



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CAROLINE SANTANA DOS SANTOS

**PROCESSOS EM CIRCUITO FECHADO PARA RECUPERAR
E RECICLAR COMPOSTOS DE Co E Li DE BATERIAS
DESCARTADAS DE LiCoO_2**

CAROLINE SANTANA DOS SANTOS

**PROCESSOS EM CIRCUITO FECHADO PARA RECUPERAR
E RECICLAR COMPOSTOS DE Co E Li DE BATERIAS
DESCARTADAS DE LiCoO₂**

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

Orientador: Prof. Dr. Lucio César de Almeida.
Co-Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio.

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Santos, Caroline Santana dos .

Processos em circuito fechado para recuperar e reciclar compostos de Co e Li de baterias descartadas de LiCoO₂ / Caroline Santana dos Santos. - Londrina, 2018.
84 f. : il.

Orientador: Lucio César de Almeida.

Coorientador: Jair Scarminio.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Baterias de íons de lítio - Tese. 2. Reciclagem - Tese. 3. Recuperação de Co e Li - Tese. 4. Ressíntese de LiCoO₂ - Tese. I. Almeida, Lucio César de. II. Scarminio, Jair. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CAROLINE SANTANA DOS SANTOS

**PROCESSOS EM CIRCUITO FECHADO PARA RECUPERAR
E RECICLAR COMPOSTOS DE Co E Li DE BATERIAS
DESCARTADAS DE LiCoO₂**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Lucio César de Almeida
Universidade Estadual de Londrina - UEL

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

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 22 de fevereiro de 2018.

Dedico este trabalho aos meus pais, Jeovanice e Sérgio, que me deram todo o apoio necessário para que eu chegasse até aqui, ao meu irmão Eduardo, à minha tia Silvana e à minha avó Josefa, por toda ajuda e incentivo, e ao Murilo que também sempre me incentivou a continuar os estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente por todas as bênçãos que tem feito em minha vida, por me guiar até aqui e permitir com que eu continue realizando meus sonhos.

Agradeço aos meus pais, pois sem eles não conseguiria dar continuidade aos estudos. São meus maiores incentivadores e sempre me dão forças para continuar a conquistar tudo o que sempre almejei.

Agradeço aos meus familiares, em especial ao meu irmão, minha avó e minha tia por todo apoio, incentivo e por me receberem tão bem em sua casa, cuidando de mim da melhor forma possível.

Agradeço ao meu companheiro Murilo por todo incentivo, apoio, amizade e paciência ao longo de todos esses anos. Obrigada por sempre acreditar em mim.

Agradeço muito ao professor Dr. Jair Scarminio por ter aceitado me orientar na Iniciação Científica e me co-orientado durante o Mestrado, mesmo sendo de outro departamento. Sou imensamente grata por toda a ajuda, orientação e contribuição que ele deu para minha formação profissional e pessoal, não medindo esforços, me ajudando sempre da melhor forma possível.

Agradeço ao meu orientador Dr. Lucio César de Almeida pela oportunidade de realização e orientação, além da ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Paulo Rogério por toda amizade, ajuda fornecida no laboratório e nas análises de algumas amostras, as quais foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço imensamente ao professor Dr. João Carlos Alves, por toda contribuição, desde meu início no laboratório, ajudando a enfrentar as dificuldades encontradas ao longo de todo o período.

Agradeço aos meus companheiros do Laboratório de Filmes Finos e Materiais por toda convivência, aprendizado e momentos de distração. Agradeço especialmente à Stephany, ao Lucas e ao Fernando que sempre estiveram ao meu lado, nos momentos bons e ruins, ajudando sempre. Obrigada por terem me recebido tão bem. Quero ter essas amizadas para sempre comigo.

Agradeço às minhas amigas da graduação, Lívia, Érica, Mariana, Patrícia e Karima, que sempre me aconselharam, ajudaram e estão sempre comigo. Agradeço especialmente à Lívia e à Érica, pois sem elas tudo teria sido mais difícil; foram meus alicerces na graduação e pós-graduação nos momentos mais difíceis, nunca me abandonaram e torcem por mim da mesma forma que torço por elas. São indispensáveis na minha vida.

Agradeço também às minhas amigas de infância, Rafaela e Camila, que mesmo não convivendo diariamente, são essenciais em minha vida e me apoiam da melhor maneira possível.

Agradeço ao grupo do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica, em especial ao Wesley, ao Neusmar e ao Ricardo, por deixarem utilizar inúmeras vezes as balanças analíticas, contribuindo de forma significativa para o desenvolvimento do trabalho.

Gostaria de agradecer a todos os professores que passaram por minha vida e a todos aqueles que desejam o melhor para mim.

“Só é digno da liberdade, como da vida, aquele que se empenha em conquistá-la.”

- Johann Wolfrang von Goethen

SANTOS, Caroline Santana dos. **Processos em circuito fechado para recuperar e reciclar compostos de Co e Li de baterias descartadas de LiCoO₂**. 2018. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

A demanda por baterias de íons de lítio (BIL) vem crescendo rapidamente para atender aos mercados de dispositivos eletrônicos portáteis e de veículos elétricos e híbridos. Como na fabricação dessas baterias são empregados reagentes químicos advindos de minerais escassos como o cobalto e o lítio, a reciclagem das BIL descartadas é uma solução estratégica para a sustentabilidade desses minerais e, como consequência, da produção das BIL. Portanto, esforços devem ser conduzidos na formulação de processos de reciclagem de baixo custo, compatíveis ambientalmente e industrialmente escaláveis. Neste estudo, dois processos com essas características foram desenvolvidos para recuperar compostos de cobalto e lítio e também para ressintetizar o composto LiCoO₂ a partir do material extraído do catodo de bateria de telefones celulares descartados. Em ambos os processos o pó do LiCoO₂ extraído é inicialmente tratado termicamente, lixiviado em ácido orgânico e filtrado. Alterando-se os agentes precipitantes, obtém-se da solução lixiviada e filtrada o cobalto como CoC₂O₄.2H₂O posteriormente transformado em Co₃O₄ por calcinação e o lítio como Li₂CO₃. O carbonato de lítio também pôde ser recuperado por um método novo e original que formulamos, baseado em simples procedimentos de evaporação-calcinação e dissolução. Pelo processo desenvolvido, a ressíntese do LiCoO₂ pode ser realizada tanto por via reação em estado sólido, empregando-se os compostos de Co e Li recuperados, ou via reação em sol-gel, a partir da solução gel obtida da solução lixiviada do material do catodo. Por ambas as rotas, o LiCoO₂ obtido é estequiométrico e estruturalmente ordenado, quando analisado por difração de raios X, sendo formado por aglomerados de partículas com tamanhos menores que 1 µm. Uma capacidade de carga em torno de 115 mAhg⁻¹ foi medida, após 20 ciclos consecutivos de carga e descarga, em eletrodos do LiCoO₂ obtidos pelas duas vias de ressíntese. Pelas suas características, os processos formulados para a obtenção dos compostos CoC₂O₄.2H₂O, Co₃O₄ e Li₂CO₃ e para a ressíntese do composto LiCoO₂ a partir dos catodos LiCoO₂ de baterias descartadas possuem grande potencial para serem aplicados em uma planta industrial de reciclagem de baterias de íons de lítio descartadas.

Palavras-chave: Baterias de íons de lítio. Reciclagem. Recuperação de Co e Li. Ressíntese de LiCoO₂.

SANTOS, Caroline Santana dos. **A closed-loop process to recover and recycle Co and Li compounds from spent LiCoO₂ batteries.** 2018. 84 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Demand for lithium-ion batteries (LIB) has been growing fast to attend the markets of portable electrical devices and of electric and hybrid vehicles. Since the manufacturing of these batteries employs chemical reagents coming from natural resources as cobalt and lithium, recycling of spent batteries is one strategy to ensure the sustainability of these materials and of battery production. Therefore, effort should be driven to formulate environmentally compatible, industrially scalable, low-cost recycling processes. In this study, two processes with these characteristics were developed to recover cobalt and lithium compounds and also to resynthesize the LiCoO₂ compound from the cathode material of discarded cell phone batteries. In both processes, the extracted LiCoO₂ powder is initially thermally treated, leached in organic acid and filtered. By changing the precipitating agents, after filtering the leached solution cobalt is obtained as CoC₂O₄·2H₂O, subsequently converted to Co₃O₄ by calcination, and lithium is obtained as Li₂CO₃. Lithium carbonate can also be recovered by a new and original method formulated by us, based on simple evaporation, calcination and dissolution procedures. By the developed processes, the resynthesis of LiCoO₂ can be carried out either by solid state reaction, using the recovered Co and Li compounds, or via sol-gel reaction, from the solution of leached cathode material, after filtering the Co₃O₄ precipitate. For both resynthesizing routes, stoichiometric, well crystallized and structurally ordered LiCoO₂ were obtained, when analyzed by X-ray diffraction, being formed by agglomerates of particles with sizes smaller than 1.0 μm. A charge capacity around 115 mAhg⁻¹ was measured after 20 consecutive charge-discharge cycles on electrodes manufactured with the LiCoO₂ material obtained from the two re-synthesis routes. According to these results, the processes formulated to recover the Co₃O₄ and Li₂CO₃ compounds and to resynthesize the compound LiCoO₂ from the LiCoO₂ cathodes of discarded LIB have great potential to be applied in an industrial lithium ion battery recycling plant.

Keywords: Lithium ion-batteries. Recycling. Co and Li recovering. LiCoO₂ re-synthesis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Componentes de uma bateria de íons de lítio.....	23
Figura 2	- (a) Célula unitária do composto cristalino LiCoO_2 e (b) e projeção de alguns planos cristalinos.....	25
Figura 3	- Princípio de funcionamento de uma bateria de íons de lítio em processo de descarga.....	28
Figura 4	- Sistema para extração do eletrólito a vácuo: (a) balão de fundo redondo, (b) condensador, (c) barômetro e (d) bomba de vácuo mecânica.....	36
Figura 5	- Componentes de uma bateria típica de telefone celular: (a) bateria fechada, (b) invólucro metálico, (c) eletrodos e separador após serem desenrolados, (d) separador, (e) catodo e (f) anodo.....	37
Figura 6	- Forno e acessórios utilizados para o tratamento térmico dos pós dos catodos (a) borbulhador, (b) bomba de vácuo mecânica, (c) programador da temperatura do forno, (d) forno tubular, (e) termopar e (f) cilindro de O_2	38
Figura 7	- (a) Sistema de filtração à vácuo, (b) resíduo da solução lixiviada sobre o filtro (Co_3O_4) e (c) solução aquosa lixiviada contendo os complexos metálicos de lítio e cobalto.....	39
Figura 8	- Fluxograma do processo de recuperação de Co e Li e ressíntese de LiCoO_2 via reação em estado sólido.....	40
Figura 9	- Fluxograma do processo para a recuperação do Co_3O_4 e a ressíntese do LiCoO_2 em reação em meio sol-gel.....	42
Figura 10	- Esquema da geometria da difração de raios X.....	44
Figura 11	- Confecção de eletrodos: (a) slurry sobre a folha de alumínio e (b) eletrodos cortados na forma de discos.....	46
Figura 12	- Cella eletroquímica utilizada para a caracterização eletroquímica das amostras.....	47
Figura 13	- (a) Catodo de LiCoO_2 de uma BIL descartada antes da extração do pó (material eletroativo), (b) fita de alumínio após a extração do material eletroativo e (c) pó extraído do catodo.....	51
Figura 14	- Difratomogramas de raios X dos materiais eletroativos como-extraídos dos catodos (a) E (SOH = 2,7%), (b) AH (SOH =	

40,1%), (c) AX (SOH = 13,9%) com ampliação do pico (003) e (d) BA (SOH = 76,2%).....	53
Figura 15 - Difratomogramas de raios X das amostras tratadas termicamente a 700 °C, durante 10 h em atmosfera de O ₂	56
Figura 16 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do material como-extraído do catodo de LiCoO ₂ (a) da bateria E (SOH = 2,7%) (b) da bateria AH (SOH = 40,1%) e (c) após o tratamento térmico de queima da amostra AH a 700 °C em atmosfera de O ₂	57
Figura 17 - Difratomogramas de raios X e refinamento Rietveld dos resíduos das lixiviações do pó do catodo tratado termicamente a 700 °C, identificado como Co ₃ O ₄ 58	
Figura 18 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de Co ₃ O ₄ , obtido por filtração da solução da amostra AH/TT lixiviada.....	59
Figura 19 - Difratomogramas de raios X com os refinamentos Rietveld dos produtos da recuperação do cobalto: (a) do precipitado CoC ₂ O ₄ .2H ₂ O e (b) do Co ₃ O ₄ (obtido da calcinação do CoC ₂ O ₄ .2H ₂ O em ar).....	61
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da recuperação do cobalto: (a) do precipitado CoC ₂ O ₄ .2H ₂ O e (b) do Co ₃ O ₄ (obtido da calcinação do CoC ₂ O ₄ .2H ₂ O em ar).....	62
Figura 21 - Difrátograma de raios X (a) do produto da calcinação da pasta de citrato complexado com Li e Co residual e (b) do Li ₂ CO ₃	64
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do Li ₂ CO ₃ recuperado descrito na Figura 21b.....	65
Figura 23 - Difrátograma de raios X do LiCoO ₂ ressintetizado via reação em estado sólido (AH _s) a partir de Co ₃ O ₄ e Li ₂ CO ₃ recuperados	66
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura do LiCoO ₂ ressintetizado via reação em estado sólido a partir dos compostos Co ₃ O ₄ e Li ₂ CO ₃ recuperados	67
Figura 25 - Difratomogramas de raios X dos produtos das ressínteses via reação em sol-gel realizadas nas amostras E e AX+BA	69
Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura do produto da ressíntese da	

amostra E realizada via reação em sol-gel (ressíntese E _g).....	70
Figura 27 - Capacidade de carga do LiCoO ₂ resintetizado por reação em sol-gel (sub-índice g) e por reação em estado sólido (sub-índice s), em função do número de ciclos de carga e descarga.....	71
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo resintetizado AH _s sob diferentes velocidades de varredura e apêndice mostrando uma ampliação de duas varreduras anódicas.....	72
Figura 29 - Intensidade dos picos das correntes catódica e anódica <i>versus</i> a raiz quadrada da velocidade de varredura dos voltamogramas.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de I_5 , C_5 e SOH determinados para as baterias utilizadas no desenvolvimento do trabalho	50
Tabela 2 - Indicação das amostras usadas na recuperação de compostos de Co e Li e na ressíntese do LiCoO_2	51
Tabela 3 - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões $I_{(003)}/I_{(104)}$ e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld, avaliados pelo fator de qualidade χ^2 , para as amostras como-extraídas.....	55
Tabela 4 - Concentração relativa em massa de LiCoO_2 e Co_3O_4 nas amostras tratadas termicamente, obtidas dos refinamentos.....	56
Tabela 5 - Parâmetros de rede dos Co_3O_4 (resíduos), proporções em massa de Co_3O_4 obtidos por refinamento Rietveld do difratograma do pó tratado termicamente e proporções em massa dos resíduos em relação as massas totais de pós lixiviados	59
Tabela 6 - Parâmetros de rede, razões $I_{(003)}/I_{(104)}$ e c/a obtidas por refinamento pelo método de Rietveld para os produtos das ressínteses realizadas vias reações em sol-gel em duas amostras	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BIL's	Baterias de íons de lítio
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i> (Interfase de Eletrólito Sólido)
SOH	<i>State of Health</i> (Estado de Saúde)
Anatel	Agência Nacional de Telecomunicações
Li	Lítio
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
Co	Cobalto
O	Oxigênio
Al	Alumínio
Si	Silício
Sn	Estanho
Cd	Cádmio
Bi	Bismuto
C-grafite	Carbono grafite
Li ⁺	Íon de lítio
Co ³⁺	Íon cobalto (III)
Co ⁴⁺	Íon cobalto (IV)
(C ₂ O ₄) ²⁻	Oxalato
O ₂	Gás oxigênio
CO ₂	Dióxido de carbono
CO ₃ ²⁻	Carbonato
Ni-MH	Níquel-hidreto metálico
LiCoO ₂	Óxido de cobalto litiado
LiNiO ₂	Óxido de níquel litiado
Li(Ni-Co-Mn)	Óxido de níquel-cobalto-manganês litiado
LiFePO ₄	Fosfato de ferro litiado
Mn ₃ O ₄	Óxido de manganês (II, III)
Fe ₃ O ₄	Óxido de ferro (II, III)
LiClO ₄	Perclorato de lítio
LiPF ₆	Hexafluorofosfato de lítio
LiBF ₄	Tetrafluoroborato de lítio
LiAsF ₆	Hexafluoroarsenato de lítio

LiSO ₃ CF ₃	Triflato de lítio
PC	Carbonato de propileno
EC	Carbonato de etileno
DMC	Dimetil carbonato
EMC	Etil-metil carbonato
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
C ₆ H ₈ O ₇	Ácido cítrico
C ₄ H ₆ O ₅	Ácido málico
C ₄ H ₇ NO ₄	Ácido aspártico
CH ₂ O ₂	Ácido fórmico
C ₂ H ₂ O ₄	Ácido oxálico
CoC ₂ O ₄	Oxalato de cobalto
CoC ₂ O ₄ .2H ₂ O	Oxalato de cobalto di-hidratado
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
Co(OH) ₂	Hidróxido de cobalto (II)
Co ₃ O ₄	Óxido de cobalto (II, III)
CoO	Óxido de cobalto (II)
Li ₂ CO ₃	Carbonato de lítio
Li ₃ PO ₄	Fosfato de lítio
Li ₂ O	Óxido de lítio
CH ₃ COOLi	Acetato de lítio
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
NH ₃	Amônia
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> (Plasma Acoplado Indutivamente)
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
CC	<i>Constant Current</i> (Corrente Constante)
CV	<i>Constant Voltage</i> (Potencial Constante)
C ₅	Capacidade de carga medida da bateria
C _N	Capacidade nominal da bateria

OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> (Potencial de Circuito Aberto)
I_5	Corrente usada para descarregamento completo de uma bateria em 5 h
χ^2	<i>Goodnes of fit</i> (Qualidade de ajuste)
$I_{(003)}$	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (003)
$I_{(104)}$	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (104)
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
n	Número inteiro
d	Distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller)
θ	Ângulo entre a radiação incidente e os planos hkl
CE	Como-extraído
TT	Tratamento térmico de queima
Res.	Resíduo
LMEM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
Lab. DRX	Laboratório de Difração de Raios X
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X
I	Corrente
E	Potencial
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódica
I_{pa}	Corrente de pico anódica
ΔE_p	Diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico
A	Área do eletrodo
D	Coeficiente de difusão
C	Concentração da solução
v	Velocidade de varredura na voltametria cíclica
n	Número de elétrons

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	COMPONENTES DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO	23
1.1.1	Materiais do Catodo	23
1.1.2	Materiais do Anodo	25
1.1.3	Eletrólito	26
1.2	FUNCIONAMENTO DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO	27
1.3	PROCESSOS DE RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	29
1.4	PROCESSOS DE RESSÍNTESE DE LiCoO_2	31
2	PROPOSTA DE TRABALHO	33
3	OBJETIVOS	34
3.1	OBJETIVO GERAL.....	34
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
4	PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1	DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE SAÚDE DAS BATERIAS (SOH)	35
4.2	ABERTURA DAS BATERIAS, EXTRAÇÃO DO MATERIAL DO CATODO E PREPARO DAS AMOSTRAS.....	36
4.3	LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	38
4.4	PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE COBALTO E LÍTIO E RESSÍNTESE DE LiCoO_2 VIA REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	39
4.4.1	Recuperação de Compostos de Co e Li.....	40
4.4.2	Ressíntese do Composto LiCoO_2	41
4.5	RESSÍNTESE DO LiCoO_2 VIA REAÇÃO EM SOL-GEL	42
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS PRODUTOS DOS PROCESSOS	43
4.6.1	Difração de Raios-X	43
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.6.3	Caracterização Eletroquímica: Ciclos de Carga e Descarga.....	46
4.6.4	Caraterização Eletroquímica: Voltametria Cíclica	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50

5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS BATERIAS.....	50
5.2	ABERTURA DAS BATERIAS, EXTRAÇÃO DO MATERIAL DOS CATODOS E FORMAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	50
5.3	COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CRISTALINA DOS CATODOS.....	52
5.3.1	Dos Pós Como-Extraídos dos Catodos.....	52
5.3.2	Dos Pós Tratados Termicamente.....	55
5.4	LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E SEUS PRODUTOS.....	57
5.5	RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE CO E LI.....	60
5.6	RESSÍNTESE DO LiCOO_2	66
5.6.1	Ressíntese via Reação em Estado Sólido.....	66
5.6.2	Ressíntese via Reação em Sol-Gel.....	67
5.7	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO LiCOO_2 RESSINTETIZADO.....	70
5.7.1	Ciclos de Carga e Descarga.....	70
5.7.2	Voltametria Cíclica.....	72
6	CONCLUSÃO.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

As baterias de íons de lítio (BIL's) foram lançadas em 1990 pela *Sony Corporation* e desde então ganharam mercado substituindo progressivamente as baterias de Ni-MH, até então empregadas como fonte de energia elétrica em telefones celulares, notebooks, câmeras digitais e outros equipamentos eletrônicos portáteis. Atualmente as BIL's dominam esse nicho de mercado, representando a tecnologia atual empregada na confecção de baterias de grande porte para carros elétricos e baterias estáticas armazenadoras de energia de fontes primárias, como a eólica e solar [1–3]. Essa substituição tecnológica ocorreu devido às melhores e mais adequadas características tecnológicas apresentadas em comparação às baterias recarregáveis já existentes no mercado: como alta capacidade de carga específica, alta densidade de energia específica, possibilidade de recarregamento, ciclo de vida longo, baixa auto-descarga, manuseamento seguro e baixa razão massa/volume [1].

