

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE SÃO JOÃO DA BOA VISTA
MESTRADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**SEPARAÇÃO DO MATERIAL CATÓDICO E ANÓDICO DE
BATERIAS DE ÍON LÍTIO**

Carolina Magda Bassoto Ronchini
Orientador: Prof. Dr. José Augusto de Oliveira
Coorientadora: Dra. Mirian Paula dos Santos

São João da Boa Vista

Abril de 2022

SEPARAÇÃO DO MATERIAL CATÓDICO E ANÓDICO DE BATERIAS DE ÍON LÍTIO

Versão Original

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Interunidades, entre o Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba e o Campus de São João da Boa Vista da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Prof. Dr. José Augusto de Oliveira

Coorientador: Dra. Mirian Paula dos Santos

São João da Boa Vista
2022

R769s

Ronchini, Carolina Magda Bassoto

Separação do material catódico e anódico de baterias de íon lítio /
Carolina Magda Bassoto Ronchini. -- São João da Boa Vista, 2022
87 f. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Engenharia, São João da Boa Vista

Orientador: José Augusto de Oliveira

Coorientadora: Mirian Paula dos Santos

1. Reaproveitamento. 2. Lítio. 3. Ciclo de vida do produto. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de
Engenharia, São João da Boa Vista. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Separação do material catódico e anódico de baterias de íon lítio

AUTORA: CAROLINA MAGDA BASSOTO RONCHINI

ORIENTADOR: JOSÉ AUGUSTO DE OLIVEIRA

COORIENTADORA: MIRIAN PAULA DOS SANTOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em ENGENHARIA ELÉTRICA, área: Sistemas Eletrônicos pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO DE OLIVEIRA (Participação Presencial)

Coordenadoria de Curso de Engenharia Eletrônica e de Telecomunicações / Unesp - Câmpus de São João da Boa Vista

Prof^a. Dr^a. YOVANA MARÍA BARRERA SAAVEDRA (Participação Presencial)

Engenharia Ambiental / UFSCAR

Prof. Dr. NATAL NERIMIO REGONE (Participação Presencial)

Coordenadoria de Curso de Engenharia Eletrônica e de Telecomunicações / Unesp - Câmpus de São João da Boa Vista

São João da Boa Vista, 29 de abril de 2022



Maria Luiza Sarubi Barreto
Diretora Téc. Acadêmica

RESUMO

A demanda por Baterias de Íon Lítio (LIBs, do inglês *Lithium-Ion Battery*) tem aumentado exponencialmente, devido às suas características desejáveis de alta densidade de energia, longa vida útil, volume pequeno, peso leve, não possuir efeito memória, aplicação em ampla faixa de temperaturas. Além disso, as LIBs possuem aplicabilidades em produtos eletrônicos de consumo, armazenamento de energia estacionária e, especialmente, na eletromobilidade. Para atender a essa demanda crescente, a reciclagem torna-se essencial, uma vez que, além de reduzir o impacto ambiental negativo que seria gerado se essas baterias fossem descartadas e na extração de matéria-prima virgem, minimiza os desafios da escassez de lítio e outros metais valiosos, como o cobalto, níquel e manganês e gera retorno econômico para o setor industrial. Alguns processos de reciclagem de LIBs estão em operação pelo mundo, a maioria baseada em processos pirometalúrgicos, alguns hidrometalúrgicos, mas sempre visando apenas a recuperação de alguns metais valiosos, descartando materiais constituintes valiosos e tendo como base de separação dos materiais catódicos e anódicos por meio de cominuição. Este trabalho de pesquisa visou desenvolver uma técnica de separação e recuperação dos materiais constituintes das LIBs. Teve-se como foco principal os componentes dos eletrodos, fazendo uso de um método não destrutivo, que seja aplicável à diferentes óxidos metálicos e encapsulamentos das baterias, culminando na reciclagem e fechamento do ciclo de vida do produto. O método desenvolvido foi aplicado em baterias do tipo LCO (LiCoO_2) e NMC ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$) e obteve-se altas taxas de recuperação de material, com 80% de recuperação do material catódico das LIBs LCO e 90% de recuperação do material catódico de LIBs NMC. A tecnologia proposta também demonstra potencial de escalabilidade industrial, com baixos custos operacionais, baixa complexidade e risco laboral e baixo potencial de impacto ambiental.

