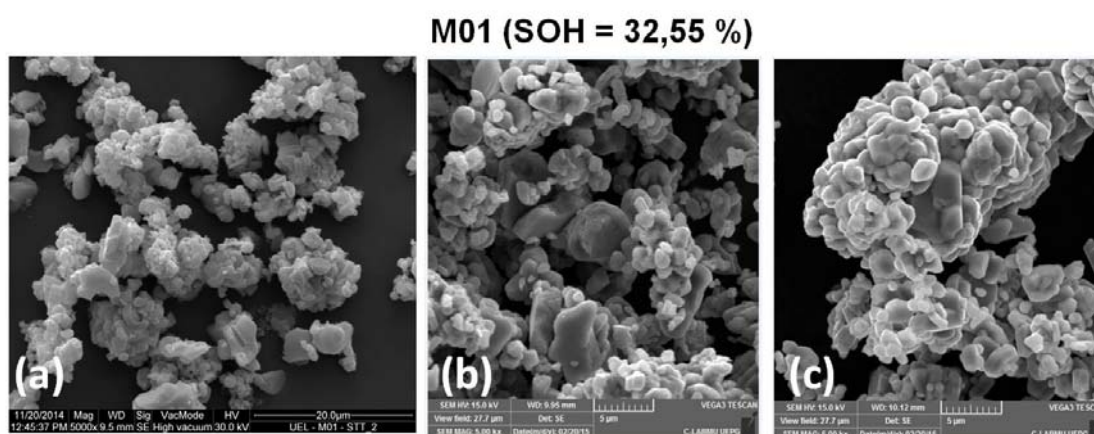
Fonte: a própria autora.

Figura 40 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria M02 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C



Fonte: a própria autora.

Figura 41 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria M01 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C



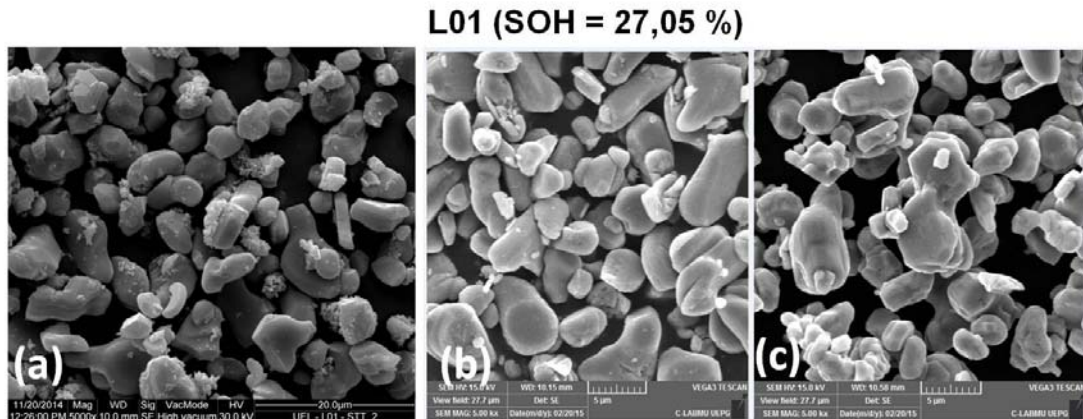
Fonte: a própria autora.

Comparando-se a classificação visual e qualitativa com os respectivos valores do SOH observa-se que há uma correlação direta entre a “qualidade” dos grãos e o SOH da bateria: grãos íntegros e maiores ocorreram nas baterias N01 (Figura 37) e L02 (Figura 38), que apresentaram valores de SOH classificado como bom; grãos de qualidade “intermediária” ocorreram nas baterias N02 (Figura 39) e M02 (Figura 40), que apresentaram valores de SOH classificado como regular e grãos pequenos e fragmentados, na forma de aglomerados, ocorreram para a bateria M01 (Figura 41), que apresentou um valor de SOH ruim.