As BIL's operam sob o princípio eletroquímico de intercalação iônica entre o catodo e o anodo, sendo o íon lítio (Li^+) o intercalante iônico. Portanto, os íons Li^+ atuam como os transportadores de carga, responsáveis pelas reações redox nos eletrodos, levando as BIL's suportarem em média 1000 ciclos de carga/descarga durante sua vida útil. Essa limitação se deve principalmente à deterioração dos materiais que compõem tanto o eletrólito como os eletrodos durante os ciclos de carga/descarga da bateria. Além disso, ocorre a formação de uma película sobre os grãos dos eletrodos (SEI- *Solid Electrolyte Interphase*) o que gera, conseqüentemente, um aumento na impedância da bateria, ou seja, aumento da resistência interna total, podendo ainda ocorrer falhas nos contatos elétricos dos componentes, fatores esses altamente influenciados pela temperatura de operação da bateria [1,4].

Apesar das vantagens acima mencionadas, as BIL's apresentam um custo relativamente alto, atribuído à composição química dos eletrodos (principalmente o catodo), do eletrólito aprótico e da tecnologia de fabricação. Adicionalmente, os compostos orgânicos presentes no eletrólito e nos materiais usados no catodo, como o cobalto, apresentam alta toxicidade.

Apesar dessas desvantagens, os benefícios no emprego das BIL's como fonte de energia elétrica em dispositivos móveis, são maiores que os

apresentados por outras tecnologias de baterias. Em virtude disso, a produção mundial dessas baterias cresceu muito nos últimos anos, passando a ser a principal fonte de energia elétrica para dispositivos portáteis. Segundo a Anatel, somente no Brasil, o ano de 2017 fechou com o número de 236,5 milhões de celulares habilitados, logicamente carregando uma bateria com duração média de 1000 ciclos de carga e descarga (aproximadamente 2 anos de duração) [5].

Com o aumento da demanda e, conseqüentemente, da produção de BIL para veículos elétricos e híbridos e somados ao seu uso já muito bem estabelecido em dispositivos elétricos portáteis, o consumo de compostos de lítio e de cobalto, principais metais utilizados atualmente na fabricação dos catodos dessas baterias, tem crescido progressivamente nas últimas décadas. Essa alta demanda pode vir comprometer a disponibilidade desses metais provenientes de seus minerais naturais, ocasionando elevação no custo de produção de BIL [6–8].

Dados referentes ao triênio de 2002-2005, estimam que a produção de BIL's foi responsável por quase 25% da demanda mundial de cobalto. Esse número vem aumentando progressivamente, pois a quantidade total de cobalto utilizado em uma bateria de lítio para um veículo elétrico típico é de aproximadamente 81,4 kg [7]. Além disso, entre os metais de transição, como manganês, ferro e níquel, o cobalto é o que apresenta o custo mais elevado de obtenção, devido a sua maior escassez na natureza. Outra característica negativa referente ao cobalto refere-se ao seu potencial carcinogênico, mutagênico e tóxico [7, 8].

No que se refere ao lítio, a sua produção mundial total em 2009 e 2010 foi de aproximadamente 18800 e 25300 toneladas, respectivamente, sendo que desse total, 27% foram empregados na produção de BIL's, além disso, o preço de compostos de lítio quase triplicaram nos últimos 10 anos. Alguns estudos estimam que a demanda anual dos EUA por veículos elétricos pode chegar a exigir 54000 toneladas de lítio em 2050, sob a suposição que 90% dos veículos serão elétricos, fazendo com que a demanda sobre os recursos de lítio sejam insustentáveis devido às restrições geoquímicas na extração do produto de fontes naturais já conhecidas (fontes primárias) [9]. Assim, para a continuidade do uso dessas baterias, o lítio deve ser provido, pelo menos em parte, de fontes secundárias, ou seja, de dispositivos que contenham essa material em sua

composição em quantidades consideráveis, como as próprias BIL's depois de exauridas.

Neste contexto, justifica-se o desenvolvimento de processos de recuperação e reciclagem de baterias de íons de lítio para extração de compostos de Li e de outros materiais estratégicos, como por exemplo, o cobalto [7,10]. Como definição, o termo reciclagem é usado para designar os processos e suas etapas que resultam em materiais de uso amplo, não apenas naqueles empregados na confecção de BIL's.

Com o aumento progressivo nas produções de BIL's e as constantes trocas de equipamentos eletrônicos por outros mais modernos pelos consumidores, há uma grande preocupação com relação ao destino final dessas baterias ao fim de seu uso. Em países em desenvolvimento, grande parte das baterias é descartada em lixos domésticos e conseqüentemente enviada para lixões e aterros sanitários. Visto que esses materiais são constituídos de substâncias químicas com alto potencial tóxico, dentre os quais, o cobalto presente no catodo e solventes orgânicos que compõe o eletrólito, o descarte incorreto acarreta diversos problemas, como contaminações de lençóis freáticos e de solo, pondo em risco a saúde dos seres vivos [6,11].

O Brasil possui uma legislação moderna sobre manejo de resíduos sólidos [12], mas não possui uma estrutura adequada para realização de coletas de baterias e conseqüentemente sua reciclagem. Dentre os problemas logísticos existentes, destaca-se a existência de poucos postos de coletas em todo o país, além da inexistência de programas eficazes de conscientização da população a respeito da maneira correta de descarte de BIL's usadas. Além disso, as poucas baterias que são coletadas são enviadas ou para o exterior ou para as pouquíssimas empresas de reciclagens existentes no país, tornando a reciclagem desse resíduo custosa e pouco eficiente [13].

A conscientização da população para o manejo correto dessas baterias ao fim de sua vida útil, implementando a reciclagem das BIL's de forma correta, poderia ser uma estratégia para a minimização dos impactos ambientais que o descarte incorreto pode acarretar.

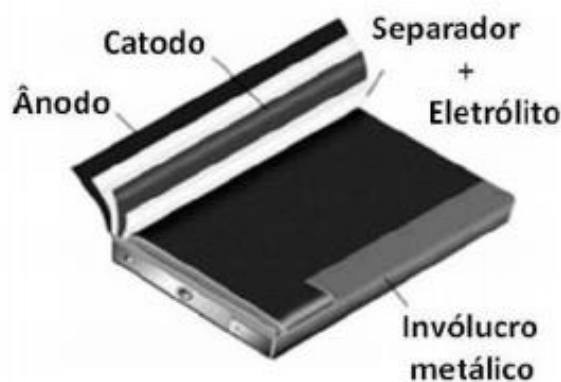
Sendo assim, a reciclagem para recuperar compostos metálicos dos componentes de BIL's descartadas, em especial os de cobalto e lítio, se torna justificável, tanto no ponto de vista econômico, quanto ambiental. A reciclagem das

BIL's é uma importante estratégia como fonte secundária desses materiais de alta escassez, tanto para garantir sua sustentabilidade, quanto na formação dos custos de produção de BIL's. Não menos importante, é o aspecto da reciclagem como gestão de resíduos urbanos para aliviar os impactos ambientais gerados pelos descartes desse tipo de bateria [6,14–16].

1.1 COMPONENTES DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO

As baterias de íons de lítio são compostas por dois eletrodos (catodo e anodo), um separador polimérico embebido em eletrólito composto de sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos, componentes eletrônicos de controle, de segurança (sensor de temperatura e circuito limitador de corrente e de voltagem e temperatura) e um invólucro metálico (de alumínio ou aço inoxidável), onde os componentes da bateria são fixados [1]. Os eletrodos e o separador são dispostos em camadas e enrolados na forma de um “rocambole” achatado, conforme apresentado na Figura 1, para as baterias do tipo prismática ou um “rocambole” tradicional, para as baterias do tipo cilíndrica.

Figura 1 - Componentes de uma bateria de íons de lítio



Fonte: adaptado de CHAGAS (2009) [17]

1.1.1 Materiais do Catodo

O catodo (eletrodo positivo da bateria) é formado por material eletroativo constituído tipicamente por pós de óxidos metálicos litiados, agregados

sobre uma folha de alumínio, atuando como coletor da carga eletrônica. Para promover a adesão do pó do material eletroativo do catodo à folha coletora de alumínio, utiliza-se um ligante orgânico polimérico, geralmente o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), o qual possui boa resistência mecânica, boa resistência à oxidação (ampla janela de potencial) e relativa flexibilidade.

O óxido de cobalto litiado (LiCoO_2) é o composto mais empregado como material catódico nessas baterias devido a sua alta capacidade de carga específica, estabilidade química e térmica e grande ciclabilidade [1,18]. No entanto, é também o catodo de maior custo, por conter em sua composição os metais cobalto e lítio, ambos provenientes de minerais relativamente escassos na natureza. Por conta disso, outros óxidos metálicos como LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , ligas $\text{Li}(\text{Ni-Co-Mn})$ e as olivinas do tipo LiFePO_4 vêm sendo estudados e já estão em uso no mercado como materiais eletroativos do catodo dessas baterias [1,19]. Contudo, esses materiais apresentam algumas limitações, como discutidas abaixo.

As ligas metálicas contendo Co, Ni e Mn com a composição típica $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ apresentam alta capacidade de carga específica ($\sim 180 \text{ mAhg}^{-1}$), maior estabilidade e maior retenção de carga em relação aos outros óxidos de catodos, além de apresentarem ótimas propriedades eletroquímicas. Contudo, comparados aos catodos de outros óxidos metálicos, possui maior custo de fabricação, síntese complexa e capacidade de carga altamente dependente dos processos e rotas envolvidos na síntese do material [19–21].

As olivinas do tipo LiFePO_4 são os materiais de catodos promissores, pois apresentam alta estabilidade térmica, mesmo quando a bateria está completamente carregada, são menos tóxicas e nocivas e têm baixo custo em relação aos outros materiais usados na fabricação de catodos. Contudo, possui baixa condutividade eletrônica, o que reduz sua capacidade de carga e seu desempenho [22–24].

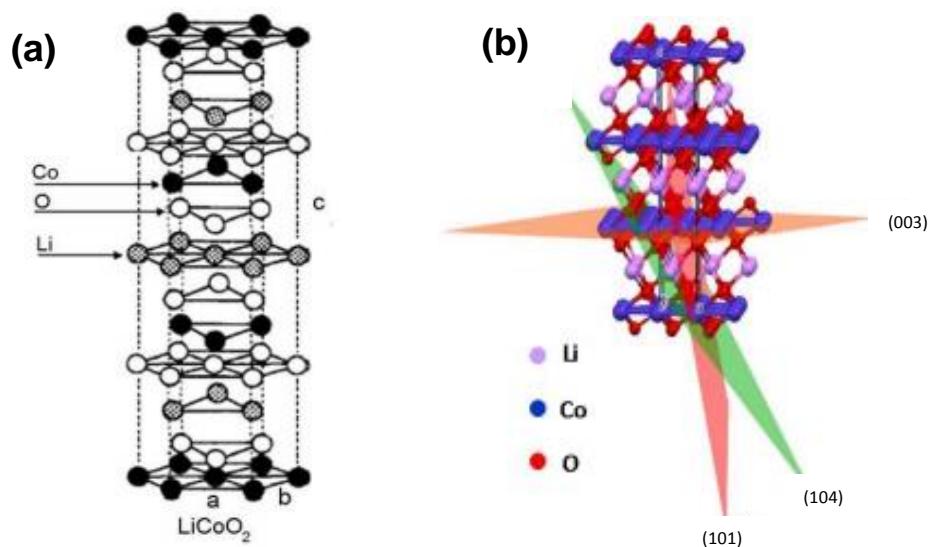
Embora o LiCoO_2 apresente uma menor capacidade de carga específica em comparação ao LiNiO_2 , o LiCoO_2 possui uma maior estabilidade térmica, pois o LiNiO_2 se decompõe mais facilmente com a temperatura, além de gerarem fases cristalinas irreversíveis durante o processo de carga/descarga da bateria [1,25].

Em relação ao LiMn_2O_4 , o LiCoO_2 possui maior capacidade de carga específica, melhor ciclabilidade e menor perda de carga quando as baterias ficam

longos períodos sem serem cicladas. Além disso, o LiMn_2O_4 sofre alterações estruturais (mudanças de fases cristalinas), durante os processos de ciclagens. A mudança de sua estrutura cristalina, próximo à temperatura ambiente devido ao efeito Jahn-Teller, ocasiona diminuição do desempenho eletroquímico da bateria [19,26–28].

Mesmo com o desenvolvimento desses novos materiais catódicos, o LiCoO_2 ainda é empregado em mais de 37% das BIL's utilizadas atualmente [29]. Este composto apresenta estrutura cristalina hexagonal, com parâmetros de rede $a = b \neq c$, formados por planos paralelos de átomos de Li e Co intercalados por planos de O, como apresentado na Figura 2.

Figura 2 - (a) Célula unitária do composto cristalino LiCoO_2 e (b) projeção de alguns planos cristalinos



Fonte: (a) Handbook de baterias [1] (b) a própria autora

1.1.2 MATERIAIS DO ANODO

No anodo (o eletrodo negativo da bateria), o material eletroativo mais empregado até o momento é o carbono-grafite, agregado sobre uma folha de cobre, que atua como coletor de carga eletrônica proveniente das reações redox da bateria. A utilização do grafite deve-se à sua alta capacidade de intercalação reversível de íons lítio e seu baixo potencial *versus* lítio [1].

Contudo, há pesquisas relacionadas à busca de melhores materiais eletroativos para anodos de baterias, principalmente materiais de carbono com

maiores proporções superfície/massa, o que assegura uma melhor condutividade elétrica. Dentre esses materiais, destacam-se o grafeno e nanotubos de carbono [30,31].

Outros materiais que vêm sendo estudados para serem empregados como materiais eletroativos do anodo são compostos à base de Al, Si, Sn, Cd e Bi, os quais na fase litiada (bateria carregada) dão origem aos compostos Li_9Al_4 , $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, LiCd e Li_3Bi , respectivamente [32–34].

A grande capacidade de intercalação iônica nos anodos de carbono-grafeno e nos compostos metálicos acima citados tem uma grande inconveniência, devido à grande expansão volumétrica da estrutura cristalina com inserção de íons de Li, gerando trincas e fragmentos no material. Este dano estrutural acaba por limitar o uso desses materiais como novos anodos em BIL [35,36]. Estudos para a resolução desse problema vêm sendo realizados para superar esses desafios. Outros compostos à base de metais de transição, como o Mn_3O_4 e o Fe_3O_4 , também têm sido modificados e testados como materiais anódicos [37].

1.1.3 Eletrólito

Quatro diferentes tipos de eletrólitos têm sido utilizados em BIL's: líquidos, géis, poliméricos e cerâmicos. Como principal característica, o eletrólito deve possuir alta condutividade iônica, baixa condutividade eletrônica e estabilidade em ampla janela de potencial [1].

O eletrólito em gel é composto por sais de lítio dissolvidos em polímero de alto peso molecular, além de possuir solventes orgânicos que são absorvidos pelo polímero. O eletrólito polimérico é constituído apenas por sais de lítio dissolvidos em um polímero, como o eletrólito em gel, mas não há a presença de solventes. O eletrólito cerâmico é composto apenas por um material inorgânico sólido contendo Li em sua estrutura, com condutividade iônica (Li) muito dependente da temperatura [1,13].

O eletrólito líquido, o tipo mais utilizado em BIL's, é composto por sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos. Os sais mais empregados são o perclorato de lítio (LiClO_4), hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6), tetrafluoroborato de lítio (LiBF_4), hexafluoroarsenato de lítio (LiAsF_6) e triflato de lítio (LiSO_3CF_3). Esses sais têm como principal função, promover o transporte de íons entre os eletrodos,

durante os processos de carga/descarga. Os solventes orgânicos mais utilizados são carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), dimetil carbonato (DMC) e etil-metil carbonato (EMC), no qual o sal de lítio pode estar dissolvido em um destes solventes ou em misturas binárias, ternárias e quaternárias. A vantagem na utilização de misturas de solventes é o aumento da condutividade iônica, da estabilidade térmica e principalmente o aumento da janela de potencial de estabilidade eletroquímica do eletrólito, conseqüentemente, melhorando o desempenho da bateria [1,38].

1.2 FUNCIONAMENTO DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO

Baterias de íons de lítio são baterias secundárias que convertem energia química em energia elétrica e vice-versa, funcionando em ciclos desses dois tipos de energias: armazenamento (química) - conversão (elétrica) - armazenamento (química).

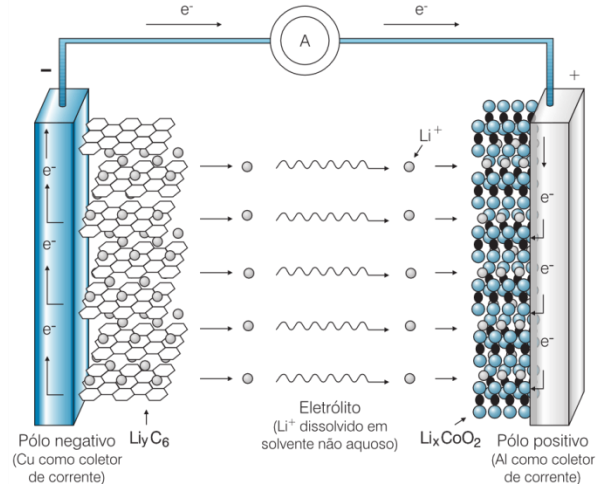
O funcionamento dessas baterias se baseia em reações redox sob a intercalação de íons de lítio (Li^+) do eletrólito para o interior de um dos eletrodos e de-intercalação de Li^+ do eletrodo oposto (ou complementar) para o eletrólito. Quando um dos eletrodos recebe os íons Li^+ , os elementos químicos metálicos constituintes desse eletrodo são reduzidos por elétrons gerados na oxidação do eletrodo oposto que, simultaneamente, libera Li^+ para o eletrólito.

Durante o processo de carregamento da bateria, ocorrem processos redox não espontâneos, via aplicação de uma diferença de potencial externo entre os eletrodos da bateria, forçando íons lítios migrarem do catodo (Li_xCoO_2) para o eletrólito e do eletrólito para o anodo (Li_yC_6). Concomitantemente há a migração de elétrons via circuito externo do catodo para o anodo, fazendo com que os átomos de carbono-grafite sejam reduzidos e os íons de Co sejam oxidados (reações de oxidação-redução – processo redox).

No processo espontâneo de descarregamento da bateria ocorre o processo inverso ao das reações redox de carregamento. Neste processo, os íons lítio migram do anodo ao eletrólito e deste para o catodo, ocorrendo a oxidação do carbono-grafite e a redução do íon de Co, via um circuito externo (um dispositivo) que conecta eletricamente os dois eletrodos da bateria.

A Figura 3 ilustra o princípio de funcionamento das baterias de íons de lítio.

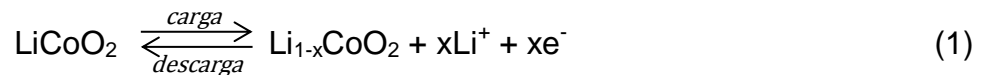
Figura 3 - Princípio de funcionamento de uma bateria de íons de lítio em processo de descarga



Fonte: Bocchi, Ferracin e Biaggio (2000) [39]

As reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos das baterias de íons lítio durante o processo de carga e descarga são apresentadas nas reações descritas em (1), (2) e (3).

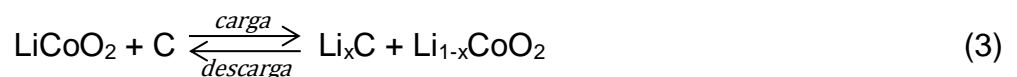
No catodo de Li_xCoO_2 :



No anodo de carbono-grafite:



Reação global:



Durante o carregamento e o descarregamento da bateria o composto Li_xCoO_2 do catodo altera a estequiometria do Li para valores entre 0,5 e 1,0 [40].

1.3 PROCESSOS DE RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

A reciclagem e recuperação de compostos metálicos dos componentes das BIL's descartadas são de grande importância nos aspectos ambientais e econômicos. Como já foi dito, o objetivo é extrair e reciclar os materiais presentes nos componentes da bateria, que, após processados, possam ser utilizados em outras aplicações tecnológicas ou mesmo na confecção de novas baterias, ajudando a minimizar e até mesmo a suprir a demanda por materiais de interesse tecnológico, especialmente os escassos, como cobalto e lítio.

