

LIVIA SALLES MARTINS

Reciclagem de baterias de veículos elétricos: Obtenção dos metais a partir de um processo hidrometalúrgico utilizando ácidos orgânicos

São Paulo

2022

LIVIA SALLES MARTINS

Reciclagem de baterias de veículos elétricos: Obtenção dos metais a partir de um processo hidrometalúrgico utilizando ácidos orgânicos

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 28 de novembro de 2022

Assinatura do autor: Livia S. Martins

Assinatura do orientador: 

Catálogo-na-publicação

Martins, Livia

Reciclagem de baterias de veículos elétricos: Obtenção dos metais a partir de um processo hidrometalúrgico utilizando ácidos orgânicos / L. Martins -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

102 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Poli-Integra.

1.Bateria de íons de lítio 2.Reciclagem 3.Ácido cítrico 4.Ácido oxálico 5.Veículos elétricos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Poli Integra II.t.

*We are defined by our actions,
not our word.*

(Capitão Fantástico)

Agradecimentos

Agradeço a Deus que abençoa toda a minha vida e trajetória com pessoas maravilhosas. Ao Universo que me ensina lições necessárias e me coloca nos lugares certos para cumprir a minha missão nesse plano.

À Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa, ao Dr. Amilton Barbosa Botelho Junior e ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela oportunidade, pelas ajudas durante a pesquisa e pelos ensinamentos que levarei para toda a vida.

À minha mãe, Alecksandra Salles Raymundo Martins, responsável por ser meu suporte, minha cabeça, minha alma e meu coração. Agradeço por estar sempre comigo, me impulsionando e me reerguendo todas as milhares de vezes que precisei nessa encarnação. Agradeço também por confiar tanto em mim e em meu coração.

À minha tia, Benedita Sales Raymundo, por me dar condições de me dedicar aos estudos e pelo exemplo de pessoa de bom coração.

Ao meu pai, Luiz Gustavo Martins, e à minha irmã, Bruna Salles Martins, por estarem sempre comigo, me dando suporte, conselhos e momentos de alegria.

Aos meus queridos amigos, Lucas Fonseca Guimarães, Denis Abreu, João Paulo Reglisk Vieira, Gabriel Manfredi e Pedro Godoy, que trouxeram luz para períodos de grande escuridão. Agradeço pelos almoços com muitas risadas, pelas parcerias, conselhos, apoios, ajudas e amizade, que espero levar por toda eternidade.

Ao Rodrigo de Melo Abreu, pelo suporte em todos os momentos, por me trazer felicidade, leveza e ensinamentos de vida.

Ao Júlio Cesar Santos, que com um ótimo coração, me ajudou sem nada em troca e me permitiu ter um futuro.

A todos os amigos que levo para a vida, amigos do ensino médio, do estágio no CNPEM e do movimento escoteiro, e toda a minha família que mesmo distantes neste período de pandemia, me trazem muito amor, energias boas, suporte e momentos de alegria.

A mim mesma que nunca perdi meu coração, minha alma, essência, bondade e consciência, apesar dos momentos difíceis e desafios que passei. Por ter me dedicado e me esforçado, lutado, aguentado e feito o melhor que pude.

Resumo

A demanda por baterias de íons de lítio (LIBs) vem crescendo nos últimos anos devido ao aumento do uso de carros elétricos. Isso tem causado preocupação com a quantidade de resíduos de LIBs e a falta de matéria-prima para suprir a demanda por novas baterias, principalmente pela falta de cobalto e lítio gerando interesse na reciclagem. Não obstante, os processos de reciclagem precisam também ter menor impacto ambiental. Uma das alternativas é o uso de ácidos orgânicos ao invés dos tradicionais ácidos inorgânicos no processamento hidrometalúrgico. Entre os tipos de LIBs, as baterias do tipo *pouch* merecem destaque tanto no setor automobilístico quanto eletroeletrônico, para fabricação de equipamentos mais compactos. Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de uma rota de reciclagem de baterias do tipo *pouch* usando ácidos orgânicos. Três tipos de baterias foram caracterizadas, sendo: de óxido de Li, Ni, Mn e Co (NMC), fosfato de Li e Fe (LFP) e óxido de Li e Co (LCO). As baterias do tipo LCO tem maior teor de Co e são as mais utilizadas no setor eletroeletrônico, e por esta razão foi escolhida para este estudo. Cada célula da bateria LCO tem 21,1% de Co, 2,8% de Li, 13,2% de Cu, 4,3% de Al e 17,6% de C. A primeira etapa do processo é a moagem, seguida por separação granulométrica para remoção do case e do eletrólito das baterias. Nesta etapa de pré-tratamento, 87,1% dos polímeros e 100% do eletrólito são removidos das baterias. O material que vai para a lixiviação tem tamanho de partícula inferior a 2mm. Neste trabalho, avaliou-se o uso do ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) sem o uso de agente redutor, e estudou-se a eficiência da lixiviação variando a concentração de ácido, razão sólido-líquido, temperatura e tempo. A lixiviação de Co e Li atingiu 100% na concentração de $C_6H_8O_7$ 1mol/L, 90°C, razão 1/10 por 2h (condição 1). Verificou-se também que na mesma temperatura e concentração de ácido, na razão 1/5 por 5h teve a mesma porcentagem de lixiviação (condição 2). Não foi necessária a adição de agente redutor para obter 100% de lixiviação de Co. Não houve lixiviação de Cu em ambas as condições. Após a lixiviação, o Co foi separado do licor utilizando ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) na forma de oxalato de Co. A 50°C, por 30min em uma razão molar de Co:ácido oxálico de 1:2, houve precipitação de 99,2% de Co com 100% de pureza. O estudo preliminar da calcinação da solução sintética simulando o licor obtido na lixiviação foi realizado com e sem Co. A 500°C por 2h, foi possível obter Li_2CO_3 e o material similar ao cátodo original da bateria. Conclui-se que é possível o uso de ácidos orgânicos sem uso de agente redutor para reciclagem de bateria de íons de Li do tipo LCO com obtenção de oxalato de Co e Li_2CO_3 , como também do material similar ao cátodo da bateria.

Palavras-chave: Li-ion; LCO; ácido cítrico; ácido oxálico; veículos elétricos; resíduos eletroeletrônicos; reciclagem; bateria.

Abstract

The demand for lithium-ion batteries (LIBs) has been growing in recent years due to the increased use of electric cars. This has caused concern about the large amount of waste LIBs and the lack of raw material to meet the demand for new batteries, mainly due to the lack of lithium cobalt generating interest in recycling. However, recycling processes also need to have less environmental impact. One of the alternatives is the use of organic acids instead of traditional inorganic acids in hydrometallurgical processing. Among the types of LIBs, pouch-type batteries stand out in both the automotive and electronics sectors, for the manufacture of more compact equipment. This work aimed to develop a recycling route for pouch batteries using organic acids. Three types of batteries were characterized, namely: Li, Ni, Mn, and Co oxide (NMC), Li and Fe phosphate (LFP) and Li and Co oxide (LCO). LCO type batteries have a higher Co content and are the most used in the electronics sector, and for this reason they were chosen for this study. The LCO type battery has 46.5% cathode (LiCoO_2), 35.3% anode (graphite), 4.5% separator (PP), 2.7% case (aluminum and plastic sheets) and 11% of electrolyte. Each cell battery LCO-type has 21,1% of Co, 2,8% of Li, 13,2% of Cu, 4,3% of Al and 17,6% of C. The first step of the process is grinding followed by granulometric separation to remove the case and electrolyte from the batteries. In this pre-treatment step, 87.1% of the plastics (case and separators) and 100% of the electrolyte are removed from the batteries. The material that goes to leaching has a particle size of less than 2mm. In this work, evaluated the use of citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) without the use of reducing agent. The leaching efficiency was studied by varying acid concentration, solid-liquid ratio, temperature, and time. The leaching of Co and Li reached 100% in the concentration of $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1mol/L, 90°C, ratio 1/10 for 2h (condition 1). It was also verified that at the same temperature and acid concentration, in the ratio 1/5 for 5h had the same percentage of leaching (condition 2). It was not necessary to add a reducing agent to obtain 100% Co leaching, since $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ forms complexes with both Co(III) and Co(II). There was no copper leaching. Al leaching was 3.6% and 10.7% in condition 1 and condition 2, respectively. After leaching, the cobalt was separated from the liquor using oxalic acid ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) in the form of cobalt oxalate. At 50°C, for 30min in a molar ratio of Co: oxalic acid of 1:2, there was precipitation of 99.2% of Co with 100% purity. The preliminary study of the calcination of the synthetic solution simulating the liquor obtained in the leaching was carried out with and without Co. At 500°C for 2h, it was possible to obtain Li_2CO_3 and the material like the original battery cathode.

Keywords: Li-ion; LCO; Citric acid; oxalic acid; electric vehicles; electronic waste

Lista de Figuras

Figura 1 - Funcionamento das baterias de íons de lítio (Martins et al., 2021).	18
Figura 2: Baterias de íons de lítio de diferentes estruturas: a) cilíndrica, b) prismática e c) <i>pouch</i> (Zeng et al., 2014).	22
Figura 3: Dissociação dos ácidos fortes em bases fracas (Mcmichael, 2021).	32
Figura 4 - Estrutura molecular do ácido cítrico.	34
Figura 5 – Algumas das possibilidades de produtos da reação de lixiviação do material ativo do cátodo da bateria LCO e do ácido cítrico, diferentes tipos de ligações e localização dos metais Co e Li com a molécula do ácido cítrico (L. Li et al., 2010).	37
Figura 6 - Processo de reciclagem das baterias de íons de lítio realizado pela Umicore (Cheret & Santén, 2009; Martins et al., 2021) .	42
Figura 7 - Processo de reciclagem das baterias de íons de lítio realizado pela Recupyl (Martins et al., 2021; Tedjar & Foudraz, 2010).	43
Figura 8 - Processo de reciclagem das baterias de íons de lítio realizado pela Duesenfeld GmbH (Hanisch et al., 2019; Martins et al., 2021).	44
Figura 9 - Fluxograma geral simplificado utilizado no desenvolvimento deste trabalho.	46
Figura 10 - Células de três baterias de íons de lítio do tipo <i>pouch</i> de fabricantes diferentes.	47
Figura 11 - Descarregamento da LIBs utilizando uma resistência de 4Ω.	48
Figura 12 - Aparato experimental para digestão dos materiais ativos dos eletrodos das baterias com a utilização de água régia a 60°C por 24h.	49
Figura 13 - Fluxograma da rota desenvolvida neste trabalho, desde o pré-tratamento até a lixiviação.	50
Figura 14 - Aparato experimental utilizado para fazer a lixiviação das amostras utilizando ácido cítrico.	53
Figura 15 - Componentes das baterias de carros elétricos do tipo <i>pouch</i> , da direita para a esquerda: case, cátodo, ânodo e separador.	55
Figura 16 - Estrutura e organização das baterias tipo <i>pouch</i> .	56
Figura 17 - Espectro de FTIR do separador da bateria B1, na faixa de 4000 a 400cm ⁻¹ .	58

Figura 18: Espectro de DSC do separador da bateria B1, na faixa de 35° a 195°C.	58
Figura 19 - Espectro de DRX dos materiais ativos dos eletrodos das baterias B1, B2 e B3.	60
Figura 20 - Porcentagem em massa dos componentes das baterias B1, B2 e B3.	62
Figura 21 - Espectro de FTIR do ácido cítrico em diferentes concentrações, 0,5, 1 e 2mol/L.	66
Figura 22 - a) Efeito da concentração do ácido cítrico na eficiência de lixiviação do Co, Cu e Li (t = 2h, T = 90°C, razão S/L = 1/10) e b) Espectro de FTIR do licor lixiviado do efeito da concentração do ácido cítrico.	68
Figura 23 - Eh/pH do diagram de Co (a), Cu (b) e Li (c) a 90°C. Da esquerda para a direita 2,0mol/L, 1,0mol/L, 0,5mol/L e 0,3mol/L da concentração de ácido cítrico.	70
Figura 24 - a) Efeito da temperatura na eficiência da lixiviação de Co, Cu e Li (t = 2h, 1mol/L, razão S/L de 1/10). b) Espectro de FTIR dos licores de lixiviação do efeito da temperatura.	72
Figura 25 - a) Efeito da razão S/L na eficiência da lixiviação do Co, Cu e Li (t=2h, 1M, T=90°C). b) Espectro de FTIR do licor de lixiviação do efeito da razão S/L.	74
Figura 26 - Efeito do tempo na eficiência de lixiviação do Co, Cu e Li (1M, T=90°C) e a) razão S/L = 1/5 e b) razão S/L = 1/10).	76
Figura 27 - Espectro UV-Vis do licor da lixiviação na condição de 1M, 90°C, razão 1/10, 2h, do citrato-Co(III) e citrato-Li.	79
Figura 28 - Precipitação do oxalato de cobalto pela adição de ácido oxálico na solução com os componentes da bateria lixiviados em ácido cítrico.	80
Figura 29 - Porcentagem de cobalto residual na solução de estudo da precipitação de oxalato de cobalto (a) variando a razão molar Co:ácido oxálico, (b) tempo e (c) temperatura.	81
Figura 30 - Espectro de DRX do carbonato de lítio formado após a calcinação a 500°C por 2h da solução sintética sem cobalto.	83
Figura 31 - Espectro de DRX do material ativo do cátodo original e reciclado.	84
Figura 32 - Fluxograma do processo hidrometalúrgico desenvolvido.	86

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Melhores condições de experimentos utilizando ácido cítrico.	36
Tabela 2 - Variáveis estudadas nos ensaios de lixiviação.	52
Tabela 3 - Porcentagem por massa dos componentes das baterias do tipo <i>pouch</i> levantados neste trabalho.	56
Tabela 4 - Porcentagem em massa dos metais presentes no cátodo e no ânodo das baterias.	59
Tabela 5 - Porcentagem em massa dos componentes das baterias.	63
Tabela 6 - Porcentagem dos componentes perdidos durante a fase de pré-tratamento e suas respectivas concentrações após o processo.	64
Tabela 7 - O pH e potencial redox dos experimentos de lixiviação variando a concentração de ácido cítrico.	69
Tabela 8 - Melhores condições de experimentos utilizando ácido cítrico.	78

Sumário

1. Introdução	13
1.1. Contribuição científica	15
1.2. Contribuição tecnológica	16
2. Revisão bibliográfica	17
2.1. Baterias de carros elétricos	17
2.2. Baterias de íons de lítio	18
2.2.1. Ânodo	18
2.2.2. Cátodo	19
2.2.3. Eletrólito e Separador	21
2.2.4. Case	22
2.3. Questões que interferem na demanda dos EVs	23
2.3.1. Questões ambientais e sociais que interferem na demanda	23
2.3.2. Questões políticas que interferem na demanda	25
2.4. Reciclagem de LIBs	26
2.4.1. Descarregamento	27
2.4.2. Pré-tratamento	28
2.4.3. Pirometalurgia	28
2.4.4. Eletrometalurgia	29
2.4.5. Hidrometalurgia	30
2.4.5.1. Lixiviação	30
<i>Ácido Cítrico</i>	34
2.4.5.2. Separação dos metais	38
<i>Precipitação</i>	38
<i>Calcinação e Co-precipitação</i>	39
2.4.6. Biohidrometalurgia	40
2.4.7. Processos industriais	41
2.4.7.1. Umicore	41
2.4.7.2. Recupyl	42
2.4.7.3. Duesenfeld GmbH	43
2. Objetivos	45
3. Materiais e Métodos	46
3.1. Caracterização das LIBs	47

3.1.1.	Desmantelamento das baterias	47
3.1.2.	Caracterização dos componentes	48
3.2.	Rota de reciclagem	50
3.2.1.	Pré-tratamento	50
3.2.2.	Lixiviação em ácido cítrico	51
3.2.3.	Separação dos metais	54
3.2.3.1.	Precipitação do cobalto	54
3.2.3.2.	Ensaio preliminares de calcinação	54
4.	Resultados e Discussões	55
4.1.	Caracterização das baterias	55
4.1.1.	Desmantelamento das baterias	55
4.1.2.	Lítio presente nos eletrólitos	57
4.1.3.	Caracterização dos separadores	57
4.1.4.	Caracterização dos eletrodos	59
4.2.	Rota de reciclagem	63
4.2.1.	Pré-tratamento das baterias	63
4.2.2.	Lixiviação	64
4.2.2.1.	Efeito da concentração do ácido cítrico	66
4.2.2.2.	Efeito da temperatura na lixiviação	71
4.2.2.3.	Efeito da razão S/L na lixiviação	73
4.2.2.4.	Efeito do tempo na lixiviação	75
4.2.3.	Separação dos metais	79
4.2.3.1.	Precipitação do Cobalto	79
4.2.3.2.	Ensaio preliminares de calcinação	82
4.3.	Fluxograma proposto para recuperação de Co e Li utilizando ácidos orgânicos	85
5.	Conclusão	87
	REFERÊNCIAS	88

1. Introdução

Acordos internacionais vêm sendo feitos com o objetivo de alcançar uma sociedade mais sustentável, como o acordo de Paris e os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (Martins et al., 2021; United Nations, 2015). Os veículos elétricos (EVs), considerados livres de emissão local (*locally emission-free*), são o foco para o alcance do objetivo de diminuir a emissão de gases do efeito estufa nos grandes centros urbanos (Agusdinata et al., 2018a). Por este motivo, a demanda de carros elétricos vem crescendo com o passar dos anos, como o aumento de 50% das vendas de carros elétricos na Europa entre 2018 e 2019 (International Energy Agency, 2020). Logo, o aumento da demanda e do descarte das baterias utilizadas nos carros elétricos é uma realidade para os próximos anos (Harper et al., 2019; B. Huang et al., 2018).

As baterias de íons de lítio (LIBs) são utilizadas nos EVs (Velázquez-Martínez et al., 2019). Devido à utilização dos íons de lítio foi possível obter uma bateria com alta densidade de energia e baixo auto-descarregamento permitindo veículos mais autônomos, com uma maior quantidade de energia em menores massas (Ramström, 2019). As LIBs são compostas por cátodo, ânodo, eletrólito, separador e case (W. Zhang et al., 2018). O cátodo, um componente importante para o desempenho da bateria, é composto por óxidos de metais mistos com lítio, como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 e LiNiO_2 (W. Zhang et al., 2018).

Nos últimos anos vem crescendo a preocupação referente ao suprimento das matérias-primas necessárias para a produção das LIBs (Harper et al., 2019). Aproximadamente 65% da produção de lítio no mundo é destinada ao suprimento do mercado de baterias (U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2020). Estima-se que o mercado das baterias pode consumir até 75% da produção global de lítio em 2025, gerando uma falta de suprimento (European Commission, 2018). Além disso, o cobalto, muito utilizado na produção das LIBs, tem sua produção concentrada principalmente no Congo (70% da produção mineral de cobalto do mundo), um país com alta instabilidade política, o que pode causar uma falta de suprimento (Harper et al., 2019; U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2021). Por esse motivo, o cobalto e o lítio se encontram atualmente na lista de matérias primas críticas e

estratégicas dos EUA, da União Europeia e do Brasil (European Commission, 2020; MCTIC, 2018; U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2020).

Para a produção de uma tonelada de lítio é necessária 250 toneladas de minério, mas apenas 28 toneladas de baterias de íons de lítio, ou seja, apenas 256 baterias de carros elétricos (Harper et al., 2019). Além disso, as baterias descartadas de carros elétricos se enquadram como resíduos perigosos, pois podem causar danos para o meio ambiente ou para a saúde pública (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004). Assim, o desenvolvimento de um processo de reciclagem e recuperação dos materiais encontrados nesses resíduos permite a proteção do meio ambiente e a economia circular dos materiais.

Dentre os processos utilizados e estudados para a reciclagem dos materiais presentes nas baterias, estão os processos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, biohidrometalúrgico e eletrometalúrgico (W. Zhang et al., 2018). O processo hidrometalúrgico inicia com a utilização de soluções aquosas para a lixiviação dos metais. Após a reação, é obtido uma solução aquosa que pode conter os metais de interesse (Harper et al., 2019; B. Huang et al., 2018; W. Zhang et al., 2018). Posteriormente, as etapas de separação consistem em separar os elementos de interesse da solução, por processos químicos ou eletroquímicos (B. Huang et al., 2018).

Os principais ácidos estudados e utilizados para tal finalidade são os ácidos inorgânicos, como o ácido sulfúrico, o HCl e o HNO_3 (Assefi et al., 2019; Y. Huang et al., 2016). Entretanto, os ácidos orgânicos estão sendo considerados promissores para a lixiviação dos metais das LIBs, por causarem menor impacto ambiental, já que emitem menos gases tóxicos durante o processo (Golmohammadzadeh et al., 2017; Y. Yao et al., 2018).

Os principais ácidos orgânicos reportados na reciclagem das LIBs foram o ácido cítrico e o ácido DL-málico (Golmohammadzadeh et al., 2017; C. Sun et al., 2018). Nayaka et al. estudaram a reciclagem da bateria LCO, utilizando a mistura de ácidos cítrico e ascórbico para fazer a lixiviação do material ativo do cátodo. O ensaio realizado a 80°C por 6h sob agitação, conseguiu obter uma

eficiência de quase 100% de Li e 80% de Co dissolvido no meio (Nayaka et al., 2015).

Visando a proteção do meio ambiente e a retomada dos materiais presentes nas baterias para o início do seu ciclo de vida, este trabalho teve como objetivo estudar a obtenção de Li e Co a partir de baterias de íons de Li. A primeira etapa do trabalho foi o pré-tratamento das baterias por processos físicos, como moagem e separação granulométrica. Nesta etapa, foram separados o case e os separadores poliméricos, para concentrar o material do cátodo (contendo Li e Co) e diminuir o tamanho de partículas para a etapa de lixiviação.

O material com tamanho de partícula inferior a 2mm foi usado para os ensaios de lixiviação em meio ácido. Foi avaliado o $C_6H_8O_7$ como agente lixiviante e os parâmetros avaliados foram temperatura, concentração de ácido, tempo e razão sólido-líquido. Os licores obtidos na etapa de lixiviação foram analisados em FT-IR para estudar os complexos que se formam entre o ácido cítrico e os elementos Li e Co.

O licor obtido na etapa de lixiviação foi utilizado para os ensaios de separação do Co. Foi utilizado o ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) avaliando a estequiometria da reação, temperatura e tempo. O sólido obtido é composto por oxalato de Co. Neste trabalho, também foi avaliado a obtenção de carbonato de Li por tratamento térmico, pois o ácido cítrico pode ser usado como fonte de carbono para formar o sal (Li_2CO_3). Além disso, foi possível obter um material similar ao cátodo da bateria LCO a partir de solução sintética contendo Li e Co.

1.1. Contribuição científica

A literatura reporta a necessidade da utilização de agentes redutores para a lixiviação do Co, principalmente com o uso de H_2O_2 e ácido ascórbico (Miao et al., 2019). Neste trabalho, não foi necessário o uso de agentes redutores para a lixiviação de todo o Co presente no material ativo da bateria LCO. As análises químicas dos licores obtidos na etapa de lixiviação mostram que o $C_6H_8O_7$ forma

compostos com o Co(II) e com o Co(III), o que mostra que não é preciso de agente redutor para a lixiviação completa do Co.

Além disso, este trabalho mostra a formação de carbonato de Li a partir de um processamento térmico, sendo o ácido orgânico ($C_6H_8O_7$) a fonte de carbono na amostra. Ensaio de tratamento térmico com solução orgânica contendo Li e Co mostraram que é possível obter material semelhante ao cátodo da bateria LCO.

1.2. **Contribuição tecnológica**

Este trabalho mostra que é possível um processo de reciclagem de baterias LCO do tipo *pouch* utilizando ácidos orgânicos. No fluxograma proposto, a etapa de moagem e secagem remove o eletrólito. Etapas de separação granulométrica também separaram o case da bateria e os separadores.

A etapa de lixiviação extraiu todo o Co e Li e uma parte do Al (3,6%), sendo o C, Cu e o Al remanescente na fase sólida da lixiviação. A separação do Co do licor obtido na lixiviação foi feita também com ácido orgânico - $C_2H_2O_4$ – com pureza de 100% (sem co-precipitação de outros metais). O carbonato de Li no final foi obtido a partir de tratamento térmico. Assim, este trabalho propõe uma rota de reciclagem de resíduos eletroeletrônicos utilizando ácidos orgânicos.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Baterias de carros elétricos

A utilização de baterias para a produção de EVs se iniciou em 1881, na França, com um triciclo elétrico movido a bateria de chumbo-ácido. Essas baterias são utilizadas até hoje para dar ignição aos veículos de combustão interna. Com o interesse de Thomas Edison em EVs, as baterias de níquel-ferro foram desenvolvidas em 1901, capazes de armazenar 40% mais energia/massa do que as baterias anteriores. Entretanto, o custo de sua produção era muito alto e impedia a sua comercialização (Hoyer, 2008).

Os anos entre 1880-1900 foram considerados como a idade de ouro dos carros elétricos, tendo um intenso desenvolvimento deste setor. Neste período, as baterias de níquel-zinco e zinco-ar também foram desenvolvidas (Hoyer, 2008). Entretanto, com o surgimento do Ford-T, em 1909, os carros elétricos perderam completamente o mercado, impossibilitados de competir com a infraestrutura que estava sendo desenvolvida para os carros movidos a gasolina. Além disso, o tempo necessário para carregar os EVs, sua performance de distância por carga de bateria e o seu preço tornaram inviáveis sua utilização na época (M. Li et al., 2018).