Todavia, este comportamento não é obedecido pela amostra L01 (Figura 42) que tem um SOH de 27,05%, mas a sua micrografia mostra grãos grandes e homogêneos, reforçando a hipótese levantada anteriormente, nas análises dos parâmetros de rede e nas razões das intensidades $I_{(003)}/I_{(101)}$ e

$I_{(003)}/I_{(104)}$, que esta bateria sofreu algum dano que comprometeu sua operacionalidade elétrica, mas não a integridade física dos grãos.

Figura 42 – Morfologia dos grãos do material eletroativo do catodo da bateria L01 (a) como-extraído, (b) tratado termicamente em 700 °C e (c) 800 °C



Fonte: a própria autora.

Através da análise visual dos pós mostrados nas Figuras de 37 a 42, é possível observar que, em geral, o efeito do tratamento térmico nas amostras é a queima do material aglutinante (PVDF) que está sobre os grãos das amostras sem tratamento térmico, pois nas imagens dos pós com TT os grãos se apresentam mais limpos e mais definidos.

6 CONCLUSÃO

Com o objetivo de reordenar a estrutura cristalina do composto eletroativo LiCoO_2 extraído do catodo de baterias descartadas de íon-lítio, foi realizado um estudo do efeito de tratamentos térmicos em altas temperaturas (700 e 800 °C) em atmosfera oxidante (O_2) nestes pós. Os estudos foram realizados em baterias de três diferentes marcas, sendo escolhidas duas baterias para cada marca, com diferentes valores de SOH. No total, os estudos foram realizados em seis catodos de baterias descartadas, com SOH variando entre 91,7% a 27,1%. Desta forma, após os dois tratamentos térmicos foram geradas doze amostras.

As análises por fluorescência de raios X indicaram a presença do elemento Co em todos os pós dos catodos como-extraídos, além dos elementos Ni e Mn em um dos catodos, provenientes dos compostos LiCoO_2 e $\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$, identificados no difratograma de raios X deste catodo, embora o Mn não tenha sido identificado por difração de raios X.

Os tratamentos térmicos resultaram na decomposição dos pós como-extraídos dos catodos, gerando novos óxidos, enquanto alteravam os parâmetros de rede do composto LiCoO_2 , como mostraram os refinamentos Rietveld.

Além do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$, os tratamentos térmicos mostraram a formação do óxido Co_3O_4 , em todos os doze pós processados. O composto $\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$, presente em um dos pós como-extraído, alterou sua composição para LiNiO_2 no tratamento a 700 °C e depois para $\text{Li}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}$, quando tratado a 800 °C.

Os refinamentos mostraram que a concentração do composto Co_3O_4 aumenta com a temperatura de tratamento térmico, exceto para uma única amostra, a qual o SOH da bateria tinha um baixo valor (27,05 %).

Os tratamentos térmicos possibilitaram um reordenamento da estrutura cristalina hexagonal do LiCoO_2 , que foi indicado pela convergência dos valores da razão entre os parâmetros de rede c/a e pelo aumento das intensidades relativas dos picos de difração $I_{(003)}/I_{(104)}$.

Foi possível correlacionar o SOH das baterias com os parâmetros: concentração de Co_3O_4 , razão c/a , razão $I_{(003)}/I_{(101)}$ e $I_{(003)}/I_{(104)}$, grandezas medidas pelos refinamentos Rietveld nos difratogramas dos pós dos catodos das respectivas baterias, indicando um reordenamento na estrutura cristalina do material após o

tratamento térmico. Além disso, foi possível observar que a concentração da fase de Co_3O_4 aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico, e diminui com o aumento do SOH das baterias.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura permitiram associar o SOH das baterias à “qualidade” dos grãos dos pó (tamanho e aparência), sendo observado grãos íntegros e maiores nos catodos cujas baterias têm altos valores de SOH e grãos pequenos, fragmentados e aglomerados, nos pó dos catodos das baterias de baixos valores de SOH.