Palavras-Chave: Baterias de Íon Lítio, LIBs, Reciclagem, Material Catódico, Material Anódico, Material Ativo, Lítio, Cobalto, Recuperação.

ABSTRACT

The demand for Lithium-Ion Battery (LIBs) has been increasing exponentially due to their desirable characteristics of high energy density, long lifespan, small volume, light weight, no memory effect, wide application. temperature range. In addition, LIBs have applicability in consumer electronics, stationary energy storage, and especially in electromobility. To meet this growing demand, recycling becomes essential, since, in addition to reducing the negative environmental impact that would be generated if these batteries were discarded and in the extraction of virgin raw material, it minimizes the challenges of lithium shortages and other valuable metals, such as cobalt, nickel and manganese, and generates economic returns for the industrial sector. Some LIB recycling processes are in operation around the world, most of them based on pyrometallurgical processes, some hydrometallurgical, but always aiming only at the recovery of some valuable metals, discarding valuable constituent materials and based on the separation of cathodic and anodic materials through of comminution. This research work aimed to develop a technique for separating and recovering the constituent materials of LIBs. The main focus was on the components of the electrodes, making use of a non-destructive method, which is applicable to different metallic oxides and battery packaging, culminating in recycling and closing the product's life cycle. The developed method was applied to LCO (LiCoO_2) and NMC ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) batteries and high material recovery rates were obtained, with 80% recovery of cathodic material from LCO LIBs and 90% recovery of cathodic material from LIBs NMC. The proposed technology also demonstrates potential for industrial scalability, with low operating costs, low complexity and labor risk, and low potential for environmental impact.

Keywords: *Lithium Ion Batteries, LIBs, Recycling, Cathodic Material, Anodic Material, Active Material, Lithium, Cobalt, Recovery.*

Lista de Figuras

Figura 1 - Crescimento de HEVs e EVs.....	13
Figura 2 - Etapas para separação dos materiais catódicos e anódicos. Fonte: Modificada de Santos M. P. et al, 2021.....	21
Figura 3 - Modelo de bateria 18650	22
Figura 4 - Célula identificada e catalogada.	25
Figura 5 - Célula aberta.....	25
Figura 6 - Partes de uma célula de LIB.....	25
Figura 7 – Passo a passo para separação do material catódico – células LCO.....	28
Figura 8 - Passo a passo separação material catódico - células NMC.....	29
Figura 9 - Passo a passo separação material anódico - células LCO e/ou NMC.....	30
Figura 10 - Passo a passo da separação dos materiais dos separadores - células LCO e/ou NMC	31
Figura 11 - Proporção de tipos químicos de células analisadas.	33
Figura 12 - Catodo de células LCO 31, 32 e 33.....	34
Figura 13 – Percentual médio de massa dos materiais das células LCO (%/célula).....	37
Figura 14 - Percentual médio de massa dos materiais das células NMC (%/célula).....	38
Figura 15 - Perdas separação mecânica - Células LCO	39
Figura 16 – Alumínios/catodos pós extração separados em categorias	43
Figura 17 - Alumínios/catodos (a) (b) e (c) - noção volumétrica – Células LCO.....	44
Figura 18 - Furos em superfície do alumínio	45
Figura 19 – Catodo LCO: Recuperação e perdas	46
Figura 20 – Catodo LCO: Proporção de materiais	46
Figura 21 - comparação entre tipos de banho catodo NMC.....	47
Figura 22 - Alumínios de catodos NMC com textura e coloração diferentes	49
Figura 23 - Catodo NMC: Recuperação e perdas.....	49
Figura 24 - Catodo NMC: Proporção de materiais.....	50
Figura 25 – Anodo LCO: Resumo processo extração	52
Figura 26 – Anodo LCO: Recuperação e Perdas	52
Figura 27 - Anodo LCO: Proporção de materiais	53
Figura 28 - Anodo NMC: Recuperação e Perdas.....	53
Figura 29 - Anodo NMC: Proporção de materiais	54
Figura 30 - Separadores LCO: Resumo processo extração.	56
Figura 31 - Separadores LCO: Materiais Recuperados.....	56
Figura 32 - Separadores LCO: Proporção de materiais.....	57
Figura 33 - Separadores: Resumo processo extração	57
Figura 34 – Separadores NMC: Materiais Recuperados	58
Figura 35 - Separadores NMC: Proporção de materiais.....	58
Figura 36 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de material ativo - Células LCO.....	62
Figura 37 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de grafite - Células LCO...	62
Figura 38 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de Black Mass - Células LCO	63
Figura 39 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de material ativo - Células NMC.....	66
Figura 40 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de grafite - Células NMC..	66
Figura 41 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de Black Mass - Células NMC.....	67