Para que um processo de reciclagem seja viável industrialmente é fundamental que os materiais sejam obtidos separadamente, fornecendo compostos metálicos e não metálicos de interesse específico.

Dessa forma, diversos processos físicos e principalmente químicos têm sido utilizados e amplamente estudados para a reciclagem das BIL's, indo desde a separação mecânica dos componentes da bateria até a recuperação de compostos dos elementos químicos presentes nesses componentes. Vários desses processos já são usados industrialmente, mas a busca pelo desenvolvimento de novos métodos e tecnologias está em constante pesquisa, tendo o foco em reciclar e recuperar o maior número de componentes possíveis das BIL's, reciclar BIL's de diferentes composições químicas, formular processos contínuos e com a menor quantidade de etapas possíveis, visando baixo custo operacional e de mínimo impacto ambiental e, quando possível, com etapas em circuito fechado, ou seja, que os produtos das etapas intermediárias possam ser usados para produzir o mesmo produto submetido à reciclagem [41–45].

Processos físicos são geralmente compostos de etapas de separação manual ou mecânica e de pirólise da bateria ou de seus componentes. São processos utilizados para reduzir o volume de resíduos, separar e enriquecer os componentes das baterias. Esses processos fazem uso de aquecimento dos componentes das BIL's em forno com atmosfera e temperaturas controladas, com tempos de aquecimento não padronizados, podendo muitas vezes ser utilizados como um passo intermediário para as etapas de lixiviação ácida ou básica. Os processos físicos apresentam as desvantagens de não separarem completamente todos os componentes das BIL's, não permitirem a recuperação de compostos

orgânicos, e, além disso, ter a necessidade de instalação de equipamentos para a purificação de gases que são emitidos durante os tratamentos térmicos [42,44–47].

Os processos químicos envolvem principalmente a lixiviação, podendo ser ácida, básica ou até via emprego de aminoácidos como a glicina; a extração de compostos metálicos com solventes orgânicos; precipitação química; bioprocessamento e processos eletroquímicos [42,46,48]. A função do agente lixiviante consiste em dissolver os compostos metálicos em uma solução, para serem recuperados posteriormente por precipitação química, através da alteração de pH, da adição de um reagente ou também por eletrólise [49–52]. Durante os processos químicos para recuperação de todos os componentes das BIL's, faz-se necessário o emprego de vários processos, sendo que cada um deles é constituído de diversas etapas intermediárias.

Dentre todos os processos de reciclagem já estudados e utilizados, um dos métodos químicos mais empregados para a recuperação de compostos desses metais consiste na lixiviação ácida dos componentes de baterias contendo elementos metálicos seguida de precipitação química. Ácidos minerais como HCl [53,54], HNO₃ [55–57] e H₂SO₄ [50,51,58,59] além de orgânicos como o ácido cítrico (C₆H₈O₇) [60,61] ácido málico (C₄H₆O₅), ácido aspártico (C₄H₇NO₄) [60], ácido oxálico (C₂H₂O₄) [62] e ácido fórmico (CH₂O₂) [63] têm sido usados como agentes lixiviantes. Contudo, o uso de ácidos orgânicos nas lixiviações é mais recomendável, pois podem ser reciclados posteriormente a um menor custo, são ácidos menos agressivos ao meio ambiente e podem ser utilizados como agentes quelantes, precipitantes e até mesmo como agente redutor durante o processo de reciclagem [62–66].

Nos processos de reciclagem das BIL's, o cobalto presente no material eletroativo do catodo é usualmente precipitado na forma de oxalato (CoC₂O₄) [62,67], hidróxido (Co(OH)₂) [68] e óxido (Co₃O₄) [67] enquanto que o lítio tem sido recuperado nas formas de carbonato (Li₂CO₃) [69,70] e fosfato (Li₃PO₄) [54,71].

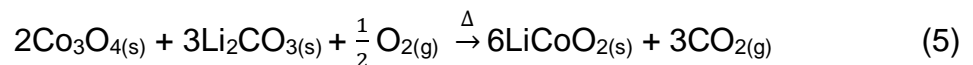
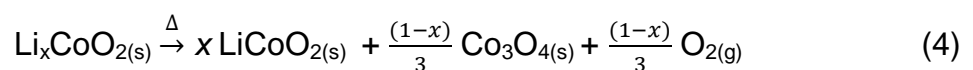
Embora sejam conhecidos processos para precipitação do cobalto de solução lixiviada por ácido orgânico, em particular pelo ácido cítrico [52,72], a recuperação de lítio na forma de um precipitado de carbonato, por meio da adição de outros reagentes precipitantes, não é possível, devido à alta estabilidade do complexo formado entre o metal e o quelante citrato [52,65].

1.4 PROCESSOS DE RESSÍNTESE DE LiCoO_2

Além da recuperação de compostos metálicos dos componentes de baterias de íons de lítio a re-funcionalização ou ressíntese do material eletroativo do catodo dessas baterias pode ser entendida como outro tipo de reciclagem, onde o produto final é o próprio óxido metálico litiado proveniente do catodo extraído de uma bateria descartada (exaurida ou não), com composição estequiométrica Li_1CoO_2 , estrutura cristalina ordenada e sem defeitos estruturais. A ressíntese de LiCoO_2 pode ser realizada via reação em estado sólido ativadas termicamente ou também via reação sol-gel.

A ressíntese do composto Li_xCoO_2 extraído do catodo de uma bateria descartada consiste em obtê-lo na composição estequiométrico Li_1CoO_2 , ordenado e sem defeitos estruturais, em processos que podem ou não incluir outros compostos comerciais, como o Li_2CO_3 e Co_3O_4 , como reagentes nas reações de ressíntese.

Dentre os métodos de ressíntese que faz uso de reagentes comerciais à base de Li destaca-se a decomposição térmica em altas temperaturas do composto Li_xCoO_2 , mostrada na reação (4), transformando o produto da reação Co_3O_4 em LiCoO_2 , por reação em estado sólido com Li_2CO_3 , conforme a reação (5) [73–76]



Deve ser notado que os produtos da reação Co_3O_4 e o composto estequiométrico Li_1CoO_2 são formados em conjunto nas mesmas partículas e não como produtos separados. Na ressíntese em alta temperatura apenas o Co_3O_4 reage com o Li_2CO_3 devido a alta estabilidade térmica do composto estequiométrico Li_1CoO_2 . O resultado final da reação é que cada partícula dos pós dos reagentes se transforma em um único composto homogêneo Li_1CoO_2 .

Outro método de ressíntese que faz uso de reagentes comerciais contendo Li, no caso o acetato de lítio CH_3COOLi , também é baseado nos produtos

da decomposição térmica do Li_xCoO_2 , LiCoO_2 e Co_3O_4 , onde após a lixiviação desses produtos da decomposição, o acetato é usado para corrigir a estequiometria Li:Co da solução. O composto estequiométrico Li_1CoO_2 é obtido em seguida por precipitação química, como descrito em detalhes no item 4.5 [77].

São poucos os processos de ressíntese do LiCoO_2 onde não é usado nenhum reagente comercial contendo Li, ou seja, onde o produto Li_1CoO_2 é obtido a partir de reagentes secundários provenientes do próprio material do catodo Li_xCoO_2 [29,41], sendo, então, uma das motivações desse trabalho. Processos desse tipo são denominados de ciclo fechado.

2 PROPOSTA DE TRABALHO

Até o presente momento não foram encontradas na literatura metodologias para a obtenção de lítio na forma de carbonato, a partir de uma solução de compostos litiados lixiviados com ácido cítrico. Tendo isso em consideração, foi proposto neste trabalho o desenvolvimento de um processo contínuo e sequencial para a recuperação de compostos de cobalto e de lítio por lixiviação do material extraído do catodo de LiCoO_2 de baterias descartadas de telefone celular com ácido cítrico. O cobalto é recuperado nas formas de $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Co_3O_4 e o lítio na forma de Li_2CO_3 . O método para recuperação do lítio é original, quimicamente simples, de baixo custo e poderá ser escalonado industrialmente. Mostramos também que esse processo permite a ressíntese do composto LiCoO_2 em circuito fechado, partindo-se do óxido de cobalto e carbonato de lítio recuperados do próprio catodo Li_xCoO_2 de BIL's descartadas, assim descrito Li_xCoO_2 eletroquimicamente inativo (das BIL's descartadas) $\rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ e Li_2CO_3 recuperados (processo) \rightarrow reação em estado sólido $\rightarrow \text{Li}_1\text{CoO}_2$ ativo (ressintetizado).

Além da ressíntese de LiCoO_2 via reação em estado sólido, mostramos também outro método de ressíntese, por meio de reação em sol-gel: Li_xCoO_2 eletroquimicamente inativo (das BIL's descartadas) \rightarrow solução de citratos de cobalto e de lítio \rightarrow evaporação/calцинаção $\rightarrow \text{Li}_1\text{CoO}_2$ ativo (ressintetizado).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Propor processos para recuperação de compostos de cobalto e lítio e a ressíntese do composto LiCoO_2 a partir do material extraído de catodos Li_xCoO_2 de baterias descartadas, por meio de processos contínuos e sequenciais, utilizando como agente lixiviante o ácido cítrico, um ácido orgânico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Recuperar os metais cobalto e lítio extraídos de catodos LiCoO_2 de BIL's descartadas, nas formas de oxalato de cobalto e carbonato de lítio, respectivamente;
- ✓ Realizar a ressíntese do material eletroativo LiCoO_2 , por meio de reação em estado sólido, utilizando como precursores os compostos de cobalto e lítio recuperados;
- ✓ Realizar a ressíntese do material eletroativo LiCoO_2 , por meio de reação em sol-gel, utilizando parte dos compostos recuperados como precursores;
- ✓ Caracterizar os materiais recuperados e ressintetizados por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- ✓ Caracterizar eletroquimicamente todos os materiais ressintetizados, por meio de ciclos de carga-descarga e parte deles por voltametria cíclica.

4 PARTE EXPERIMENTAL

As BIL's descartadas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho foram fornecidas pela empresa de telefonia Sercomtel Celular S. A. Foram utilizadas quatro baterias de diferentes marcas e modelos, designadas como E, AH, AX e BA nos ensaios e validação dos processos de recuperação e ressínteses, a serem descritos.

4.1 DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE SAÚDE DAS BATERIAS (SOH)

Para determinar o estado de saúde (SOH - do inglês *State of Health*) das baterias utilizadas, as BIL's foram cicladas em um multipotenciostato/galvanostato da marca Arbin Instruments (MSTAT 8000, BT2000). Para isso, foram aplicados ciclos de carga/descarga no intervalo de potencial de 3,6 a 4,2 V pelo protocolo CC-CV [78]. Para o carregamento, aplicou-se uma corrente constante de 200 mA até o potencial de corte de 4,2 V, mantendo-se esse potencial (CV) até a corrente decair para o valor de 1,0 mA. Para o processo de descarga, foi aplicada uma corrente constante (CC), mensurada pela taxa 0,2C, onde C é a capacidade de carga da bateria em mAh determinada pelo fabricante, até o potencial de 3,6 V, mantendo-se esse potencial até a corrente decair para 1 mA. A capacidade de carga da bateria C_5 é obtida no ciclo de descarga (CC) sob a corrente 0,2C ou equivalentemente I_5 pela Equação 1:

$$C_5 = I_5 (mA) \cdot 5 (h) \quad \text{Equação 1}$$

Com o resultado de C_5 obtido, o SOH foi determinado pela razão entre esta carga fornecida no descarregamento e a capacidade nominal da bateria, C_N , vide Equação 2:

$$SOH = \frac{C_5}{C_n} \cdot 100\% \quad \text{Equação 2}$$

A descrição das baterias usadas nesse trabalho e os correspondentes valores de SOH são mostrados na Tabela 1 da seção Resultados e Discussões, página 50.

4.2 ABERTURA DAS BATERIAS, EXTRAÇÃO DO MATERIAL DO CATODO E PREPARO DAS AMOSTRAS

Após serem cicladas três vezes, com o último ciclo de carga/descarga finalizado no estado descarregado, as baterias foram abertas manualmente. Após retirados os plásticos e adesivos envolvendo as caixas metálicas (invólucro) das BIL's, elas foram mergulhadas em nitrogênio líquido, para evitar possível combustão do eletrólito e explosão da bateria durante os procedimentos de corte da caixa da bateria. Com uma serra portátil (*DremelMultiPro*, Modelo 395 T6) foram realizados dois cortes um em cada extremidade e um corte na lateral da caixa das baterias dando acesso ao “rocambole”, formado pelos dois eletrodos e o separador. O rocambole foi retirado do invólucro metálico e transferido para um balão de vidro para a extração do eletrólito por evaporação em vácuo, seguido de condensação em armadilha de nitrogênio.

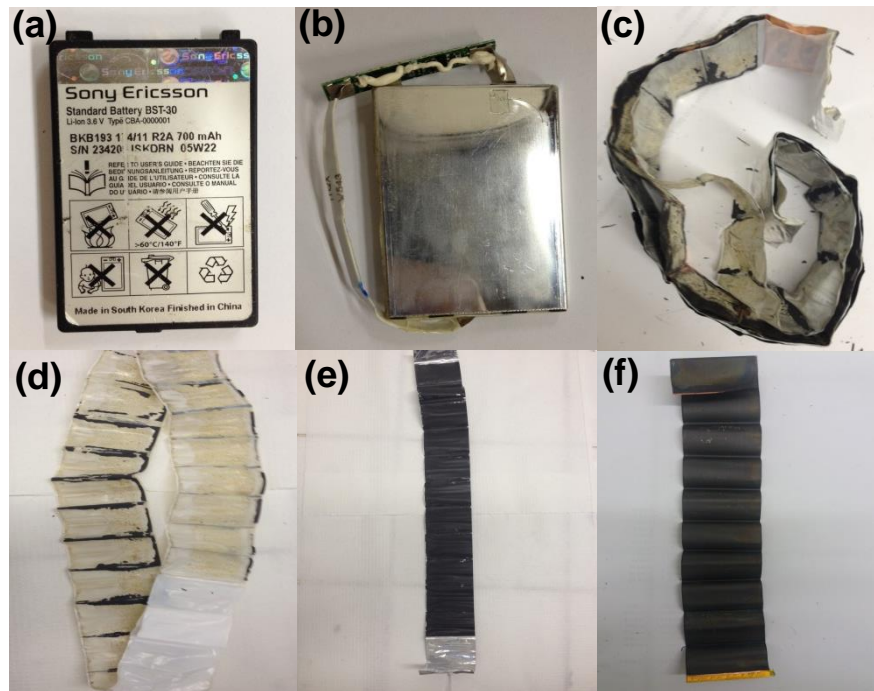
O balão de vidro foi mantido em vácuo e aquecido com uma manta térmica a 120 °C durante 90 minutos. Ao final da secagem, o “rocambole” foi retirado do balão de vidro, transportado para capela e mantido sob exaustão por 24 horas, a fim de se evaporar o eletrólito remanescente, quando então foi desenrolado para separação dos eletrodos. O sistema para extração a vácuo do eletrólito das BIL's é mostrado na Figura 4 e os componentes de uma bateria são mostrados na Figura 5.

Figura 4 - Sistema para extração do eletrólito a vácuo: (a) balão de fundo redondo, (b) condensador, (c) barômetro e (d) bomba de vácuo mecânica



Fonte: Silva (2015) [78]

Figura 5 - Componentes de uma bateria típica de telefone celular: (a) bateria fechada, (b) invólucro metálico, (c) eletrodos e separador após serem desenrolados, (d) separador, (e) catodo e (f) anodo



Fonte: a própria autora (2018)

O material do catodo ($\text{LiCoO}_2 + \text{PVDF} + \text{C-grafite}$) de cada bateria foi descolado do correspondente coletor de alumínio por raspagem manual. O pó obtido foi lavado em água destilada sob agitação ultrassônica durante 30 minutos e deixado em repouso durante 24 horas para a decantação e sua separação da água residual.

O pó assim obtido para cada catodo foi seco em uma estufa em aproximadamente $45\text{ }^\circ\text{C}$, em seguida macerado em um almofariz e peneirado sob malha de $90\text{ }\mu\text{m}$ de abertura (170 mesh) para desagregação e homogeneização do tamanho das partículas dos pós.

Para testar os processo de recuperação e ressíntese propostos no trabalho foi formado um conjunto de amostras a partir destes pós, como descrito na Tabela 2 da seção de Resultados e Discussões, página 51.

Como os processos de recuperação e ressíntese aqui propostos partem dos produtos da decomposição térmica do material extraído dos catodos das baterias estudadas, parte do pó de cada catodo foi submetido a um tratamento térmico em um forno tubular (FT – 1.200 – GAS), Figura 6, a $700\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de oxigênio de $2,0\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, durante 10 horas, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 6 - Forno e acessórios utilizados para o tratamento térmico dos pós dos catodos (a) borbulhador, (b) bomba de vácuo mecânica, (c) programador da temperatura do forno, (d) forno tubular, (e) termopar e (f) cilindro de O₂



Fonte: a própria autora (2018)

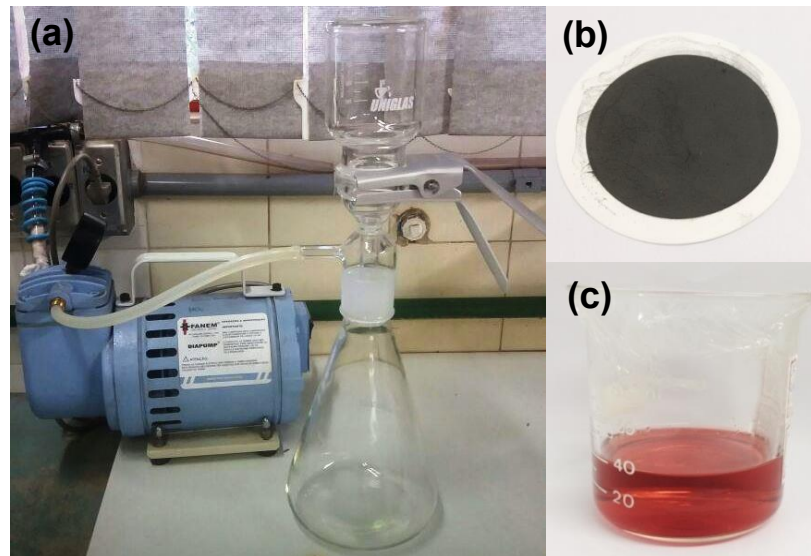
Para analisar e identificar as fases cristalinas das amostras como-extraídas, daquelas submetidas ao tratamento térmico de queima e dos produtos resultantes dos processos de recuperação e ressíntese, foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX), seguido de refinamento Rietveld nos correspondentes difratogramas. A morfologia das amostras foi analisada nas imagens dos pós obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.3 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Após tratado termicamente, os pós dos catodos das três amostras (E, AH e AX+BA) foram lixiviados individualmente em solução de ácido cítrico 1,25 mol L⁻¹ e peróxido de hidrogênio 1% (v/v), sob uma razão de 20 g L⁻¹, a 90 °C durante 30 min. As soluções lixiviadas foram filtradas a vácuo em um sistema de filtração (Figura 7a) utilizando um filtro membrana de éster de celulose com 0,45 µm de poro. O resíduo (Figura 7b) foi identificado como sendo o composto Co₃O₄ por difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld, como mostrado na seção

Resultados e Discussões. As soluções aquosas filtradas (Figura 7c) foram utilizadas para obtenção dos compostos de cobalto e lítio, e também para ressíntese de LiCoO_2 via reação em sol-gel.