Através das micrografias foi possível observar que os grãos das amostras submetidas aos tratamentos térmicos em 700 e 800 °C se apresentam mais limpos e bem definidos, devido à queima do material ligante (PVDF) durante os TT.

As análises realizadas permitiram ainda verificar que a bateria com o menor valor de SOH (27 %), um valor muito abaixo de baterias descartadas pelo fim da vida sob uso normal, mostrou grãos cristalinos grandes e regulares para o pó como-extraído, altos valores para os parâmetros c/a e $I_{(300)}/I_{(101)}$, indica que o catodo estaria ainda em boas condições de operar normalmente na bateria. Desta forma, pode-se argumentar que a bateria foi descartada devido a seu baixo SOH, mas isto não se deve à contínuas ciclagens de carga-descarga durante sua vida útil, e sim a falhas em seus componentes, que a deixaram inoperante.

Em resumo, pode-se concluir que tratamentos térmicos com altas temperaturas em catodos de óxido de cobalto litiado, retirados de baterias descartadas, podem reestruturar o composto base, LiCoO_2 , alterando os parâmetros de rede de forma a deixar este material com a estrutura muito parecida com aqueles usados pelos fabricantes de baterias, sendo portanto, uma alternativa para as rota de reciclagem de catodos de baterias descartadas de íon-lítio.

REFERÊNCIAS

-
- 1– RYDH, C. J.; SVÄRD, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. **The Science of the Total Environment**, v.302, p. 167-184, 2003.
 - 2 – DEWULF, J. et al. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 229-234, 2010.
 - 3 – PAIANO, A.; LAGIOIA, G.; CATALDO, A. A critical analysis of the sustainability of mobile phone use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 162-171, 2013.
 - 4– XU, J. et al. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 512-527, 2008.
 - 5– GEORGI-MASCHLER, T. et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v.207, p.173-182, 2012.
 - 6– BUSNARDO, N. G.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Recuperação de cobalto e de lítio de baterias íon-lítio usadas. **Química Nova**, v.30, n° 4, p.995-1000, 2007.
 - 7– LEE, C. K.; RHEE, K. Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 109, p. 17-21, 2002.
 - 8– KIM, D. et al. Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, v. 132, p. 145-149, 2004.
 - 9– KIM, S. et al. Resynthesis of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ as a cathode material for lithium secondary batteries. **Metals and Materials International**, vol. 18, n° 2, p. 321-326, 2012.
 - 10– LU, Mi et al. The re-synthesis of LiCoO_2 from spent lithium ion batteries separated by vacuum-assisted heat-treating method. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 8201-8209, 2013.
 - 11– SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 2419-2430, 2010.
 - 12– TELECO Inteligência em Telecomunicações. Celulares no mundo. Disponível em: < www.teleco.com.br>. Acesso em 10 de dez. de 2014.
 - 13– ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. **Journal of Power Sources**, v. 137, p. 134–139, 2004.