Ainda nos anos entre 1996-2000 apenas 4017 EVs foram vendidos nos EUA, entre todas as companhias. Existiam na época carros elétricos de bateria de chumbo-ácido da General Motors, Na-S da Ford e híbridos de Ni-Cd da Chrysler. Mas foi apenas em 1990 que as baterias passaram a ser utilizadas em larga escala para moverem veículos. Isto foi possível com o desenvolvimento dos carros híbridos da Toyota e da Honda, utilizando baterias de Ni-Cd. Os carros híbridos resolveram os problemas de alcance dos EV, já que a gasolina permite percorrer maiores distâncias sem abastecer. Entretanto, isto não causa um impacto na diminuição das emissões dos gases do efeito estufa. Foi apenas em 1997 que o primeiro EV utilizando baterias de íons de lítio foi lançado pela Nissan. Este veículo mostrou ser possível resolver o problema de alcance dos EVs, já que as LIBs possuem uma alta densidade de energia (M. Li et al., 2018).

2.2. Baterias de íons de lítio

As LIBs possuem em sua constituição dois eletrodos (o ânodo e o cátodo) um separador e um eletrólito (para seu desempenho como gerador de energia) (W. Zhang et al., 2018). Além disso, para manter todos os componentes unidos possuem um *case* metálico e/ou plástico e por motivos de segurança, uma unidade de controle eletrônico (Zeng et al., 2014).

2.2.1. Ânodo

Componente responsável por fornecer elétrons durante a utilização da bateria, gerando corrente elétrica e íons catiônicos para balancear a energia das células. Por esse motivo, durante o abastecimento da carga da bateria, o ânodo deve suportar em sua estrutura cátions, como observado na Figura 1. No caso das LIBs o ânodo deve suportar a litiação sem alterações estruturais e volumétricas (Hannan et al., 2018; Velázquez-Martínez et al., 2019).

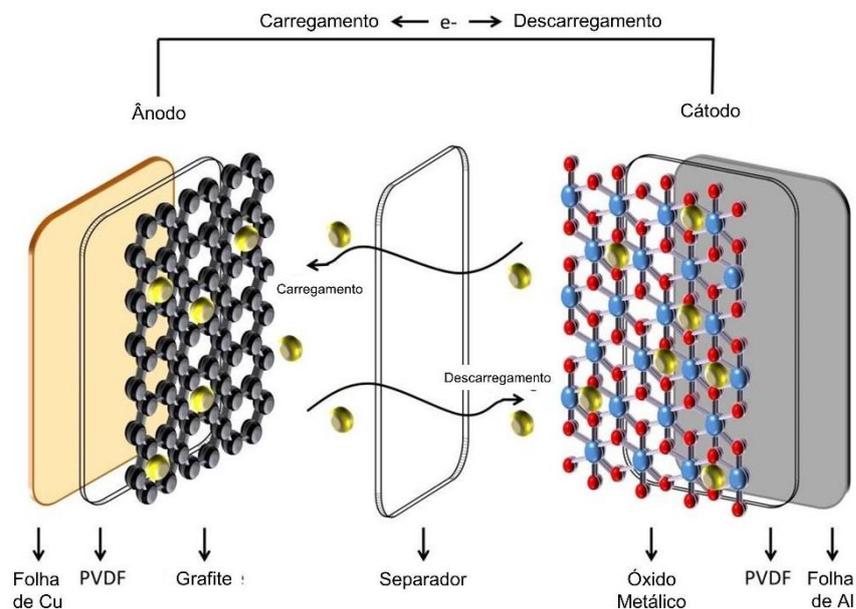


Figura 1 - Funcionamento das baterias de íons de lítio (Martins et al., 2021).

O ânodo é composto pelo coletor de corrente, o material ativo, o adesivo e aditivos. O coletor de corrente é uma folha de cobre metálico sob o material ativo. O adesivo que une os dois materiais é feito principalmente de fluoreto de polivinilideno (PVDF), mas podendo também ser feita de carboximetilcelulose sódica ou borracha de estireno-butadieno (Hannan et al., 2018; Velázquez-Martínez et al., 2019; W. Zhang et al., 2018).

Em sua grande maioria, o material ativo é composto por carbono em forma de grafite devido ao baixo custo, alta eficiência coulomb, alta capacidade específica, por ser abundante e não tóxico (Miao et al., 2019; W. Zhang et al., 2018). Sua reação de litiação ocorre durante o carregamento da bateria, como na Equação 1 (Hannan et al., 2018).

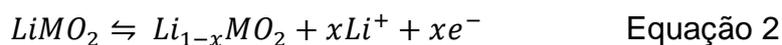


Titanato de lítio ($Li_4Ti_5O_{12}$) é utilizado como ânodo em algumas baterias, desde 1980, devido sua estrutura em espinélio, que permite uma deformação volumétrica quase nula durante a litiação e, por isso, possui um tempo de vida maior que o grafite, boa segurança de uso e alta capacidade específica (Hannan et al., 2018; Miao et al., 2019). Entretanto, esse material continua sendo desenvolvido e estudado devido sua baixa condutividade elétrica e baixo coeficiente de difusão do lítio gerando um desempenho em potência menor. Outros materiais como o lítio metálico e ligas de silício-lítio também estão sendo estudados para compor o material ativo dos ânodos (Miao et al., 2019).

2.2.2. **Cátodo**

O cátodo das baterias é o receptor de elétrons e de íons catiônicos durante o fluxo da corrente elétrica. Logo, ele também deve suportar que íons entrem e saiam de sua estrutura sem grandes alterações volumétricas (Miao et al., 2019). O cátodo é constituído de uma folha de alumínio, atuando como coletor de corrente, ligada ao material ativo por um adesivo polimérico que, na

maioria das vezes, é feito de PVDF, assim como no ânodo (W. Zhang et al., 2018). Nas baterias de íons de lítio, o material ativo utilizado comercialmente é muito variado, havendo diversos tipos de cátodos. De forma geral, é um óxido formado por lítio e um metal (ou mais) de transição (Velázquez-Martínez et al., 2019). A reação durante o carregamento da bateria está apresentada na Equação 2 (Hannan et al., 2018).



O óxido de lítio e cobalto (LiCoO₂), também denominado pela sigla LCO, é um material ativo muito comum em LIBs de equipamentos eletrônicos pessoais, como laptops, celulares e tablets, além de ter sido usado em carros elétricos como no Tesla Roadster e no Smart Fortwo (Miao et al., 2019). Esse material tem como vantagem a alta densidade de energia e a fácil manufatura. Mas possui como desvantagens o alto custo devido à maior concentração de cobalto na composição, além de serem baterias com alta reatividade e baixa estabilidade térmica, (Hannan et al., 2018; Martins et al., 2021; Miao et al., 2019).

Baterias de óxido de lítio e manganês (LiMn₂O₄), ou LMO, resolveram alguns problemas das baterias LCO, pois sua estrutura de espinélio permitiu uma menor resistência interna dos íons, melhorando o fluxo dos mesmos e permitindo uma melhor estabilidade térmica, tendo sido encontrada em EVs da Nissan, Chevy e BMW. O problema é que esse material diminuiu 33% a capacidade e durabilidade da bateria quando comparado com LCO (Hannan et al., 2018; Martins et al., 2021; Miao et al., 2019).

O óxido de lítio e níquel (LiNiO₂), ou LNO, é considerado promissor, pois forma uma bateria com alta voltagem elétrica e é mais barato que as baterias que possuem cobalto. Entretanto, o níquel forma uma camada passivada na superfície do material, o que gera problemas de desempenho (Miao et al., 2019). Fosfato de lítio e ferro (LiFePO₄) tem se tornando um material popular para baterias de motorhomes elétricos, pois suporta uma grande variação de temperatura, se tornando um material mais seguro em relação aos materiais

apresentados anteriormente. As baterias LFP possuem uma alta durabilidade e alta razão potência/massa. Entretanto, possui alguns problemas de desempenho, como o maior auto-descarregamento que as outras baterias mencionadas (Hannan et al., 2018; Martins et al., 2021; Miao et al., 2019).

As baterias que possuem uma alta demanda atualmente são as baterias de óxido de lítio, níquel, manganês e cobalto ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$), ou NMC, pois tem a combinação dos três elementos. O níquel com alta energia específica, mas baixa estabilidade. O manganês com estrutura de espinélio permitindo uma maior estabilidade, mas produzindo uma menor energia específica. Essas propriedades permitem que o cobalto seja usado em menores quantidades, tornando mais barato o valor das baterias e, assim, sendo popular na manufatura de carros elétricos da Nissan, Chevy e BMW (Hannan et al., 2018; Martins et al., 2021; Miao et al., 2019).

O óxido de lítio, níquel, cobalto e alumínio ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$), ou NCA, tem sido utilizado pela Tesla, mas apesar de possuir alta energia específica, alta durabilidade, alta potência específica e menos cobalto do que as baterias NMC, é menos segura do que as outras baterias e sua manufatura é mais cara (Miao et al., 2019).

2.2.3. Eletrólito e Separador

Entre o ânodo e o cátodo é necessário colocar um material para impedir que um curto-circuito ocorra, o separador. No entanto, o separador deve possuir uma porosidade para permitir a passagem dos íons de lítio. Esse filme microporoso geralmente feito de polietileno ou polipropileno, também atua como um dispositivo de segurança, derretendo e selando os eletrodos em caso de superaquecimento (Velázquez-Martínez et al., 2019; Zeng et al., 2014).

O eletrólito é o responsável por fazer o transporte das cargas iônicas, no caso, dos íons de lítio. Ele é geralmente feito de um sal de lítio, como LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , ou $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, dissolvido em um solvente orgânico, como carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), e dimetilsulfóxido (DMSO) (Velázquez-Martínez et al., 2019; Zeng et al., 2014). Entretanto, os

solventes orgânicos são tóxicos e inflamáveis, podendo causar riscos de segurança e de saúde para as pessoas e ao meio ambiente. Logo, novos eletrólitos vêm sendo desenvolvidos e utilizados, como por exemplo os eletrólitos poliméricos sólidos que já podem ser encontrados em alguns dispositivos eletrônicos. Estes eletrólitos podem ser feitos de poli(óxido de etileno) (PEO), poli(óxido de propileno) (PPO), poli(acrilonitrila) (PAN), poli(metacrilato de metila) (PMMA), e poli(cloreto de vinil) (PVC), além de possuir aditivos para melhorar sua performance (Velázquez-Martínez et al., 2019; Zeng et al., 2014).

2.2.4. Case

Uma única unidade de bateria é chamada de célula. Estas células são agrupadas formando um módulo, que são agrupados formando packs. Cada fabricante de bateria possui a sua quantidade de células que constituem um módulo e a quantidade de módulos que compõem um pack (Harper et al., 2019). As células das baterias são produzidas no geral, em três formatos, Figura 2: cilíndrica, prismática e *pouch*. As baterias cilíndricas possuem os eletrodos enrolados ao redor de um eixo e seu case é feito de aço (Harper et al., 2019; Velázquez-Martínez et al., 2019). As baterias do tipo prismáticas possuem eletrodos enrolados de forma planar sendo o seu case feito em sua maioria de aço (Harper et al., 2019; Miao et al., 2019).

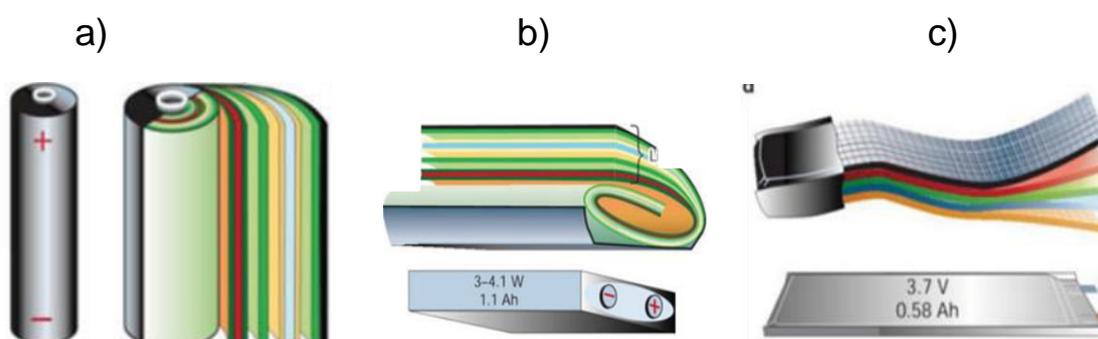


Figura 2: Baterias de íons de lítio de diferentes estruturas: a) cilíndrica, b) prismática e c) *pouch* (Zeng et al., 2014).

Já o case da bateria do tipo *pouch* possui eletrodos sobrepostos de forma plana (Harper et al., 2019). Conforme descrito na patente da bateria do tipo

pouch, o case é um material flexível de filmes plásticos aluminizados. O filme plástico é composto por finas camadas de dois polímeros, de 3-14mils (1mils = 0,0254mm), conectadas por um adesivo. Um polímero sendo de poliolefina, geralmente polietileno de baixa densidade, e um polímero polar, como copolímero de polietileno vinil álcool (EVOH), poliamida ou poliuretano. No meio da camada polimérica, uma fina película de alumínio é adicionada. O case é fechado por um processo de selagem a quente, formando uma ligação de fusão entre as camadas de poliolefinas. Esses sacos protegem a bateria da umidade e têm a vantagem, em comparação com outros tipos de case, de serem mais baratos, mais leves e mais flexíveis, evitando a geração de fragmentos nocivos após a ruptura por pressões internas (Smith & McCloskey, 2003).

2.3. Questões que interferem na demanda dos EVs

2.3.1. Questões ambientais e sociais que interferem na demanda

Desde os protocolos de Montreal e Kyoto em 1987 e 1997, respectivamente, o mundo tem se preocupado cada vez mais com os gases emitidos na atmosfera que podem causar danos ao meio ambiente. Em 2015, com a Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável, as Nações Unidas lançaram os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável visando, entre muitas ações, diminuir os efeitos das mudanças climáticas (Nações Unidas - Brasil, 2021).

A emissão de gases do efeito estufa (GEE) é um dos responsáveis pelas mudanças climáticas (Schlosser, 2020). GEE como CO₂, CH₄, e NO_x possuem diversas fontes, como a queima de combustíveis fósseis, produção petroquímica, aterros sanitários, entre muitas outras fontes. O CO₂ é o principal gás causador do aquecimento global, sendo a combustão de combustíveis fósseis responsável por 93% de sua geração nos EUA. O transporte é responsável por 36% da geração de CO₂ entre os processos de combustão de combustíveis fósseis, ou seja, 34% do total de CO₂ gerado nos EUA (Environmental Protection Agency, 2020). Consequentemente, quando se analisam os interesses ambientais, o uso de EVs tornou-se uma alternativa

promissora para reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera, uma vez que os EVs são localmente livres de emissões (Agusdinata et al., 2018b; Schlosser, 2020).

As LIBs estão em carros elétricos devido à sua alta densidade energética que produz carros mais autônomos (Martins et al., 2021). Porém é necessária aproximadamente uma tonelada de lítio para produzir 256 baterias de carros elétricos, ou seja, aproximadamente 4 kg de lítio por pack de bateria de carro elétrico (Harper et al., 2019). Como resultado, para reduzir as emissões de gases de efeito estufa do transporte em países que buscam o desenvolvimento sustentável, será necessária uma maior demanda por lítio.

No entanto, as fontes de geração de energia para recarga de EVs também devem ser levadas em consideração ao analisar a redução das emissões de gases de efeito estufa. EVs movidos à eletricidade gerados a partir de carvão emitem de 12% a 31% mais CO₂ do que veículos de combustão interna, já energia gerada a partir do gás natural emitem de 12% a 21% menos emissões de CO₂, e a partir de fontes renováveis ocorre uma diminuição de 66% a 70% de emissão de CO₂ (Ellingsen et al., 2017).

De acordo com a Agência Internacional de Energia, em 2019, havia aproximadamente 3,35 milhões de EVs sendo usados na China, 1,75 milhão na Europa, 1,45 milhão nos EUA e 0,62 milhão no resto do mundo (International Energy Agency, 2020). No entanto, 66% da energia gerada na China é baseada na queima de carvão, 27,9% da energia gerada nos EUA é baseada em carvão e 35,4% é baseada em gás natural, e aproximadamente $\frac{1}{5}$ da energia na Europa é gerada a partir de carvão e $\frac{1}{5}$ de gás natural (E. Fan et al., 2020). Isso mostra que a mudança de carros a combustão interna para carros elétricos não é a única ação a ser tomada para reduzir as emissões de CO₂, a forma de geração de energia também deve ser revisada.

Outra questão importante é que o mesmo elemento químico que permitiu a criação de baterias capazes de desenvolver veículos elétricos localmente livres de emissões de CO₂ pode causar problemas a sustentabilidade. O processo de mineração do lítio tem causado problemas sociais e ambientais nas regiões locais e entorno de sua extração. No triângulo do lítio, região de baixa pluviosidade, que tem parte do Deserto do Atacama, a mineração vem extraído

água subterrânea, o que alterou a quantidade e a qualidade da água que abastece a população, afetando também a fauna e flora local. Isso tem forçado a migração da população local, perda da biodiversidade, poluição química do solo, ar e água, além dos perigos de rompimento das barragens resultante dos processos de evaporação da água na extração de salmoura (Agusdinata et al., 2018b; Chaves et al., 2021).

2.3.2. **Questões políticas que interferem na demanda**

Como mencionado anteriormente, os EVs seriam uma alternativa para reduzir a emissão local de CO₂ (Agusdinata et al., 2018b; Environmental Protection Agency, 2020). Assim, olhando apenas para a vantagem de reduzir a poluição nos grandes centros urbanos e reduzir a dependência de combustíveis fósseis, as políticas públicas de sustentabilidade em alguns países têm incentivado a troca de carros de combustão interna por carros elétricos (Comissão Europeia, 2016).

A União Europeia e os países membros compartilham a responsabilidade de incentivar o uso de EVs oferecendo impostos mais baixos, estacionamento público gratuito, incentivos fiscais e apoio financeiro aos proprietários. Além do investimento em infraestrutura de pontos de carregamento, há incentivo também na compra de ônibus elétricos, pesquisa da próxima geração de baterias, reciclagem e geração de energia renovável (European Parliamentary Research Service, 2019).

Os EUA têm 438 incentivos para EVs que variam de acordo com o estado, incluindo isenção de impostos sobre vendas, preço de recarga, licenças e registros, incentivos de estacionamento público e créditos fiscais (Stokes & Breetz, 2018). A China tem aproximadamente 20 incentivos, como subsídio para compra de veículos, dedução de impostos, preferências de licença de carro, subsídio de seguro e preço reduzido de recarga (Zheng et al., 2020).

Assim, em 2030, as vendas de EVs aumentarão no mundo, principalmente na União Europeia (26%), EUA (8%) e China (28%) (Crabtree, 2019). Conseqüentemente, a demanda por LIBs crescerá proporcionalmente à

demanda por novos veículos elétricos. De acordo com o relatório de 2020 da Agência Internacional de Energia, com as políticas atuais, a demanda de lítio para baterias de EVs aumentará 1049% até 2030. Se forem adotadas políticas de sustentabilidade, ou seja, políticas associadas ao Acordo de Paris, a demanda aumentará 2114% até 2030 (IEA, 2020).

Em 2018, a União Europeia informou que o aumento esperado na demanda de lítio para a produção de LIBs exigiria mais de 75% de sua produção global (European Commission, 2018). A produção de lítio para a demanda do mercado de LIBs será sempre um problema, mesmo com o aumento da oferta de lítio relatado por algumas empresas (European Commission, 2018).

Além disso, os maiores fornecedores de lítio para a União Europeia são Chile, Portugal, EUA e China, com 44%, 1% e 3% e 5% da produção mundial de lítio respectivamente. Consequentemente, a oferta para a União Europeia é limitada e depende da relação comercial com países fora do grupo. Por esta razão, o lítio passou a fazer parte da lista de matérias-primas críticas da União Europeia (European Commission, 2018).

2.4. **Reciclagem de LIBs**

A reciclagem das LIBs envolve algumas etapas e cuidados que se deve ter. Inicialmente, as baterias devem ser descarregadas para evitar a rápida liberação de energia durante a reciclagem. Em seguida, ocorre o pré-tratamento, podendo haver concentração dos metais e até separação dos componentes desejados para a reciclagem. Por fim, o processo de reciclagem pode ser desenvolvido utilizando métodos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos biohidrometalúrgicos ou eletrometalúrgicos.

2.4.1. **Descarregamento**

As LIBs possuem um módulo de proteção que não permite que descarreguem até 0V, já que isto poderia causar problemas de performance. Consequentemente, mesmo as baterias descartadas descarregadas possuem

certa quantidade de energia residual (Sonoc et al., 2015). Técnicas de reciclagem que envolvem forças compressivas ou aumento de temperatura sobre as baterias podem causar uma rápida liberação dessa energia, gerando incêndios ou explosões (L. P. Yao et al., 2020).

Por esses motivos, é necessário o descarregamento das baterias antes do processo de reciclagem. O método da promoção de um curto-circuito controlado utilizando uma resistência foi realizado por Widijatmoko et al. Entretanto, este método envolve o trabalho manual, não se tornando adequado para processos em escala industrial (Widijatmoko et al., 2020). Yao et al. tentou solucionar esse problema submergindo as baterias em pós de grafite e cobre para estudar o descarregamento. O problema foi a alta condutividade elétrica desses pós, o que gerou uma rápida liberação da energia armazenada e causando explosões (L. P. Yao et al., 2020).

A submersão das baterias em soluções salinas é muito utilizada e reportada na literatura, como é possível observar nos trabalhos de Sun et al. e Li et al. Isto ocorre pela capacidade do processo de descarregar diversas baterias simultaneamente, se tornando um processo viável em larga escala (J. Li et al., 2016b; C. Sun et al., 2018). Ojanen et al. e Li et al. estudaram a eficiência e as emissões geradas por esse tipo de descarregamento, constatando que a solução de NaCl é a mais eficiente para o descarregamento das LIBs quando comparada as soluções de NaSO₄, FeSO₄, and ZnSO₄. Entretanto, esse tipo de processo promove a perda de diversos componentes da bateria na solução, além de gerar uma série de compostos orgânicos voláteis altamente tóxicos (J. Li et al., 2016b; Ojanen et al., 2018; L. P. Yao et al., 2020).

2.4.2. **Pré-tratamento**

Com o intuito de concentrar os materiais encontrados nas baterias, o processo de separação dos componentes pode ser realizado. Como mencionado anteriormente, o eletrodo positivo (cátodo) possui os materiais de maior interesse econômico. Por esse motivo, muitas vezes, é desejado separá-lo de seu adesivo e folha coletora de corrente. Hu et al. e Zhang et al. realizaram essa

separação manualmente e reciclando apenas os componentes de interesse. Entretanto, é um processo demorado, por necessitar de grande quantidade de trabalho manual, não sendo ideal para escala industrial (He et al., 2015; G. Zhang et al., 2018).

Chen & Zhou e Li et al. realizaram a separação dos materiais ativos do cátodo e ânodo dos coletores de elétrons (folhas de Al e Cu, respectivamente) solubilizando o adesivo no solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) com o auxílio de ultrassom. Entretanto, estes mesmos trabalhos realizam a posterior calcinação do material ativo do cátodo para remover impurezas de carbono provenientes do adesivo, mostrando que a separação química não é suficiente (Chen & Zhou, 2014; L. Li et al., 2012). Meshram et al. produziram uma simplificação dos processos feitos pelos autores anteriores, realizando diretamente a calcinação, entre 250-300°C por 30min, separando os materiais e removendo as impurezas simultaneamente, (Meshram et al., 2015).

Outra forma de concentrar o material em escala industrial é por moagem e separação física. Pagnanelli et al. estudou a concentração dos materiais presentes nas baterias através da separação granulométrica do material triturado. As baterias são moídas e separadas em granulometrias de 0,5mm e 1mm, em seguida, todas as porções foram lixiviadas. Foi constatado que um pré-tratamento físico anterior ao processo de lixiviação melhora o rendimento de lixiviação dos metais de maior interesse econômico (Pagnanelli et al., 2017).

2.4.3. **Pirometalurgia**

Pirometalurgia é um processamento térmico e foi a primeira linha comercial de reciclagem de LIBs instalada (Mossali et al., 2020; Spooren et al., 2020). Entretanto, este método está associado a um alto consumo de energia e uma alta emissão de gases poluentes (L. Yao et al., 2016).

Dentre os processos desenvolvidos para reciclagem das LIBs utilizando este método existe a redução carbotérmica dos óxidos presentes no material ativo do cátodo a partir do grafite presente no material ativo do ânodo. Lombardo et al. realizou a redução carbotérmica do óxido do cátodo NMC a partir do grafite,

a 700°C por 1,5h, obtendo um composto de Co, CoO, Ni, NiO, Mn, Mn₃O₄, Li₂O, and Li₂CO₃ (Lombardo et al., 2019). J. Li et al. utilizaram a redução carbotérmica do material ativo do cátodo a partir da pirólise do mesmo em forno tubular a 850°C para obter uma fase solúvel em água, Li₂CO₃, uma fase ferromagnética, Co, e o carbono, misturados que são posteriormente separados. Em uma lixiviação em água com agitador magnético, o carbono é precipitado, o Li₂CO₃ é solubilizando e o Co se adere ao agitador (J. Li et al., 2016a; Martins et al., 2021).

Peng et al. utilizou o óxido do cátodo nitretado com ácido nítrico e calcinou em um forno ventilado, transformando os metais em insolúveis, exceto o nitrato de lítio, que é então recuperado a partir de uma lixiviação em água (Peng et al., 2019). Zhang et al. realizou a separação do material ativo do cátodo e do ânodo através da pirólise. O experimento foi realizado em atmosfera inerte de hidrogênio a uma temperatura de 500°C por 30min, permitindo a transformação do cátodo em um material solúvel e o ânodo insolúvel, sendo então separados por flotação (G. Zhang et al., 2018).

2.4.4. **Eletrometalurgia**

Eletrometalurgia é um processo de recuperação dos metais de interesse a partir da eletrodeposição em uma superfície a partir de uma solução contendo os mesmos. Bae et al. realizou um processo que separa o lítio do óxido de lítio e cobalto através da passagem do material por uma superfície permeável, em seguida, o lítio é depositado na forma metálica em uma superfície eletrizada e por fim, é transformado em carbonato de lítio para a sua manipulação (Bae et al., 2016; Martins et al., 2021).