Figura 7 - (a) Sistema de filtração a vácuo, (b) resíduo da solução lixiviada sobre o filtro (Co_3O_4) e (c) solução aquosa lixiviada contendo os complexos metálicos de lítio e cobalto

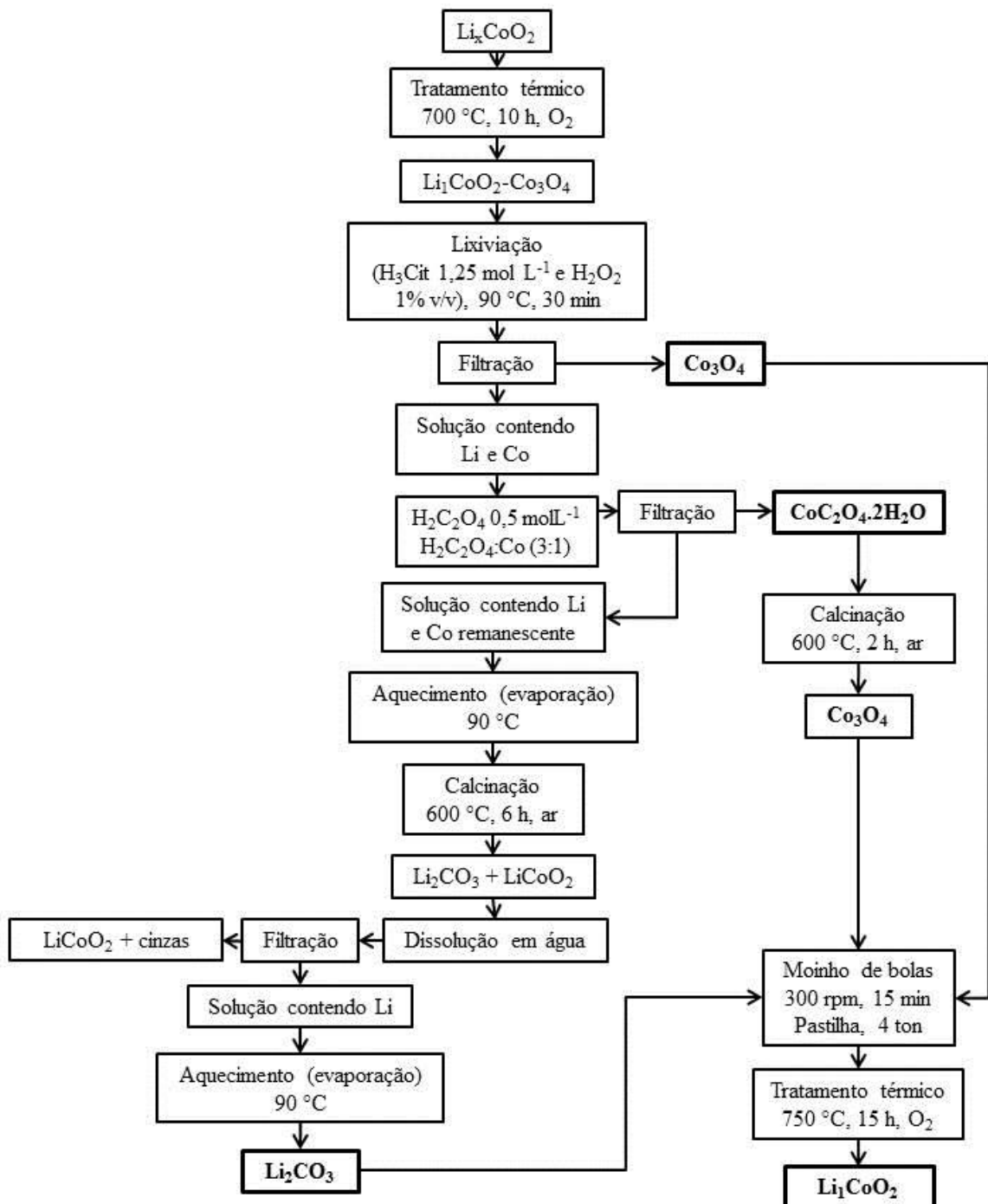


Fonte: a própria autora (2018)

4.4 PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE COBALTO E LÍTIO E RESSÍNTESE DE LiCoO_2 VIA REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

A Figura 8 apresenta um fluxograma do processo em circuito fechado desenvolvido para a recuperação de compostos de cobalto ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Co_3O_4) e de lítio (Li_2CO_3) a partir do catodo Li_xCoO_2 extraído de baterias descartadas. Esses compostos recuperados foram usados como reagentes precursores para o processo de ressíntese do LiCoO_2 , por meio de uma reação em estado sólido. Detalhes das etapas desses processos são descritos nos itens 4.4.1 e 4.4.2.

Figura 8 - Fluxograma do processo de recuperação de Co e Li e ressíntese de LiCoO_2 via reação em estado sólido



Fonte: a própria autora (2018)

4.4.1 Recuperação de Compostos de Co e Li

Para a recuperação dos compostos de metais cobalto e lítio utilizou-se a solução lixiviada da amostra AH. Nesta solução, contendo os respectivos

complexos metálicos de cobalto e lítio, foi adicionado gota a gota uma solução de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção molar 3:1 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:Co), resultando em precipitado de cobalto de cor rósea, que retirado por filtração, foi lavado com água destilada e seco. Calcinado em um forno mufla (Nova Técnica) a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 h em ar, a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, resultou em um pó fino de cor preta. O precipitado rósea foi identificado como o oxalato de cobalto di-hidratado, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e seu produto de calcinação como o óxido Co_3O_4 , como será mostrado nas análises por difração de raios X.

Após a filtração do precipitado de cobalto, a solução resultante foi aquecida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ para evaporação da água até a formação de uma solução pastosa, que calcinada em um forno mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 h em ar, a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, resultou em um pó cinza que foi dissolvido em água destilada e, em seguida, filtrado. A solução foi novamente aquecida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ até a formação de um precipitado branco, identificado por DRX como o composto Li_2CO_3 . Foram obtidas imagens de MEV desse composto.

4.4.2 Ressíntese do Composto LiCoO_2

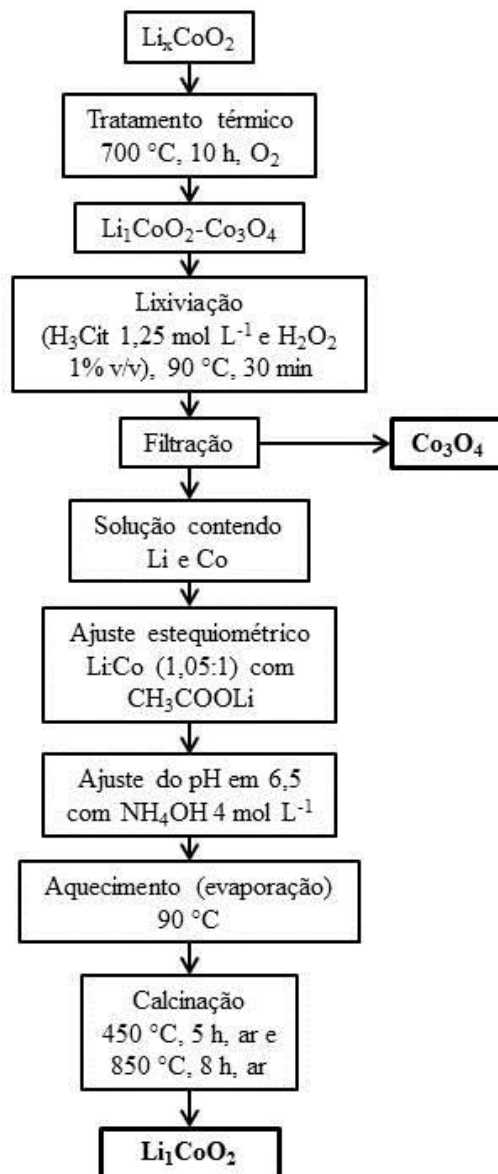
Os compostos Co_3O_4 e o Li_2CO_3 obtidos como produtos da recuperação de cobalto e lítio, foram utilizados como precursores para ressíntese do composto estequiométrico LiCoO_2 via reação em estado sólido, denominada de ressíntese AH_s . Uma mistura desses compostos na razão molar 1,1:1 (Li:Co), homogeneizada em moinho de bolas a 300 rpm durante 15 minutos, foi compactada na forma de pastilhas de 10,0 mm de diâmetro, sob uma pressão de 4 toneladas durante 10 minutos.

A ressíntese do LiCoO_2 foi realizada sob reação por calcinação da pastilha no forno tubular a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de oxigênio de $2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, durante 15 h, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A fase cristalina e os parâmetros de rede do produto da reação de ressíntese foram determinados por refinamento Rietveld do difratograma e sua morfologia por imagens de MEV.

4.5 RESSÍNTESE DO LiCoO_2 VIA REAÇÃO EM SOL-GEL

Foram realizadas duas ressínteses do composto LiCoO_2 a partir de amostras diferentes, sendo uma ressíntese feita com a amostra E e outra com a amostra AX+BA, denominadas de E_g e $(AX+BA)_g$, respectivamente. A Figura 9 descreve as etapas desse processo para a realização da ressíntese de LiCoO_2 via reação em sol-gel.

Figura 9 - Fluxograma do processo para a recuperação do Co_3O_4 e ressíntese do LiCoO_2 em reação em meio sol-gel



Fonte: a própria autora (2018)

A partir da retirada do resíduo Co_3O_4 das respectivas soluções lixiviadas de cada amostra, a razão molar Li:Co de cada solução foi ajustada na proporção 1,05:1, com acetato de lítio (CH_3COOLi), o valor do pH foi ajustado para 6,5 com solução de NH_4OH 4 mol L^{-1} para promover a precipitação química. A solução resultante foi então aquecida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, para evaporação da água, resultando na formação de uma solução pastosa.

O precipitado pastoso foi tratado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ em ar durante 5 horas para a queima dos compostos orgânicos e calcinado a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas, concluindo assim o processo de ressíntese do composto LiCoO_2 . Ambos os tratamentos térmicos foram realizados em forno mufla.

Para identificar o produto da ressíntese, foram realizadas medidas de DRX, seguido de refinamento Rietveld no difratograma obtido e também medidas de MEV, para análise da morfologia do pó obtido.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS PRODUTOS DOS PROCESSOS

4.6.1 Difração de Raios-X (DRX)

Como todos os compostos como-extraídos dos catodos das baterias e os resultantes das várias etapas dos processos descritos nas Figuras 8 e 9 eram cristalinos, a determinação das suas composições químicas, massas relativas naqueles compostos multifásicos, fórmula química (estequiometria) e parâmetros de rede puderam ser obtidos unicamente por refinamentos pelo método de Rietveld nos difratogramas de raios X desses compostos. Esse método de análise é vantajoso sobre outros comumente usados, como ICP e absorção atômica, devido ao amplo espectro de informações composicionais e estruturais que podem ser obtidas de um único difratograma.

Na determinação da fórmula química do pó como-extraído do catodo foi empregada a lei de Vegard [79] e a curva da dependência do parâmetro de rede c com a composição x do composto Li_xCoO_2 ($0,5 \leq x \leq 1$), publicada na literatura, como curva de calibração [80].

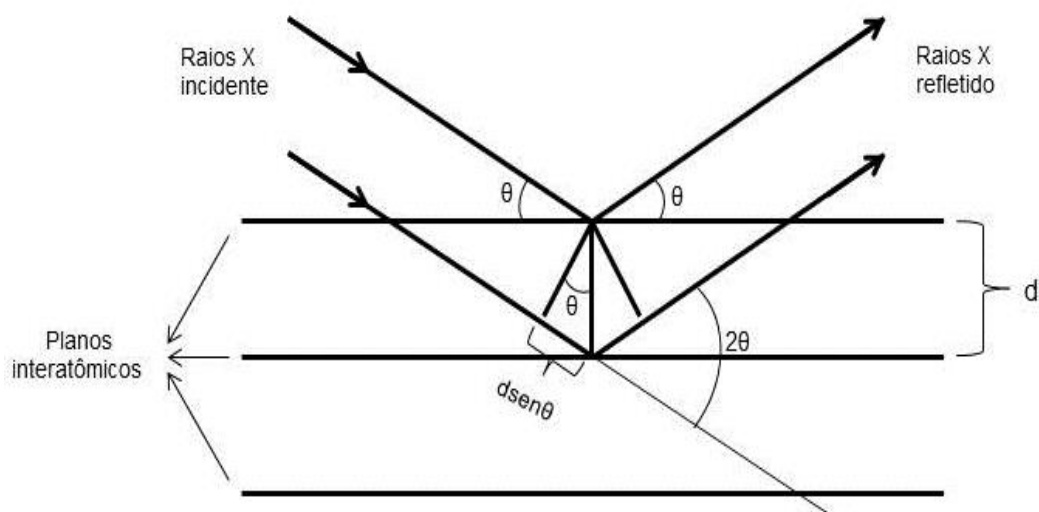
Na técnica de DRX, um feixe de raios X incidente sobre um conjunto de planos cristalinos com ângulo θ , é refletido no mesmo ângulo, pelos vários planos do cristal. Quando a diferença entre os caminhos óticos, seguido pelo feixe incidente

e refletido nos vários planos paralelos, for um número inteiro de comprimentos de onda da radiação de raios X incidente, haverá um espalhamento em fase, que será detectado como um pico no espectro de difração. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, Equação 3, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo entre a radiação incidente e os planos hkl . Fazendo a alteração do ângulo de incidência, θ , é possível varrer os diferentes entre grupos de planos cristalinos que compõem o cristal, resultando em um espectro de difração, também conhecido como difratograma de raios X. A Figura 10 ilustra o esquema de difração de raios X no qual a técnica se fundamenta.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Equação 3

Figura 10 - Esquema da geometria da difração de raios X



Fonte: a própria autora

As medidas de DRX foram realizadas no Lab DRX pertencente ao Laboratório de Análises por técnicas de Raios X (LARX), da Universidade Estadual de Londrina. Os difratogramas de raios X foram obtidos na configuração Bragg-Brentano em um difratômetro Panalytical X'Pert PRO MPD, sob radiação Cu-K α ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), em 2θ com range de $15-90^\circ$, passo de tempo de 3,0 s por ponto e passo angular de $0,02^\circ$. As identificações de fases e os refinamentos pelo método

de Rietveld foram realizados usando-se o programa computacional X'Pert HighScore Plus.

O método de refinamento Rietveld é baseado no ajuste entre o espectro de difração de raios X obtido das amostras com um espectro simulado, que leva em conta uma grande quantidade de parâmetros cristalográficos pré-conhecidos ou atribuídos, que são progressivamente alterados (refinados) para se obter o melhor ajuste possível. A qualidade desse refinamento é estimada por vários parâmetros e, entre eles, o parâmetro χ^2 (*goodnes of fit*), que para valores para χ^2 menores que 5 indica um bom ajuste entre os difratograma obtido experimentalmente e o calculado pelos refinamentos [78,81,82].

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal da imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra [83].

O feixe de elétrons gerado a partir de um filamento aquecido, geralmente de tungstênio, é acelerado por uma diferença de potencial e ao interagir com a amostra, produz elétrons e fótons, os quais são convertidos em sinal de vídeo ao serem coletados por detectores adequados. As imagens formadas são utilizadas para fazer as análises morfológicas das amostras [83].

A resolução espacial da imagem da mostra depende da energia com que as partículas e/ou raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra são detectadas pelo detector. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que ela resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra [83].

As imagens dos pós como-extraído e tratado termicamente, dos compostos de cobalto e lítio obtidos nas precipitações e do LiCoO_2 resintetizados foram obtidas por MEV no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM), da Universidade Estadual de Londrina, em um microscópio eletrônico de varredura FEI

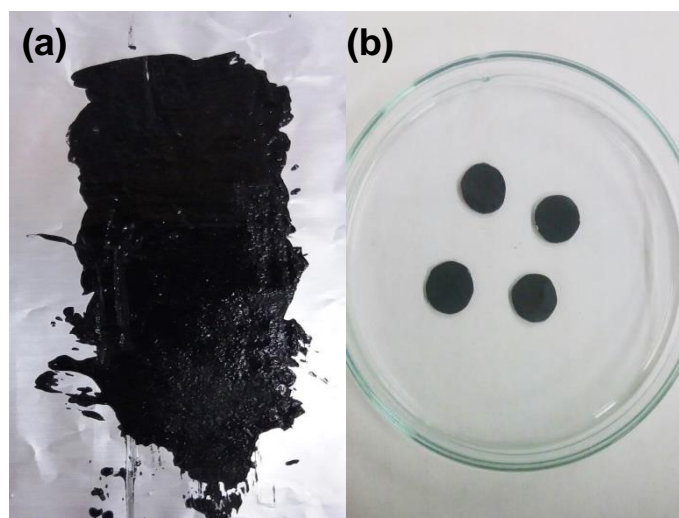
QUANTA 200, sob tensão de 8 e 30 kV, 106 μ A e 30 mA de corrente e aumento de 10000 vezes.

4.6.3 Caracterização Eletroquímica: Ciclos de Carga e Descarga

Para caracterizar eletroquimicamente os pós de LiCoO_2 resintetizados, tanto via reação em estado sólido quanto via sol-gel, foram confeccionados eletrodos misturando o material resintetizado, com PVDF, utilizado como ligante, e Carbon Black, para melhorar a condutividade elétrica do eletrodo. Para a amostra resintetizada via reação em estado sólido, os eletrodos foram confeccionados utilizando 80% do material resintetizado, 10% de Carbon Black e 10% do ligante orgânico PVDF e para as amostras resintetizadas via sol-gel, os eletrodos foram compostos por 85% do material resintetizado, 10% de Carbon Black e 5% de PVDF. Esta mistura forma uma solução pastosa (*slurry* em inglês).

O *slurry* foi espalhado sobre uma folha de alumínio (o coletor elétrico do catodo), Figura 11a, e colocado para secar em uma estufa a uma temperatura de aproximadamente 50 °C, por 24 horas. Após, foram cortados eletrodos na forma de discos com diâmetro de 11 mm, Figura 11b, e colocados para secar em um forno tubular a vácuo (bomba - WEG MOTORES S.A.) em uma temperatura de 100 °C por 24 horas.

Figura 11 - Confeção de eletrodos: (a) *slurry* sobre a folha de alumínio e (b) eletrodos cortados na forma de discos

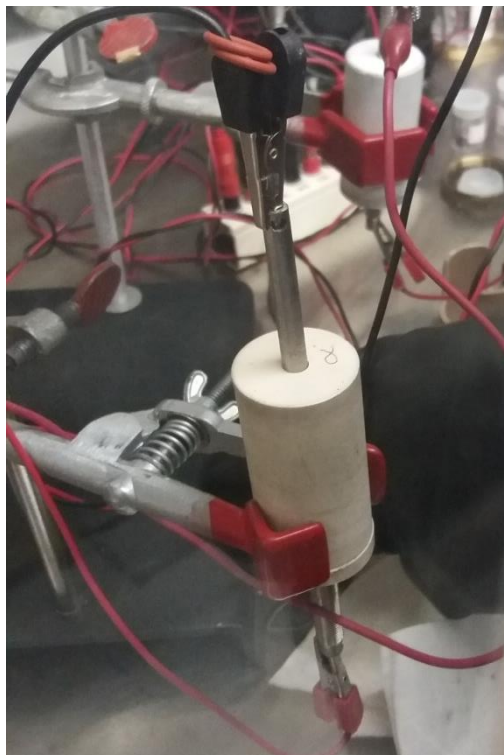


Fonte: a própria autora (2018)

Ao fim da secagem, os eletrodos foram prensados sob 8 toneladas durante 10 segundos e a espessura e a massa de cada eletrodo foram medidas. Posteriormente, o eletrodo foi levado novamente ao forno tubular para uma segunda etapa de secagem. Em seguida, o eletrodo foi retirado do forno e transportado para uma caixa de luvas (MBraun) com umidade controlada e atmosfera de argônio super seco.

Para a caracterização eletroquímica foi usada uma cela tipo botão, mostrada na Figura 12, formada pelo eletrodo de LiCoO_2 como eletrodo de trabalho e como contra-eletrodo e eletrodo de referência, um disco de lítio metálico. Como separador alojado entre os dois eletrodos, foi empregado um disco de fibra de vidro, embebido em um eletrólito de $\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1), na concentração de 1 mol L^{-1} . Os contatos elétricos dos eletrodos eram formados por discos de aço inox comprimindo o conjunto catodo(LiCoO_2)/separador+eletrólito/anodo(Li) .

Figura 12 - Cella eletroquímica utilizada para a caracterização eletroquímica das amostras



Fonte: a própria autora (2018)

Após montada, a cela eletroquímica foi deixada em circuito aberto (OCV - *Open Circuit Voltage*) de 24 a 48 horas até a estabilização do potencial OCV

da cela eletroquímica. A caracterização eletroquímica do eletrodo confeccionado com o pó de LiCoO_2 resintetizado foi realizada por ciclos de carga e descarga entre 4,2 e 3,6 V (Li^+/Li). O carregamento da cela foi realizado no protocolo CC-CV, sob a corrente constante (CC) até a tensão de 4,2 V. A cela foi descarregada em corrente constante (CC) até a tensão de 3,6 V.

4.6.4 Caracterização Eletroquímica: Voltametria Cíclica

Foram realizadas varreduras de voltametria cíclica no eletrodo obtido da ressíntese AH para se estudar as reações redox que acontecem no composto LiCoO_2 durante os processos de intercalação dos íons Li^+ nos eletrodos de LiCoO_2 , usando-se a cela eletroquímica descrita no item 4.6.3.

Na técnica de voltametria cíclica, se aplica a uma cela eletroquímica um sinal de excitação que é um potencial variável de forma triangular. O potencial varia linearmente entre dois valores, primeiro aumenta até um valor máximo e depois o sentido da varredura inverte-se e o potencial diminui linearmente até o seu valor de potencial original (inicial). Esses potenciais, onde ocorrem as inversões, são conhecidos como potenciais de inversão. Este sinal de excitação, o potencial, provoca uma resposta de intensidade de corrente característica de cada material [84].