-
- 14– CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA N°257/1999, de 30 de junho de 1999. Dispõe sobre pilhas e baterias. Publicação DOU n° 139, de 22/07/1999, págs. 28-29. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=257>>. Acesso em 09 fev. 2015.
- 15– CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA N°401/2008, de 03 de novembro de 2011. Dispõe sobre pilhas e baterias. Publicação DOU n° 215, de 05/11/2008, págs. 108-109. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em 09 fev. 2015.
- 16– FURTADO, J. S. **Baterias esgotadas** : legislação & modelos de gestão. Fev. 2004. 95p.
- 17– Fonte: INFOMINE. Disponível em:<<http://www.infomine.com/ChartsAndData/ChartBuilder.aspx?z=f&gf=110572.UUS.lb&dr=5y&cd=1>>. Acesso em 25 de jan. de 2015.
- 18– PAULINO, J. F.; BUSNARDO, N. G.; AFONSO, J. C. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p.843-849, 2008.
- 19– LI, Li. et al. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v. 30, p.2615-2621, 2010.
- 20– ZHANG, T. et al. Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v.240, p. 766-771, 2013.
- 21– JHA, M. K. et al. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. **Waste Management**, v. 33, p. 1890-1897, 2013.
- 22– SUN, Liang; QIU, Keqiang. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 378-384, 2011.
- 23– LI, Jinhui. et al. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. **Chemosphere**, v. 77, p. 1132-1136, 2009.
- 24– DORELLA, Germano; MANSUR, M. B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 210-215, 2007.
- 25– LAIN, Michael J. Recycling of lithium ion cells and batteries. **Journal of Power Sources**, v. 97-98, p. 736-738, 2001.
- 26– FLORIANO, Ricardo. **Caracterização de baterias de níquel hidreto metálico (Ni-HM) e de íon-lítio de telefone celular**. 2009. 125 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

-
- 27– COSTA, Rodrigo Calçada da. **Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico**. 2010. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Materiais, Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- 28– CHANG, T. C. et al. A material flow of lithium batteries in Taiwan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 910-915, 2009.
- 29– CHAGAS, Luciana Gomes. **Análise térmica diferencial e termogravimétrica de Catodos de LiCoO₂ de Baterias de Telefones Celulares**. 2009. 34 p. Trabalho de Conclusão Curso (Bacharelado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.
- 30– WENG, Y. et al. Synthesis and performance of Li[(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-x}Mg_x]O₂ prepared from spent lithium ion batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v.246-247, p. 163-172, 2013.
- 31– FERGUS, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 939-954, 2010.
- 32 –WANG, R.; LIN, Y.; WU, S. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. **Hydrometallurgy**, v. 99, p. 194–201, 2009.
- 33 –HONG, Y. et al. Charge/discharge behavior of Li[Ni_{0.20}Li_{0.20}Mn_{0.60}]O₂ and Li[Co_{0.20}Li_{0.27}Mn_{0.53}]O₂ cathode materials in lithium secondary batteries. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 1035–1042, 2005.
- 34– WU, Kuichen. et al. Effect of precursor and synthesis temperature on the structural and electrochemical properties of Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 393-398, 2012.
- 35– YANG, K. et al. Significant improvement of electrochemical properties of AlF₃-coated LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials. **Electrochimica Acta**, v. 63, p. 363-368, 2012.
- 36– GUO, Zhen. et al. Optimal charging method for lithium ion batteries using a universal voltage protocol accommodating aging. **Journal of Power Sources**, v.274, p. 957-964, 2015.
- 37– EHRLICH, Grant M. Lithium-ion batteries. In. LINDEN, David.; REDDY, Thomas B. **Handbook of batteries**. 3d. ed. New York: McGraw-Hill, 1995. p.35.1-35.94.
- 38– ZHANG, P. et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. **Hydrometallurgy**, v.47, p. 259-271, 1998.
- 39– KOSARAJU, Sravya. A review of the importance of recycling lithium-ion batteries for lithium, in view of impending Electric Vehicle industry, Chalmers Univ. of Technol., Dep. of Chem. and Biol. Eng. Ind. Mater. Recycling; Göteborg, Sweden, Report SE-412 96.