Rafsanjani-Abbasi et al. utilizaram a eletrodeposição para produzir uma camada hidrofóbica em uma superfície de aço carbono, o protegendo da corrosão. Esta camada foi produzida por LiCo(CO)₄ presente no eletrólito durante a eletrodeposição. Este eletrólito foi produzido a partir da lixiviação do cátodo da LIBs (Rafsanjani-Abbasi et al., 2018). Falqueto et al. lixiviou o cátodo da bateria e em seguida utilizou a solução do lixiviado como eletrólito para fazer uma eletrodeposição. Para realizar o experimento, utilizou uma peça de alumínio

como ânodo, obtendo o cobalto na superfície do alumínio. Por fim, o cobalto precipitado na superfície do alumínio foi recuperado utilizando uma solução de KOH (Falqueto et al., 2018).

2.4.5. Hidrometalurgia

O processo hidrometalúrgico envolve a utilização de soluções aquosas para a obtenção dos metais. As principais etapas do processo são a lixiviação dos metais de interesse (solubilização), e seguindo para a separação e recuperação (Y. Yao et al., 2018; Zeng et al., 2014). Este processo envolve baixo consumo de energia, de reagentes químicos e produz uma poluição secundária menor comparada à pirometalurgia (Natarajan & Aravindan, 2018).

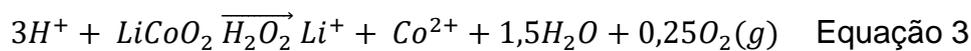
A lixiviação pode ser realizada por diversos tipos de reagentes, pode ocorrer a lixiviação com ácido inorgânico, como H_2SO_4 , HCl e HNO_3 , ácidos orgânicos, como ácido cítrico, DL-málico, ascórbico. Pode ser ácido provenientes de microrganismos, que produzem uma mistura de ácidos orgânicos. Além de poder ser uma lixiviação utilizando sistemas alcalinos e a interação dos íons hidroxilas com os metais, como o NaOH.

2.4.5.1. Lixiviação

Na etapa de lixiviação das LIBs, os ácidos inorgânicos mais reportados na literatura são os ácidos sulfúrico e clorídrico, como observado nos trabalhos de Assefi et al. e Huang et al., respectivamente (Assefi et al., 2019; Y. Huang et al., 2016). Huang et al. conseguiu obter um rendimento de lixiviação de 92%, 92% e 90% para o Li, Fe e Mn, respectivamente, utilizando ácido clorídrico com o auxílio de peróxido de hidrogênio (Y. Huang et al., 2016). Já Assefi et al., obteve a recuperação de 96% do Ni e 95% do Co utilizando ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio na lixiviação (Assefi et al., 2019).

Alguns metais exigem a utilização de um agente redutor para transformá-lo em uma estrutura de mais fácil lixiviação, como o caso do cobalto, como é observado na Equação 3. Trabalhos utilizam o peróxido de hidrogênio para esta

finalidade, como no trabalho de Pagnanelli et al. e Li et al. (L. Li et al., 2017; Pagnanelli et al., 2017). Diaz et al. e Nayaka et al. realizaram experimentos com íons Fe^{2+} e com ácido ascórbico como agentes redutores, respectivamente, obtendo rendimentos de lixiviação acima de 90% de Li e 80% de Co (L. A. Diaz et al., 2020; Nayaka et al., 2015). Li et al. obteve aproximadamente 96% de Co e 100% de Li lixiviados pela incorporação de uma agitação ultrassônica nesta etapa, o que trouxe uma nova abordagem para o processo (L. Li et al., 2014; Martins et al., 2021).



Ácidos orgânicos

Atualmente, o interesse tem sido maior em estudos envolvendo ácidos orgânicos, a fim de desenvolver um processo mais sustentável. Esta ideia se inicia com a observação de que estes ácidos são produzidos e encontrados na natureza, como em alimentos. Conseqüentemente, estes não causam grandes danos a ela (Golmohammadzadeh et al., 2018).

Ácidos inorgânicos geram, durante a lixiviação, subprodutos prejudiciais para o meio ambiente, como gases Cl_2 , SO_3 , e NO_x (C. Sun et al., 2018). Em comparação, os ácidos orgânicos não emitem esses gases tóxicos. Além disso, produzem uma menor poluição secundária, já que são recicláveis, causam menores corrosões nos equipamentos e são menos prejudiciais aos operadores (Golmohammadzadeh et al., 2017, 2018; Y. Yao et al., 2018).

Dentre estes ácidos, os com melhores resultados na literatura são o cítrico e o DL-málico, como visto nos trabalhos de Golmohammadzadeh et al. e Sun et al., respectivamente (Golmohammadzadeh et al., 2017; Martins et al., 2021; C. Sun et al., 2018).

Os ácidos orgânicos atuam como agentes lixiviantes de dois modos: pela substituição dos íons metálicos catiônicos por íons de hidrogênio e pela formação de complexos solúveis de metal-ligante (Bahaloo-horeh & Mousavi,

2017). Essa reação ocorre devido aos grupos carboxílicos presentes nas estruturas das moléculas orgânicas, que permitem a dissociação dos íons H^+ , como apresentado na Figura 3. Sendo assim, moléculas que possuem mais grupos carboxílicos em suas estruturas dispõem de mais íons H^+ para participar da reação de lixiviação (Bahaloo-horeh & Mousavi, 2017; Mcmichael, 2021).

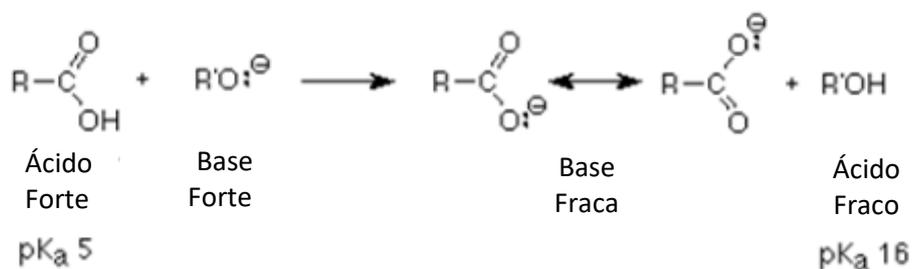


Figura 3: Dissociação dos ácidos fortes em bases fracas (Mcmichael, 2021).

Entretanto, cada grupo carboxílico possui uma energia de dissociação do íon H^+ , que está relacionada com a força do ácido. Ácidos mais fortes possuem uma constante de dissociação (K_a) maior para os íons H^+ , conseqüentemente, pK_a menores. Estes ácidos se dissociam mais facilmente para a formação de uma base fraca, sendo mais estável devido a ressonância dos íons carboxilatos, como observado na Figura 3 (Golmohammadzadeh et al., 2017; Mcmichael, 2021).

O ácido acético possui apenas um grupo carboxílico em sua molécula, dissociando apenas um íon H^+ para as realizações das reações (Urias et al., 2020). Este ácido já vem sendo estudado para a lixiviação de metais como Pb, Cd, Zn, Cr e Cu. Setiawan et al. utilizou o ácido acético para realizar a lixiviação do Co e do Li obtido nos resíduos de LIBs, gerando uma lixiviação seletiva do lítio, separando ambos os metais nesta etapa (Setiawan et al., 2019). Yang et al. também utilizou o mesmo ácido para promover uma lixiviação seletiva do Li, em detrimento do Fe e do Al na bateria do tipo LFP (Yang et al., 2018).

O ácido DL-málico possui em sua estrutura dois grupos carboxílicos em sua molécula, ocorrendo a dissociação dos íons H^+ em duas etapas com duas energias de dissociação diferentes (Esmaeili et al., 2020). É o segundo melhor

ácido reportado na literatura para a lixiviação dos metais presentes nas LIBs. Sun et al. utilizou o ácido DL-málico com o auxílio de H_2O_2 como agente redutor obtendo uma eficiência de lixiviação de 98,9%, 94,3%, 95,1% e 96,4% de Li, Co, Ni e Mn, respectivamente (C. Sun et al., 2018).

O ácido oxálico também possui dois grupos carboxílicos em sua estrutura, ocorrendo a dissociação em duas etapas. Entretanto, devido a sua estrutura molecular, sua energia de dissociação é mais alta do que do ácido DL-málico, sendo assim, um ácido mais forte do que o mesmo (Golmohammadzadeh et al., 2017). O problema de utilizar este ácido para lixiviação está relacionado à baixa dissolução dos complexos de oxalato formados com Co, Ni e Cu, por exemplo, gerando a precipitação dos mesmos (Bahaloo-horeh & Mousavi, 2017). Entretanto, é um ácido excelente para a lixiviação do cátodo das LIBs do tipo LCO, pois ocorre a lixiviação do Li, enquanto é precipitado o Co, ocorrendo a separação dos mesmos em uma única etapa (L. Sun & Qiu, 2012).

O ácido ascórbico atua de modo diferente dos demais ácidos orgânicos, uma vez que não possui grupos carboxílicos em sua estrutura. Ele é considerado um ácido carboxílico vinílico e libera íons H^+ devido a estabilização da base conjugada pela dupla ligação, sendo muitas vezes mais forte do que outros ácidos (L. Li et al., 2012). Além disso, este ácido pode atuar como um agente redutor, uma vez que pode ser oxidado formando um ácido dehidroascórbico. Li et al. estudou o uso do ácido ascórbico como agente lixiviante e agente redutor, simultaneamente, obtendo uma eficiência de 94,8% de Co e 98,5% de Li (L. Li et al., 2012). Enquanto Nayaka et al. utiliza uma mistura de ácido cítrico e ácido ascórbico para obter resultados na lixiviação do mesmo tipo de resíduo de 80% do Co e 100% do Li (Nayaka et al., 2015).

O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) é sem odor, sem coloração, solúvel em água e álcool. Encontrado em frutas como limão, laranja, abacaxi e pêssigo, e também em ossos, músculos e sangue de animais (Börekçi et al., 2021). É o ácido orgânico que apresenta melhores resultados encontrados na literatura para lixiviação de resíduos de LIBs, além de ser o mais barato e o mais disponível (Chen et al., 2015).

Ácido Cítrico

O ácido cítrico possui em sua molécula três grupos carboxílicos, conseqüentemente, apresenta três íons H^+ que participam das reações químicas de lixiviação, sendo o maior número dentre os outros ácidos orgânicos apresentados neste trabalho. A Figura 4 representa a molécula do ácido cítrico. A dissociação dos íons ocorre em três etapas, pois cada grupo carboxílico de sua estrutura possui sua energia de dissociação, ficando menor a cada etapa. As energias estão apresentadas nas Equações 3-5 (L. Li et al., 2010).

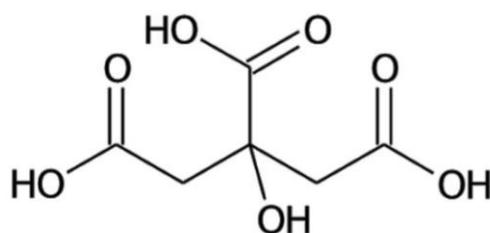


Figura 4 - Estrutura molecular do ácido cítrico.



Em média, 90% da produção de ácidos cítricos são feitas por processos de fermentação (Börekçi et al., 2021). A técnica envolve a cultura dos microrganismos em estado sólido, contínua e fermentação em multiestágios de muitos microrganismos. Apenas *A. niger* e certas leveduras, como *Saccharomycopsis* spp., são utilizadas para produção em escala comercial. (Angumeenal & Venkappayya, 2013; Vandenberghe et al., 2017).

Aproximadamente 70% dos ácidos cítricos produzidos são utilizados na indústria alimentícia, como vinhos, geleias, gelatinas, óleos, gordura animal, frutas congeladas, carnes, doces e laticínios, promovendo ajuste de acidez, enaltecendo e mantendo o sabor, prevenindo coagulação e descoloração dos alimentos, atuando como antioxidante, entre outras funções (Börekçi et al., 2021). Outros 12% da produção é destinada à indústria farmacêutica e de

cosméticos, como shampoos, condicionadores, aromatizantes, estabilizantes e antiácidos, devido sua alta solubilidade em água, propriedades quelantes, por ser seguro, não tóxico e com sabor agradável. Por fim, os últimos 18% são destinados para outras indústrias (Börekçi et al., 2021; Vandenberghe et al., 2017).

Em 1992, já era possível encontrar trabalhos sobre a utilização do ácido cítrico para lixiviação de metais. Inicialmente, os trabalhos estudavam a lixiviação a partir do ácido cítrico obtido diretamente dos microrganismos (Müller et al., 1995). Muller et al. estudou a lixiviação do zinco a partir da excreção das bactérias *Pseudomonas putida* e *Corynebacterium glutamicu* e do fungo *Penicillium simplicissimum*, descobrindo que a primeira bactéria permite uma boa lixiviação do metal devido a sua produção de ácido cítrico (Müller et al., 1995). Cameselle et al. estudou a lixiviação do ferro a partir da fermentação da *Aspergillus niger* que produz ácido cítrico juntamente com o ácido oxálico (Cameselle et al., 1995).

A partir de então, cada vez mais trabalhos foram sendo desenvolvidos estudando a ação do ácido cítrico como agente lixiviante. Demir et al. (2006) lixiviou magnesita calcinada a partir do ácido cítrico em diferentes condições experimentais de concentração do ácido, descobrindo que o ácido a 1 mol/L obtém melhores rendimentos de lixiviação do que ácidos mais concentrados, como 2M e 3M (Demir et al., 2006). Ke et al. lixiviou acima de 97% os metais de Cd, Pb, Zn e Cu de um resíduo utilizando a concentração de 0,1 mol/L de ácido cítrico, pH = 5, por 24h a 20°C. Em seguida, após um tratamento dos efluentes de ácido, o mesmo foi reutilizado obtendo os mesmos rendimentos na recuperação dos metais (Ke et al., 2020).

Em relação a utilização dos ácidos cítricos para a lixiviação das LIBs. Chen e Zhou estudaram o comportamento do ácido cítrico como agente lixiviante de baterias do tipo NMC, obtendo uma eficiência de 97%, 95%, 94% e 99% de Ni, Co, Mn, e Li, respectivamente, com o auxílio de H₂O₂, como observado na Tabela 1 (Chen & Zhou, 2014). Musariri et al., estudou o comportamento do ácido cítrico com o auxílio de H₂O₂ da bateria NMC, e suas melhores condições foram

com temperaturas maiores, mas tempos e concentrações menores, comparando com outros trabalhos apresentados na Tabela 1 (Musariri et al., 2019).

Tabela 1 - Melhores condições de experimentos utilizando ácido cítrico.

Referência	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Concentração (mol/L)	Agente Redutor	%Co	%Li
Chen & Zhou, 2014	80	90	2,0	2%	95	99
Golmohammadzadeh et al., 2017	60	120	2,0	1,25%	81,5	92,5
Musariri et al., 2019	95	30	1,5	2%	95	97
Chen et al., 2015	70	80	2,0	0,6g/g	98	99
Li et al., 2014	60	300	0,5	0,55mol/L	96	100
Fan et al., 2016	90	35	1,25	0,9%	80	90
Li et al., 2010	90	30	1,25	1,0%	90	100

Li et al. utilizou 1,25mol/L de ácido cítrico com 1% de H₂O₂ para a lixiviação da bateria do tipo LCO, obtendo acima de 90% de lixiviação do cobalto e 99% da lixiviação do lítio. Além disso, os autores também estudaram algumas das possibilidades de produtos formados durante a lixiviação, como alguns exemplos apresentados na Figura 5. Entretanto, essas possibilidades de produtos não são a totalidade, já que é desconsiderada a mistura de lítio e cobalto na mesma molécula (L. Li et al., 2010). Havendo centenas de possibilidades de produtos formados na fase aquosa após a lixiviação da bateria em ácido cítrico, se torna difícil prever qual será o real produto da lixiviação e consequentemente, estimar a reação química que ocorre.

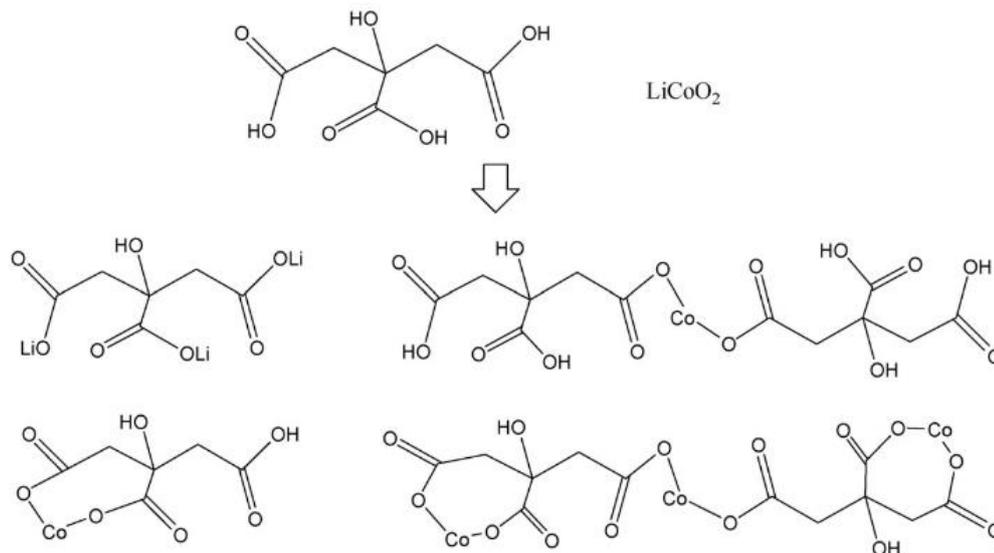


Figura 5 – Algumas das possibilidades de produtos da reação de lixiviação do material ativo do cátodo da bateria LCO e do ácido cítrico, diferentes tipos de ligações e localização dos metais Co e Li com a molécula do ácido cítrico (L. Li et al., 2010).

Nayaka et al. realizou a lixiviação da bateria LCO com ácido cítrico e utilizando o ácido ascórbico como agente redutor para encontrar a eficiência de 80% de Co e 100% de Li mencionado anteriormente (Nayaka et al., 2015). Li et al. também reciclou a bateria do tipo LCO, mas diminuiu consideravelmente a concentração do ácido cítrico, do H_2O_2 e a temperatura utilizando um tempo maior e o auxílio de um ultrassom, em comparação com os demais trabalhos apresentados na Tabela 1 (L. Li et al., 2014). Yang et al. observou a possibilidade de fazer uma lixiviação seletiva do lítio e ferro da bateria do tipo LFP, havendo uma lixiviação próxima de zero do coletor de elétrons (alumínio metálico) utilizando o ácido cítrico com H_2O_2 (Yang et al., 2018).

2.4.5.2. **Separação dos metais**

Após a lixiviação ocorre a etapa de separação dos metais, onde existem diversos métodos para separar os metais e obtê-los em fase sólida. O processo de extração por solventes é muito utilizado para a separação dos metais, como é realizado nos trabalhos de Pagnanelli et al. e Hu et al. O manganês pode ser separado pela adição de D2EHPA em querosene, o cobalto e o níquel com o PC88A e o lítio com o Cyanex 272 (Hu et al., 2017; Martins et al., 2021; Pagnanelli et al., 2016). Existem também os processos de precipitação seletiva, calcinação, além da co-precipitação, onde ocorre a regeneração do composto metálico inicial.

Precipitação

A precipitação é outro processo muito encontrado na literatura para a separação dos metais. Neste processo ocorre a adição de reagentes para a formação de compostos insolúveis na matriz da solução, ocorrendo assim a precipitação.

O cobalto pode ser recuperado na forma de oxalato, uma vez que o oxalato de cobalto não é solúvel em água, precipitando instantaneamente, tanto em matriz de ácido orgânico como inorgânico (Meshram et al., 2015; Nayaka et al., 2018). Meshram et al. precipitou o cobalto utilizando ácido oxálico, em seguida, precipitou o manganês, o níquel e o lítio em forma de carbonato utilizando carbonato de sódio, nos pH 7,5, 9, 14, respectivamente (Meshram et al., 2015). Sun & Qiu fizeram uma lixiviação e separação dos metais em apenas uma etapa. A reação do LiCoO_2 ocorreu com ácido oxálico, precipitando o cobalto e deixando o lítio em solução, já que o oxalato de lítio é solúvel em água (L. Sun & Qiu, 2012).

No trabalho de Chen & Zhou, o níquel foi precipitado utilizando dimetilglioxima, em seguida, o cobalto foi obtido na forma de oxalato, mas dessa vez utilizando oxalato de amônia para promover a precipitação. O manganês foi recuperado utilizando D2EHPA, e por fim, foi adicionado fosfato de sódio para obter o fosfato de lítio (Chen & Zhou, 2014; Y. Huang et al., 2016).

Na precipitação do lítio existe a dificuldade de obtê-lo na forma de carbonato a partir de uma matriz de ácido orgânico. Isto acontece, pois não existem íons livres de Li na solução, já que os mesmos estão complexados com a matriz orgânica (Nayaka et al., 2015). Chen & Zhou (2014) relatam que a constante de equilíbrio de ionização do ácido cítrico é maior do que a do ácido carbônico, mas é menor do que do ácido fosfórico. Logo, é inviável a precipitação do lítio pelo carbonato e precipitando o mesmo em forma de fosfato na solução de ácido cítrico (Chen & Zhou, 2014). A mesma impossibilidade da precipitação do lítio na forma de carbonato em matriz orgânica foi constatada no trabalho de Nayaka et al., após realizar experimentos adicionando Na_2CO_3 ou adicionar CO_2 na matriz orgânica contendo Li e não observar nenhum precipitado (Nayaka et al., 2018).

Entretanto, em matriz de ácido inorgânico, a precipitação em forma de carbonato, forma comercializada do lítio, é possível (Nayaka et al., 2015). Meshram et al. precipitou o lítio na forma de carbonato pela adição de carbonato de sódio no pH 14 em uma solução obtida na lixiviação com ácido sulfúrico (Meshram et al., 2015). Além disso, esta é a técnica para obtenção de carbonato de lítio a partir do minério que contém lítio. O minério é lixiviado em ácido sulfúrico formando sulfato de lítio, que por sua vez é então precipitado em carbonato de lítio pela adição de carbonato de sódio (Dessemond et al., 2019).

Calcinação e Co-precipitação

Devido à dificuldade de obter lítio na forma de carbonato de lítio após a lixiviação com ácidos orgânicos, foi possível encontrar trabalhos que utilizassem a calcinação para obter tal resultado. Santos et al. após a lixiviação do lítio em ácido cítrico fez uma evaporação da água a 90°C , e em seguida calcinou o sólido obtido a 600°C por 6h em atmosfera de ar, obtendo carbonato de lítio (Santos, 2019).

Outro método de precipitação que vem sendo estudado é a co-precipitação, este método produz a economia circular, já que permite obter o mesmo material inicial, o material ativo do cátodo, por exemplo. Zecheva et al.

realizou a calcinação do citrato de lítio e cobalto na proporção Li:Co:Cit = 1:1:2 a 400°C por 20h a uma taxa de aquecimento de 1°C/min, co-precipitando o lítio e o cobalto na forma de óxido, estrutura inicial do material ativo do cátodo da bateria (Zhecheva et al., 1996).

Lee et al. realizou a lixiviação do óxido LiCoO_2 utilizando ácido nítrico, e ajustou a relação estequiométrica dos metais (1:1) em solução. Para produzir uma solução gelatinosa foi adicionado ácido cítrico e realizada a calcinação a 900°C por 24h, ocorrendo a co-precipitação dos metais na forma de óxido como o material precursor (Lee & Rhee, 2002).

Santana et al. também utilizou o material ativo do cátodo da bateria LCO em seu experimento. Realizou a lixiviação do material em ácido cítrico com o auxílio de peróxido de hidrogênio. Aqueceu a solução por 5h a 85°C, obtendo uma solução rosada. Essa solução foi seca por 24h a 120°C obtendo um gel que em seguida foi seco. Por fim, o material foi calcinado a 450°C por 3h, obtendo novamente o material ativo (Santana et al., 2017).

2.4.6. Biohidrometalurgia

A biohidrometalurgia é uma vertente do processo hidrometalúrgico, onde a etapa de lixiviação é realizada a partir de soluções geradas por processos metabólicos de fungos e bactérias. O primeiro desafio deste processo é o cultivo dos microrganismos, onde é necessário encontrar as condições ideais, como pH, meio de cultura, temperatura e tempo para obter a solução desejada. Bahaloo-Horeh e Mousavi utilizaram o fungo *Aspergillus niger*, que produz os ácidos cítrico, oxálico, glucônico e málico, obtendo até 100% de cobre e 100% de lítio na lixiviação utilizando esta mistura obtida (Bahaloo-Horeh et al., 2016; Bahaloo-horeh & Mousavi, 2017; Martins et al., 2021).

Sedlakova-Kadukova utilizou as bactérias *A.ferrooxidans* e *A.thiooxidans* que produzem Fe^{2+} e ácido sulfúrico, respectivamente. O ácido sulfúrico atua como agente oxidante e o ferro como agente redutor para melhorar o processo de lixiviação do cobalto. O ferro reduz o cobalto de Co^{3+} a Co^{2+} , onde esse é então reduzido de Fe^{3+} a Fe^{2+} pela bactéria (Sedlakova-Kadukova et al., 2017).

2.4.7. Processos industriais

Algumas empresas já realizam a reciclagem de alguns componentes das baterias de íons de lítio. Os processos já são consolidados e foram encontrados em patentes. As breves descrições dos processos são apresentadas nos capítulos seguintes.

2.4.7.1. Umicore

A Umicore é uma empresa mundialmente conhecida por estar presente em diversos países e atuar em diversos setores. A vertente Umicore Cobalt & Specialty Materials é responsável por reciclar e transformar metais como o cobalto e o níquel, possuindo uma planta de reciclagem de baterias com capacidade de 7000t/ano (Martins et al., 2021; Umicore Cobalt & Specialty Materials, 2021-a, 2021-b).