Em um voltamograma cíclico *I versus E*, os parâmetros importantes na determinação das reações redox são o potencial de pico catódico, E_{pc} , o potencial de pico anódico, E_{pa} , a densidade de corrente de pico catódica, I_{pc} , e a densidade de corrente de pico anódica, I_{pa} . Para um processo redox reversível, os picos de corrente catódico e anódico devem ser aproximadamente iguais em valores absolutos, além de que a 25 °C a diferença entre os potenciais dos picos anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), ΔE_{pico} , deve satisfazer a Equação 4:

$$\Delta E_{pico} = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/n \quad \text{Equação 4}$$

sendo n o número de elétrons envolvido na semi-reação. Embora uma reação de transferência de elétrons possa parecer reversível sob baixas velocidades de varredura, o aumento dessa velocidade pode levar ao acréscimo dos valores de ΔE_{pico} , o que representa um sinal seguro de irreversibilidade sob altas correntes.

Sendo assim, para detectar as cinéticas de transferência lentas de elétrons e para obter as constantes da velocidade de transferência de cargas, a diferença ΔE_{pico} é medida em diferentes velocidades de varredura.

Por meio da equação de Randles-Sevcik (Equação 5) [85], utilizando dados obtidos por voltametria cíclica, pode-se obter informações quantitativas sob o coeficiente de difusão do Li^+ nos eletrodos LiCoO_2 resintetizados,

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

sendo I_p a corrente de pico (anódica ou catódica), A a área do eletrodo em cm^2 , D o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, c a concentração da solução em mol cm^{-3} e v a velocidade de varredura em V s^{-1} . A voltametria cíclica oferece uma forma de determinação de coeficientes de difusão se a concentração, a área do eletrodo e a velocidade de varredura forem conhecidas.

As medidas de voltametrias cíclicas foram realizadas utilizando um potenciostato PalmSens 3. As velocidades de varreduras foram de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mV s^{-1} entre o intervalo de potencial de 3,0 a 4,3 V *versus* Li/Li^+ .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BATERIAS

Os valores de correntes I_5 aplicadas para o descarregamento completo das baterias, os valores de C_5 obtidos desses descarregamentos e os respectivos valores de SOH calculados para cada bateria por meio da Equação 2, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de I_5 , C_5 e SOH determinados para as baterias utilizadas no desenvolvimento do trabalho

Bateria	I_5 (mA)	C_5 (mAh)	SOH (%)
E	140	18,70	2,7
AH	172	344,80	40,1
AX	204	141,79	13,9
BA	204	776,98	76,2

Fonte: a própria autora (2018)

Baterias com SOH menores que 50%, como os encontrados nas baterias E, AH e AX indicam que essas foram exaustivamente usadas, ou permaneceram armazenadas por longo tempo ou foram submetidas a sobrepotenciais ou sub-potenciais ou ambos, ou também foram ainda curto-circuitadas [78]. Já o alto valor do SOH da bateria BA (SOH > 75%), indica que a bateria foi descartada precocemente e antes do fim de sua vida útil.

5.2 ABERTURA DAS BATERIAS, EXTRAÇÃO DO MATERIAL DOS CATODOS E FORMAÇÃO DAS AMOSTRAS

O método utilizado para abertura das baterias mostrou-se eficiente, permitindo a separação individual dos componentes: invólucro metálico, catodo, anodo, separador e eletrólito, de forma que eles puderam ser processados individualmente, como neste trabalho. A Figura 13 mostra o catodo de uma das baterias descartadas com o pó de LiCoO_2 aderido à fita de alumínio, a fita após o descolamento do pó e o pó descolado da fita.

Figura 13 - (a) Catodo de LiCoO_2 de uma BIL descartada antes da extração do pó (material eletroativo), (b) fita de alumínio após a extração do material eletroativo e (c) pó extraído do catodo



Fonte: a própria autora (2018)

Com base nos valores do SOH medido em cada bateria e nos processos propostos para recuperação e ressíntese descritos nas Figuras 8 e 9, foi montado um conjunto de amostras descrito na Tabela 2. O pó do catodo da bateria AH foi utilizado no processo de recuperação dos metais Co e Li e os produtos dessa recuperação foram utilizados como precursores para a ressíntese de LiCoO_2 via reação em estado sólido, processo descrito na Figura 8. Os pós dos catodos das baterias E, AX e BA foram utilizadas para a ressíntese de LiCoO_2 , por meio de reação em sol-gel, processo descrito na Figura 9. As amostras AX e BA foram mecanicamente homogeneizadas antes de serem submetidas ao tratamento térmico, para se ter uma amostra com mais de um tipo de material como-extraído de baterias.

Tabela 2 - Indicação das amostras usadas na recuperação de compostos de Co e Li e na ressíntese do LiCoO_2

Bateria	SOH (%)	Amostras (pó do catodo)	Usos dos pós extraídos dos catodos após tratamento térmico
E	2,7	E	Ressíntese do LiCoO_2 via reação em sol-gel
AH	40,1	AH	a) Recuperação dos metais $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 e Li_2CO_3 b) Ressíntese do LiCoO_2 via reação em estado sólido
AX	13,9	AX+BA	Ressíntese do LiCoO_2 via reação em sol-gel
BA	76,2		

Fonte: a própria autora

5.3 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CRISTALINA DOS CATODOS

5.3.1 Dos Pós Como-Extraídos dos Catodos

A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X dos pós como-extraídos dos catodos (CE) das quatro baterias estudadas e a Tabela 3 descreve vários parâmetros obtidos pela análise desses difratogramas.

Foram identificadas as fases não estequiométricas de Li_xCoO_2 nos difratogramas dos pós como-extraídos dos catodos das quatro baterias. Como comentado, o valor de x foi posteriormente determinado pelo valor do parâmetro c medido e pela curva c versus x de Li_xCoO_2 da literatura, usada como curva de calibração [80]. Os valores de x assim determinados para cada amostra são apresentados na Tabela 3.

Desta forma, observa-se uma deficiência de Li nos catodos de todas as baterias descartadas, em relação à composição estequiométrica Li_1CoO_2 . Isso ocorre principalmente pela reação incompleta na redução do catodo em 3,6 V, com inserção apenas parcial de pares elétrons-íons Li^+ . Uma das explicações seria um alto potencial de polarização do eletrodo, decorrente da alta impedância de baterias com baixo SOH, sobreposto ao potencial de redução do eletrodo [4,86], a diminuição dos sítios atômicos dos íons de Li^+ pelo efeito de troca catiônica na estrutura do LiCoO_2 , onde sítios dos átomos de lítio são ocupados por átomos de cobalto e também, a repulsão eletrostáticas entre as camadas de O-Co-O conforme os íons de lítio são removidos da sua camada são os principais fatores que levam à alterações na reação de redução do eletrodo em 3,6 V [87].

A Tabela 3 mostra também os parâmetros de rede a , b e c da célula unitária hexagonal, juntamente com as razões entre as intensidades dos picos de difração $I_{(003)}/I_{(104)}$ e entre os parâmetros de rede c/a , bem como o parâmetro da qualidade do refinamento χ^2 , determinadas pelo refinamento. Essas razões são indicativos do ordenamento da estrutura cristalina nesse tipo de composto. Valores de c/a próximos a 4,99 indicam um bom ordenamento cristalino e valores de $I_{(003)}/I_{(104)}$ menores que 1,6 indicam a ocorrência de troca catiônica [20,88–91].

Observa-se claramente que o parâmetro de rede c aumenta com o decréscimo do SOH da bateria, enquanto que os parâmetros $a = b$ variam muito pouco. Paralelamente, ocorre também uma deficiência de lítio na cela unitária com a diminuição do SOH da bateria, gerando no composto LiCoO_2 uma segunda fase cristalina, denominada Fase II. A expansão da cela hexagonal na direção c deve-se à repulsão eletrostática entre as camadas de O-Co-O, à medida que mais íons de lítio são removidos da sua camada, enquanto que o parâmetro a sofre uma contração devido a oxidação do cobalto [92,93].

Para determinar as fases cristalinas presentes nos compostos Li_xCoO_2 , foi utilizado o diagrama de Reimers e Dahan [80], para o qual compostos com $0,93 \leq x < 1,0$ são formados por uma única fase cristalina, denominada Fase I. Naqueles com a composição de Li no intervalo $0,75 < x < 0,93$, o óxido Li_xCoO_2 é composto por uma mistura de duas fases cristalinas, a Fase I mais uma Fase II, caracterizada por cela unitária hexagonal expandida na direção c , com c crescendo linearmente de 14,13 Å a 14,25 Å à medida que x decresce.

Como descrito na Tabela 3, as amostras como-extraídas e descarregadas em 3,6 V AH/CE e BA/CE têm a estrutura cristalina da Fase I, enquanto que a estrutura da amostra E/CE é a da Fase II. A Amostra AX/CE tem uma estrutura composta de uma mistura das Fases I e II, além de ter sido ainda identificado a presença de grafite em sua composição, provavelmente do carbono usado como condutor eletrônico na etapa de fabricação desse eletrodo.

Como esperado, as amostras com estrutura na Fase I (BA/CE e AH/CE) têm um parâmetro de rede menor que as da Fase II (E/CE) e a razão $I_{(003)}/I_{(104)}$ é, em geral maior que 1,6 para as estruturas na Fase I e menor que este valor para aquelas na Fase II, devido ao desordenamento atômico que ocorre nessa

fase. Um comportamento semelhante é mantido para as Fases I e II da amostra AX/CE.

Tabela 3 - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões $I_{(003)}/I_{(104)}$ e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld, avaliados pelo fator de qualidade χ^2 , para as amostras como-extraídas

Amostra	Fases cristalinas	Parâmetros de rede (Å)	$I_{(003)}/I_{(104)}$	c/a	χ^2
E/CE (SOH= 2,67%)	Li _{0,92} CoO ₂ (Fase II)	$a = b = 2,8129(9)$ $c = 14,1729(0)$	1,89	5,0384	2,81
AH/CE (SOH= 40,09%)	Li _{0,94} CoO ₂	$a = b = 2,8145(5)$ $c = 14,0866(0)$	2,17	5,0050	2,53
	Li _{0,94} CoO ₂ (Fase I)	$a = b = 2,8144(5)$ $c = 14,0538(4)$	1,39	4,9935	
AX/CE (SOH= 13,90%)	Li _{0,89} CoO ₂ (Fase II)	$a = b = 2,8140(3)$ $c = 14,1298(0)$		5,0212	1,79
	C grafite	$a = b = 2,4808(7)$ $c = 6,7233(9)$	-	-	
BA/CE (SOH= 76,17%)	Li _{0,96} CoO ₂ (Fase I)	$a = b = 2,8138(1)$ $c = 14,0855(6)$	1,90	5,0059	3,78

Fonte: a própria autora (2018)

5.3.2 Dos Pós Tratados Termicamente

Pelos difratogramas de raios X dos pós como-extraídos dos catodos submetidos aos tratamentos térmicos de queima (TT), Figura 15, foram identificadas duas fases cristalinas em todas as amostras: o composto estequiométrico Li₁CoO₂ e o óxido Co₃O₄, cujas concentrações relativas são apresentadas na Tabela 4. Esses compostos são produtos da reação de decomposição térmica do Li_xCoO₂ não estequiométrico em temperaturas acima de 300 °C [94,95] como descrito pela reação (4).

Quanto maior a deficiência em lítio no composto Li_xCoO₂, segundo a reação (4), maior será a concentração de Co₃O₄ formado pela decomposição térmica, como mostram as concentrações obtidas desse composto para as amostras E e AH. Uma concentração intermediária de Co₃O₄ é obtida quando o pó de

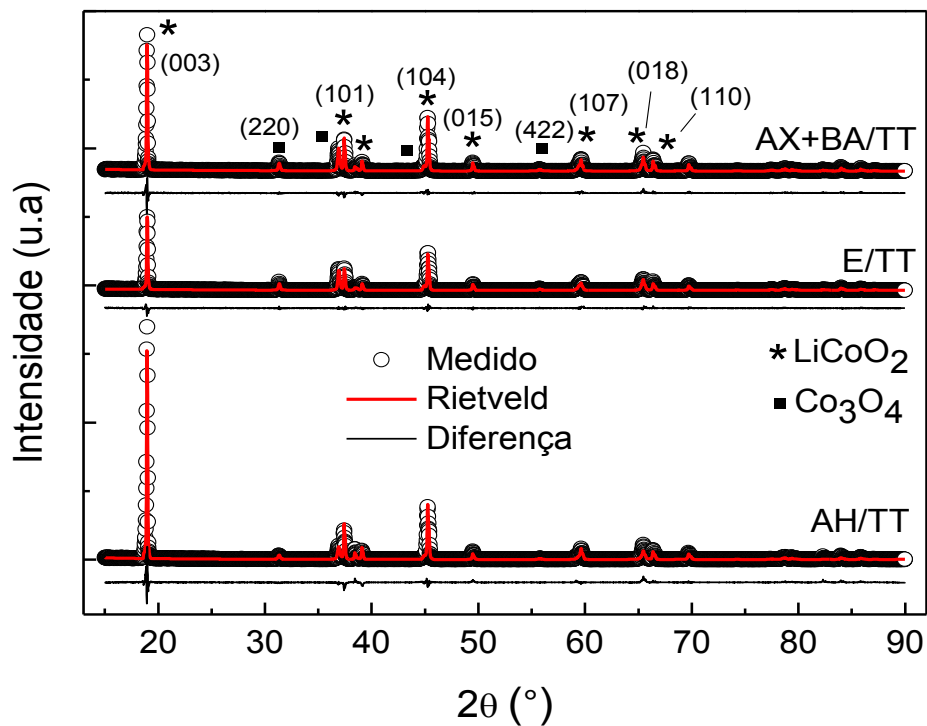
amostras com SOH alto e baixo são misturadas e tratadas termicamente, como observado na mistura das amostras AX+BA.

Tabela 4 - Concentração relativa em massa de LiCoO_2 e Co_3O_4 nas amostras tratadas termicamente, obtidas dos refinamentos

Amostra	SOH (%)	Concentração de Li_1CoO_2 (% em massa)	Concentração de Co_3O_4 (% em massa)	χ^2
E/TT	2,7	69,9	30,7	1,56
AH/TT	40,1	86,6	13,4	3,34
AX+BA/TT	13,9+76,2	74,8	25,2	1,65

Fonte: a própria autora (2018)

Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente a 700 °C, durante 10 h em atmosfera de O_2

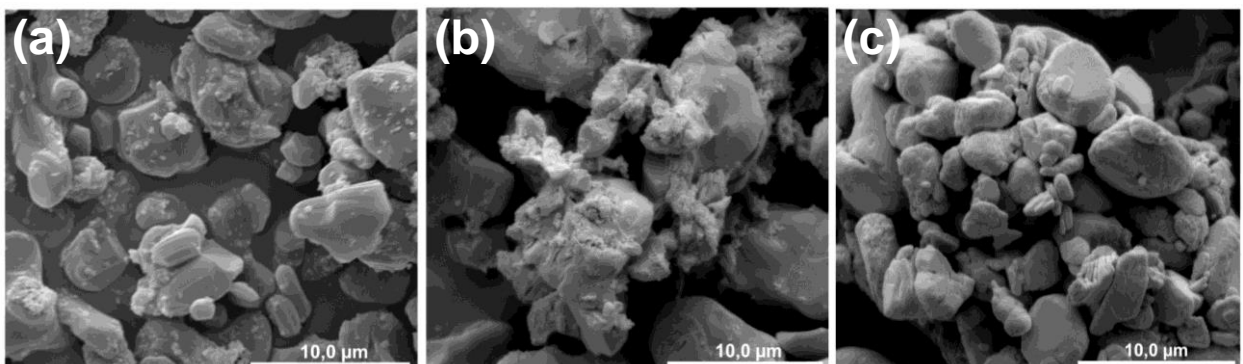


Fonte: a própria autora (2018)

Imagens obtidas por MEV apresentadas na Figura 16, mostram que o pó como-extraído dos catodos é formado, para as amostras E/CE e AH/CE, por partículas arredondadas recobertas por uma massa disforme, supostamente o polímero ligante PVDF (Figuras 16a e 16b). Após a queima desses pó a 700 °C (Figura 16c para a amostra AH/TT) as partículas apresentam-se lisas e sem a

presença da massa disforme. É reportado na literatura que análises termogravimétricas (TGA) mostram que o PVDF é decomposto no intervalo de 400 a 600 °C [94]. Deve-se ter em mente que os compostos Co_3O_4 e LiCoO_2 são fases mistas presentes na mesma partícula do pó e não como partículas individuais com uma dessas composições.

Figura 16 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do material como-extraído do catodo de LiCoO_2 (a) da bateria E (SOH = 2,7%) (b) da bateria AH (SOH = 40,1%) e (c) após o tratamento térmico de queima da amostra AH a 700 °C em atmosfera de O_2

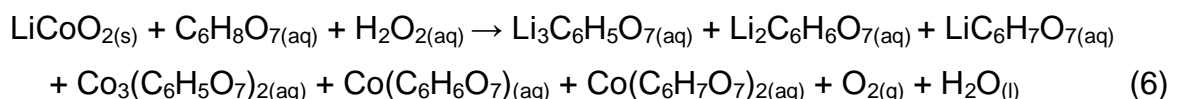


Fonte: a própria autora (2018)

5.4 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E SEUS PRODUTOS

Como mostram as Figuras 8 e 9, os processos desenvolvidos tanto para a recuperação de compostos de cobalto e lítio, quanto para a ressíntese via reação em sol-gel e em estado sólido, são iniciados pela lixiviação do pó de LiCoO_2 - Co_3O_4 , resultantes do tratamento térmico, com ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), um ácido orgânico poliprótico.

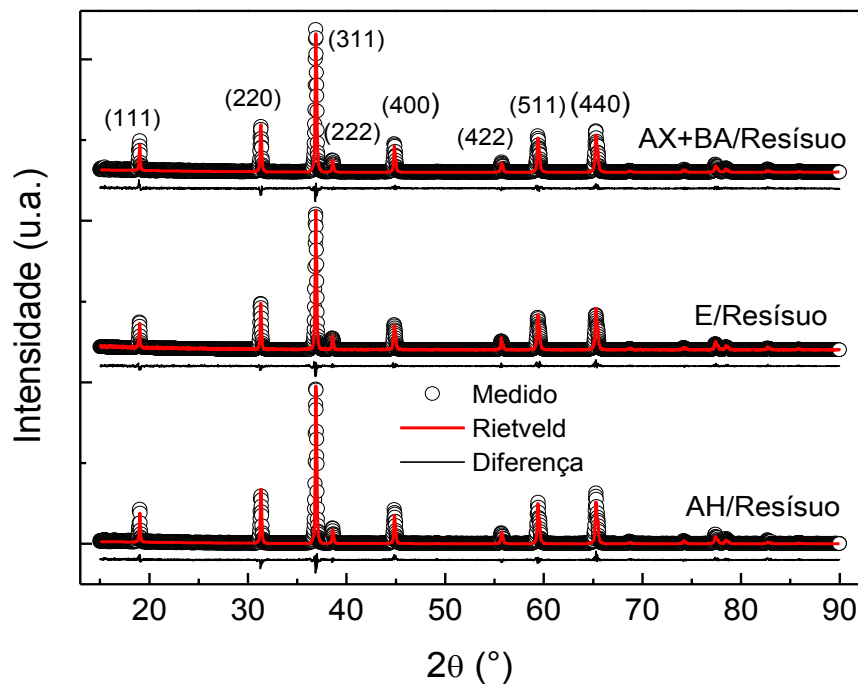
Essa reação de dissolução tem como possíveis produtos de precipitação os complexos de citrato de cobalto e de citrato de lítio [66,96]. A formação desses complexos é proveniente da reação de ligação reversível entre o ligante citrato e os metais envolvidos, conforme a reação (6). O H_2O_2 1% (v/v) altera a cinética de lixiviação do LiCoO_2 , melhorando sua eficiência, pois contribui para a redução de íons Co^{3+} presentes no sólido para Co^{2+} na fase aquosa [56,59] favorecendo a complexação com o citrato e proporcionando as posteriores precipitações.



O Co_3O_4 , embora presente nas partículas do pó juntamente com o LiCoO_2 , tem baixa solubilidade em solução de ácido cítrico, na concentração utilizada. Isto ocorre porque os íons Co^{2+} e Co^{3+} ligam-se aos íons O^{2-} sob coordenações tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Como as interações formadas entre o íon Co^{3+} e os orbitais σ e π do O^{2-} são interações fortes acabam por contribuir significativamente para a estabilidade desse composto [97].

Após as lixiviações, as soluções foram filtradas obtendo-se um resíduo de cor preta em uma solução rósea. Os resíduos foram separados por filtração, secos e analisados por DRX, cujas análises dos difratogramas apresentados na Figura 17 permitiram a identificação do composto Co_3O_4 como a única fase cristalina presente nos resíduos, confirmando a baixa dissolução desse composto sob ação do ácido cítrico. Essa baixa solubilidade foi também confirmada ao comparar a massa desses resíduos com a massa relativa de Co_3O_4 determinada por refinamento Rietveld do difratograma do pó tratado termicamente ($\text{LiCoO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$). As proporções em massa obtidas dos refinamentos Rietveld e as proporções em massa dos resíduos em relação à massa total lixiviada, obtidas por pesagens, são as mesmas, como mostradas na Tabela 5 juntamente com os parâmetros de rede determinados para o composto Co_3O_4 de cada resíduo.