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de métodos de pré-tratamento.	16
Tabela 2 - Células LCO selecionadas.....	23
Tabela 3 - Células NMC selecionadas	23
Tabela 4 - Separação das células LCO de acordo com tipo de processo que seguirão	24
Tabela 5 - Separação das células NMC de acordo com tipo de processo que seguirão	24
Tabela 6 - Características de aquecimento interno observadas em células LCO	35
Tabela 7 - Características de aquecimento interno observadas em células NMC	35
Tabela 8 - Massas dos alumínios/catodos (a), (b) e (c) – células LCO	42
Tabela 9 - Massas dos alumínios/catodos separação bem-sucedida (a) e malsucedida (b) - células NMC.....	48
Tabela 10 - Resultados análise Amostra Crua - células LCO	60
Tabela 11 - Resultados Análise Material Recuperado - células LCO	61
Tabela 12 - Resultados análise Amostra Crua - células NMC	64
Tabela 13 - Resultados Análise Material Recuperado - células NMC	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	7
2.1	OBJETIVO GERAL	7
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1	BATERIAS DE ÍON LÍTIO – LIBS	9
3.2	IMPORTÂNCIA DA RECICLAGEM DAS LIBS NO CONTEXTO DA ECONOMIA CIRCULAR	10
3.2.1	IMPORTÂNCIA DA RECICLAGEM DAS LIBS NO CENÁRIO DA TRANSIÇÃO ENERGÉTICA	12
2.1	PRINCIPAIS ALTERNATIVAS DE FECHAMENTO DE CICLO DE VIDA DAS LIBS	14
2.1.1	SEPARAÇÃO DE MATERIAIS CATÓDICOS: MATERIAL ATIVO E ALUMÍNIO	15
2.1.2	RECUPERAÇÃO DOS METAIS DO MATERIAL CATÓDICO POR HIDROMETALURGIA	16
2.1.3	RECUPERAÇÃO DE METAIS DO MATERIAL CATÓDICO POR PIROMETALURGIA	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	SELEÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS LIBS UTILIZADAS	21
4.2	DESCARACTERIZAÇÃO DAS LIBS E DISCRIMINAÇÃO DAS PARTES CONSTITUINTES	24
4.3	EXTRAÇÃO DE AMOSTRAS CRUAS	26
4.4	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS	27
4.4.1	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DO CATODO	27
4.4.2	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DO ANODO	30
4.4.3	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DOS SEPARADORES	31
5	RESULTADOS	33
5.1	RESULTADOS ACERCA DA SELEÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS LIBS UTILIZADAS	33
5.2	RESULTADOS ACERCA DA DESCARACTERIZAÇÃO DAS LIBS E DISCRIMINAÇÃO DAS PARTES CONSTITUINTES	34
5.3	RESULTADOS ACERCA DA EXTRAÇÃO DE AMOSTRAS CRUAS	39
5.4	SEPARAÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS	40
5.4.1	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DO CATODO	40
5.4.2	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DO CATODO DE CÉLULAS LCO	41
5.4.2.1	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DO CATODO DE CÉLULAS NMC	46
5.4.3	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DO ANODO	50
5.4.3.1	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DO ANODO DE CÉLULAS LCO	50
5.4.3.2	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DO ANODO DE CÉLULAS NMC	53
5.4.4	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DOS SEPARADORES	54
5.4.4.1	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DOS SEPARADORES DE CÉLULAS LCO	55