O processo realizado pela empresa é uma mistura de um tratamento pirometalúrgico e hidrometalúrgico (Umicore Cobalt & Specialty Materials, 2021-b). No fluxograma do processo, apresentado na Figura 6, é descrito apenas o processo pirometalúrgico efetuado atualmente, que ocorre dentro de um forno de eixo vertical. Neste forno ocorre a evaporação do eletrólito, a pirólise do plástico e a fundição e redução dos metais presentes no resíduo. Após a reação, forma a escória com Al, Si, Ca e um pouco de ferro e uma liga de Ni, Co, Cu e o restante do Fe (Cheret & Santén, 2009).

Os gases gerados pelo procedimento são tratados, removendo os halogênios presentes e evitando a formação de dioxinas e furanos (Cheret & Santén, 2009). A liga contendo os metais de interesse é enviada para um processo hidrometalúrgico, onde ocorre a separação dos metais por extração por solvente produzido um novo cátodo com o cobalto e o níquel. Já a escória pode ser enviada para a indústria da construção civil ou para a recuperação dos metais (Elwert et al., 2016; Martins et al., 2021; Umicore Cobalt & Specialty Materials, 2021-b).

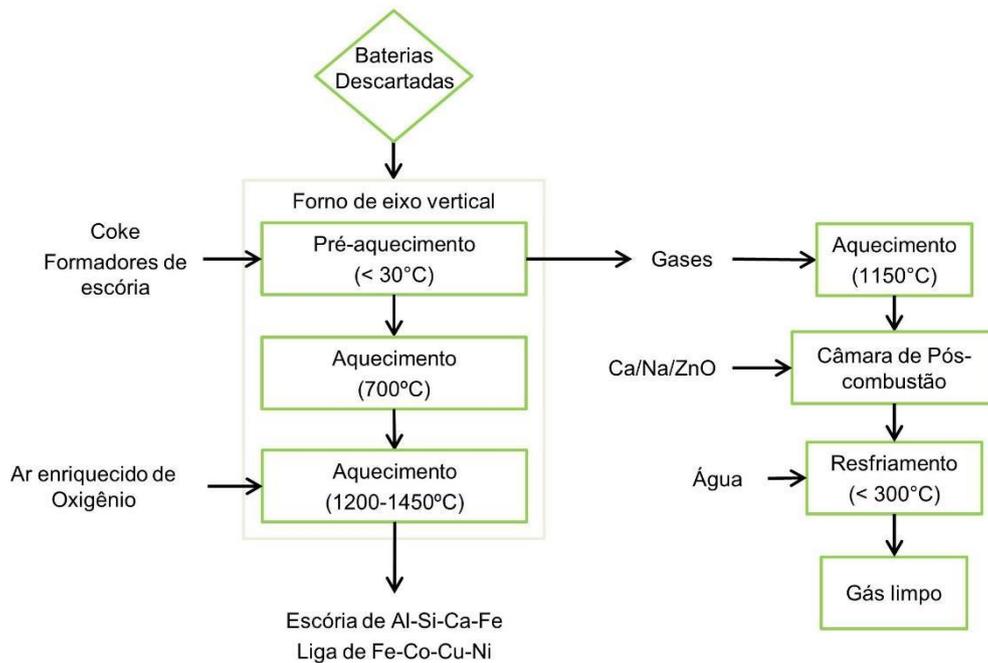


Figura 6 - Processo de reciclagem das baterias de íons de lítio realizado pela Umicore (Cheret & Santén, 2009; Martins et al., 2021) .

2.4.7.2. Recupyl

A Recupyl é uma empresa francesa que recicla baterias alcalinas e de íons de lítio, com uma planta de reciclagem que possui capacidade de 110 toneladas de baterias por ano (Recupyl, 2021; Velázquez-Martínez et al., 2019). O processo apresentado no fluxograma da Figura 7 possui uma etapa mecânica e uma etapa hidrometalúrgica (Martins et al., 2021).

Inicialmente as baterias são moídas, em atmosfera inerte, em dois moinhos diferentes. Em seguida, ocorre a separação granulométrica, magnética e densitária dos particulados, separando o ferro, o cobre, o plástico e o alumínio do restante do material (Martins et al., 2021; Tedjar & Foudraz, 2010).

O restante do material é a porção rica em óxido metálico e carbono que são lixiviados em água para separar o lítio (Tedjar & Foudraz, 2010). Por fim, o material passa por sucessivas etapas de lixiviação e eletrólise recuperando o carbono, o cobre, o lítio remanescente e o cobalto (Martins et al., 2021; Tedjar & Foudraz, 2010).

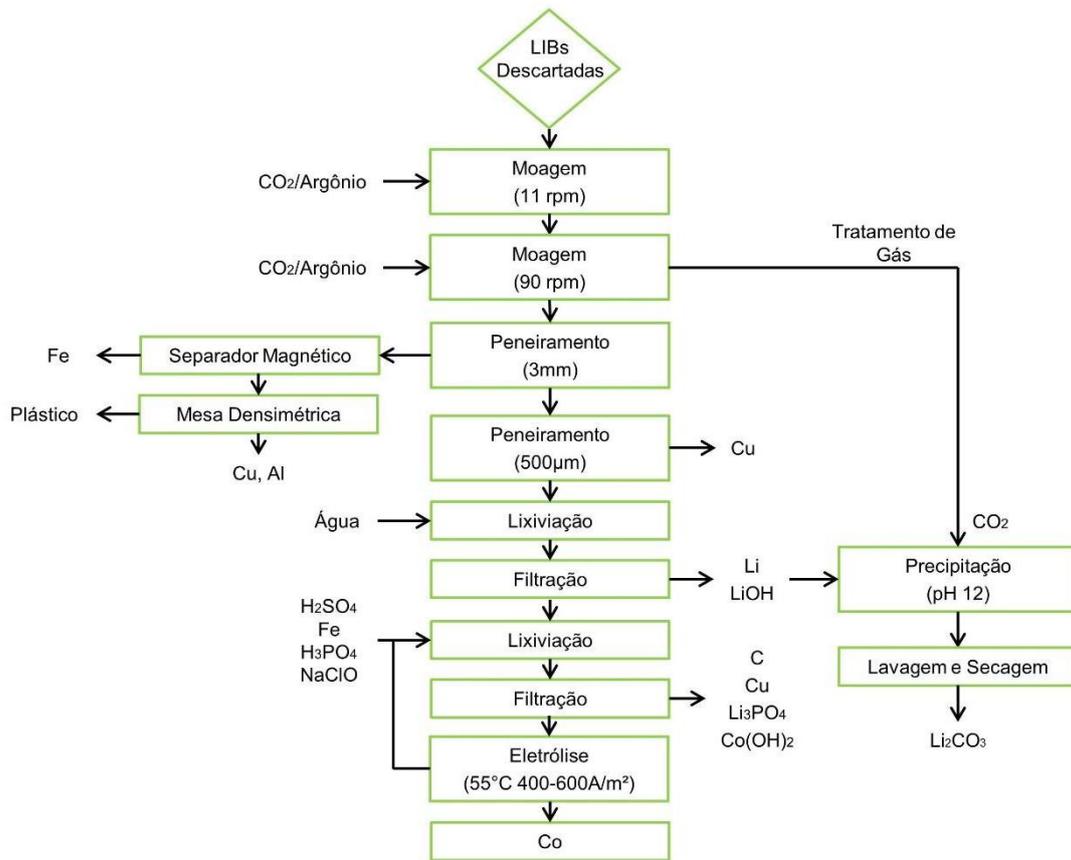


Figura 7 - Processo de reciclagem das baterias de íons de lítio realizado pela Recupyl (Martins et al., 2021; Tedjar & Foudraz, 2010).

2.4.7.3. Duesenfeld GmbH

Duesenfeld GmbH é uma empresa alemã que recicla baterias de íons de lítio a partir do processo LithoRec, com uma planta com capacidade de 1500 ton/ano, sendo o processo apresentado pela Figura 8 é composto por duas patentes (Ferg et al., 2019).

O processo se inicia com o descarregamento das baterias, seguido para o desmantelamento manual e moagem em atmosfera inerte de nitrogênio. Os particulados são enviados para a câmara de secagem para a evaporação do eletrólito, que são posteriormente condensados e recuperados (Hanisch et al., 2019; Martins et al., 2021).

O material concentrado é lixiviado em ácido sulfúrico e filtrado para a remoção do carbono. Ferro é adicionado para a recuperação do cobre

remanescente e hidróxido de sódio para a recuperação do ferro e do alumínio. O cobalto, o níquel e o manganês são separados por extração por solvente e, em seguida, são recuperados em forma de sulfato pela adição de ácido sulfúrico. Por fim, o lítio presente na solução pode ser recuperado na forma de fosfato ou carbonato pela ação de fosfato ou carbonato de sódio, respectivamente (Hanisch et al., 2019).

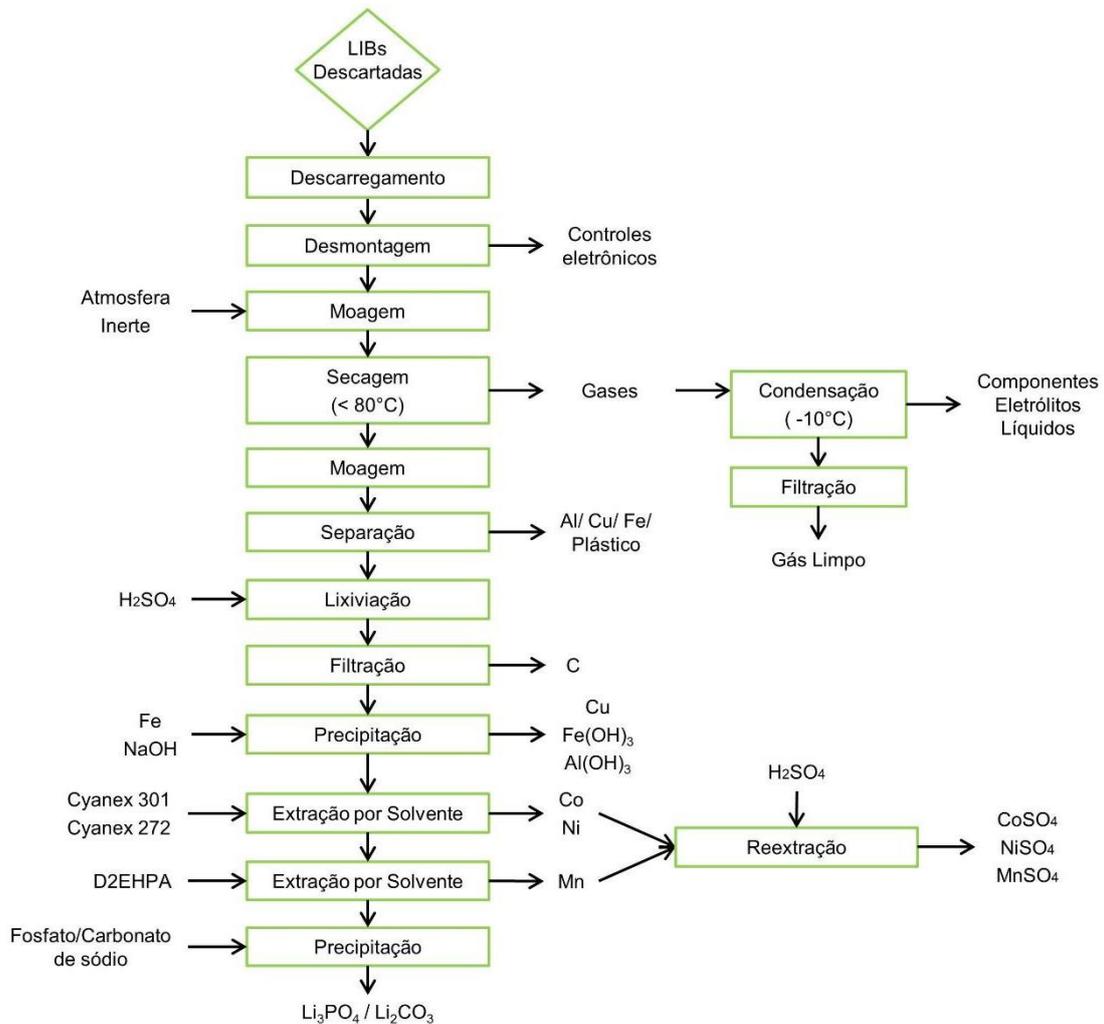


Figura 8 - Processo de reciclagem das baterias de íons de lítio realizado pela Duesenfeld GmbH (Hanisch et al., 2019; Martins et al., 2021).

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram: avaliar o uso de ácidos orgânicos para reciclagem de LIBs do tipo LCO; caracterizar as LIBs, estudar a lixiviação do cátodo utilizando $C_6H_8O_7$ em diferentes condições (concentração do ácido, temperatura, tempo e razão sólido-líquido), estudar a separação do Co utilizando $C_2H_2O_4$ (variando razão estequiométrica, tempo e temperatura), e o estudo preliminar da calcinação dos licores lixiviados obtendo material semelhante ao cátodo da bateria LCO e obtendo Li_2CO_3 .

3. Materiais e Métodos

LIBs do tipo *pouch* de três fabricantes diferentes foram obtidas a partir do descarte de laboratórios de pesquisa de baterias e seguiram o processo mostrado no fluxograma da Figura 9. Para o desenvolvimento da rota de reciclagem, as LIBs foram descarregadas, abertas manualmente e seus componentes foram caracterizados. Após caracterização, foi escolhida uma bateria para o desenvolvimento da rota de reciclagem.

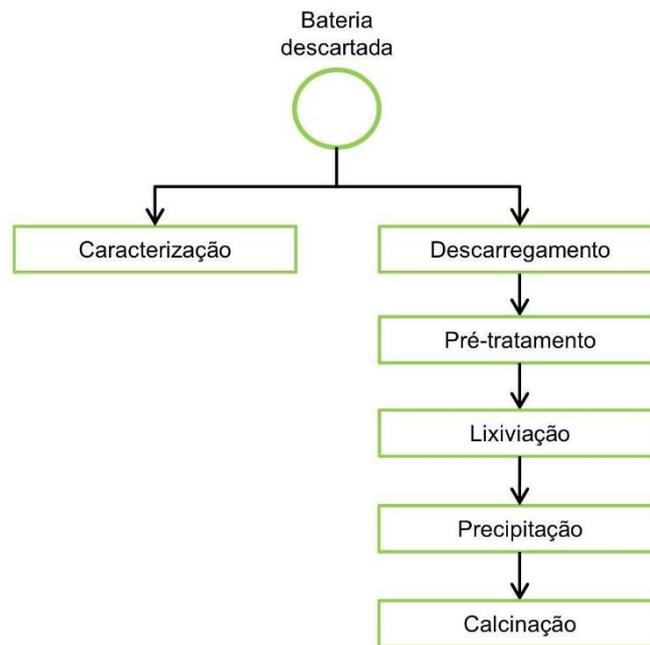


Figura 9 - Fluxograma geral simplificado utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

A rota de reciclagem das LIBs escolhidas se inicia com o pré-tratamento do resíduo. O pré-tratamento envolve o descarregamento das baterias utilizando uma resistência de 4Ω , em seguida é feita uma moagem em um moinho de facas e secagem para remover o eletrólito presente, Figura 9. O material moído e seco foi então peneirado, removendo os plásticos de diâmetros maiores que a abertura da peneira, 9,5mm. O restante do material foi novamente moído em um moinho do tipo Willey, peneirado e então quarteado, sendo este o material usado para os ensaios de lixiviação.

A lixiviação do material foi estudada utilizando ácido cítrico, e foram estudadas diferentes condições de concentração do ácido, temperatura, tempo e razão S/L. Em seguida, o cobalto foi separado pelo processo de precipitação usando ácido oxálico. E por fim, estudou-se a obtenção de carbonato de lítio e a ressíntese do material ativo do cátodo por calcinação.

3.1. Caracterização das LIBs

3.1.1. Desmantelamento das baterias

Três LIBs do tipo *pouch* de fabricantes diferentes foram estudadas e são apresentadas na Figura 10. As baterias foram identificadas como B1, B2 e B3. Elas foram descarregadas usando um resistor de 4Ω conectado em seus terminais positivo e negativo, como apresentado na Figura 11. Em seguida, as baterias foram desmontadas manualmente com o auxílio de uma tesoura, as quais foram divididas em *case*, cátodo, ânodo e separador. O cátodo, ânodo e separador foram nomeados neste estudo pela adição de um C, A ou S, respectivamente, no início do nome das baterias.



Figura 10 - Células de três baterias de íons de lítio do tipo *pouch* de fabricantes diferentes.



Figura 11 - Descarregamento da LIBs utilizando uma resistência de 4Ω .

3.1.2. Caracterização dos componentes

Após o desmantelamento manual, a bateria foi submersa em água ultrapura a 60°C por 3 horas sob agitação, para que pudesse ser quantificado o teor de lítio nos eletrólitos. Uma amostra da água após o ensaio foi coletada, diluída em água ultrapura e o lítio presente foi analisado por Fotômetro de Chamas (Analyser MOD 910), utilizando apenas o máximo (100ppm) e o mínimo (0ppm) valor de análise do equipamento para calibração do mesmo.

Em seguida, todos os componentes foram separados e secos a 60°C por 24 horas. Os materiais ativos foram raspados de sua respectiva folha coletora de corrente com o auxílio de uma espátula. Os materiais ativos (Al e Cu) foram pesados e os materiais ativos obtidos foram moídos manualmente com o auxílio de um almofariz e tiveram suas composições identificadas por difração de raios X (DRX Rigaku Miniflex300, modo step operando a 30kV e 10mA, angulação de 15° a 85° , passos de $0,02^{\circ}$ e velocidade de $2,0^{\circ}/\text{min}$).

Além disso, o pó obtido pela moagem manual foi adicionado em um *stub* através de um adesivo metalizado e teve seus elementos identificados semiquantitativamente no microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectroscópio de energia dispersiva (SEM/EDS PhenomWorld ProX). Em

seguida, os eletrodos das baterias foram cortados e passaram pela análise umidade.

Os eletrodos da bateria foram cortados em diferentes lugares com o auxílio de uma tesoura até obter 1g do material. O material foi então digerido usando 100mL de água régia ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3, \text{v/v}$) por 24 horas a 60°C . Como observado no aparato da Figura 12, o processo ocorreu em um béquer, aquecido e agitado por uma chapa aquecedora com agitação magnética e tampado por um vidro de relógio. Após digestão ácida, a mistura foi filtrada, a fase aquosa foi diluída em HNO_3 4% e analisada por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF PANalytical Epsilon3-XL) utilizando uma curva de calibração e por fotômetro de chamas como descrito no parágrafo anterior. O sólido remanescente foi analisado por MEV/EDS assim como descrito nos ensaios anteriores.



Figura 12 - Aparato experimental para digestão dos materiais ativos dos eletrodos das baterias com a utilização de água régia a 60°C por 24h.

Os separadores poliméricos das baterias foram lavados em um equipamento de ultrassom com etanol 99,5% por 10min em temperatura ambiente para remoção de impurezas antes das análises. Os separadores foram então analisados pelo módulo ATR da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR Bruker Tensor27) na faixa de 4000 a 400cm^{-1} , e

por calorimetria exploratória diferencial (DSC Nietsche DSC200 F3 Maia) na faixa de 35° a 195°C.

3.2. Rota de reciclagem

Após a caracterização foi escolhida uma bateria para o estudo de uma rota hidrometúrgica de reciclagem dos metais. A rota desenvolvida seguiu o fluxograma apresentado na Figura 13, que mostra todo o processo, desde o pré-tratamento até a lixiviação realizada.

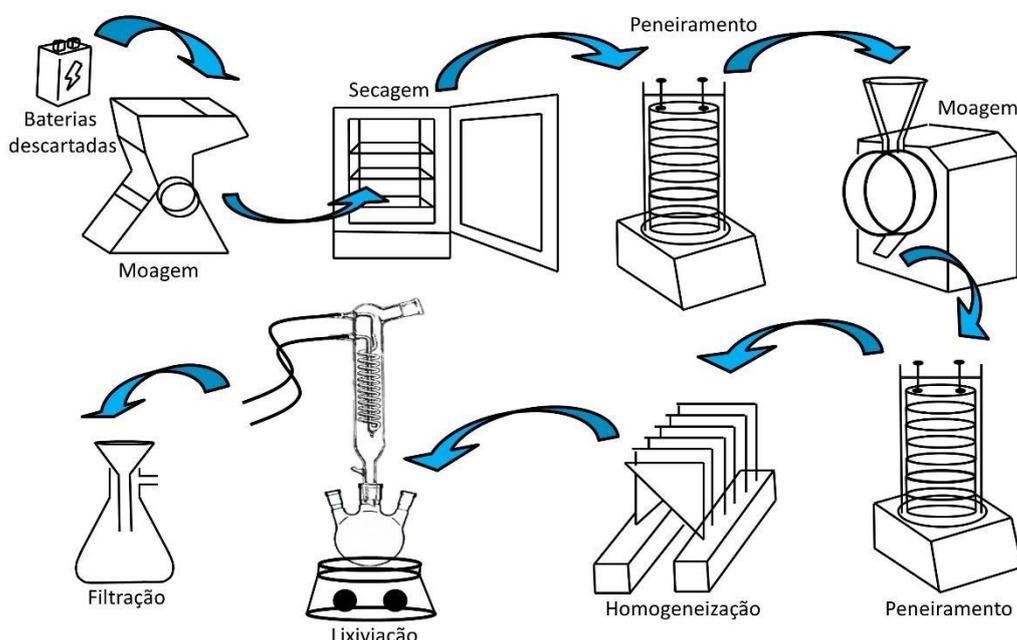


Figura 13 - Fluxograma da rota desenvolvida neste trabalho, desde o pré-tratamento até a lixiviação.

3.2.1. Pré-tratamento

Duas baterias com aproximadamente 305g cada foram descarregadas por resistência (como descrito no capítulo 4.1.1.) e moídas em moinho de facas por 2min em uma grelha de 9,5mm (Figura 13). Em seguida, o solvente orgânico foi eliminado por processo de secagem por 24h à temperatura ambiente e 24h a 60°C. O material retido e passante na grelha do moinho foi peneirado através de uma malha de 9,5mm para remover o separador, o case das baterias. O material

de diâmetro menor que 9,5mm foi moído em um moinho Willey com uma grelha de 2mm.

O material passante e retido foi peneirado em malha de 2 mm para recuperar o polímero remanescente. O material com diâmetro menor que 2mm foi homogeneizado quarteando 10 vezes seguidas em um quarteador do tipo Johnes. E por fim, separado em amostras em sacos plásticos com uma média de 15g cada para a lixiviação (Figura 13).

Uma amostra (1g) foi digerida em 100mL de água régia a 60°C por 24h para determinação dos metais presentes na amostra após pré-tratamento. Após a digestão e filtração, o Co e Cu foram analisados por EDXRF e o Li quantificado por fotometria de chamas (como descrito no capítulo 4.1.2.). O Al foi analisado por espectrômetro de absorção atômica (AA 7000 Shimadzu) após ser diluído em HNO₃ 4% utilizando uma curva de calibração.

3.2.2. Lixiviação em ácido cítrico

A etapa de lixiviação foi realizada em um reator de vidro de três bocas e fundo chato sob agitação magnética acoplada a um condensador e um termômetro para medição de temperatura. A Figura 14 apresenta o aparato experimental usado para os ensaios de lixiviação. O agente lixiviante estudado foi o ácido cítrico e o material obtido após o pré-tratamento foram utilizados para os ensaios. As variáveis estudadas foram temperatura (LCT 30, 50, 70 e 90°C), concentração de ácido (LCC 0,3, 0,5, 1 e 2M), tempo (LCD 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360min) e relação sólido/líquido (S/L) (LCR 1/10, 1/5 e 1/3), como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Variáveis estudadas nos ensaios de lixiviação.

	Concentração ácida (M)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Relação S/L
LCC 0,3	0,3			
LCC 0,5	0,5			
LCC 1	1	90	120	1/10
LCC2	2			
LCT 30		30		
LCT 50		50		
LCT 70	1	70	120	1/10
LCT 90		90		
LCR 1/3				1/3
LCR 1/5	1	90	120	1/5
LCR 1/10				1/10
LCD 1/10 15			15	
LCD 1/10 30			30	
LCD 1/10 60	1	90	60	1/10
LCD 1/10 90			90	
LCD 1/10 120			120	
LCD 1/5 60			60	
LCD 1/5 120			120	
LCD 1/5 180			180	
LCD 1/5 240	1	90	240	1/5
LCD 1/5 300			300	
LCD 1/5 360			360	

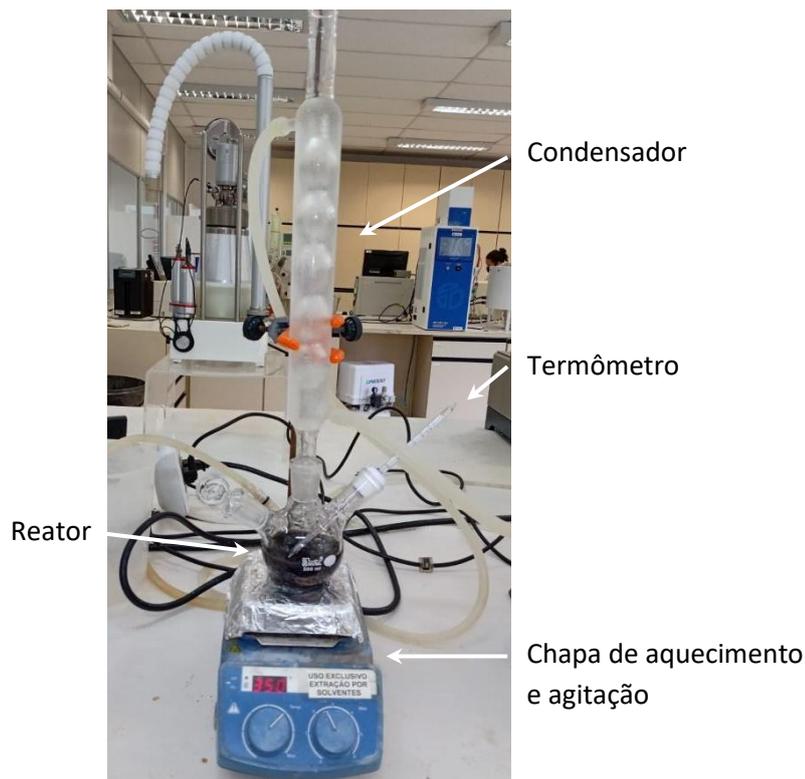


Figura 14 - Aparato experimental utilizado para fazer a lixiviação das amostras utilizando ácido cítrico.