Figura 17 - Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld dos resíduos das lixiviações do pó do catodo tratado termicamente a 700 °C, identificado como Co_3O_4



Fonte: a própria autora (2018)

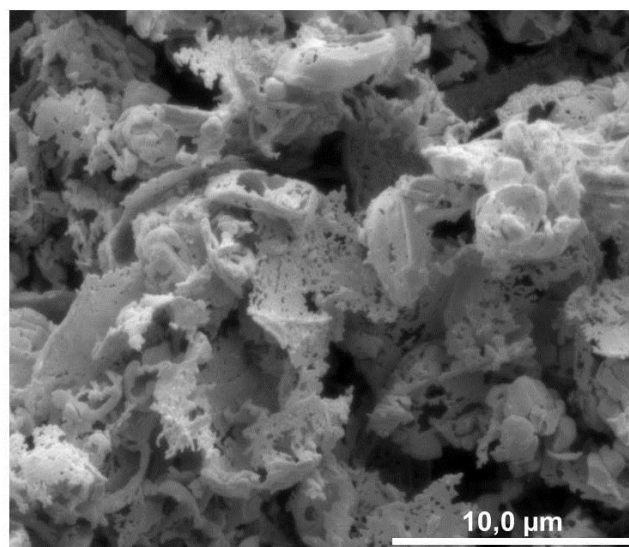
Tabela 5 - Parâmetros de rede dos Co_3O_4 (resíduos), proporções em massa de Co_3O_4 obtidos por refinamento Rietveld do difratograma do pó tratado termicamente e proporções em massa dos resíduos em relação às massas totais de pós lixiviados

Amostra	Fase Cristalina	Parâmetros de rede (Å)	Proporção em massa obtida por refinamento pelo método de Rietveld	Massa do resíduo
E/Res.	Co_3O_4	$a = b = c = 8,0773(3)$	$30,7 \pm 0,4\%$	$30,4 \pm 0,1\%$
AH/Res.	Co_3O_4	$a = b = c = 8,0794(0)$	$13,4 \pm 0,3\%$	$13,2 \pm 0,1\%$
AX+BA/Res.	Co_3O_4	$a = b = c = 8,0781(2)$	$25,2 \pm 0,3\%$	$24,7 \pm 0,1\%$

Fonte: a própria autora (2018)

Assim, embora os grãos do pó tratado termicamente contenham os compostos LiCoO_2 e Co_3O_4 na mesma partícula e em proporções diferentes em massa, o ácido cítrico dissolve o LiCoO_2 , mas não rompe as ligações do Co_3O_4 , que se mantem íntegras. Após lixiviadas e filtradas, as soluções ficaram então constituídas de citratos de Li^+ e Co^{2+} . Observa-se, pela imagem de MEV (Figura 18), que o Co_3O_4 do resíduo não possui uma morfologia definida, apresentando-se como um material esponjoso, e não como grãos de formas regulares. Essa imagem foi obtida do resíduo da lixiviação da amostra AH/TT.

Figura 18 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de Co_3O_4 , obtido por filtração da solução da amostra AH/TT lixiviada



Fonte: a própria autora (2018)

5.5 RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE CO E LI

De acordo com o processo proposto para extração de cobalto da solução lixiviada via precipitação e recuperação de lítio da solução remanescente, mas tendo em conta que o citrato proveniente do ácido cítrico forma um complexo com o cobalto de baixa estabilidade ($K_{est} = 1,5 \times 10^6$) quando comparados a outros agentes complexantes como o EDTA, a etilenodiamina e o NH_3 , optou-se por usar o ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, como precipitante para o cobalto [62,65,98]. O oxalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, presente em solução, se liga ao cobalto bivalente liberando o citrato para a solução. Como o oxalato de cobalto possui uma baixa solubilidade nessa solução ($K_{ps} = 4,1 \times 10^{-8}$), ocorre então a precipitação do $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, um composto de cor rósea obtido via filtração da solução contendo o precipitado, como confirmado por difração de raios X (Figura 19a).

O $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possui uma estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 12,089(1) \text{ \AA}$, $b = 5,4215(7) \text{ \AA}$ e $c = 15,601(2) \text{ \AA}$. Uma vantagem de empregar o ácido oxálico como agente precipitante é seu custo relativamente baixo.

Como pode ser visto na Figura 8, foi utilizada a razão molar de 3:1 entre $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:Co para aumentar a eficiência na recuperação de cobalto [99]. As possíveis reações que ocorrem durante esse processo são descritas em (7), (8) e (9).

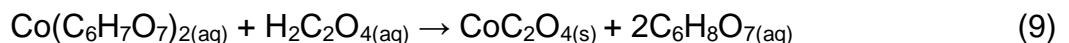
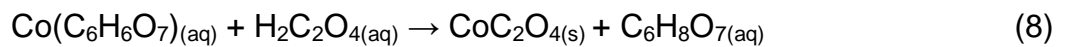
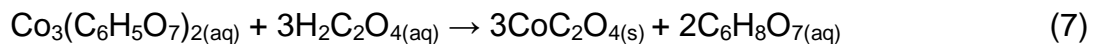
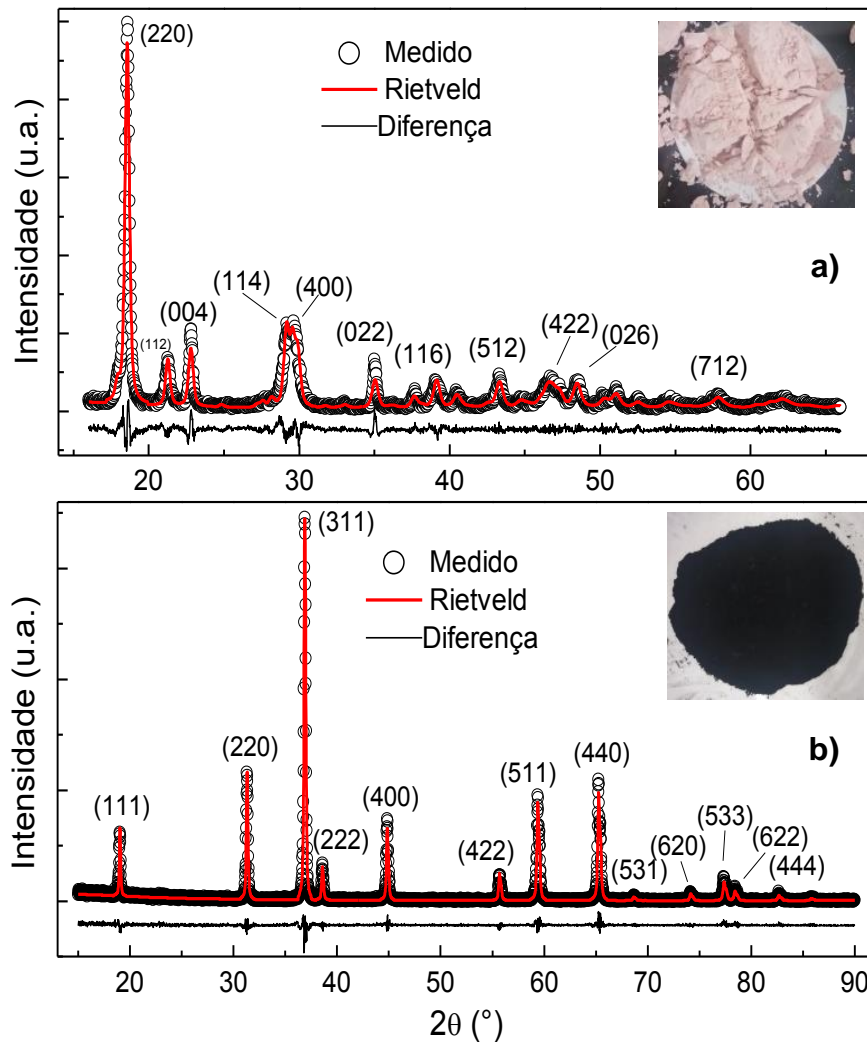
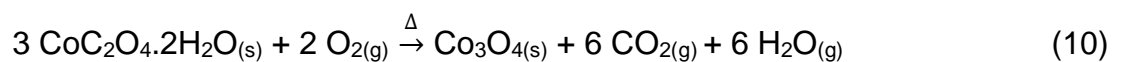


Figura 19 - Difratomogramas de raios X com os refinamentos Rietveld dos produtos da recuperação do cobalto: (a) do precipitado $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (b) do Co_3O_4 (obtido da calcinação do $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em ar)



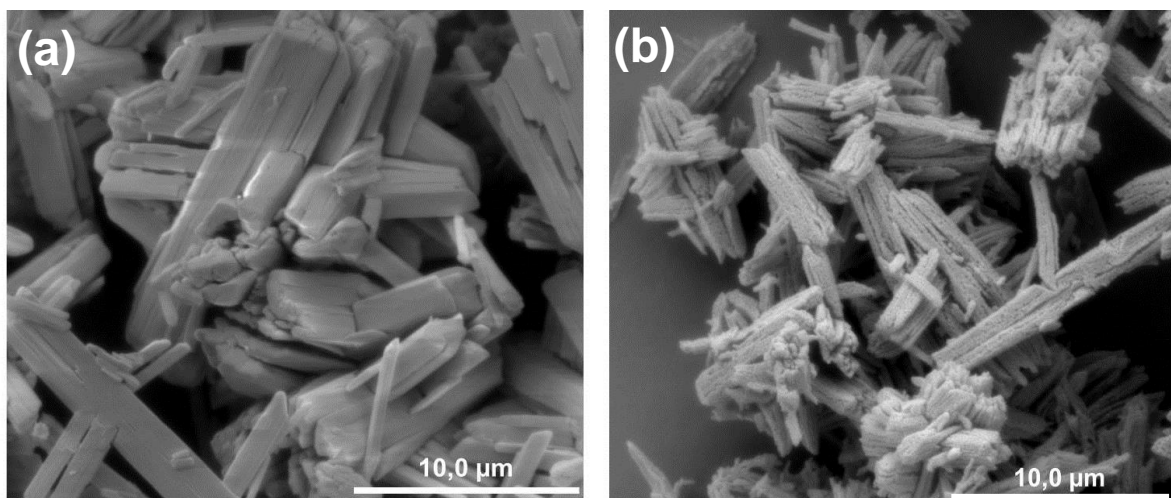
Fonte: a própria autora (2018)

O precipitado $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi facilmente transformado em Co_3O_4 por calcinação a 600°C no ar, conforme a reação (10). Este precipitado foi então posteriormente empregado na reação de ressíntese do LiCoO_2 , a ser descrita. A Figura 19b mostra o difratograma de raios X do produto dessa queima juntamente com o difratograma calculado pelo refinamento pelo método de Rietveld, confirmando a formação do Co_3O_4 com estrutura cristalina cúbica de parâmetros de rede $a = b = c = 8,0813(7) \text{ \AA}$.



As imagens por MEV dos compostos $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Co_3O_4 são mostradas nas Figura 20a e 20b, respectivamente. O composto $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentou uma morfologia tipo haste ou agulhas, isoladas ou agrupadas em feixes com comprimentos de até 20 μm e larguras menores que 2 μm . A imagem das partículas de Co_3O_4 obtidas da calcinação de $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostra que elas mantêm a morfologia de seu precursor, mas com agulhas menores, de alta porosidade e trincas ao longo do comprimento das agulhas, muito possivelmente causadas pela liberação de gases durante o processo de calcinação. Abu-Zied *et al* [100] observaram morfologias semelhantes. Comparando-se as Figuras 18 e 20b observa-se que as morfologias do Co_3O_4 diferenciam-se muito, o que pode vir a influenciar a morfologia das partículas de LiCoO_2 obtidas pela ressíntese com esses óxidos como precursores.

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da recuperação do cobalto: (a) do precipitado $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (b) do Co_3O_4 (obtido da calcinação do $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em ar)



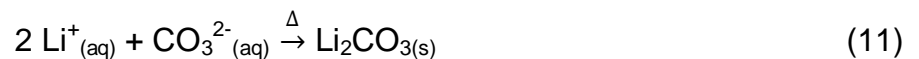
Fonte: a própria autora (2018)

Após a precipitação do Co, a solução remanescente é composta essencialmente de íons de lítio ligados ao citrato proveniente do ácido cítrico, um complexo relativamente estável. A rota normalmente seguida para recuperação do lítio é sua lixiviação com ácidos minerais (HCl , HNO_3 e H_2SO_4) e posterior precipitação [50,51,55,101,102] na forma de Li_2CO_3 por métodos cujas eficiências máximas são de 84% [29,69,70,98,103], alguns deles com custos relativamente elevados já que utilizam solventes orgânicos caros em uma pré-fase de remoção de

outros metais presentes na solução lixiviada, visando disponibilizar apenas íons Li^+ para precipitações de compostos desse metal. Neste contexto, considerando a alta concentração de lítio em solução orgânica e como proposição desse estudo, é descrito a seguir um método inovador, de baixíssimo custo operacional e ambientalmente amigável para obtenção de carbonato de lítio, baseado na combustão do substrato orgânico resultante da condensação da solução orgânica de íons de lítio.

Como descrito na Figura 8, a recuperação do Li foi realizada em duas etapas: inicia-se pela evaporação da água da solução em $90\text{ }^\circ\text{C}$, seguido pela calcinação em $600\text{ }^\circ\text{C}$ da pasta formada no condensado contendo lítio e cobalto residual. Obteve-se como produto, um pó cinza cujo difratograma é mostrado na Figura 21a, formado pela mistura de dois compostos distintos de lítio, o Li_2CO_3 e o LiCoO_2 . A presença de LiCoO_2 nesse produto de queima deve-se à pequena concentração de cobalto remanescente que não foi totalmente precipitado na forma de $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A baixíssima intensidade do pico (003), o mais intenso no difratograma do LiCoO_2 em $2\theta = 18,9^\circ$ é um indicativo da baixa concentração desse composto, relativamente à concentração do Li_2CO_3 no produto da calcinação. Naturalmente são também geradas cinzas amorfas pela queima do citrato, não detectadas nos difratograma de raios X.

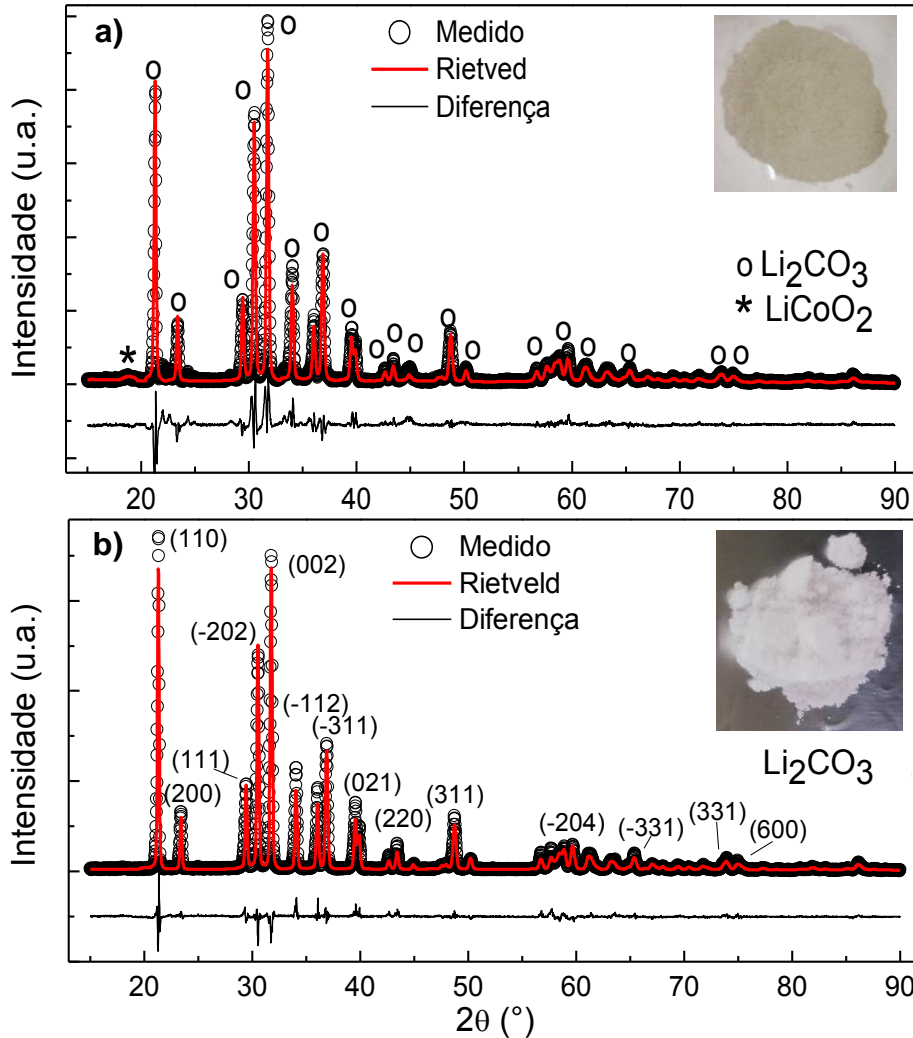
Considerando que em água o LiCoO_2 é insolúvel e que a solubilidade das cinzas orgânicas são menores que do Li_2CO_3 ($1,33\text{ g}/100\text{ mL}$, $K_{ps} = 8,14 \times 10^{-4}$), foi possível recuperar o lítio na forma de carbonato fazendo a separação desses compostos por meio de simples dissolução em água, seguida de filtração e evaporação em $90\text{ }^\circ\text{C}$, restando como produto final o Li_2CO_3 , conforme descrito na reação (11):



A Figura 21b mostra o difratograma do pó obtido após solubilização, filtração e secagem, confirmando a formação do composto Li_2CO_3 , porém, com duas fases cristalinas na mesma estrutura monoclinica, nas concentrações em massa de 59,2% e 40,8%. Na fase de maior concentração os parâmetros de rede foram: $a = 8,3715(4)\text{ \AA}$, $b = 4,9777(2)\text{ \AA}$ e $c = 6,1995(7)\text{ \AA}$, e $a = 8,4043(4)\text{ \AA}$, $b = 4,9942(1)\text{ \AA}$ e $c = 6,2227(0)\text{ \AA}$ para a fase de menor concentração. A imagem por MEV para o

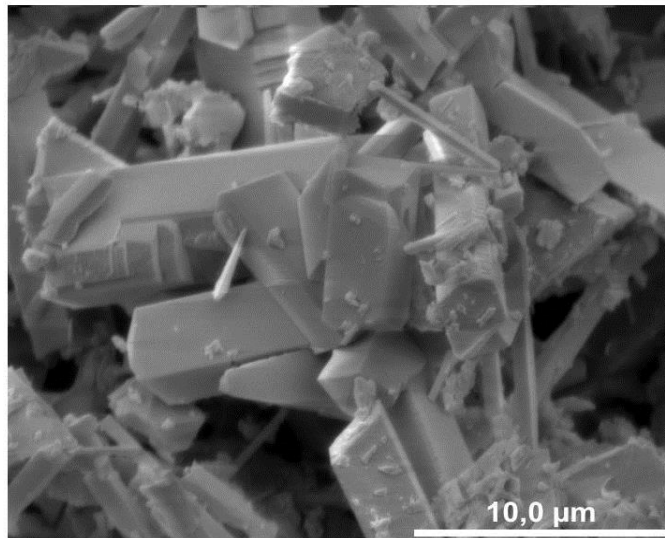
Li_2CO_3 assim obtido (Figura 22) mostra que as partículas desse composto apresentam forma de bastões poliédricos, com faces lisas, bem definidas e de comprimentos variados.

Figura 21 - Difratoograma de raios X (a) do produto da calcinação da pasta de citrato complexado com Li e Co residual e (b) do Li_2CO_3



Fonte: a própria autora (2018)

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do Li_2CO_3 recuperado descrito na Figura 21b



Fonte: a própria autora (2018)

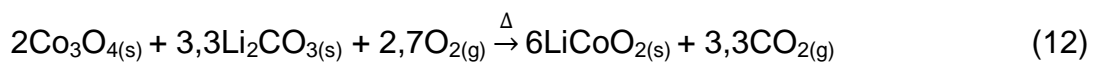
A partir da solução contendo os citratos de cobalto e lítio, foram recuperados 99,6% de cobalto na forma de $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou seja, o método usado para recuperação do cobalto é de alta eficiência. Após a queima do $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 97,6% de cobalto é recuperado na forma de Co_3O_4 . Essa diminuição na eficiência ocorreu, provavelmente, devido à perda de massa de oxalato quando da sua transferência do béquer para o cadinho de alumina utilizado na queima.

O método utilizado para a recuperação do lítio na forma de Li_2CO_3 apresentou eficiência de recuperação de 76%, medido pela massa de Li_2CO_3 obtida ao fim do processo. Este valor está abaixo ainda das eficiências obtidas por outros métodos, onde eficiências entre 80% e 98%, têm sido relatadas [69,73,98,102]. Durante o processo de recuperação do Li, pode ter ocorrido perdas desse metal durante as etapas, como na transferência do material da solução pastosa entre os recipientes, na formação do composto LiCoO_2 pelo cobalto não precipitado como oxalato e possivelmente nas duas filtrações das soluções contendo lítio. O processo está sendo refeito com maiores massas do composto $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ na fase inicial de lixiviação, pelo uso de um único recipiente nas etapas de condensação da solução orgânica de lítio e sua posterior calcinação, visando a um aumento da eficiência na recuperação do lítio pelo processo proposto.