5.4.4.2	SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DOS SEPARADORES DE CÉLULAS NMC	57
5.5	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ICP-OES.....	58
5.5.1	RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE CÉLULAS LCO	59
5.5.2	RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE CÉLULAS NMC	64
6	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 20 anos tem havido uma busca por opções renováveis de energia, entretanto, por natureza, as energias renováveis costumam ser intermitentes, tornando necessário o uso de baterias para armazenamento dessa energia (Yang *et al.*, 2021). As baterias de Íon Lítio ou Li-Íon (LIBs, do inglês *Lithium-Ion Battery*) têm o domínio entre as baterias recarregáveis (Zheng *et al.*, 2018) e têm sido amplamente utilizadas, desde a década de 1990 (Zhu *et al.*, 2018). Foram destaque pelo prêmio Nobel de Química em 2019 (Rossini *et al.*, 2019) por suas características desejáveis de alta densidade de energia, baixo peso, pouca manutenção, ausência do efeito-memória e menores danos causados ao meio ambiente quando descartadas se comparada às baterias de chumbo-ácido ou à base de cádmio (LI *et al.*, 2012).

As LIBs possuem aplicações em equipamentos portáteis, como telefones celulares, *notebooks*, câmeras digitais e uma série de outros produtos eletrônicos de consumo; bem como em veículos elétricos e equipamentos de telecomunicações como estações rádio base (ERB) e retificadores (Yang *et al.*, 2021). Além da diversidade de áreas de aplicação, muitos países têm incentivado a venda de veículos elétricos, o que irá aumentar ainda mais a quantidade de LIBs no mercado (ZHOU *et al.*, 2015).

Uma célula de LIB é composta principalmente de catodo (terminal positivo), anodo (terminal negativo), eletrólito e separador. O catodo é composto de uma lâmina de alumínio revestida de óxido de lítio e outros metais de transição, como cobalto, níquel e manganês. O anodo é composto de uma lâmina de cobre, revestida de grafite. Os separadores vão entre os eletrodos (anodo e catodo) para evitar curto-circuito e são folhas finas de polipropileno. O eletrólito contém hexafluorofosfato de lítio (LiPO_4) mais carbonatos (ZHU *et al.*, 2018).

Dado que os principais constituintes das LIBs são obtidos de minerais, o desenvolvimento da indústria de LIBs afeta diretamente a demanda por recursos minerais. Segundo Walrecht *et al.* (2021), mais de 3 bilhões de toneladas de minerais serão necessários para produção de células de LIBs até 2050. Além da escassez e do aumento do preço das matérias primas que esse uso exacerbado pode acarretar, ainda deve-se levar em conta que para a extração e o refino desses materiais são exigidas grandes quantidades de energia e mão de obra, o que pode causar danos aos ecossistemas já fragilizados e reduzir a biodiversidade, além de expor profissionais a más condições de trabalho.

Outra consequência inevitável do grande volume de LIBs produzidas é o número de LIBs obsoletas. Em geral, a vida útil das LIBs varia de 3 a 10 anos (Zeng *et al.*, 2014), com isso, estima-se que foram geradas, anualmente, de 200 a 500 milhões de toneladas de LIBs obsoletas, até 2020. Apesar de serem menos poluentes que outros tipos de baterias, devido aos produtos orgânicos inflamáveis (eletrólitos) e substâncias tóxicas em sua composição, se destinadas a aterros, representam uma ameaça significativa ao meio ambiente e à saúde humana (Chen *et al.*, 2016). Além dessa etapa, há que se considerar os impactos ambientais negativos durante a extração de matéria-prima e em outras fases do ciclo de vida do produto. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias para reciclagem é necessário para resguardar metais não abundantes, extrair valor adicional dos materiais existentes, já que alguns dos metais constituintes tem alto valor agregado, além de contribuir para minimização do impacto ambiental negativo e estimular atividades sustentáveis na indústria, visando a economia circular.