Após a reação de lixiviação, a mistura foi filtrada a vácuo. O sólido foi lavado com água ultrapura, seco a 60°C por 24h e pesado. A porção líquida foi diluída com HNO₃ 4% e teve o Co e Cu analisados por EDXRF, o Li quantificado por fotometria de chamas e o Al por AAS (como descrito no capítulo 4.1.2.). O pH e o potencial redox da solução final da lixiviação também foram medidos. Uma condição de lixiviação foi realizada em triplicata para determinar o erro experimental.

O licor lixiviado da melhor condição experimental foi analisado também por UV-vis. Para comparação dos resultados obtidos por UV-vis, foram produzidas duas soluções sintéticas, uma apenas com cobalto em ácido cítrico e outra de lítio em ácido cítrico. O cobalto e o lítio utilizados na produção das soluções sintéticas foram os padrões ultrapuros utilizados para análises químicas e foram adicionados na mesma concentração reproduzindo a melhor condição experimental de licor lixiviado obtido nos experimentos anteriores.

3.2.3. **Separação dos metais**

3.2.3.1. **Precipitação do cobalto**

A etapa de recuperação do Co foi desenvolvida adicionando ácido oxálico no licor obtido na melhor condição de lixiviação das LIBs. As condições estudadas foram razão molar Co:ácido oxálico (1:0,5; 1:1; 1:1,5 e 1:2), temperatura (30, 50 e 70°C), tempo (15, 30 e 60min) e agitação. Primeiramente, o licor obtido na etapa de lixiviação foi aquecido até a temperatura estudada, e em seguida o ácido oxálico em forma de pó foi adicionado à solução. Após o período estudado, a solução foi filtrada. A porção líquida foi diluída e o Co e Cu foram analisados por AAS. A fase sólida foi seca em estufa por 24h a 60°C e analisada por DRX (como descrito no capítulo 4.1.2.). O material precipitado foi então digerido em água régia por 24h a 60°C. A solução da digestão foi filtrada e a porção líquida foi diluída e teve o Co, Cu e Al quantificados por AAS e o Li por fotômetro de chamas (como descrito no capítulo 4.1.2.).

3.2.3.2. **Ensaio preliminares de calcinação**

Para os ensaios a seguir foi produzida uma solução sintética baseada no licor de lixiviação com ácido cítrico. Foi utilizado sulfato de cobalto e sulfato de lítio dissolvidos em uma solução de ácido cítrico 1mol/L, obtendo uma concentração de 28g/L de Co e 3,5g/L de Li.

Os ensaios preliminares de calcinação foram realizados para avaliar a possibilidade da obtenção do carbonato de lítio e o material ativo do cátodo regenerado a partir de processos térmicos utilizando soluções sintéticas sem e com cobalto, respectivamente.

Primeiramente, foi realizado o procedimento de precipitação do cobalto da solução sintética. Em seguida, 25mL da solução sintética sem cobalto foi adicionado em um cadinho de alumina. O cadinho foi tampado para não ocorrer o vazamento da amostra e foi levado ao forno do tipo mufla, o aquecimento ocorreu a 10°C/min e o tempo foi iniciado quando alcançado os 500°C, mantendo

essa temperatura por 2h. O mesmo procedimento foi realizado com solução sintética que não houve remoção do cobalto.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização das baterias

4.1.1. Desmantelamento das baterias

Como explicado anteriormente, as LIBs descartadas podem ter energia residual armazenada. No presente estudo, foi utilizada uma resistência de 4Ω por ser um processo simples, que evita perdas de materiais e menores riscos de segurança quando comparado com outras técnicas de descarregamento (B. Huang et al., 2018).

As LIBs do tipo *pouch* utilizadas no presente estudo possuem eletrodos planares. A Figura 15 mostra as baterias após desmantelamento manual, que consistem em um *case* (estrutura externa de folhas de alumínio), dois eletrodos (um positivo (cátodo) e outro negativo (ânodo)), o eletrólito e o separador. Suas estruturas e configurações são as mesmas e são apresentadas na Figura 16, com uma única folha de separador que separa o cátodo e o ânodo. Uma bateria típica do tipo *pouch* é frequentemente usada em dispositivos eletrônicos portáteis, como telefones celulares, computadores ultrafinos e tablets, além dos carros elétricos (Lyu et al., 2021).



Figura 15 - Componentes das baterias de carros elétricos do tipo *pouch*, da direita para a esquerda: *case*, cátodo, ânodo e separador.

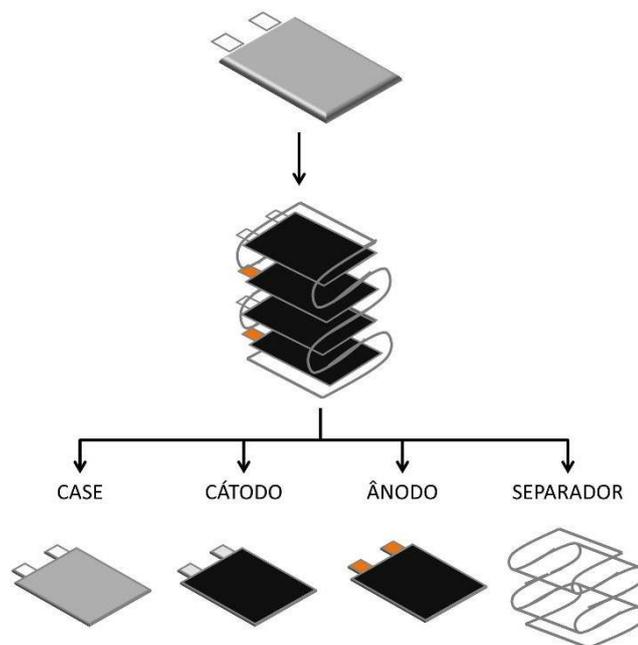


Figura 16 - Estrutura e organização das baterias tipo *pouch*.

Neste trabalho, a desmontagem manual foi adotada para caracterizar as baterias evitar perdas de materiais e observar a estrutura e configuração da bateria (Kim et al., 2021). A porcentagem de cada componente das baterias é apresentada na Tabela 3. A massa do eletrólito foi calculada após a remoção de todo o solvente orgânico pelo processo de secagem em estufa a 60°C por 24 horas. Os resultados mostram que independente do fabricante das baterias, a porcentagem dos componentes estão muito próximos. O cátodo das três baterias está em torno de 45%, o ânodo em 35%, separador em 4%, case entre 3-5% e o eletrólito em 10%.

Tabela 3 - Porcentagem por massa dos componentes das baterias do tipo *pouch* levantados neste trabalho.

	B1 (%)	B2 (%)	B3 (%)
Cátodo	44,2	45,9	46,5
Ânodo	36,7	35,3	35,3
Separador	3,9	4,2	4,5
Case	4,4	5,0	2,7
Eletrólito	10,8	9,7	11,0

4.1.2. **Lítio presente nos eletrólitos**

O eletrólito é responsável pela condutividade iônica dentro da bateria, composto por sais de lítio, como LiPF_6 e LiBF_4 , dissolvidos em um solvente orgânico (Zeng et al., 2014). No presente estudo, o foco no eletrólito foi para calcular a concentração de lítio presente. Para isso, os componentes das baterias logo após o desmantelamento foram submersos em água por 3h a 60°C .

Os resultados mostraram que o teor de lítio no eletrólito foi de 7,9% para B1, 4% para B2 e 2,5% para B3. Essa diferença deve ter sido devido aos vários sais de lítio que podem ser usados para formar o eletrólito. A massa molar do lítio é 6,9u e do LiPF_6 é 151,9u, ou seja, a massa desse sal é 22 vezes maior que a massa do lítio. Analisando a amostra B2, com 4% de lítio, teríamos 88% do eletrólito sendo composto de sal de lítio, uma alta concentração de sal de lítio.

A concentração de lítio pode ter relação com fenômenos que ocorrem durante a descarga da bateria, onde o lítio presente nos eletrodos pode ter permanecido no meio do eletrólito na transferência entre cátodo e ânodo, como na forma de interface sólido-eletrólito (SEI), ou devido a lixiviação pela água do lítio do eletrodo (Bae et al., 2016). Além disso, pode ser um eletrólito da classe 5V, um eletrólito de próxima geração superconcentrado, conforme relatado por Wang et al. dos eletrólitos sendo desenvolvidos (Wang et al., 2016).

4.1.3. **Caracterização dos separadores**

O separador é uma folha polimérica que fica localizada entre os eletrodos permitindo condutividade iônica e evitando curtos-circuitos (Miao et al., 2019). A caracterização dos separadores foi realizada por FTIR e DSC, e os resultados da amostra B1 são mostrados na Figura 17 e 18, com espectros semelhantes para as amostras B2 e B3. A análise de FTIR mostrou as principais bandas em 2840 e 2920 cm^{-1} de estiramento de CH, 1475 cm^{-1} de flexão de CH, e 732 cm^{-1} de dobramento de CH. O espectro de FTIR identificado dos separadores das três baterias é característico de polietileno (PE) (Jorge & AFS Neves, 2016).

Os resultados para as análises de DSC estão apresentados na Figura 18. A temperatura inicial de fusão foi de aproximadamente 130°C para os três separadores, temperatura característica do PE (Johnson & White, 1998). Os resultados estão de acordo com Zhang et al. (2018) e Diaz et al. (2018), onde mencionaram que os principais polímeros utilizados para produzir separadores são o PE e o polipropileno (PP) (F. Diaz et al., 2019; W. Zhang et al., 2018).

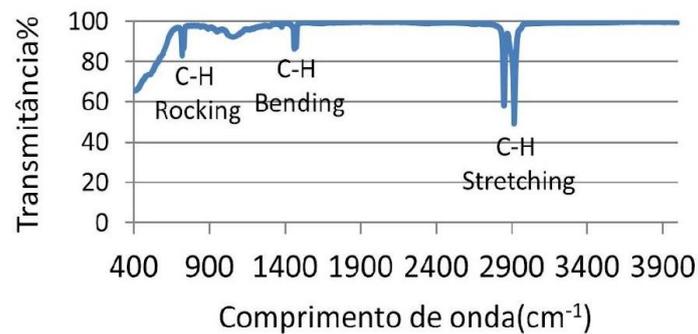


Figura 17 - Espectro de FTIR do separador da bateria B1, na faixa de 4000 a 400cm⁻¹.

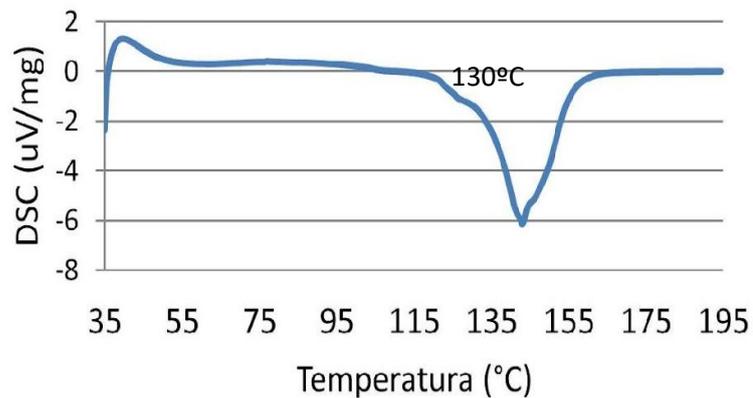


Figura 18: Espectro de DSC do separador da bateria B1, na faixa de 35°C a 195°C.

4.1.4. Caracterização dos eletrodos

Os eletrodos das baterias são divididos em cátodo e ânodo. O cátodo é responsável por receber os elétrons e íons catiônicos durante a operação da bateria. O cátodo é composto por uma folha de alumínio (coletor de corrente) conectado por um adesivo ao material ativo. O ânodo é responsável por doar elétrons e íons catiônicos para o cátodo, e é composto por uma folha de cobre (coletor de corrente) conectado por um adesivo ao material ativo (Velázquez-Martínez et al., 2019).

Durante a caracterização das baterias, após o desmantelamento manual e remoção do eletrólito por evaporação, o cátodo e o ânodo tiveram seus materiais ativos separados do coletor de corrente. As massas das folhas de Al e Cu foram medidas e estão apresentados na Tabela 4. A caracterização química foi realizada após a digestão dos materiais ativos em água régia. O licor foi filtrado e o carbono inorgânico foi quantificado por massa. A solução do licor foi analisada por EDXRF e ICP-OES e os resultados estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Porcentagem em massa dos metais presentes no cátodo e no ânodo das baterias.

	CB1 (%)	CB2 (%)	CB3 (%)	AB1 (%)	AB2 (%)	AB3 (%)
Al	12,5	17,9	9,2	-	-	-
Cu	-	-	-	17,0	38,7	37,3
C	5,1	5,3	3,8	53,0	44,0	45,0
Co	7,4	-	45,5	-	-	-
Ni	17,6	-	-	-	-	-
Mn	20,1	-	-	-	-	-
Li	6,0	3,0	5,6	0,18	0,19	0,44
Fe	-	23,3	-	-	-	-
P	-	12,9	-	-	-	-

Os materiais ativos dos eletrodos também foram caracterizados por DRX determinando suas respectivas estruturas cristalinas, e estão apresentados na Figura 19. A partir dos resultados obtidos, o ânodo das baterias B1, B2 e B3 é formado por carbono na forma de grafite. O cátodo do B1 possui óxido de lítio,

níquel, cobalto e manganês, característico de bateria NMC ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$). Com base na análise química foi determinado que o tipo de cátodo da bateria é 442 ($\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$). Este tipo de bateria possui a combinação de alta energia específica do níquel, boa estabilidade térmica do manganês e boa densidade energética do cobalto (Hannan et al., 2018; Miao et al., 2019).

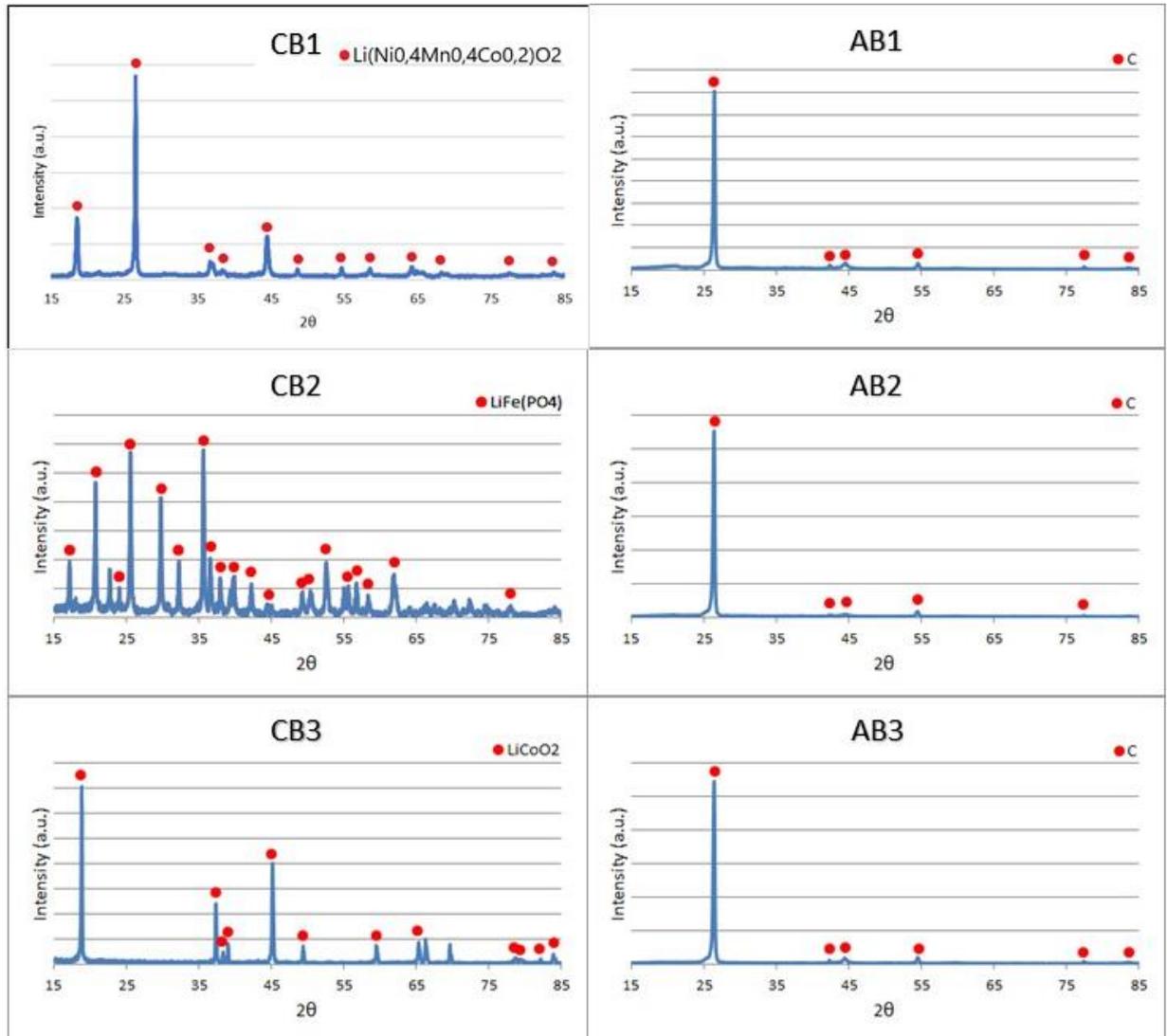


Figura 19 - Espectro de DRX dos materiais ativos dos eletrodos das baterias B1, B2 e B3.

A bateria BN2 possui um cátodo na forma de fosfato de lítio e ferro (LiFePO_4), conhecido como cátodo LFP. Estas baterias são muito seguras quando comparadas a outras LIBs, devido a uma alta estabilidade térmica (Hannan et al., 2018). A bateria BN3 possui um cátodo na forma de óxido de lítio

e cobalto (LiCoO_2), conhecido como cátodo LCO. Estas baterias possuem alta densidade de energia devido ao cobalto e são mais fáceis de fabricar em comparação com as demais. Por isso, mesmo com toda a evolução nas tecnologias das baterias, esse tipo de cátodo ainda é dominante em eletrônicos portáteis (Lyu et al., 2021; Martins et al., 2021).

A porcentagem de metais presentes nos eletrodos das baterias mostra a viabilidade de utilizá-los como fonte secundária de recursos minerais. Em algumas baterias, a porcentagem de determinados metais é maior do que em fontes primárias, como minerais. No caso do cobalto, presente em 45,5% do cátodo BN3 (bateria LCO), percentual muito maior do que muitos minerais comuns que contêm cobalto, como a cobaltita, 35,5% (Dehaine et al., 2021). O níquel presente no cátodo NMC possui teor de 17,6%, muito superior ao minério de níquel laterítico, na camada limonítica, com teor de níquel entre 0,8-1,5% (Botelho Junior et al., 2019).

As análises elementares semiquantitativas dos materiais ativos das baterias foram feitas por MEV/EDS. Os resultados confirmam a composição dos eletrodos, como Al, C, Co, Ni e Mn presentes no CB1 (bateria NMC). O CB2 apresentou Fe e P (bateria LFP), enquanto o CB3 apresentou Co e C (bateria LCO). Os anodos AB1, AB2 e AB3 apresentaram C na forma de grafite, conforme confirmado por DRX. A presença de C no cátodo é para melhorar a condutividade elétrica do material (Heelan et al., 2016).

A análise semiquantitativa do MEV/EDS em alguns pontos mostrou a existência de outros elementos, flúor e oxigênio. O flúor é devido ao adesivo utilizado para conectar os coletores de corrente aos seus respectivos materiais ativos ou devido ao eletrólito. O PVDF é o adesivo comumente descrito na literatura, possuindo íons flúor em sua cadeia, e o LiPF_6 é um dos eletrólitos relatados na literatura utilizados em LIBs (Velázquez-Martínez et al., 2019; W. Zhang et al., 2018). Além disso, o oxigênio encontrado nos cátodos é devido ao material ativo na forma de óxido. O oxigênio encontrado no ânodo pode ter ocorrido devido à contaminação do cátodo ou à formação do SEI (produto da oxidação do lítio metálico pelo eletrólito líquido) (Kabir & Demirocak, 2017).

Com base nos dados obtidos, as porcentagens em massa dos materiais presentes nas baterias são mostradas na Figura 20. O oxigênio foi calculado a partir da fórmula molecular da estrutura cristalina do material catódico e da concentração obtida de outros metais da estrutura. O adesivo foi calculado com base na porcentagem faltante do processo de digestão, já que o resíduo obtido da digestão não possuía mais flúor em sua estrutura, constatando que todo o adesivo foi digerido no processo.

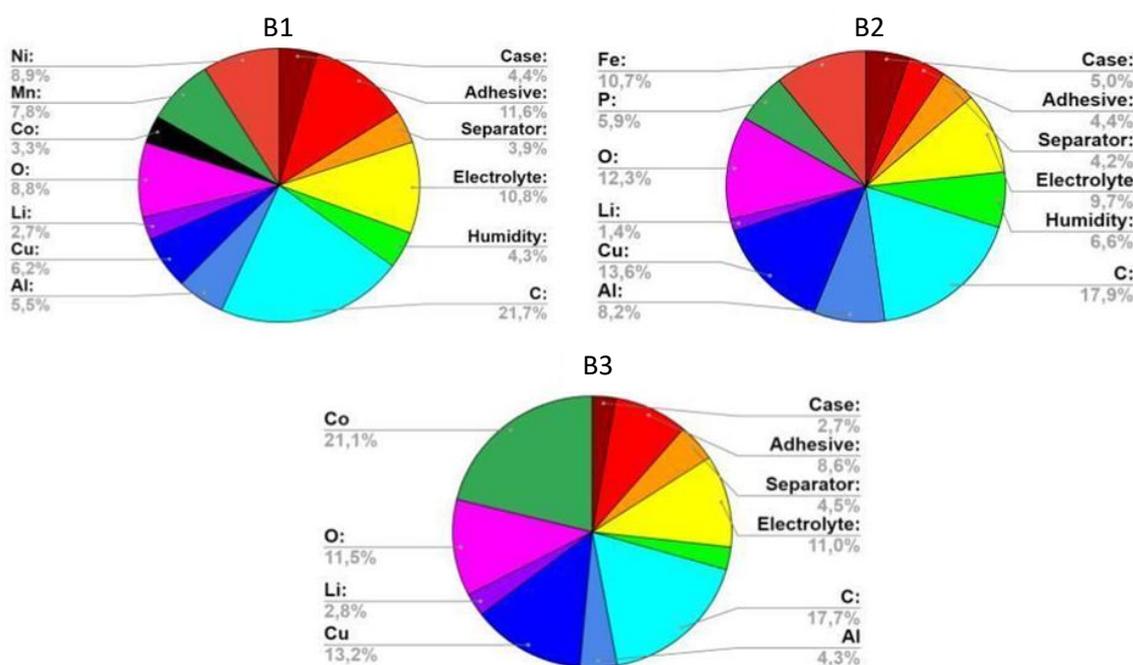


Figura 20 - Porcentagem em massa dos componentes das baterias B1, B2 e B3.

A bateria B3, do tipo LCO, possui uma alta concentração de cobalto presente, sendo este um metal encontrado na lista de materiais críticos de diversos países há muitos anos (European Commission, 2020; MCTIC, 2018; U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2020). Além disso, este tipo de bateria é reportado na literatura por ser utilizado em dispositivos eletrônicos portáteis (Lyu et al., 2021). Por esses motivos, a bateria B3, do tipo LCO, foi a escolhida para continuar o desenvolvimento deste trabalho.

4.2. Rota de reciclagem

4.2.1. Pré-tratamento das baterias

As baterias do tipo LCO foram previamente caracterizadas e a composição inicial é apresentada na Tabela 5. Os principais componentes do cátodo são cobalto, lítio e alumínio com concentração em massa de 21,1%, 2,8% e 4,3% na bateria, respectivamente. O ânodo tem cobre e carbono como seus principais componentes, com concentração em massa de 13,2% e 17,6% na bateria, respectivamente. O separador, case e eletrólito têm uma porcentagem em massa de 4,5%, 2,7% e 11%, respectivamente.

Tabela 5 - Porcentagem em massa dos componentes das baterias.

	Co	Li	Cu	Al	C	Case	Eletrólito	Adesivo	Separador
%	21,1	2,8	13,2	4,3	17,6	2,7	11	8,6	4,5

No processo de pré-tratamento todo o solvente orgânico do eletrólito foi removido por evaporação, por ser volátil, assim que as baterias foram abertas. Na primeira moagem em moinho de facas, 65,2% do eletrólito foi evaporado, como apresentado no fluxograma da Figura 36 enquanto o restante foi removido na próxima etapa de secagem a 60°C por 24h.

Nos processos de peneiramento foram removidos 87,1% dos plásticos e do case da bateria, ficando retidos. No primeiro peneiramento, na peneira de 9,5mm, foram retirados 83,9% do plástico e do case. Na segunda moagem em moinho do tipo Wiley, realizada para diminuir o tamanho das partículas, e peneiramento na peneira de 2mm recuperou-se 3,2% do plástico. Partículas menores que 2mm foram homogeneizadas e caracterizadas.