-
- 40 –WANG, Xue. et al. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 83, p.53–62, 2014.
- 41– HUANG, Weiwei; FRECH, Roger. Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Ni or Ti). **Solid State Ionics**, v. 86-88, p. 395-400, 1996.
- 42– SATHIYA, Mariyappan. et al. Nitrate-melt synthesized HT- LiCoO_2 as a superior cathode-material for lithium-ion batteries. **Materials**, v. 2, p. 857-868, 2009.
- 43– SONG, Dawei. et al. Heat treatment of LiCoO_2 recovered from cathode scraps with solvent method. **Journal of Power Sources**, v. 249, p. 137-141, 2014.
- 44– LIU, Y. J. et al. Synthesis and electrochemical behavior of LiCoO_2 recycled from incisors bound of Li-ion batteries. **Trans. Nonferrous Met Soc Chin**, v.17, p. 902–906, 2007.
- 45– LI, Li. et al. Preparation and electrochemical properties of re-synthesized LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, n°32, p. 4188-4194, 2012.
- 46– LI, Li. et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 180-189, 2013.
- 47– BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 291-298, 2004.
- 48– RAMADASS, P. et al. Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells. **Journal Power Sources**, v. 123, p. 230-240, 2003.
- 49– RANDALL, A. V. et al. Controls oriented reduced order modeling of solid-electrolyte interphase layer growth. **Journal Power Sources**, v. 209, p. 282-288, 2012.
- 50– LI, Bin. et al. Properties of solid electrolyte interphase formed by prop-1-ene-1,3-sultone on graphite anode of Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v.105, p. 1-6, 2013.
- 51– LIU, Xizheng. et al. Fabrication of FePO_4 layer coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Towards high-performance cathode materials for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 83, p.253-258, 2012.
- 52– ROSSEN, E.; REIMERS, J. N.; DAHN, J. R. Synthesis and electrochemistry of spinel LT- LiCoO_2 . **Solid States Ionics**, v. 62, p. 53-60, 1993.
- 53– NIE, Hehe. et al. LiCoO_2 : recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis. **Green Chem.** 2015.

-
- 54– CHAGAS, Luciana Gomes. **Estudo da reciclagem de catodos de baterias de íon-lítio**. 2012. 45f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.
- 55– SILVA, Stephany Pires. **Processo termo-mecânico para o descolamento do material eletroativo dos eletrodos de baterias de íon-lítio**. 2012. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.
- 56– SITA, L. E. et al. Otimização do processo de extração do pó de LiCoO_2 de catodos de baterias de íon-lítio por dissolução química. **SEMINA**. Aceito para publicação em nov./2014.
- 57 –Fonte: SHIMADZU. Disponível em:
<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml>. Acesso em 20 de jan. de 2015.
- 58– Fonte: ChemistryView. Disponível em:
<http://www.chemistryviews.org/details/ezine/2064331/100th_Anniversary_of_the_Discovery_of_X-ray_Diffraction.html>. Acesso em 18 de jan. de 2015.
- 59– ANTONIASSI, Juliana Livi. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas do Porto de Trombetas, PA**. 2010. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2010.
- 60– KINAST, Éder Júlio. **Refinamento estrutural com o método de Rietveld: implementação e ensaios com o programa Fullprof***. 2000. 95f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- 61– FLORIANO, Ricardo. et al. Electrochemical and structural characterization of spent and fresh lithium-ion cell phone batteries. **IJRRAS**, v. 17, n° 2, p. 158-166, 2013.
- 62– GARCIA, E. M. et al. The anode environmentally friendly for water electrolysis based in LiCoO_2 recycled from spent lithium-ion batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 16795-16799, 2012.
- 63 –FREITAS, M. B. J. G.; GARCIA, E. M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v.171, p.953–959, 2007.
- 64– GUMMOW, R. J. et al. Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesized at 400 °C. **Material Research Bulletin**, v. 27, n° 3, p. 327-337, 1992.
- 65– SANTIAGO, E. et al. Quantitative structural analysis of the transition from LT- Li_xCoO_2 to HT- Li_xCoO_2 using the Rietveld method: correlation between structure and electrochemical performance. **Journal of Power Sources**, v. 125, p. 103-113, 2004.

-
- 66– ZHOU, J.; NOTTEN, P. H. L. Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 177, p.553-560, 2008.
- 67– CONTESTABILE, M.; PANERO, S.; SCROSATI, B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. **Journal Power Sources**, v. 92, p. 65-69, 2001.