5.6 RESSÍNTESE DO LiCoO_2

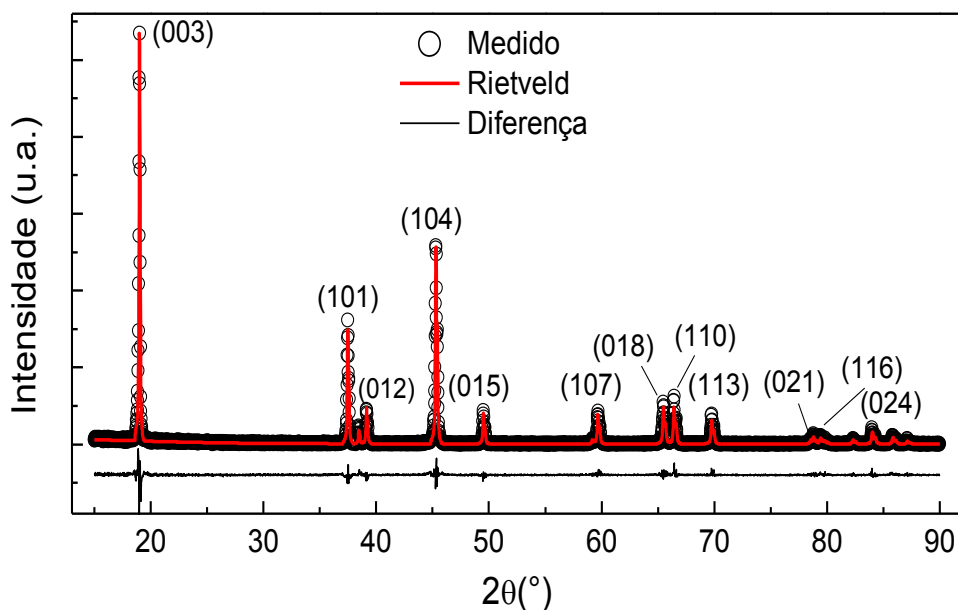
5.6.1 Ressíntese via Reação em Estado Sólido

Tendo sido recuperados o cobalto e lítio do catodo da bateria descartada AH na forma dos compostos Li_2CO_3 e Co_3O_4 , a ressíntese do composto LiCoO_2 foi realizada por uma reação em estado sólido [74,76], misturando-se os pós desses compostos na razão molar 1,1:1,0 para Li:Co e seguindo os procedimentos já apresentados na seção Experimental. A reação de ressíntese é descrita como,



O difratograma de raios X do produto dessa reação é apresentado na Figura 23, e sua análise confirmou a obtenção do composto estequiométrico LiCoO_2 com parâmetros de rede $a = b = 2,8145(5) \text{ \AA}$ e $c = 14,0866(0) \text{ \AA}$ da célula unitária hexagonal, e razões das intensidades dos picos de difração $I_{(003)}/I_{(104)}$ e da razão c/a , com valores iguais a 2,06 e 4,99, respectivamente, que são fortes indicativos que o composto cristalino LiCoO_2 obtido na ressíntese é estequiométrico e tem alto ordenamento cristalográfico dos sítios atômicos de Co, Li e O.

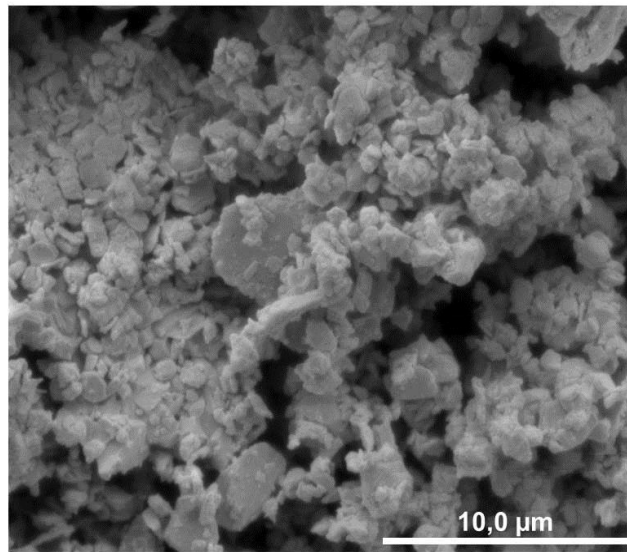
Figura 23 - Difratograma de raios X do LiCoO_2 ressintetizado via reação em estado sólido (AH_s) a partir de Co_3O_4 e Li_2CO_3 recuperados



Fonte: a própria autora (2018)

A imagem MEV do pó de LiCoO_2 obtido na ressíntese (Figura 24) mostra que ele é formado predominantemente por partículas muito pequenas ($<1 \mu\text{m}$), visivelmente cristalinas (faces lisas e geométricas), misturadas a partículas de tamanhos maiores, em contraste com as partículas como-extraída do catodo da bateria (Figura 16a e 16b) com formas arredondadas e maiores tamanhos.

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura do LiCoO_2 ressíntetizado via reação em estado sólido a partir dos compostos Co_3O_4 e Li_2CO_3 recuperados



Fonte: a própria autora (2018)

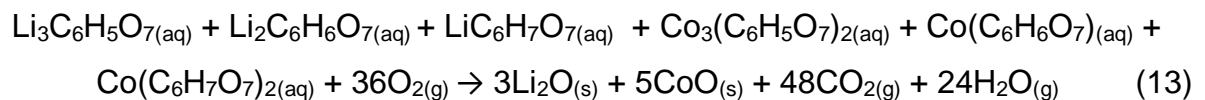
5.6.2 Ressíntese via Reação em Sol-Gel

Conforme o fluxograma descrito na Figura 9, as ressínteses em sol-gel foram realizadas a partir das soluções lixiviadas das amostras E e AX+BA seguindo as etapas: i) ajuste da estequiometria Li:Co na proporção 1,05:1 na solução resultante da lixiviação do pó do catodo tratado termicamente e de sua filtração, usando-se acetato de Li, ii) ajuste do pH da solução com NH_4OH 4 mol L^{-1} , iii) evaporação da água e iv) duas calcinações, uma a 450°C durante 5 horas e outra a 850°C durante 8 horas para formação do pó Li_1CoO_2 com a estrutura cristalina lamelar, característica deste composto.

Após a correção estequiométrica, o pH da solução que inicialmente era de 1,70 e 2,40, para as soluções das amostras E e AX+BA, respectivamente, foi ajustado em pH 6,5 para que a precipitação pudesse ocorrer. Quando o pH é

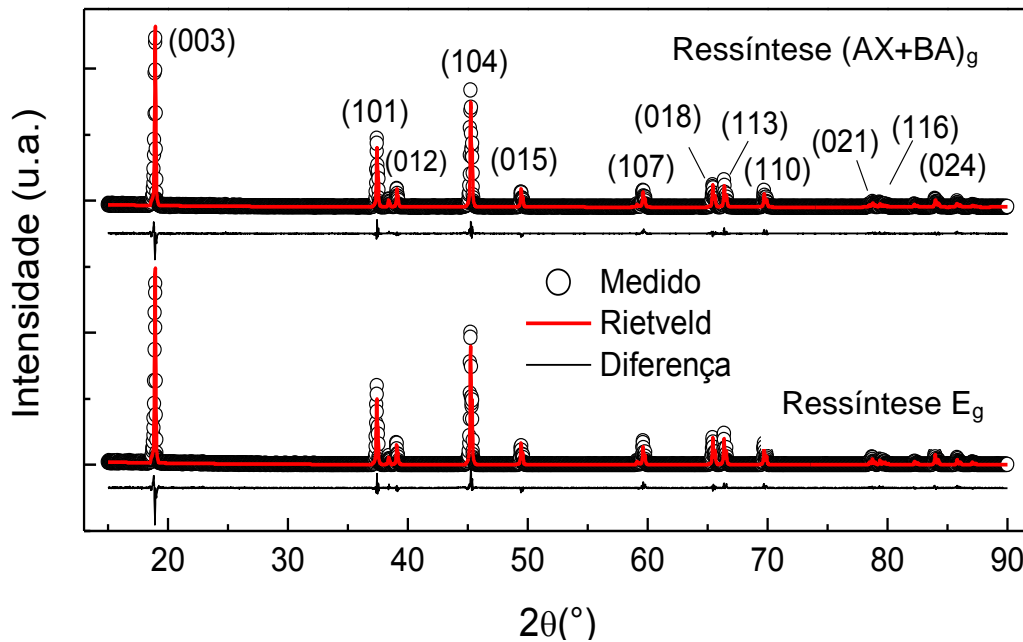
ajustado em 6,5 o ambiente da solução começa a ser propício para as reações de precipitação dos complexo metálicos, que não ocorre imediatamente, devido à baixa concentração relativa dos íons metálicos na solução. Sob aquecimento, ocorre a evaporação da água concentrando assim os metais e, conseqüentemente, dá-se início à precipitação.

Segundo L. Li *et al* [61] durante o aquecimento do gel ocorre uma série de processos físico-químicos: de 20 a 113,82 °C a água absorvida no gel é evaporada. Entre 113,82 e 300°C a água remanescente e ligada à estrutura é evaporada e os compostos orgânicos, citratos de lítio e citratos de cobalto, começam a decompor-se em seus respectivos óxidos, como mostra a reação (13). Em 495°C ocorre a formação de LiCoO₂ por reação em estado sólido entre os óxidos de Li e Co e todo o componente orgânico é queimado. Em altas temperaturas, a partir de 530 até 850°C, ocorre uma pequena perda de peso do composto e a estrutura cristalina do LiCoO₂ é reordenada, como mostra a reação (14):



Após a etapa de calcinação a 850 °C, os produtos cristalinos das ressínteses foram analisados por DRX, seguido de refinamento Rietveld nos difratogramas obtidos, como mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Difratogramas de raios X dos produtos das ressínteses via reação em sol-gel realizadas nas amostras E e AX+BA



Fonte: a própria autora (2018)

Os dois produtos das ressínteses foram identificados como sendo unicamente o composto estequiométrico LiCoO_2 , com parâmetros de rede mostrados na Tabela 6, juntamente com as razões $I_{(003)}/I_{(104)}$ e razão c/a . Os valores encontrados para os produtos provenientes das duas ressínteses indicam que esses compostos apresentam um bom ordenamento cristalográfico, indicando que este é um método eficiente para realização da ressíntese e obtenção do composto LiCoO_2 .

Tabela 6 - Parâmetros de rede, razões $I_{(003)}/I_{(104)}$ e c/a obtidas por refinamento pelo método de Rietveld para os produtos das ressínteses realizadas vias reações em sol-gel em duas amostras

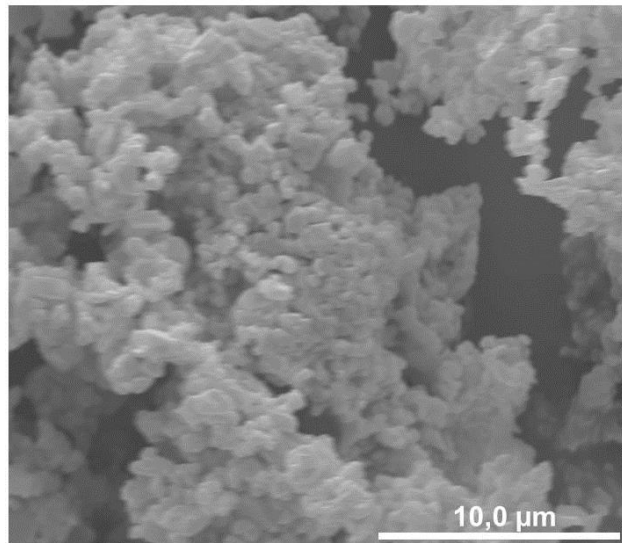
Ressíntese	Fase cristalina	Parâmetros de rede (Å)	$I_{(003)}/I_{(104)}$	c/a	χ^2
E_g	Li_1CoO_2	$a = b = 2,8141(2)$ $c = 14,0491(8)$	1,65	4,9924	3,62
$(\text{AX}+\text{BA})_g$	Li_1CoO_2	$a = b = 2,8138(1)$ $c = 14,0547(7)$	1,72	4,9949	2,69

Fonte: a própria autora (2018)

A imagem obtida por MEV do material resultante da ressíntese da amostra E (veja Figura 26) apresenta um grande aglomerado formado de grãos

muito pequenos, que pode ter sido ocasionado devido a alta velocidade de formação e crescimento das partículas de LiCoO_2 durante o processo de precipitação. Para se alterar a morfologia e o tamanho das partículas é necessário controlar a cinética de reações químicas que ocorrem durante as etapas de precipitação e de calcinação desse processo de ressíntese.

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura do produto da ressíntese da amostra E realizada via reação em sol-gel (ressíntese E_g)



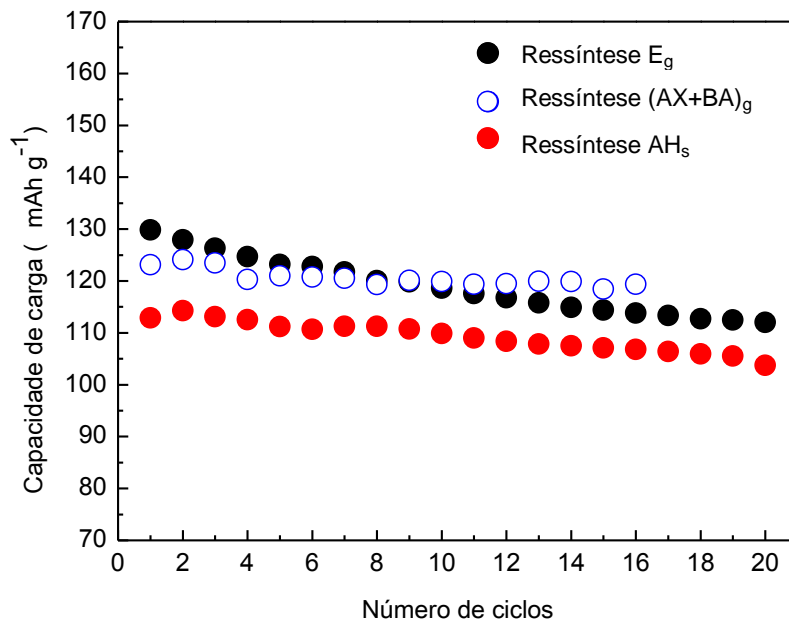
Fonte: a própria autora (2018)

5.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO LiCoO_2 RESSINTETIZADO

5.7.1 Ciclos de Carga e Descarga

A Figura 27 mostra os resultados das medidas da capacidade de carga específica (mAhg^{-1}) em função do número de ciclos de carga/descarga, para eletrodos confeccionados com LiCoO_2 ressintetizados por meio de reação em sol-gel das amostras E e AX+BA (ressíntese E_g e ressíntese $(\text{AX}+\text{BA})_g$) e por reação em estado sólido (ressíntese AH_s).

Figura 27 - Capacidade de carga do LiCoO_2 ressintetizado por reação em sol-gel (sub-índice g) e por reação em estado sólido (sub-índice s), em função do número de ciclos de carga e descarga



Fonte: a própria autora (2018)

Analisando a Figura 27 e comparando-se as ressínteses realizadas via reação em sol-gel, pode-se evidenciar que a ressíntese $(AX+BA)_g$ apresentou uma capacidade de carga específica inicial de $123,1 \text{ mAhg}^{-1}$, ficando mais estável que a ressíntese E_g ao longo de 16 ciclos, pois perdeu apenas 3% da capacidade de carga inicial, enquanto a ressíntese E_g , apresentou inicialmente uma capacidade de carga específica maior, de $129,82 \text{ mAhg}^{-1}$, mas após 20 ciclos, perdeu 13,7% dessa capacidade de carga. Após o 16º ciclo, os sinais dos ensaios eletroquímicos do eletrodo $(AX+BA)_g$ foram perdidos, possivelmente por descolamento do material eletroativo com o coletor de alumínio, secagem do eletrólito ou perda do contato elétrico entre os dois terminais da cela eletroquímica e os eletrodos.

A ressíntese AH_s apresentou uma capacidade de carga específica inicial de $112,9 \text{ mAhg}^{-1}$, perdendo 8% dessa capacidade após 20 ciclos. Esses resultados obtidos, mostram que o eletrodo da ressíntese AH_s foi mais estável que a ressíntese E_g e menos estável que o eletrodo da ressíntese $(AX+BA)_g$, em contrapartida, ele finalizou os 20 ciclos ao qual foi submetido, diferenciando da ressíntese $(AX+BA)_g$.

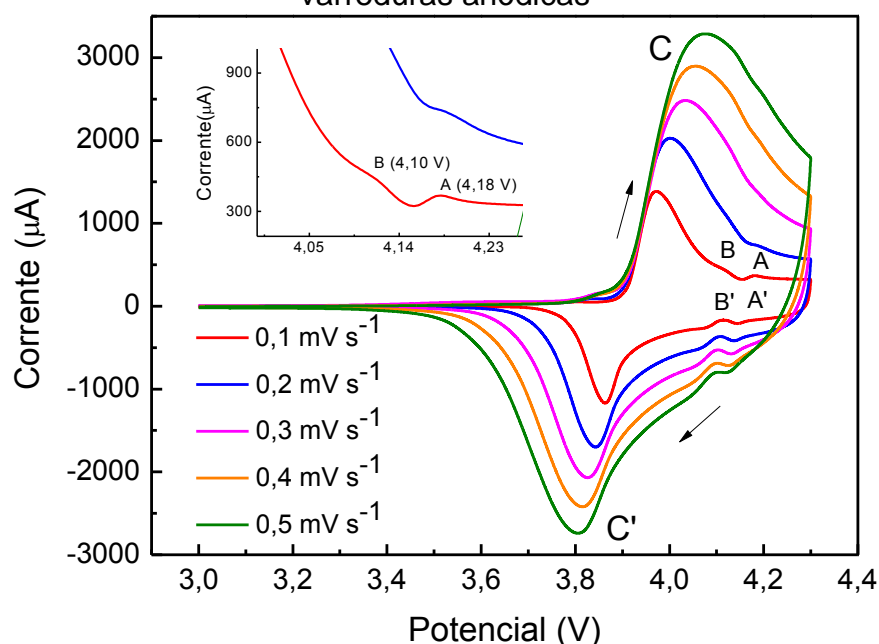
As capacidades de carga específicas obtidas nos eletrodos ressintetizados, tanto por reações via sol-gel quanto em estado sólido, são menores

que as capacidades, entre 130 a 136 mAhg⁻¹, observadas nos eletrodos em que o LiCoO₂ é obtido por síntese tendo reagentes comerciais como precursores. Este comportamento pode ter sido atribuído ao fato de que precipitados de LiCoO₂ resintetizados formaram grandes aglomerados de partículas menores, dificultando a inserção e extração dos íons Li⁺ na estrutura lamelar do LiCoO₂. Uma segunda razão poderia ter sido a baixa adesão observada entre a película de LiCoO₂ e o coletor de alumínio, quando da fabricação do eletrodo, prejudicando a transferência de cargas eletrônicas e, conseqüentemente, o desempenho eletroquímico do eletrodo. No entanto, um novo eletrodo confeccionado com o produto da ressíntese AH_s com 5% a mais de aglutinante PVDF, embora tenha mostrado uma significativa melhora na aderência, apresentou um perfil de capacidade de carga versus ciclagem muito semelhante ao da Figura 27. Assim, a melhora na capacidade de carga dos eletrodos de LiCoO₂ obtidos por ressínteses permanece um desafio a ser estudado.

5.7.2 Voltametria Cíclica

Para o eletrodo da ressíntese em estado sólido AH_s foram realizadas medidas de voltametria cíclica sob diferentes velocidades de varredura, conforme descrito na seção Experimental. Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 28.

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo resintetizado AH_s sob diferentes velocidades de varredura e apêndice mostrando uma ampliação de duas varreduras anódicas



Fonte: a própria autora (2018)

Analisando os voltamogramas, pode-se observar a presença de seis picos de oxidação e redução (ou três pares redox: A/A', B/B' e C/C'), mais facilmente visíveis nas menores velocidades de varredura. Na varredura a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ o par redox A/A' ocorre em torno de 4,18 V, o par B/B' em torno de 4,10 V. O inserto da apresenta uma ampliação do gráfico entre 4,00 e 4,30 V. Neste inserto, observa-se picos anódicos na varredura direta nos potenciais de 4,10 e 4,18 V para as velocidades de varredura de $0,1$ e $0,2 \text{ mV s}^{-1}$, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para as outras velocidades de varredura, ainda que a resolução dos picos referentes aos pares redox A/A' e B/B' tenha se tornado menos visíveis com o aumento da velocidade de varredura. Adicionalmente, nota-se que as diferenças de potencial entre os picos dos pares redox foram aumentando linearmente com a velocidade de varredura, dando indicativo de processo difusional.