Após a caracterização, foram calculadas perdas de 10,9% de materiais dos eletrodos na moagem por ficarem retidos nos moinhos e nos plásticos retirados. Os percentuais de perdas de materiais são apresentados na Tabela 6, onde foram perdidos 2,2% de Co, 7,1% de Li, 0,6% de Cu, 8,7% de Al e 26,4% de C. No entanto, apesar dessas perdas, foi possível concentrar os materiais

para a etapa de lixiviação, conforme apresentado na Tabela 6. A concentração de Co aumentou para 28,2%, Li 3,5%, Cu 17,8%, Al 5,3% e C 17,7%. O aumento da concentração desses metais foi possível devido à eliminação do eletrólito e da separação do plástico e do case.

Tabela 6 - Porcentagem dos componentes perdidos durante a fase de pré-tratamento e suas respectivas concentrações após o processo.

%	Co	Li	Cu	Al	C	Plástico + Case	Eletrólito
Perdas	2,2	7,1	0,6	8,7	26,4	87,1	100
Após pré-tratamento	28,2	3,5	17,8	5,3	17,7	12,9	0

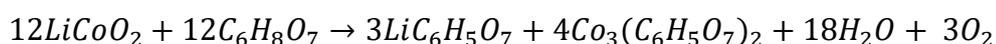
4.2.2. Lixiviação

Como descrito anteriormente (capítulo 2.4.5.1.), o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) possui três grupos carboxila em sua estrutura, o que permite a geração de três íons H^+ por molécula. O ácido cítrico se dissocia em três etapas, cada H^+ com a energia associada (Golmohammadzadeh et al., 2017):



A geração de H^+ na solução permite a dissolução e lixiviação dos metais. No entanto, para a lixiviação do cobalto, autores mencionaram a necessidade de utilizar também um agente redutor, como peróxido de hidrogênio ou ácido ascórbico, pois o Co(II) é mais facilmente dissolvido em soluções aquosas do que o Co(III), forma que se encontra no óxido da bateria (L. Sun & Qiu, 2012; Y. Yao et al., 2018; Zhuang et al., 2019).

No entanto, a redução do Co pode ser feita pelo oxigênio presente na mesma molécula do material ativo catódico, pois, de acordo com a reação, o oxigênio sai da forma de doador de elétrons para compartilhar elétrons na molécula O₂, ou seja, de -2 para 0. Além disso, Nayaka et al. afirmam que o ácido cítrico pode formar um complexo com Co(II) ou Co(III), o que não justificaria a necessidade de um agente redutor (Nayaka et al., 2015). A Equação 10 apresenta a reação esperada durante a lixiviação da bateria do tipo LCO com o ácido cítrico.



Equação 10

No entanto, devido às diferentes energias de dissociação, nem todo H⁺ da molécula de ácido cítrico é liberado na solução, o que pode exigir mais ácido do que o estimado pela Equação 10 (B. Fan et al., 2016). Além disso, na lixiviação, pode ocorrer a formação de diversos produtos diferentes, como complexos de cobalto e lítio separados ou uma mistura dos dois, de maneiras diferentes, como demonstrado na Figura 5. Por esta razão, a Equação 10 é apenas uma das possibilidades relatadas na literatura (Chen, Luo, et al., 2015; L. Li et al., 2013).

O espectro de FTIR do ácido cítrico é apresentado na Figura 21. Existem quatro picos principais neste espectro, sendo o 1 e 2 relacionados ao grupo carboxila (-COOH). O pico 1 na faixa de 1200cm⁻¹ refere-se à ligação C-O, o 2 na faixa de 1700cm⁻¹ refere-se à ligação C=O (Jiang et al., 2017; Zhecheva et al., 1996). O pico 3, na faixa entre 2400-3000cm⁻¹, está relacionado a região de O-H que se sobrepõe à absorção da ligação C-H. Por fim, o pico 4 está relacionado à interferência da água devido à sua ligação O-H, na faixa de 3400cm⁻¹ (Jiang et al., 2017; Zhecheva et al., 1996). Além disso, é possível observar um aumento na intensidade dos quatro picos com o aumento da concentração de ácido.

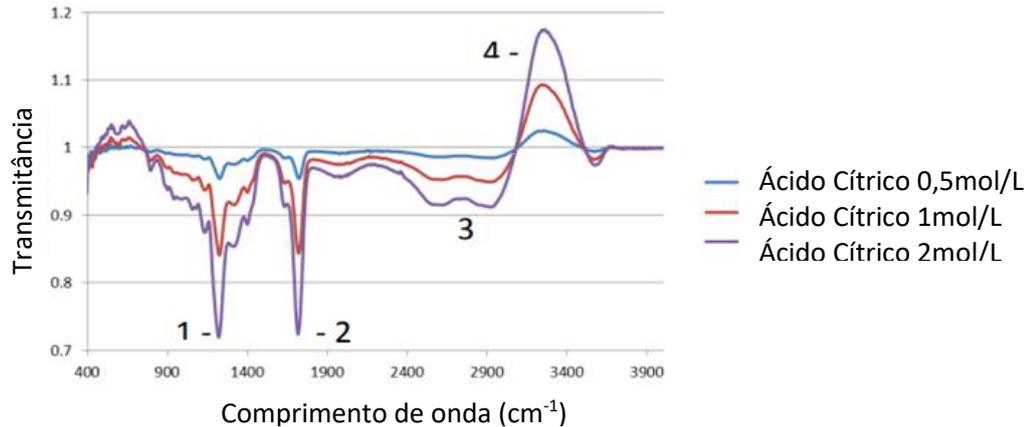


Figura 21 - Espectro de FTIR do ácido cítrico em diferentes concentrações, 0,5, 1 e 2mol/L.

4.2.2.1. Efeito da concentração do ácido cítrico

Inicialmente, o efeito da concentração de ácido cítrico na lixiviação de Co, Li e Cu foi estudado, a 90°C, com relação S/L de 1/10 por 2h. A concentração inicial de 0,3 mol/L foi escolhida por ser uma condição inferior à estimada pela estequiometria (0,5mol/L), conforme mostrado na Equação 10. Os resultados de rendimento de lixiviação estão apresentados na Figura 22a. O Co e o Li não foram totalmente lixiviados na concentração de 0,3mol/L, onde a eficiência de lixiviação foi de 30,4% e 54,9%, respectivamente.

O rendimento de lixiviação aumentou para o Co (54,6%) na concentração de 0,5 mol/L de ácido, enquanto que para Li foi praticamente o mesmo (61,7%), considerando o erro experimental de 5% para Li e 6% para Co, obtido em triplicata. No entanto, o rendimento não atingiu 100% como esperado pela estequiometria. Isso pode ter ocorrido devido às diferentes energias de dissociação dos hidrogênios, onde nem todos os H⁺ se dissociaram de seus respectivos ácidos carboxílicos (B. Fan et al., 2016). O espectro FTIR desta condição ainda mostra a presença de ligações relacionadas ao grupo carboxila, mostradas pelo pico número 1 da Figura 22b. O espectro de FTIR também mostra o aparecimento de ligações relacionadas à formação de citrato de lítio e cobalto (LiCoCit) e citrato de cobalto (CoCit), apresentadas pelos picos 2 e 3, na

faixa de 1390 e 1570 cm^{-1} , respectivamente (Jiang et al., 2017; Zhecheva et al., 1996).

À medida que a concentração de ácido cítrico aumentou para 1 mol/L, foi possível obter 100% da lixiviação de Co e Li. Isso significa que foi necessário mais ácido do que estequiométrico para a lixiviação completa de Co e Li a 90°C por 2h. Provavelmente, devido à dissociação de apenas metade do H^+ dos grupos carboxílicos do ácido cítrico, já que foi utilizado o dobro do esperado de ácido. De acordo com o espectro de FTIR, nesta condição em que ocorre 100% de lixiviação, há aumento do pico 1 e aparecimento do pico 4, picos relacionados aos grupos carboxilas. Isso confirma a necessidade de excesso do grupo carboxila, pois todos os íons H^+ destes grupos não se dissociam.

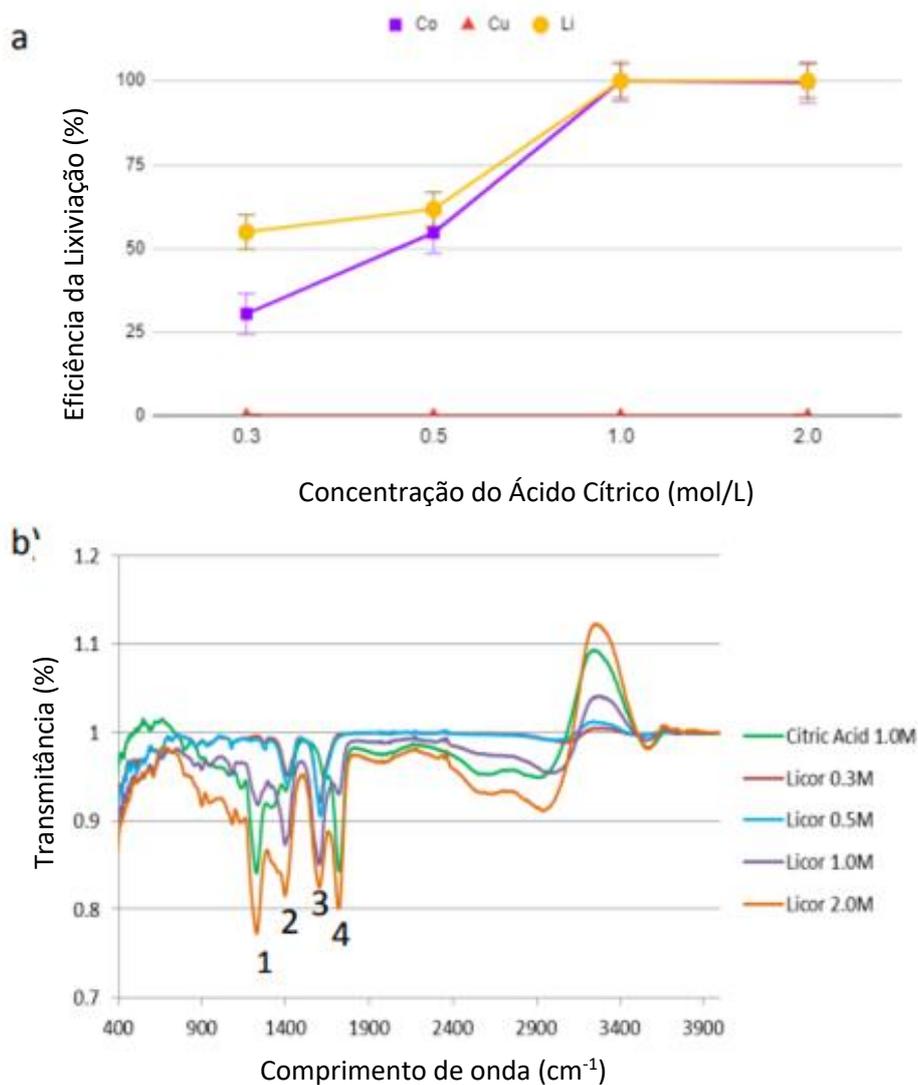


Figura 22 - a) Efeito da concentração do ácido cítrico na eficiência de lixiviação do Co, Cu e Li ($t = 2\text{h}$, $T = 90^\circ\text{C}$, razão S/L = 1/10) e b) Espectro de FTIR do licor lixiviado do efeito da concentração do ácido cítrico.

Observa-se que na concentração de 0,3 mol/L, a eficiência de lixiviação do Li é aproximadamente o dobro do Co, devido à existência de íons de Li fora da estrutura cristalina do óxido, sendo mais fácil de ser lixiviado que o Co. Além disso, a ligação entre o Co e o oxigênio na estrutura do LiCoO_2 é mais forte do que a ligação do Li (Golmohammadzadeh et al., 2018; L. Sun & Qiu, 2012). Em concentrações mais baixas, não pode lixiviar Co facilmente. No entanto, a partir de 0,5M a eficiência de lixiviação dos dois metais é a mesma. Devido a concentração do ácido superar a energia de ligação de cobalto e oxigênio.

Além disso, foi possível lixiviar seletivamente Li e Co, já que a lixiviação do Cu foi de 0% em todos os experimentos. A utilização de uma temperatura de 90°C provoca uma diminuição da atmosfera oxidante, devido à maior eliminação do oxigênio presente na solução, reduzindo a capacidade de lixiviação do cobre (Hernández et al., 2019).

Tabela 7 - O pH e potencial redox dos experimentos de lixiviação variando a concentração de ácido cítrico.

Concentração do ácido cítrico (mol/L)	pH	Potencial Redox (mV)
0,3	6,0	470
0,5	4,1	475
1,0	2,9	491
2,0	2,2	515

Conforme observado na Tabela 7, o pH foi de 6,0 a 2,2 e o potencial redox foi de 470mV a 515mV da concentração mais baixa (0,3mol/L) para a concentração mais alta (2,0mol/L), respectivamente. Considerando o Diagrama de Pourbaix de Co, Cu e Li a 90°C, apresentado na Figura 23, a lixiviação do lítio é viável para as quatro condições de lixiviação apresentadas neste capítulo. A lixiviação do cobre não é termodinamicamente viável para todas as condições, como esperado devido à alta temperatura. Entretanto, o ponto de 2,0mol/L no diagrama de cobre está fora da região esperada, devido ao erro experimental do ensaio de potencial redox. A lixiviação de cobalto é favorável em condições de 2,0mol/L e 1,0mol/L. Os pontos 0,3mol/L e 0,5mol/L estão fora da região esperada, o que justifica o cobalto não ser dissolvido totalmente no ácido no processo de lixiviação.

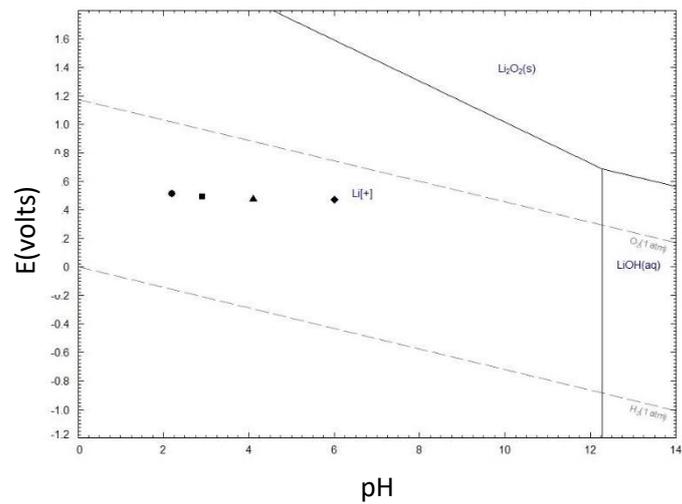
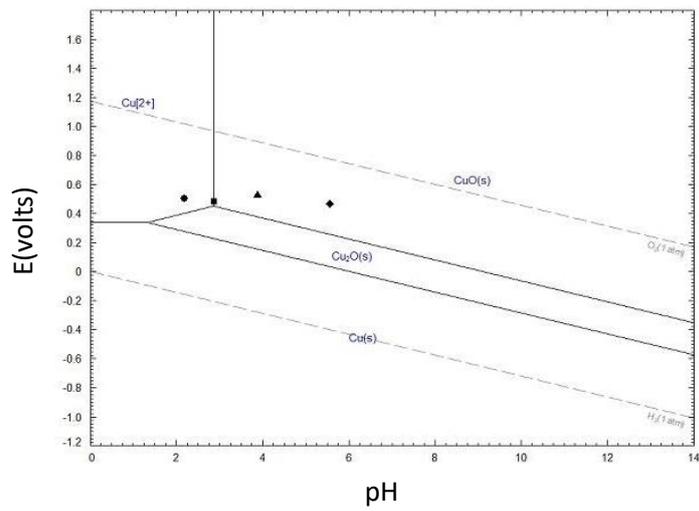
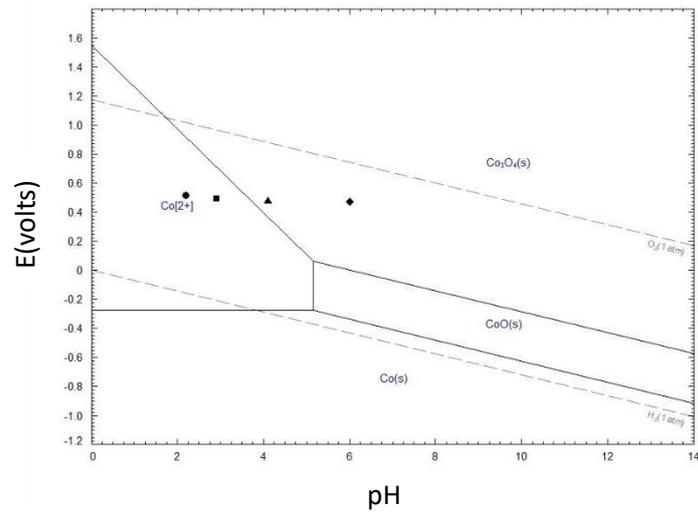


Figura 23 – Diagrama de Pourbaix de Co (a), Cu (b) e Li (c) a 90°C. Da esquerda para a direita 2,0mol/L, 1,0mol/L, 0,5mol/L e 0,3mol/L da concentração de ácido cítrico.

Observando os resultados da lixiviação pelo aumento da concentração de ácido cítrico acima de 1mol/L, essa concentração foi escolhida como a melhor condição e será mantida nos próximos estudos. Concentração ácida menor quando comparada com trabalhos encontrados na literatura. Musariri et al. (2019) encontraram a melhor condição em 1,5mol/L e Chen et al. (2015) em 2mol/L. No entanto, atingiram esses valores diminuindo outras variáveis, como temperatura e tempo, que serão estudadas nos próximos tópicos (Chen, Luo, et al., 2015; Musariri et al., 2019).

4.2.2.2. **Efeito da temperatura na lixiviação**

O efeito da temperatura foi avaliado usando 1 mol/L de ácido cítrico e os resultados são apresentados na Figura 24a. A 30°C, não foi possível produzir uma lixiviação seletiva, pois 8,7% de Cu foi lixiviado. Os rendimentos obtidos para Co e Li foram 37,8% e 44,6%, respectivamente. A 50°C e 70°C, o rendimento de Cu diminuiu para 3% e 1,3%, respectivamente. A lixiviação de Co e Li aumentou de 50,5% e 55,4%, a 50°C, para 81,9% e 82,3%, a 70°C, respectivamente. A 90°C foi possível obter 100% de lixiviação de Co e Li e 0% de Cu, produzindo uma lixiviação seletiva.

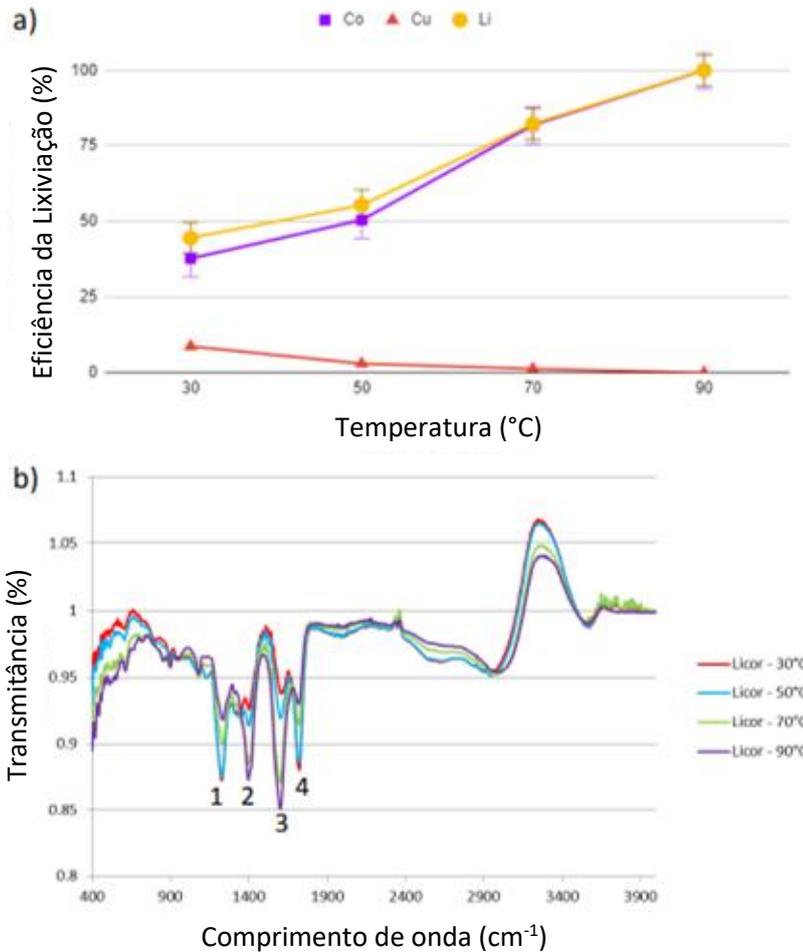


Figura 24 - a) Efeito da temperatura na eficiência da lixiviação de Co, Cu e Li (t = 2h, 1mol/L, razão S/L de 1/10). b) Espectro de FTIR dos licores de lixiviação do efeito da temperatura.

A 30°C, o potencial era 539mV, a 50°C era 533mV, a 70°C era 529mV e a 90°C era 491mV. Como discutido anteriormente, o aumento da temperatura torna a atmosfera de lixiviação menos oxidante, diminuindo a capacidade de lixiviação do cobre. Ainda, uma vez aumentada a temperatura, ocorre a diminuição no potencial redox e conseqüentemente a diminuição na capacidade de lixiviação do cobre. A Figura 24b mostra o espectro de FTIR dos licores obtidos na lixiviação, foi possível observar uma diminuição nos picos 1 e 4, relacionados ao grupo funcional, com o aumento da temperatura. Verificou-se também um aumento nos picos 2 e 3, relacionados à ligação com lítio e cobalto, com a variação da temperatura. Esses dados corroboram com a dissociação dos íons H⁺ do grupo carboxila com o aumento da temperatura.

Visando a lixiviação seletiva para Li e Co, a temperatura de 90°C foi escolhida para mantê-la no processo. Golmohammadzadeh et al. (2017) conseguiram obter resultados acima de 80% de lixiviação de Co e Li a 60°C, mas foi necessário aumentar o tempo para 5h, a concentração para 2mol/L e adicionar um agente redutor (Golmohammadzadeh et al., 2017). Musariri et al. (2019) usaram uma temperatura de 95°C para atingir rendimentos acima de 95% para o Co e Li, mas foi necessário apenas 30min de reação (Musariri et al., 2019).

4.2.2.3. **Efeito da razão S/L na lixiviação**

Pelas melhores condições de 1mol/L e 90°C, a relação S/L foi avaliada e os resultados são mostrados na Figura 25a. Na relação S/L igual a $\frac{1}{3}$, o rendimento de lixiviação para Co e Li foi de 36,4% e 65,2%, respectivamente. Como observado anteriormente, o rendimento de lixiviação do Li foi duas vezes maior do que o do Co, mostrando que nesta condição, os íons de Li são lixiviados primeiro da estrutura cristalina.

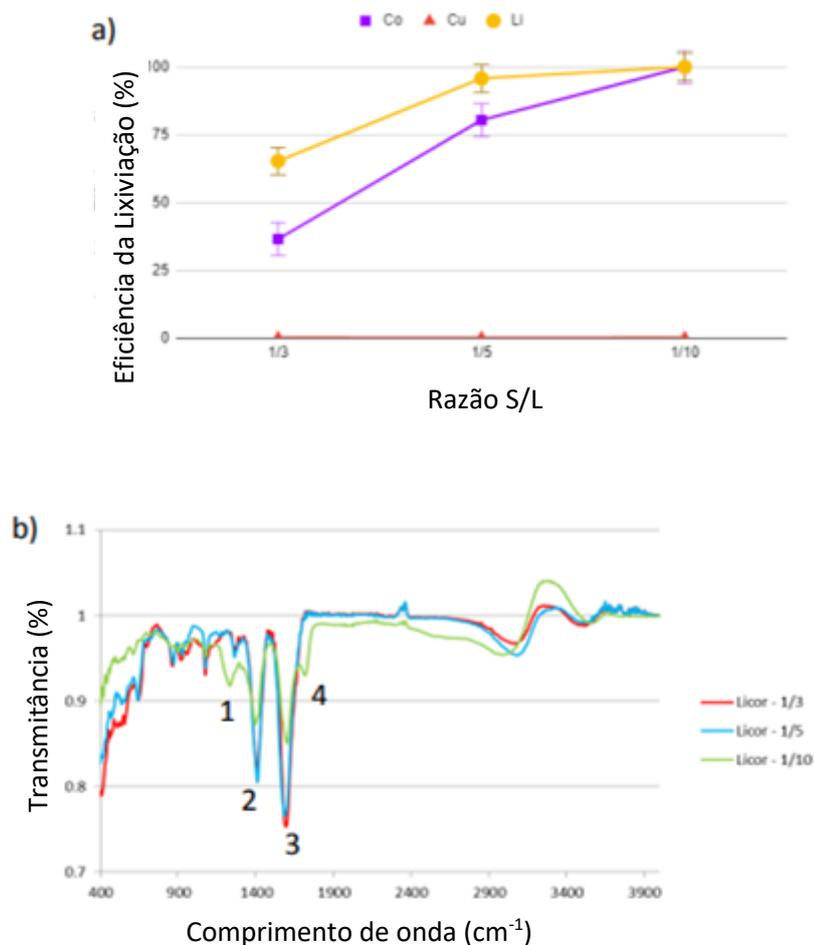


Figura 25 - a) Efeito da razão S/L na eficiência da lixiviação do Co, Cu e Li (t=2h, 1M, T=90°C). b) Espectro de FTIR do licor de lixiviação do efeito da razão S/L.

Na razão $\frac{1}{5}$, foi possível obter porcentagem de lixiviação igual a 80,4% e 95,7% de Co e Li, respectivamente. Na proporção de 1/10, foi possível obter 100% de lixiviação para Co e Li devido à maior disponibilidade de ácido que permite maior lixiviação. Como visto no espectro de FTIR da Figura 25b, para uma razão de 1/3 e 1/5, o grupo carboxila representado pelos picos 1 e 4, não estavam em excesso suficiente para lixiviar totalmente o Co e Li. Para a razão 1/10, houve excesso do grupo carboxila. Um excesso é necessário para a lixiviação completa dos metais, pois nem todos os íons H^+ se dissociam.

Por fim, é possível demonstrar que, assim como no estudo de concentração, a lixiviação do lítio é favorecida em menores proporções e, conseqüentemente, em menor disponibilidade de ácido. As razões 1/5 e 1/10

apresentaram melhores rendimentos de lixiviação em relação aos obtidos na literatura. Musariri et al. (2019) obtiveram a razão de 1/50 como a melhor condição, Chen et al. (2015) encontraram 1/20 e Golmohammadzadeh et al. (2017) encontraram 1/33, razões baixas devido à necessidade de diminuir outras condições, como temperaturas, concentrações ácidas e/ou tempos (Chen, Luo, et al., 2015; Golmohammadzadeh et al., 2017; Musariri et al., 2019).

4.2.2.4. Efeito do tempo na lixiviação

O efeito do tempo para lixiviação de Co e Li foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 26a para 1M, 90°C e razão S/L de 1/5, e Figura 26b para 1M, 90°C e razão S/L de 1/10. Como apresentado anteriormente, verificou-se que em 2h houve lixiviação de 100% do Co e Li para a razão 1/10, e para a razão 1/5, a lixiviação não foi de 100%. Por isso, para a razão 1/10, foram estudados intervalos de tempo menores que 2h e para a razão 1/5 intervalos de tempo maiores que 2h.

Assim como discutido nos capítulos anteriores, a temperatura é a que interfere na atmosfera oxidante do licor. Como a temperatura não foi alterada nesta etapa, a lixiviação do cobre não ocorreu. Na Figura 26a, na relação $\frac{1}{5}$, foi possível observar um rendimento de lixiviação acima de 70% para Co e Li desde a primeira hora de lixiviação. O rendimento de lixiviação de Li é maior que o de Co até 240min de reação quando a lixiviação de ambos se torna a mesma: 90,1% para Co e 92,9% para Li. Cerca de 100% de Li e Co são lixiviados em 300min de ensaio.

Na Figura 26b, foi possível observar o mesmo comportamento de maior lixiviação do Li do que do Co até 60min de ensaio. Porém, isso ocorre em tempos menores, 15min e 30min, devido à maior disponibilidade de ácido. Em 60min, a lixiviação de Co e Li foi a mesma, 83,9% e 81,9%, respectivamente. Mas em 120min de lixiviação, 100% de Co e Li foram lixiviados. O comportamento de lixiviação nestes testes mostra que a dissociação do H⁺ também está relacionada à cinética. Já que no mesmo teste, a lixiviação só foi concluída após algumas horas, sem adição ou modificação de ácido.

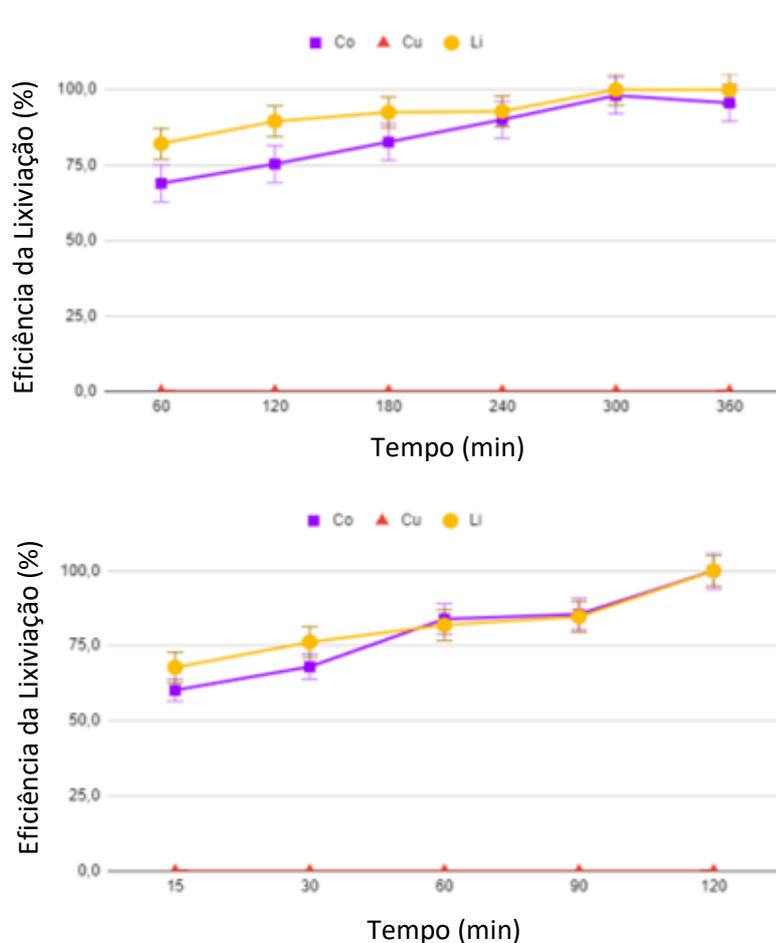


Figura 26 - Efeito do tempo na eficiência de lixiviação do Co, Cu e Li (1M, T=90°C e a) razão S/L = 1/5 e b) razão S/L = 1/10).

Duas condições foram escolhidas como as melhores para extração de Li e Co. O primeiro, a 90°C, 1M, razão 1/5 e 5h de lixiviação. E a segunda foi a 90°C, 1M, razão 1/10 e 2h de lixiviação. A partir dessas duas condições obtidas, foi analisada a lixiviação de Al, que atingiu 10,7% para a primeira condição e 3,6% para a segunda. Conseqüentemente, a lixiviação de Al está relacionada com o tempo, pois em tempos maiores há uma maior lixiviação de Al e torna o processo menos seletivo para Co e Li.

A obtenção das duas melhores condições de lixiviação permite escolher os parâmetros para o processo de lixiviação. No primeiro caso, são necessárias quantidades menores de ácido e é necessário um processo mais longo para que ocorra uma maior dissociação dos íons H⁺, permitindo a lixiviação completa dos metais, além de maior contaminação por Al. No segundo processo, são

necessárias maiores quantidades de ácido e o processo é mais curto, pois um excesso de ácido não requer dissociação completa dos íons H^+ para completar o processo, além de menor contaminação por Al.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros para lixiviação de metais, e observou-se que os resultados de rendimento de lixiviação de Co e Li obtidos neste trabalho foram superiores aos relatados na literatura. Chen et al. (2015) mencionam que o rendimento de lixiviação sem peróxido de hidrogênio cai de 98% para 36% de Co e de 99% para 61% de Li mesmo utilizando uma concentração de 2mol/L de ácido cítrico. Entretanto, Chen et al. utilizaram uma temperatura de 80°C e um tempo de 90min o que pode ter contribuído para não ocorrer a lixiviação de 100% dos metais sem a adição de agentes redutores (Chen, Zhou, et al., 2015).

Todos os trabalhos apresentados na Tabela 8 utilizaram o ácido cítrico para fazer a lixiviação. Entretanto, todos os trabalhos utilizaram um agente redutor para melhorar a eficiência do rendimento da lixiviação, o que não foi necessário neste trabalho. Em trabalhos onde se utilizou uma concentração maior de ácido cítrico do que neste estudo, como 2mol/L do Golmohammadzadeh et al., Chen & Zhou e Chen et al. foi possível diminuir o tempo e/ou a temperatura do experimento (Chen, Zhou, et al., 2015; Chen & Zhou, 2014; Golmohammadzadeh et al., 2017). Já em concentrações menores, como 0,5mol/L Li et al. foi necessário aumentar o tempo do experimento (L. Li et al., 2014).

Tabela 8 - Melhores condições de experimentos utilizando ácido cítrico.

		Temp. (°C)	Tempo (min)	Concentração (M)	Agente redutor	%Co	%Li
Estudo atual	S/L 1/10	90	120	1,0	0	100	100
	S/L 1/5	90	300	1,0	0	100	100
Chen & Zhou, 2014		80	90	2,0	2%	95	99
Golmohammadzadeh et al., 2017		60	120	2,0	1,25%	81,5	92,5
Musariri et al., 2019		95	30	1,5	2%	95	97
Chen et al., 2015		70	80	2,0	0,6g/g	98	99
Li et al., 2014		60	300	0,5	0,55mol/L	96	100
Fan et al., 2016		90	35	1,25	0,9%	80	90
Li et al., 2010		90	30	1,25	1,0%	90	100

O espectro UV-Vis do licor da segunda melhor condição encontrada, mostrada na Figura 27, possui o pico de 512nm que está relacionado ao citrato de cobalto (III). Nayaka et al. (2015) realizou um estudo da mistura espectral de citrato de Co(II) e Co(III). O pico em 512nm para citrato de Co(III) coincide com o encontrado neste trabalho. Entretanto, Nayaka et al. (2015) encontrou o pico para citrato de Co(II) em 350nm, o que não foi encontrado neste trabalho (Nayaka et al., 2015). A partir do preparo de soluções sintéticas de citrato de Co(II) e citrato de lítio, foram identificados picos em 300nm.

No entanto, o pico de citrato de Co(II) encontrado na amostra real foi de 277nm, provavelmente devido à sua mistura com citrato de lítio. Uma vez que o pico de citrato de lítio (255nm) se sobrepõe ao pico de citrato de Co(II) (300nm), isso pode ter deslocado o pico para 277nm. Conseqüentemente, não é necessário adicionar um agente redutor para que uma porção de cobalto seja reduzida, conforme verificado na Equação 3, uma vez que é possível formar um complexo entre o ácido cítrico e o Co(III) sem a sua redução (Nayaka et al., 2015).

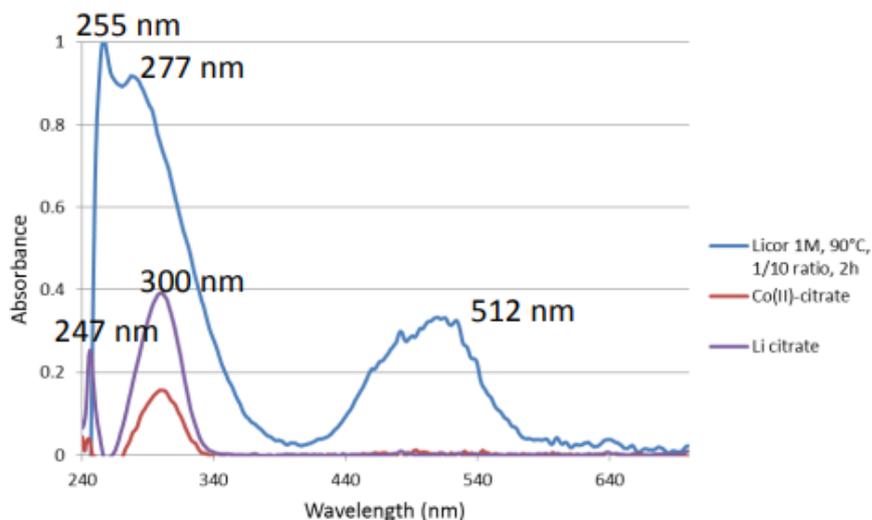


Figura 27 - Espectro UV-Vis do licor da lixiviação na condição de 1M, 90°C, razão 1/10, 2h, do citrato-Co(III) e citrato-Li.

4.2.3. Separação dos metais

4.2.3.1. Precipitação do Cobalto

O ácido cítrico por ter três grupos carboxílicos e se dissociar em três fases, como descrito anteriormente, possui três constantes de dissociação, $pK_1 = 3,13$, $pK_2 = 4,74$ e $pK_3 = 6,40$. O ácido oxálico possui dois grupos carboxílicos em sua estrutura molecular, se dissociando em duas fases e possuindo duas constantes de dissociação, $pK_1 = 1,27$ e $pK_2 = 4,27$ (B. Fan et al., 2016). Observando os valores das constantes de dissociação, é possível verificar que o ácido oxálico é mais forte que o ácido cítrico, tornando viável a troca dos íons metálicos de um ácido para outro. Além disso, o oxalato de cobalto formado é insolúvel em água e o oxalato de lítio é solúvel, ocorrendo assim a precipitação seletiva para o cobalto (B. Fan et al., 2016).

Após a etapa de lixiviação, foi adicionado ácido oxálico na solução obtida, ocorrendo a precipitação instantânea do oxalato de cobalto, como apresentado na Figura 28. Para o estudo desta etapa foram variadas as relações estequiométricas da molécula de cobalto para a molécula de ácido oxálico a partir da estequiometria da reação, o tempo do experimento e a temperatura.



Figura 28 - Precipitação do oxalato de cobalto pela adição de ácido oxálico na solução com os componentes da bateria lixiviados em ácido cítrico.

Primeiramente, foi variada a razão molar Co:ácido oxálico em 1:0,5, 1:1, 1:1,5 e 1:2 a uma temperatura de 30°C por 30min sob agitação. Observa-se na Figura 29 que ocorre uma diminuição na concentração de cobalto remanescente na solução pelo aumento da quantidade de ácido oxálico adicionado. Na razão molar 1:0,5, permaneceu 52,3% de cobalto na solução, e na razão 1:1 a quantidade remanescente diminuiu para 13,1%, devido ao aumento da força do ácido para competir com o ácido cítrico já existente na solução. Aumentando para 1:1,5 e 1:2 permaneceu 2,5% e 1,5% de cobalto na solução, respectivamente.

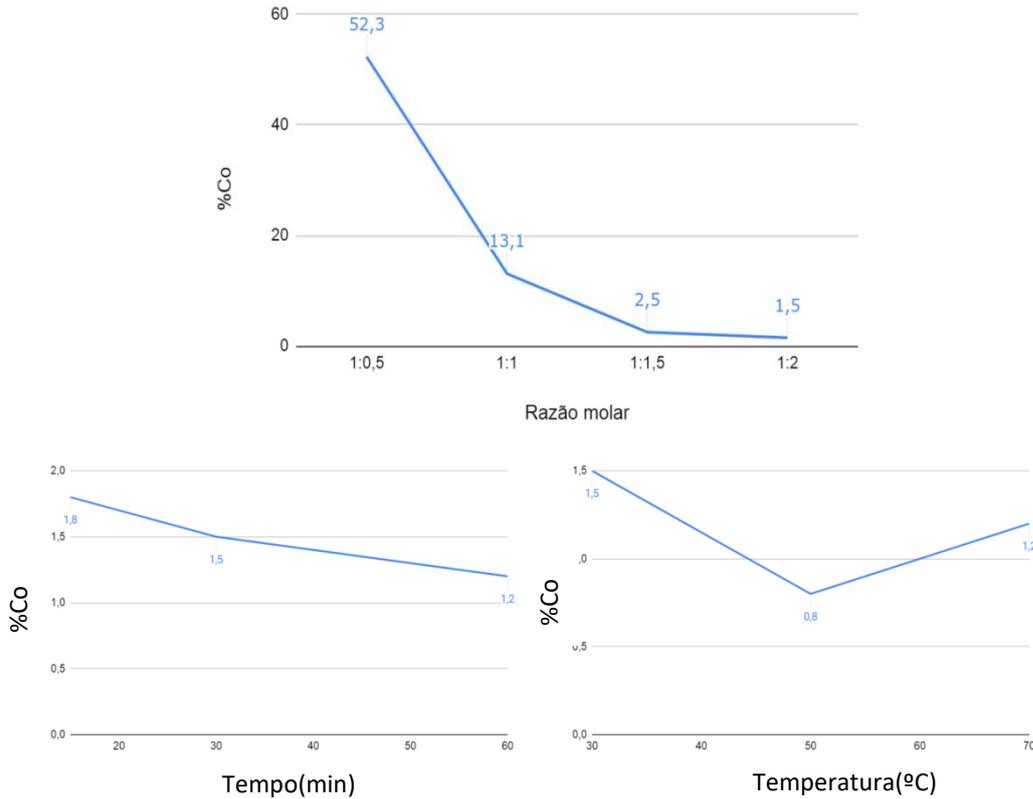


Figura 29 - Porcentagem de cobalto residual na solução de estudo da precipitação de oxalato de cobalto (a) variando a razão molar Co:ácido oxálico, (b) tempo e (c) temperatura.

Em seguida, foi estudado o cobalto remanescente na solução após a reação em 15min, 30min e 60min. Para isso foi utilizada a razão molar de 1:2, mantida a temperatura de 30°C sob agitação. Este tópico estudado mostrou uma variação muito pequena de cobalto remanescente nas diferentes condições. Em 60min de experimento permaneceu 1,2% de cobalto em solução, em 30min permaneceu 1,5% e em 15min 1,8%. Como a variação foi pequena entre os três processos foi escolhido o menor tempo.

No estudo da temperatura, foi mantida a razão molar de 1:2 por 30min sob agitação, variando a temperatura em 30°C, 50°C e 70°C. Aumentando a temperatura para 50°C observou-se uma diminuição de cobalto remanescente de 1,5% a 30°C para 0,8%, o que é esperado já que o aumento da temperatura promove a maior dissociação dos grupos carboxílicos. Entretanto, o aumento para 70°C gerou um aumento de cobalto remanescente na solução para 1,2%.

Isto ocorre devido à dissolução do oxalato de cobalto na solução, prevalecendo sobre a precipitação do mesmo (Meshram et al., 2015).

Por fim, foi estudada a precipitação com e sem agitação, mantendo a razão molar de 1:2 por 30min a 50°C. Não foi observada alteração do cobalto remanescente nas duas condições, permanecendo nos dois casos 0,8% de cobalto. Por esse motivo, a reação sem agitação ou com uma agitação mínima promoveria menores gastos energéticos e resultados similares a uma agitação alta.

Após encontrada a melhor condição, o oxalato de cobalto foi digerido em água régia e sua pureza foi determinada. Confirmando que nenhum resíduo de lítio ou alumínio foi encontrado no sólido obtido, este se encontra em uma pureza de 100%, não possuindo outros elementos em uma concentração possível de ser detectada pelo AAS e Fotômetro de Chamas.

Meshram et al. encontrou como melhor condição para a precipitação do cobalto a uma temperatura de 50°C por 2h. Temperatura igual a encontrada neste trabalho. Entretanto, o tempo de reação usado pelos autores foi muito maior do que o encontrado neste trabalho. Isto ocorreu, pois não foi estudada a interferência do tempo na precipitação do oxalato de cobalto neste trabalho (Meshram et al., 2015). Fan et al. também utilizou ácido oxálico para a precipitação do cobalto estudando apenas a razão molar do ácido oxálico e do Co^{2+} . Fan et al. encontrou a melhor condição da razão molar do ácido oxálico: Co^{2+} de 1:0,5, i.e., o dobro de ácido oxálico em relação ao Co, mesmo resultado obtido neste trabalho (B. Fan et al., 2016).

4.2.3.2. **Ensaio preliminares de calcinação**

Para o estudo preliminar da regeneração do cátodo e obtenção do carbonato de lítio por processos térmicos de calcinação, foi produzida uma solução sintética baseada no licor da lixiviação, 28g/L de Co e 3,5g/L de Li. Para o estudo do carbonato de lítio, em uma parte da solução sintética o cobalto foi removido utilizando ácido oxálico, nas condições encontradas anteriormente (capítulo 5.2.3.1). Para o estudo da regeneração do cátodo, foi usada a solução

sintética simulando o licor obtido na lixiviação. A solução sintética com e sem cobalto foi então calcinada a 500°C, temperatura intermediária entre as encontradas no estudo de Santos et al. (600°C) e Zecheva et al. (400°C), por 2h, para observar a possibilidade da regeneração do cátodo e obtenção do carbonato de lítio, respectivamente.

Após as análises feitas por DRX, foi possível observar que a solução sintética sem cobalto calcinada formou carbonato de lítio a 500°C por 2h (Figura 30). Este resultado mostra que não é necessária a evaporação completa da água antes de ser feita a calcinação do licor, como ocorre no trabalho de Santos et al. (Santos, 2019). Devido à contaminação de Al da etapa de lixiviação, e Co, da etapa de precipitação do cobalto, a pureza do carbonato de lítio é de 95%.

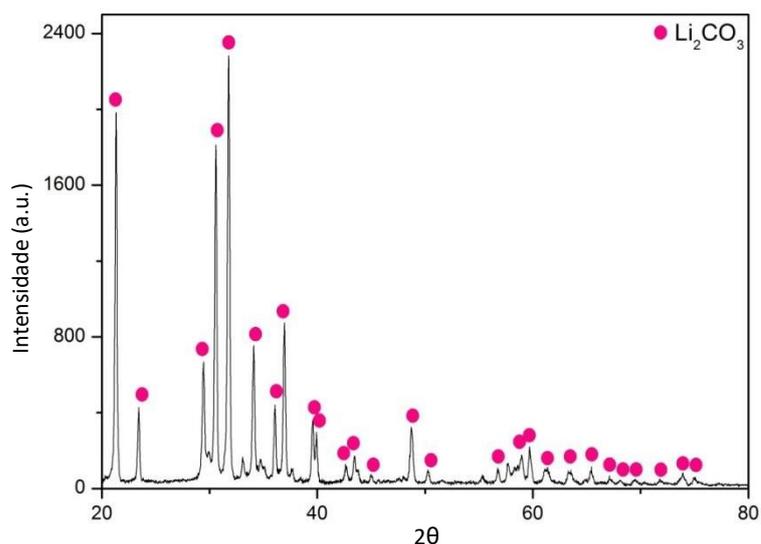


Figura 30 - Espectro de DRX do carbonato de lítio formado após a calcinação a 500°C por 2h da solução sintética sem cobalto.

A solução sintética com cobalto calcinada a 500°C por 2h forma o óxido de lítio e cobalto, o material ativo inicial do cátodo das LIBs do tipo LCO. Como observa-se na Figura 31, o espectro de DRX do material obtido após a calcinação possui picos de óxido de lítio e cobalto próximos ao do material ativo da bateria inicial do processo de reciclagem. Entretanto, também possui picos de óxido de cobalto não existentes no óxido original da bateria.

Além disso, existe a contaminação de alumínio no sólido precipitado, o que deve ser estudado para ser removido. Entretanto, sua precipitação na forma

de hidróxido de alumínio não é possível pela adição de hidróxido de sódio ou amônia em meios orgânicos hidroxilados, como ácido cítrico e ácido oxálico, devido a formação de complexos solúveis. Primeiramente, é necessário remover o meio orgânico por calcinação ou digestão em ácido sulfúrico ou nítrico, para em seguida ser estudada sua precipitação (Vogel, 1981).

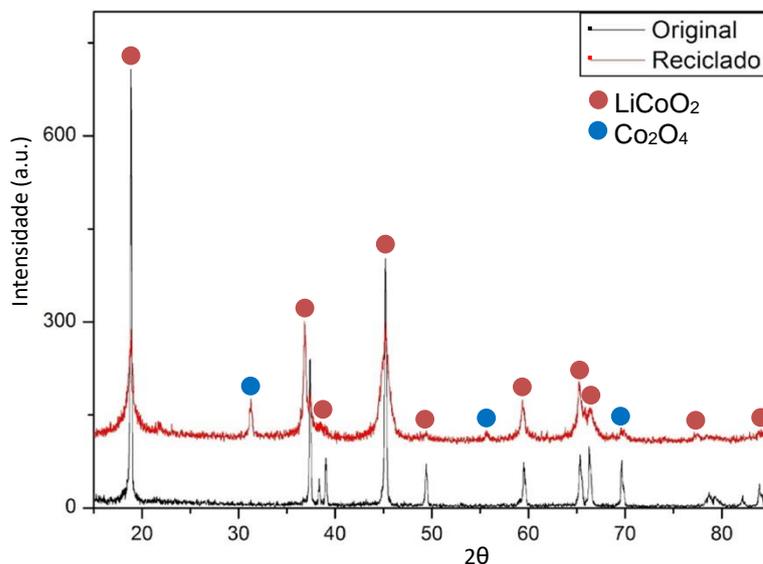


Figura 31 - Espectro de DRX do material ativo do cátodo original e reciclado.

Os resultados obtidos indicam o potencial uso da calcinação para obtenção de carbonato de lítio e ressíntese do cátodo da bateria LCO. Zecheva et al. produziu o óxido a 400°C, mas necessitando de muito mais tempo do que encontrado neste experimento - 20h (Zecheva et al., 1996). Lee et al. realizou a lixiviação em ácido nítrico para obter melhores resultados e, em seguida, adicionou ácido cítrico para a calcinação a 950°C por 24h (Lee & Rhee, 2002) Santana et al. fez duas etapas anteriores a calcinação, a primeira, obtendo uma solução rosada a 85°C por 5h, e a segunda, removendo a água a 120°C por 24h e por fim, calcinando a 450°C por 3h (Santana et al., 2017).

4.3. Fluxograma proposto para recuperação de Co e Li utilizando ácidos orgânicos

O balanço de massa do processo desenvolvido neste trabalho pode ser observado na Figura 32. Para este trabalho, foram utilizadas baterias *pouch* do tipo LCO, sendo a mais comum para equipamentos eletroeletrônicos. A primeira etapa do processo de reciclagem proposto é o descarregamento das células das baterias. Foi usado resistência ao invés de solução salina como reportado na literatura, para evitar perda de material por corrosão.

Após o descarregamento, as baterias foram moídas em moinho de facas e o material passou por separação física. Nesta etapa de pré-tratamento, foi removido 100% do eletrólito e 87,1% do plástico e case. Contudo, também houve perda de 11,1% dos eletrodos das baterias - os materiais ativos e as folhas coletoras de corrente: 2,2% do Co total da bateria, 7,1% do Li, 0,6% do Cu e 8,7% do Al e 26,4% do C foram perdidos.