As reações de oxidação A e B, que ocorrem entre 4,05 e 4,20 V na varredura anódica, são devidas a transições do tipo ordem-desordem, de uma fase hexagonal desordenada para uma fase monoclinica ordenada (pico B) e dessa fase ordenada para a fase desordenada hexagonal (pico A), quando x está em torno 0,5 e o Co encontra-se em sua quase totalidade oxidado como Co^{4+} . A alta deficiência de Li quando x atinge valores próximos de 0,6 desordena a fase hexagonal do Li_xCoO_2 , que é então termodinamicamente transformada em uma fase monoclinica estável apenas dentro da estreita região com $0,45 < x < 0,55$. Assim, quando x decresce de cerca de 0,6 para 0,45 ocorrem duas alterações estruturais: da fase desordenada hexagonal (Fase II) para a ordenada monoclinica e desta para novamente a desordenada hexagonal. Essas duas transições dão origem aos pares redox B/B' e A/A' nas varreduras anódicas e catódicas [76,104–106].

Os picos referentes ao par redox C/C' (na velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$) ocorrem nos potenciais 3,97 V e 3,86 V, e correspondem à oxidação $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ e redução $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, respectivamente.

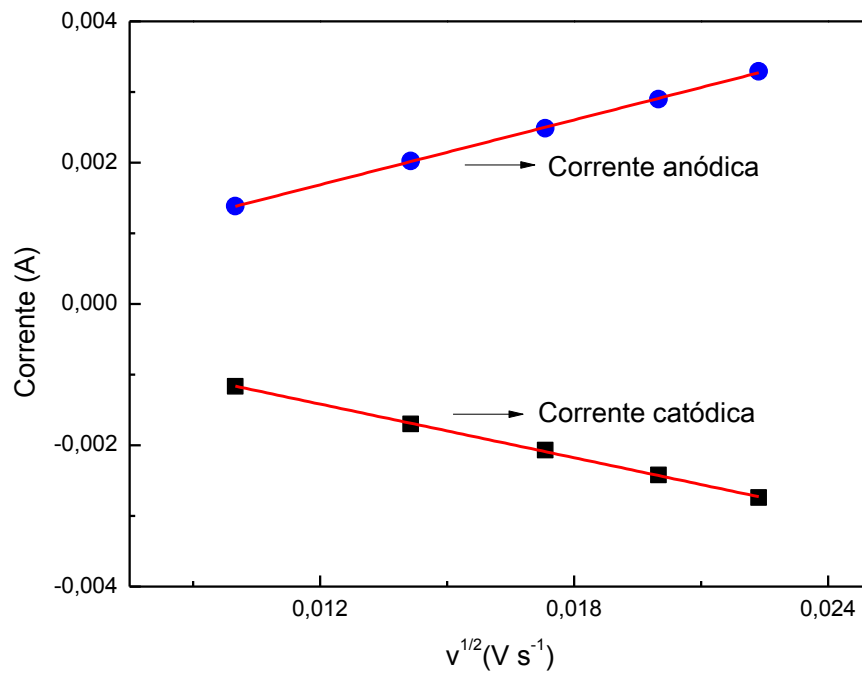
Esses picos de oxidação e redução têm todos a mesma origem: são gerados devido a transições de fases estruturais. O par C/C' ocorre na transição da Fase I hexagonal para a Fase II hexagonal, como identificado nos difratograma de raios X da seção 5.3, e corresponde às reações redox entre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Essas reações têm a maior taxa de transferência de carga eletrônica entre as reações redox que ocorrem no eletrodo, como se verifica nos voltamogramas pelas maiores

intensidades de corrente em C e C'. Tecnicamente, é esse par redox que gera a carga útil de uma bateria de LiCoO_2 .

A Figura 28 mostra que com o aumento da velocidade de varredura o potencial do pico catódico desloca-se para potenciais menores, enquanto que o potencial pico anódico vai para potencial maiores, ou seja, ocorre um aumento na diferença entre os potenciais de pico catódicos e anódicos com o aumento da velocidade de varredura. Esse efeito se deve ao aumento do potencial de polarização do eletrodo com o aumento da velocidade de varredura [106]. Deve-se ter em conta que, se as correntes catódicas e anódicas aumentarem linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, o processo redox provavelmente será limitado difusionalmente e, no caso das baterias de íon lítio, a cinética das reações redox é determinada pela taxa de difusão do lítio para o interior do eletrodo sólido e que as reações de intercalação e deintercalação dos íons Li^+ ocorrem sob diferentes cinéticas [104,105].

A Figura 29 apresenta a correlação entre as intensidades dos picos catódicos e anódicos e a raiz quadrada das velocidades de varredura para esse eletrodo. O gráfico mostra uma boa correlação linear entre essas duas grandezas, um comportamento característico de processos, onde as reações são controladas por difusão, ou seja, neste caso limitado pelo processo de difusão de íons lítio. O coeficiente de difusão do cátion Li^+ da interface eletrólito-eletrodo para o interior do eletrodo sólido e vice-versa pode ser estimado pelo valor das inclinações das retas da Figura 29 [106,107].

Figura 29 - Intensidade dos picos das correntes catódica e anódica *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura dos voltamogramas



Fonte: a própria autora (2018)

6 CONCLUSÃO

Foi apresentado neste trabalho a formulação de dois processos químicos para a obtenção de compostos de lítio e de cobalto e para a ressíntese do composto LiCoO_2 , a partir do material extraído de catodos de LiCoO_2 de baterias de telefones de celulares descartados.

O cobalto foi obtido na forma de precipitados de $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e uma eficiência de recuperação igual a 99,6% foi obtida pelo método proposto. A calcinação desse precipitado resultou no Co_3O_4 , sob uma eficiência de 97,6%.

O lítio foi extraído do material do catodo na forma de Li_2CO_3 por uma rota inteiramente original, simples e de baixo custo operacional, sob uma eficiência avaliada em 76% para essa recuperação. Estão sendo realizados novos experimentos a fim de se melhorar a eficiência de recuperação de lítio na forma de carbonato, agregando maior valor a esse processo.

Ressínteses realizadas por reações em estado sólido e via sol-gel resultaram no composto LiCoO_2 , estequiométrico, com estrutura cristalina muito bem ordenada e parâmetros de rede característico do padrão desse cristal.

Em síntese, formulamos processos químicos, operacionalmente simples, de baixo custo e baixo impacto ambiental, para a recuperação dos compostos Li_2CO_3 e Co_3O_4 e para a ressíntese do composto LiCoO_2 a partir do catodo LiCoO_2 de baterias de íons de lítio descartadas.

REFERÊNCIAS

- [1] LINDEN, D. REDDY, T. B. **Handbook of batteries**. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 1995.
- [2] 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.
- [3] AMBROSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio. **Química Nova**, v. 24, p. 243-246, 2001.
- [4] AURBACH, D. et. al. An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling. **Electrochimica. Acta**, v. 47, p. 1899-1911, 2002.
- [5] ANATEL. **Estatística de celulares no Brasil**. Disponível em: <<http://www.teleco.com.br/ncel.asp>>. Acesso em: 06 fev. 2018.
- [6] WANG, X. et. al. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 83, p. 53-62, 2014.
- [7] GAINES, L.; CUENCA, R. Costs of lithium-ion batteries for vehicles. **Energy**, v. 48, p. 73, 2000.
- [8] ORDOÑEZ, J.; GAGO, E. J.; GIRARD, A. Processes and Technologies for the Recycling and Recovery of Spent Lithium-Ion Batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 195–205, 2016.
- [9] VIKSTRÖM, H.; DAVIDSSON, S.; HÖÖK, M. Lithium availability and future production outlooks. **Applied Energy**, v. 110, p. 252–266, 2013.
- [10] CHAGNES, A.; POSPIECH, B. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, p. 1191–1199, 2013.
- [11] HE, L. P. et. al. Recovery of cathode materials and al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning. **Waste Management**, v. 46, p. 523-528, 2015.
- [12] 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: 06 fev. 2018.
- [13] COSTA, Rodrigo Calçada da. **Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico**. 2010, 129 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [14] SARATH, P. et. al. Mobile phone waste management and recycling: views and trends. **Waste Management**, v. 46, p. 536-545, 2015.

- [15] RATHORE, P.; KOTA, S.; CHAKRABARTI, A. Sustainability through remanufacturing in india: a case study on mobile handsets. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1709–1722, 2011.
- [16] ONGONDO, F. O.; WILLIAMS, I. D. Mobile phone collection, reuse and recycling in the UK. **Waste Management**, v. 31, p. 1307–1315, 2011.
- [17] CHAGAS, Luciana Gomes. **Análise térmica diferencial e termogravimétrica de catodos de LiCoO_2 de baterias de telefones celulares**. 2009. 34 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.
- [18] MIZUSHIMA, K. et. al. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): a new cathode material for batteries of high energy density. **Solid State Ionics**, v. 3–4 (C), p. 171-174, 1981.
- [19] FERGUS, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 939-954, 2010.
- [20] HU, C. Y. et. al. Effects of synthesis conditions on layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 21, p. 114-120, 2011.
- [21] GUO, J. et. al. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by the metal acetates decomposition method. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 3731–3735, 2006.
- [22] YI, T. F. et. al. Band structure analysis on olivine LiMPO_4 and delithiated MPO_4 (M = Fe, Mn) cathode materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 617, p. 716-721, 2014.
- [23] SHANG, S. L. et. al. Lattice dynamics, thermodynamics, and bonding strength of lithium-ion battery materials LiMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, and Ni): a comparative first-principles study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 1142-1149, 2012.
- [24] JUNG, S.; JUNG, H. Y. Charge/discharge characteristics of li-ion batteries with two-phase active materials: a comparative study of LiFePO_4 and LiCoO_2 cells. **International Journal of Energy Research**, v. 40, p. 1541-1555, 2016.
- [25] OHZUKU, T.; UEDA, A.; NAGAYAMA, M. Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 volt secondary lithium cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 1862–1870, 1993.
- [26] PAULSEN, J. M.; DAHN, J. R. Phase diagram of Li-Mn-O spinel in air. **Chemical Materials**, v. 4. p. 3065–3079, 1999.
- [27] YAMADA, A. Lattice instability in $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 122, p. 160–165, 1996.

- [28] YAMADA, A.; TANAKA, M. Jahn-Teller structural phase transition around 280K in LiMn_2O_4 . **Material Research Bulletin**, v. 30, p. 715–721, 1995.
- [29] ZOU, H. et. al. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1183-1191, 2013.
- [30] ZHU, J. et. al. The application of graphene in lithium-ion battery electrode materials. **Springer Plus**, v. 3, p. 1-8, 2014.
- [31] KUCINSKIS, G.; BAJARS, G.; KLEPERIS, J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: a review. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 66-79, 2013.
- [32] KWON, Y.; Cho, J. High capacity carbon-coated $\text{Si}_{70}\text{Sn}_{30}$ nanoalloys for lithium battery anode material. **Chemical Communication**, v. 4, p. 1109-1111, 2008.
- [33] JANSEN, A. N. et. al. Variable temperature performance of intermetallic lithium-ion battery anode materials. **Journal of Alloys Compounds**, v. 509, p. 4457-4461, 2011.
- [34] SHAO, L. et. al. Comparison of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ to CdCO_3 as anode materials for lithium-ion batteries. **Ceramics International**, v. 40, p. 4623–4630, 2014.
- [35] EVANOFF, K. et. al. Nanosilicon-coated graphene granules as anodes for lithium-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 1, p. 495–498, 2011.
- [36] LIANG, S. et. al. Superior cycle performance of $\text{Sn}@C/\text{graphene}$ nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 1400–1404, 2011.
- [37] LIAN, P. et. al. Enhanced cycling performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Graphene}$ nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 834–840, 2010.
- [38] ZHANG, S. S. et. al. $\text{LiPF}_6\text{-EC-EMC}$ electrolyte for lithium-ion battery. **Journal of Power Sources**, v. 107, p. 18-23, 2002.
- [39] BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, v. 11, p. 3-9, 2000.
- [40] FURUSHIMA, Y. et. al. Thermal stability and kinetics of delithiated LiCoO_2 . **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 2260–2263, 2011.
- [41] GRATZ, E. et. al. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. **Journal of Power Sources** 2014, v. 262, p. 255–262, 2014.
- [42] 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.

- [43] BANKOLE, E. O.; GONG, C.; LEI, L. Battery recycling technologies : recycling waste lithium ion batteries with the impact on the environment in-view. **Journal of Environment and Ecology**, v. 4, p. 14-28, 2013.
- [44] GEORGI-MASCHLER, T. et. al. Development of a recycling process for li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 207, p. 173–182, 2012.
- [45] SHIN, S. M. et. al. Recovery of electrodic powder from spent lithium ion batteries (LIBs). **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 60, p. 1145-1149, 2015.
- [46] ORDOÑEZ, J.; GAGO, E. J.; GIRARD, A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 195–205, 2016.
- [47] BERTUOL, D. A. et. al. Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 627-632, 2015.
- [48] NAYAKA, G. P. et. al. Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2378–2383, 2016.
- [49] LI, L. et. al. Succinic acid-based leaching system: a sustainable process for recovery of valuable metals from spent li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 282, p.544-551, 2015.
- [50] SHIN, S. M. et. al. Development of a metal recovery process from li-ion battery wastes. **Hydrometallurgy**, v. 79, p. 172-181, 2005.
- [51] SWAIN, B. et. al. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 536-544, 2007.
- [52] CHEN, X.; ZHOU, T. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. **Waste Management & Research**, v. 32, p. 1083–1093, 2014.
- [53] CONTESTABILE, M.; PANERO, S.; SCROSATI, B. Laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. **Journal of Power Sources**, v. 92, p. 65–69, 2001.
- [54] HUANG, Y. et. al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. **Journal of Power Sources**, v. 325, p. 555–564, 2016.
- [55] CastilLo, S. et. al. Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. **Journal of Power Sources**, v. 112, p. 247–254, 2002.
- [56] DORELLA, G.; 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.

- [57] LEE, C. K.; RHEE, K. Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 109, p. 17–21, 2002.
- [58] MANTUANO, D. P. et. al. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. **Journal of Power Sources**, v. 159, p. 1510–1518, 2006.
- [59] FERREIRA, D. A. et. al. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 187, p. 238–246, 2009.
- [60] LI, L.; 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.
- [61] LI, L. et. al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. **Journal Hazardous Materials**, v. 176, p. 288–293, 2010.
- [62] ZENG, X.; LI, J.; SHEN, B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. **Journal Hazardous Materials**, v. 295, p. 112–118, 2015.
- [63] GAO, W. et. al. Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: a closed-loop process. **Environmental Science Technology**, v. 51, p. 1662–1669, 2017.
- [64] LI, L. et. al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 380–385, 2014.
- [65] NAYAKA, G. P. et. al. Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. **Hydrometallurgy**, v. 151, p. 73–77, 2015.
- [66] FAN, B. et. al. A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Waste Management & Research**, v. 35, p. 474–481, 2016.
- [67] KANG, J. et. al. Preparation of cobalt oxide from concentrated cathode material of spent lithium ion batteries by hydrometallurgical method. **Advanced Powder Technology**, v. 21, p. 175–179, 2010.
- [68] MYOUNG, J.; Jung, Y.; Lee, J.; Tak, Y. Cobalt oxide preparation from waste LiCoO_2 by electrochemical – hydrothermal method. **Journal of Power Sources**, v. 112, p. 639–642, 2002.
- [69] HU, J. et. al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 351, p. 192–199, 2017.

- [70] ZHANG, P. et. al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. **Hydrometallurgy**, v. 50, p. 61–75, 1998.
- [71] CHEN, X. et. al. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries. **Separation and Purification Technology**, v. 144, p. 197–205, 2015.
- [72] NAYAKA, G. P. et. al. Use of mild organic acid reagents to recover the co and li from spent li-ion batteries. **Waste Management**, v. 51, p. 234-238, 2016.
- [73] LIU, Y. J. et. al. Recycle and synthesis of LiCoO_2 from incisors bound of li-ion batteries. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 16, p. 956–959, 2006.
- [74] LU, M. 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.
- [75] NIE, H. et. al. LiCoO_2 : recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis. **green chemistry**, v. 17, p. 1276–1280, 2015.
- [76] SITA, L. E. et. al. Re-synthesis of LiCoO_2 extracted from spent li-ion batteries with low and high state of health. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, p. 97–104, 2017.
- [77] LI, L. et. al. Preparation and electrochemical properties of re-synthesized LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, p. 4188–4194, 2012.
- [78] SILVA, Stephany Pires da. **Processo termo-mecânico para o descolamento do material eletroativo dos eletrodos de baterias de íon-lítio**. 2015. 81 fls. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.
- [79] ASHCROFT, N. W.; DENTON, A. R. Vegard's law. **Physical Review A**, v. 43, p. 3161-3164, 1991.
- [80] REIMERS, J. N.; DAHN, J. R. electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, p. 2091-2097, 1992.
- [81] MCCUSKER, L. B. et. al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36–50, 1999.
- [82] FLORIANO, R. et. al. Electrochemical and structural characterization of spent and fresh lithium-ion cell phone batteries. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**, v. 17, p. 158-166, 2013.

- [83] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica De Varredura - Aplicações E Preparação de Amostras - Materiais Poliméricos, Metálicos E Semicondutores. 2018 Disponível em < <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia>>. Acesso em: 01 fev. 2018.
- [84] SKOOG, D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principios de Análisis Instrumental**. 5. ed. Madri: Concepción Fernandez Madrid, 2001. 1028 p.
- [85] SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2007.
- [86] 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.
- [87] LIU, X. et. al. Fabrication of FePO₄ layer coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂: towards high-performance cathode materials for lithium ion batteries. **electrochimica Acta**, v. 83, p. 253–258, 2012.
- [88] JEONG, E. D.; WON, M. S.; SHIM, Y. B. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO₂ prepared by a complex formation reaction. **Journal of Power Sources**, v. 70, p. 70–77, 1998.
- [89] LI, J. et. al. The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 102, p. 302–309, 2001.
- [90] YOSHIO, M. et. al. Synthesis of LiCoO₂ from cobalt-organic acid complexes and its electrode behaviour in a lithium secondary battery. **Journal of Power Sources**, v. 40, p. 347–353, 1992.
- [91] RAMADASS, P et. al. Performance study of commercial LiCoO₂ and spinel-based li-ion cells. **Journal of Power Sources**, v. 111, p. 210–220, 2002.
- [92] ANTOLINI, E. LiCoO₂: Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. **Solid State Ionics**, v. 170, p. 159–171, 2004.
- [93] LAUBACH, S. et. al. Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO₂ and LiNiO₂ upon Li intercalation and de-intercalation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 3278-3289, 2009.
- [94] HE, Y. B. et. al. The thermal stability of fully charged and discharged LiCoO₂ cathode and graphite anode in nitrogen and air atmospheres. **Thermochimica Acta**, v. 480, p. 15–21, 2008.
- [95] VELUCHAMY, A. et. al. Thermal analysis of Li_xCoO₂ cathode material of lithium ion battery. **Journal of Power Sources**, v. 189, p. 855–858, 2009.
- [96] LI, L. 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.

[97] SINGH, V.; MAJOR, D. T. Electronic structure and bonding in Co-based Single and mixed valence oxides: a quantum chemical perspective. **Inorganic Chemistry**, v. 55, p. 3307–3315, 2016.

[98] MESHRAM, P.; PANDEY, B. D.; MANKHAND, T. R. Hydrometallurgical Processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 418–427, 2015.

[99] KANG, J. et. al. Preparation of Cobalt oxide from concentrated cathode material of spent lithium ion batteries by hydrometallurgical method. **Advanced Powder Technology**, v. 21, p. 175–179, 2010.

[100] ABU-ZIED, B. M. et. al. Effect of microwave power on the thermal genesis of Co_3O_4 nanoparticles from cobalt oxalate micro-rods. **Applied Surface Science**. v. 351, p. 600–609, 2015.

[101] CONTESTABILE, M.; PANERO, S.; SCROSATI, B. A Laboratory-scale lithium battery recycling process. **Journal of Power Sources**, v. 83, p. 75–78, 1999.

[102] WANG, R. C.; LIN, Y. C.; WU, S. H. 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.

[103] CHEN, X. et. al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v. 38, p. 349-356, 2015.

[104] WU, B. et. al. Morphology controllable synthesis and electrochemical performance of LiCoO_2 for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 315–322, 2016.

[105] DOKKO, K. et. al. Microvoltammetry for cathode materials at elevated temperatures: electrochemical stability of single particles. **Journal of Power Sources**, v. 90, p. 109–115, 2000.

[106] ZHOU, A. et. al. Improved high-voltage and high-temperature electrochemical performances of LiCoO_2 cathode by electrode sputter-coating with Li_3PO_4 . **Journal of Power Sources**, v. 322, p. 10–16, 2016.

[107] ZHANG, H. et. al. Surface structure and high-rate performance of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coated with N-doped carbon as anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 239, p. 538-545, 2013.