Na etapa de lixiviação, houve 100% de extração de Co e Li com 1,0M de $C_6H_8O_7$ a 90°C por 120min na razão S/L 1/10. Além desses metais, 3,6% do Al foi lixiviado. O resíduo da lixiviação é composto por Al remanescente, Cu e C. Para separação do Co e do Li, avaliou-se o $C_2H_2O_4$, sendo que 99,2% do Co precipitou na forma de oxalato na razão Co:ácido 1:2 a 50°C por 60min, deixando o Li em solução.

Foi avaliado o tratamento térmico para obtenção do produto de Li e a regeneração do material ativo a partir da solução obtida na lixiviação com $C_6H_8O_7$. A 500°C por 2h, foi obtido Li_2CO_3 para solução após purificação com $C_2H_2O_4$, isto é, após remoção do Co. Os resultados para solução após a lixiviação da bateria mostraram similaridades da estrutura cristalina entre o cátodo original da bateria LCO com o material obtido. Isso mostra um potencial produto de alto valor agregado no processo reciclagem utilizando ácidos orgânicos.

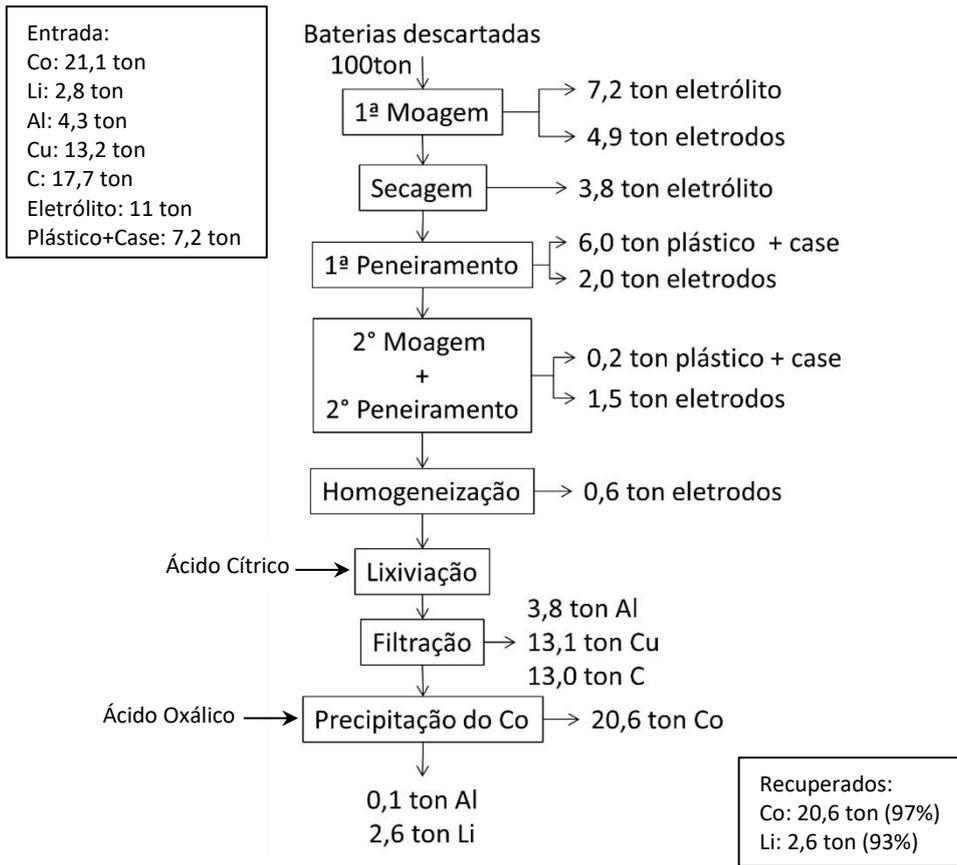


Figura 32 - Fluxograma do processo hidrometalúrgico desenvolvido.

5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos, as principais conclusões foram:

- 1) A bateria LCO do tipo *pouch* tem 46,5% de cátodo (LiCoO_2), 35,3% de ânodo (grafite), 4,5% de separador (PP), 2,7% de case (folhas de alumínio e plástico) e 11% de eletrólito.
- 2) Cada célula da bateria LCO tem 21,1% de Co, 2,8% de Li, 13,2% de Cu, 4,3% de Al e 17,6% de C.
- 3) No estudo da lixiviação, a 90°C por 120min e razão sólido-líquido 1/10, a extração de Co e Li foi de 100% na concentração de 1mol/L. Esta concentração é o dobro do estequiométrico devido a não dissociação completa dos grupos carboxilas presentes no ácido cítrico.
- 4) Nessas condições foi possível obter uma lixiviação seletiva do Co e Li, evitando a lixiviação do Cu e parte do Al.
- 5) Na razão sólido-líquido 1/10, é necessário 2h de reação para lixiviar 100% do Li e do Co. Para razão 1/5, é necessário 5h de reação. Isto ocorre possivelmente pela dissociação dos grupos carboxilas presentes no ácido cítrico.
- 6) Não foi necessária a adição de agente redutor para obter 100% de lixiviação de Co, uma vez que o ácido cítrico forma complexos tanto com o Co(III) quanto com o Co(II).
- 7) A precipitação seletiva do cobalto foi possível pela adição de ácido oxálico no licor lixiviado a 50°C, por 30min em uma razão molar de Co:ácido oxálico de 1:2, removendo 99,2% de Co do licor da lixiviação.
- 8) Carbonato de Li foi obtido a partir de solução sintética simulando o licor da lixiviação sem Co a 500°C por 2h, sendo o ácido orgânico a fonte de C.
- 9) Na calcinação com solução sintética simulando o licor da lixiviação com Li e Co, foi possível obter uma fase cristalina similar ao cátodo da bateria LCO.

REFERÊNCIAS

- Agusdinata, D. B., Liu, W., Eakin, H., & Romero, H. (2018a). *Socio-environmental impacts of lithium mineral extraction: towards a research agenda Socio-environmental impacts of lithium mineral extraction: towards a research agenda*.
- Agusdinata, D. B., Liu, W., Eakin, H., & Romero, H. (2018b). Socio-environmental impacts of lithium mineral extraction: Towards a research agenda. *Environmental Research Letters*, 13(12). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aae9b1>
- Angumeenal, A. R., & Venkappayya, D. (2013). An overview of citric acid production. *LWT - Food Science and Technology*, 50(2), 367–370. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.05.016>
- Assefi, M., Maroufi, S., Yamauchi, Y., & Sahajwalla, V. (2019). Core-Shell Nanocatalysts of Co₃O₄ and NiO Shells from New (Discarded) Resources: Sustainable Recovery of Cobalt and Nickel from Spent Lithium-Ion Batteries, Ni-Cd Batteries, and LCD Panel. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(23), 19005–19014. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04618>
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2004). *ABNT NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação*. <https://doi.org/10.1215/15476715-1540160>
- Bae, H., Hwang, S. M., Seo, I., & Kim, Y. (2016). Electrochemical Lithium Recycling System toward Renewable and Sustainable Energy Technologies. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(7), E199–E205. <https://doi.org/10.1149/2.0691607jes>
- Bahaloo-horeh, N., & Mousavi, S. M. (2017). Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*. *Waste Management*, 60, 666–679. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.034>
- Bahaloo-Horeh, N., Mousavi, S. M., & Shojaosadati, S. A. (2016). Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using

- Aspergillus niger*. *Journal of Power Sources*, 320, 257–266.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.104>
- Börekçi, B. S., Kaban, G., & Kaya, M. (2021). Citric acid production of yeasts: An overview. *Eurobiotech Journal*, 5(2), 79–91. <https://doi.org/10.2478/ebtj-2021-0012>
- Botelho Junior, A. B., Espinosa, D. C. R., Dreisinger, D., & Tenório, J. A. S. (2019). Recovery of nickel and cobalt from nickel laterite leach solution using chelating resins and pre-reducing process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(5), 1181–1190. <https://doi.org/10.1002/cjce.23359>
- Cameselle, C., José Núñez, M., Lema, J. M., & Pais, J. (1995). Leaching of iron from kaolins by a spent fermentation liquor: Influence of temperature, pH, agitation and citric acid concentration. *Journal of Industrial Microbiology*, 14(3–4), 288–292. <https://doi.org/10.1007/BF01569941>
- Chaves, C., Pereira, E., Ferreira, P., & Guerner Dias, A. (2021). Concerns about lithium extraction: A review and application for Portugal ☆. *The Extractive Industries and Society*, October 2020, 100928. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100928>
- Chen, X., Luo, C., Zhang, J., Kong, J., & Zhou, T. (2015). Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(12), 3104–3113. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01000>
- Chen, X., & Zhou, T. (2014). Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. *Waste Management and Research*, 32(11), 1083–1093. <https://doi.org/10.1177/0734242X14557380>
- Chen, X., Zhou, T., Kong, J., Fang, H., & Chen, Y. (2015). Separation and recovery of metal values from leach liquor of waste lithium nickel cobalt manganese oxide based cathodes. *SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY*, 141, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.039>
- Cheret, D., & Santén, S. (2009). *Battery recycling* (Patent No. EP 1589121 B1).

emissions and sinks: 1990-2018. 733.

- Esmaeili, M., Rastegar, S. O., Beigzadeh, R., & Gu, T. (2020). Ultrasound-assisted leaching of spent lithium ion batteries by natural organic acids and H₂O₂. *Chemosphere*, 254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126670>
- European Commission. (2018). *COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT Report on Raw Materials for Battery Applications*.
- European Commission. (2020). *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability*.
- European Parliamentary Research Service. (2019). Electric road vehicles in the European Union Trends , impacts and policies. *EPRS | European Parliamentary Research Service*, April, 11.
- Falqueto, J. B., Magnago, L. B., Rocha, A. K. S., Pegoretti, V. C. B., Dixini, P. V. M., Celante, V. G., Lelis, M. F. F., & Freitas, M. B. J. G. (2018). Photocatalytic properties of Co/Co₃O₄ films recycled from spent Li-ion batteries. *Ionics*, 24(7), 2167–2173. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2614-3>
- Fan, B., Chen, X., Zhou, T., Zhang, J., & Xu, B. (2016). *A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries*. <https://doi.org/10.1177/0734242X16634454>
- Fan, E., Li, L., Wang, Z., Lin, J., Huang, Y., Yao, Y., Chen, R., & Wu, F. (2020). Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>
- Ferg, E. E., Schuldt, F., & Schmidt, J. (2019). The challenges of a Li-ion starter lighting and ignition battery: A review from cradle to grave. *Journal of Power Sources*, 423(February), 380–403. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.063>
- Golmohammadzadeh, R., Faraji, F., & Rashchi, F. (2018). Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as

- leaching reagents: A review. In *Resources, Conservation and Recycling* (Vol. 136, pp. 418–435). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>
- Golmohammadzadeh, R., Rashchi, F., & Vahidi, E. (2017). Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. *Waste Management*, *64*, 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.037>
- Hanisch, C., Elwert, T., & Bruckner, L. (2019). *Method for recycling lithium batteries* (Patent No. WO 2019/149698 A1).
- Hannan, M. A., Hoque, M. M., Hussain, A., Yusof, Y., & Ker, P. J. (2018). State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations. *IEEE Access*, *6*, 19362–19378. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2817655>
- Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbott, A., Ryder, K., Gaines, L., & Anderson, P. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, *575*(7781), 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- He, L. P., Sun, S. Y., Song, X. F., & Yu, J. G. (2015). Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning. *Waste Management*, *46*, 523–528. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.035>
- Heelan, J., Gratz, E., Zheng, Z., Wang, Q., Chen, M., Apelian, D., & Wang, Y. A. N. (2016). Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes. *The Minerals, Metals & Materials Society*, *68*(10), 2632–2638. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y>
- Hernández, P. C., Dupont, J., Herreros, O. O., Jimenez, Y. P., & Torres, C. M. (2019). Accelerating copper leaching from sulfide ores in acid-nitrate-chloride media using agglomeration and curing as pretreatment. *Minerals*, *9*(4), 1–13. <https://doi.org/10.3390/MIN9040250>
- Hoyer, K. G. (2008). The history of alternative fuels in transportation: The case of

- electric and hybrid cars. *Utilities Policy*, 16(2), 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.jup.2007.11.001>
- Hu, J., Zhang, J., Li, H., Chen, Y., & Wang, C. (2017). A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 351, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.093>
- Huang, B., Pan, Z., Su, X., & An, L. (2018). Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. In *Journal of Power Sources* (Vol. 399, pp. 274–286). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.116>
- Huang, Y., Han, G., Liu, J., Chai, W., Wang, W., Yang, S., & Su, S. (2016). A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. *Journal of Power Sources*, 325, 555–564. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.072>
- IEA. (2020). Global electric car stock. *Iea*, 2020. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-electric-car-stock-2010-2019>
- International Energy Agency. (2020). *Global EV Outlook*.
- Jiang, J., Huang, L., Liu, X., & Ai, L. (2017). Bioinspired Cobalt-Citrate Metal-Organic Framework as an Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(8), 7193–7201. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16534>
- Johnson, B. A., & White, R. E. (1998). Characterization of commercially available lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 70(1), 48–54. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02659-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02659-1)
- Jorge, F. E., & AFS Neves, M. (2016). Comparison between simple technicals and analysis in infrared spectroscopy in recyclable polymer characterization. *Perspectivas Da Ciência e Tecnologia*, 8(1), 47–61.
- Kabir, M. M., & Demirocak, D. E. (2017). Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review. *International Journal of Energy Research*, 41(14), 1963–1986. <https://doi.org/10.1002/er.3762>

- Ke, X., Zhang, F. J., Zhou, Y., Zhang, H. J., Guo, G. L., & Tian, Y. (2020). Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching. *Chemosphere*, 255, 126690. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126690>
- Kim, S., Bang, J., Yoo, J., Shin, Y., Bae, J., Jeong, J., Kim, K., Dong, P., & Kwon, K. (2021). A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling. *Journal of Cleaner Production*, 294, 126329. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126329>
- Lee, C. K., & Rhee, K. I. (2002). Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 109(1), 17–21. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00037-X)
- Li, J., Wang, G., & Xu, Z. (2016a). Environmentally-friendly oxygen-free roasting / wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt , lithium carbonate and graphite from spent LiCoO₂ / graphite lithium batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 302, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.050>
- Li, J., Wang, G., & Xu, Z. (2016b). Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, 52, 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.011>
- Li, L., Dunn, J. B., Zhang, X. X., Gaines, L., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K. (2013). Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *Journal of Power Sources*, 233, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>
- Li, L., Fan, E., Guan, Y., Zhang, X., Xue, Q., Wei, L., Wu, F., & Chen, R. (2017). Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(6), 5224–5233. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00571>
- Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., & Wu, B. (2010). Recovery of cobalt

- and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), 288–293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>
- Li, L., Lu, J., Ren, Y., Zhang, X. X., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K. (2012). Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 218, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.068>
- Li, L., Zhai, L., Zhang, X., Lu, J., Chen, R., Wu, F., & Amine, K. (2014). Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. *Journal of Power Sources*, 262, 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.013>
- Li, M., Lu, J., Chen, Z., & Amine, K. (2018). 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 30(33), 1–24. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
- Lombardo, G., Ebin, B., St Foreman, M. R. J., Steenari, B. M., & Petranikova, M. (2019). Chemical Transformations in Li-Ion Battery Electrode Materials by Carbothermic Reduction. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(16), 13668–13679. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06540>
- Lyu, Y., Wu, X., Wang, K., Feng, Z., Cheng, T., Liu, Y., Wang, M., Chen, R., Xu, L., Zhou, J., Lu, Y., & Guo, B. (2021). *An Overview on the Advances of LiCoO₂ Cathodes for Lithium-Ion Batteries*. 2000982, 1–29. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000982>
- Martins, L. S., Fonseca, L., Botelho Junior, A. B., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2021). *Electric car battery: An overview on global demand , recycling and future approaches towards sustainability*. 295(March). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113091>
- Mcmichael, K. (2021). *Organic Chemistry - a “Carbonyl Early” Approach* (pp. 37–39). <https://chem.libretexts.org/@go/page/81799>
- MCTIC. (2018). *Plano de Ciência, Tecnologia e Inovação para Minerais Estratégicos*. <https://www.inova.rs.gov.br/upload/arquivos/202006/16181825-plano-de->

- Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2015). Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. *Chemical Engineering Journal*, 281, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>
- Miao, Y., Hynan, P., Von Jouanne, A., & Yokochi, A. (2019). Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies*, 12(6), 1–20. <https://doi.org/10.3390/en12061074>
- Mossali, E., Picone, N., Gentilini, L., Rodríguez, O., Pérez, J. M., & Colledani, M. (2020). Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *Journal of Environmental Management*, 264. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500>
- Müller, B., Burgstaller, W., Strasser, H., Zanella, A., & Schinner, F. (1995). Leaching of zinc from an industrial filter dust with Penicillium, Pseudomonas and Corynebacterium: Citric acid is the leaching agent rather than amino acids. *Journal of Industrial Microbiology*, 14(3–4), 208–212. <https://doi.org/10.1007/BF01569929>
- Musariri, B., Akdogan, G., Dorfling, C., & Bradshaw, S. (2019). Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries. *Minerals Engineering*, 137(March), 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027>
- Nações Unidas - Brasil. (2021). *Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil*.
- Natarajan, S., & Aravindan, V. (2018). Recycling Strategies for Spent Li-Ion Battery Mixed Cathodes. *ACS Energy Letters*, 3(9), 2101–2103. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01233>
- Nayaka, G. P., Manjanna, J., Pai, K. V., Vadavi, R., Keny, S. J., & Tripathi, V. S. (2015). Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. *Hydrometallurgy*, 151, 73–77.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.006>

Nayaka, G. P., Zhang, Y., Dong, P., Wang, D., Pai, K. V., Manjanna, J., Santhosh, G., Duan, J., Zhou, Z., & Xiao, J. (2018). Effective and environmentally friendly recycling process designed for LiCoO₂ cathode powders of spent Li-ion batteries using mixture of mild organic acids. *Waste Management*, *78*, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.030>

Ojanen, S., Lundström, M., Santasalo-Aarnio, A., & Serna-Guerrero, R. (2018). Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling. *Waste Management*, *76*, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.045>

Pagnanelli, F., Moscardini, E., Altimari, P., Abo Atia, T., & Toro, L. (2016). Cobalt products from real waste fractions of end of life lithium ion batteries. *Waste Management*, *51*, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.003>

Pagnanelli, F., Moscardini, E., Altimari, P., Abo Atia, T., & Toro, L. (2017). Leaching of electrodic powders from lithium ion batteries: Optimization of operating conditions and effect of physical pretreatment for waste fraction retrieval. *Waste Management*, *60*, 706–715. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.037>

Peng, C., Liu, F., Wang, Z., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2019). Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system. *Journal of Power Sources*, *415*(January), 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.072>

Rafsanjani-Abbasi, A., Rahimi, E., Shalchian, H., Vahdati-Khaki, J., Babakhani, A., Hossienour, S., & Davoodi, A. (2018). Recycled cobalt from spent Li-ion batteries as a superhydrophobic coating for corrosion protection of plain carbon steel. *Materials*, *12*(1). <https://doi.org/10.3390/ma12010090>

Ramström, O. (2019). Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019 LITHIUM-ION BATTERIES. *The Royal Swedish Academy of Sciences*, *50005*, 0–13. <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced->

chemistryprize2019.pdf

Recupyl. (2021). *Recupyl around the world*. <http://www.recupyl.com/118-recupyl-around-the-world.html>

Santana, I. L., Moreira, T. F. M., Lelis, M. F. F., & Freitas, M. B. J. G. (2017). Photocatalytic properties of Co₃O₄/LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, 190(January 2016), 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.003>

Santos, A. C. (2019). *Estudo E Avaliação Da Reciclagem De Polímeros*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Schlosser, N. (2020). Externalised Costs of Electric Automobility: Social-Ecological Conflicts of Lithium Extraction in Chile. *Working Paper, No 144*.

Sedlakova-Kadukova, J., Marcincakova, R., Mrazikova, A., Willner, J., & Fornalczyk, A. (2017). *The role of iron in metal-bearing waste bioleaching was studied. Four various types of waste (printed circuit boards (PCBs), Ni-Cd batteries, alkaline batteries and Li-ion batteries) were treated by bioleaching using the acidophilic bacteria*. 62, 1459–1466. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0226>

Setiawan, H., Petrus, H. T. B. M., & Perdana, I. (2019). Reaction kinetics modeling for lithium and cobalt recovery from spent lithium-ion batteries using acetic acid. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 26(1), 98–107. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1713-0>

Smith, W. N., & Mccloskey, J. (2003). *Battery Pouch* (Patent No. US 2003/0082445 A1).

Sonoc, A., Jeswiet, J., & Soo, V. K. (2015). Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries. *Procedia CIRP*, 29, 752–757. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.02.039>

Spooren, J., Binnemans, K., Björkmalm, J., Breemersch, K., Dams, Y., Folens, K., González-Moya, M., Horckmans, L., Komnitsas, K., Kurylak, W., Lopez,

- M., Mäkinen, J., Onisei, S., Oorts, K., Peys, A., Pietek, G., Pontikes, Y., Snellings, R., Tripiana, M., ... Kinnunen, P. (2020). Near-zero-waste processing of low-grade, complex primary ores and secondary raw materials in Europe: technology development trends. *Resources, Conservation and Recycling*, 160(May), 104919. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104919>
- Stokes, L. C., & Breetz, H. L. (2018). Politics in the U . S . energy transition : Case studies of solar , wind , biofuels and electric vehicles policy. *Energy Policy*, 113(July 2017), 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.10.057>
- Sun, C., Xu, L., Chen, X., Qiu, T., & Zhou, T. (2018). Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect. *Waste Management and Research*, 36(2), 113–120. <https://doi.org/10.1177/0734242X17744273>
- Sun, L., & Qiu, K. (2012). Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, 32(8), 1575–1582. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.027>
- Tedjar, F., & Foudraz, J. (2010). *Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries cells* (Patent No. US 7820317 B2).
- U.S. Department of the Interior, & U.S. Geological Survey. (2020). *Mineral Commodity Summaries 2020* (Issue 703). <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/mcs2020>
- U.S. Department of the Interior, & U.S. Geological Survey. (2021). *Mineral Commodity Summaries 2021*. <https://doi.org/10.3133/mcs2021>
- Umicore Cobalt & Specialty Materials. (2021-a). *About Us*. <https://csm.umicore.com/en/about-us/>
- Umicore Cobalt & Specialty Materials. (2021-b). *Our recycling process*. <https://csm.umicore.com/en/recycling/battery-recycling/our-recycling-process>

United Nations. (2015). *Sustainable Development Goals*.
<https://sdgs.un.org/goals>

Urias, P. M., dos Reis Menêzes, L. H., Cardoso, V. L., de Resende, M. M., & de Souza Ferreira, J. (2020). Leaching with mixed organic acids and sulfuric acid to recover cobalt and lithium from lithium ion batteries. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *0*(0), 1–11.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1772372>

Vandenbergh, L. P. S., Rodrigues, C., de Carvalho, J. C., Medeiros, A. B. P., & Soccol, C. R. (2017). Production and Application of Citric Acid. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products* (pp. 557–575).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63662-1.00025-7>

Velázquez-Martínez, Valio, Santasalo-Aarnio, Reuter, & Serna-Guerrero. (2019). A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*, *5*(4), 68.
<https://doi.org/10.3390/batteries5040068>

Vogel, A. I. (1981). *Química Analítica Qualitativa*. Editora Mestre Jou.

Wang, J., Yamada, Y., Sodeyama, K., Chiang, C. H., Tateyama, Y., & Yamada, A. (2016). Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery. *Nature Communications*, *7*(May), 1–9.
<https://doi.org/10.1038/ncomms12032>

Widijatmoko, S. D., Gu, F., Wang, Z., & Hall, P. (2020). Selective liberation in dry milled spent lithium-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, *23*. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00134>

Yang, Y., Meng, X., Cao, H., Lin, X., Liu, C., Sun, Y., Zhang, Y., & Sun, Z. (2018). Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process. *Green Chemistry*, *20*(13), 3121–3133.
<https://doi.org/10.1039/c7gc03376a>

Yao, L. P., Zeng, Q., Qi, T., & Li, J. (2020). An environmentally friendly discharge technology to pretreat spent lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner*

Production, 245, 118820. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118820>

Yao, L., Yao, H., Xi, G., & Feng, Y. (2016). Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using d,l-malic acid. *RSC Advances*, 6(22), 17947–17954. <https://doi.org/10.1039/c5ra25079j>

Yao, Y., Zhu, M., Zhao, Z., Tong, B., Fan, Y., & Hua, Z. (2018). Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(11), 13611–13627. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>

Zeng, X., Li, J., & Singh, N. (2014). Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(10), 1129–1165. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>

Zhang, G., He, Y., Feng, Y., Wang, H., & Zhu, X. (2018). Pyrolysis-Ultrasonic-Assisted Flotation Technology for Recovering Graphite and LiCoO_2 from Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(8), 10896–10904. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02186>

Zhang, W., Xu, C., He, W., Li, G., & Huang, J. (2018). A review on management of spent lithium ion batteries and strategy for resource recycling of all components from them. *Waste Management & Research*, 36(2), 99–112. <https://doi.org/10.1177/0734242X17744655>

Zhecheva, E., Stoyanova, R., Gorova, M., Alca, R., & Morales, J. (1996). Lithium - Cobalt Citrate Precursors in the Preparation of Intercalation Electrode Materials. *American Chemical Society*, 4756(17), 1429–1440.

Zheng, J., Sun, X., Jia, L., & Zhou, Y. (2020). Electric passenger vehicles sales and carbon dioxide emission reduction potential in China's leading markets. *Journal of Cleaner Production*, 243, 118607. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118607>

Zhuang, L., Sun, C., Zhou, T., Li, H., & Dai, A. (2019). Recovery of valuable metals from $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant. *Waste Management*, 85, 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.034>