Não existe uma lei universal que regule a destinação final das LIBs, cada país cria suas próprias diretrizes e leis. No Brasil existe a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que prevê “viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada” (lei 12.305/10). Sendo assim, as empresas têm responsabilidade em, ao fim da vida, dar a seu produto opções de reuso, reciclagem ou descarte que não com menor potencial de geração de impactos ambientais negativos. Se tratando das LIBs, descartar, além de ser um processo caro, significa desperdiçar metais não abundantes e com alto valor agregado; reutilizar é uma ótima opção, mas em algum momento isso não vai ser possível e a reciclagem se torna incontestavelmente a melhor opção, além de ser inevitável.

Para reforçar a PNRS, em 2019 o ministro do meio ambiente assinou o acordo setorial de Logística Reversa de Eletroeletrônicos (Ministério do Meio Ambiente, 2019). Para incentivar a reciclagem a nível industrial, o Senado Federal aprovou dia 17 de novembro de 2021 o Projeto de Lei n.º 6.545, que estabelece incentivos fiscais à indústria da reciclagem e cria o Fundo de Apoio para Ações Voltadas à Reciclagem (Favorecycle) e Fundos de Investimentos para Projetos de Reciclagem (ProRecycle) (Lei n.º 6.545). Ainda sobre a PNRS, em janeiro de 2022 foi publicado o Decreto Federal nº 10.936/2022, que traz novidades como a criação do Programa Nacional de Logística Reversa, o reforço à fiscalização e cumprimento de obrigações relacionadas a segmentos nos quais

já existem sistemas de logística reversa em vigência, a necessidade de destinação dos resíduos perigosos com características de inflamabilidade à recuperação energética e a previsão de planos de gerenciamento de resíduos sólidos específicos a microempresas e empresas de pequeno porte (lei nº 10.936/2022). Em 13 de abril de 2022 foi assinado o decreto nº 11.043, adicionando um anexo a PNRS, reforçando tópicos sobre a gestão de resíduos sólidos (LEI nº 11.043).

A recuperação de materiais de LIBs que alcançaram seu fim de vida tem sido uma área de pesquisa muito ativa. Hammad Al-Shammari *et al.* (2021) defendem que a reciclagem direta é a melhor estratégia de fim de vida para LIBs e apresentam um método de separação de materiais anódicos e catódicos. Nessa técnica, baterias de todos os tipos químicos (óxido lítio e cobalto - LCO; óxido de lítio, níquel, manganês e cobalto - NMC; óxido de fosfato de lítio e ferro - LFP; óxido de lítio e manganês - LMO; óxido de titanato de lítio - LTO; óxido de lítio, níquel, cobalto e alumínio - NCA) são trituradas juntas e, após a trituração uma solução aquosa de N-Metil Pirrolidona (NMP) é adicionada para separar os materiais ativos e os eletrodos (folhas de cobre e alumínio). Em seguida os materiais vão sendo separados e recuperados por densidade. Ao final do processo os materiais ativos de cada tipo de bateria (LCO, NMC, LMO, LFP e NCA) são separados e podem ser inseridos em ciclos produtivos de novas LIBs.

Outra técnica de reciclagem muito utilizada é a hidrometalurgia, que inclui, geralmente, um pré-tratamento e lixiviação¹ ácida. Xuan Yang *et al.* (2020) desenvolveram um bom exemplo de método a ser citado, no qual as LIBs do tipo NMC são descarregadas e manualmente desmontadas. O catodo é cortado em pequenos pedaços e imerso em solução de hidróxido de sódio (NaOH) até que o alumínio seja solubilizado. O material ativo segue para calcinação e em seguida para lixiviação ácida, que é realizada com ácido sulfúrico. Ao final do processo os metais lítio, cobalto, níquel e manganês são precipitados e recuperados.

Li *et al.* (2012) desenvolveram um método de reciclagem hidrometalúrgica para LIBs do tipo LCO, no qual os pré-tratamentos físicos incluem descarregar a bateria e desmontar manualmente, separar o catodo e cortá-lo com uma tesoura em pequenos

¹ “A **lixiviação** consiste na extração do constituinte solúvel de um sólido, que apresenta em sua composição o metal ou metais de interesse. Essa extração ocorre através do contato desse sólido com uma fase aquosa, que contém ácidos, bases ou agentes complexantes, que são os agentes lixiviantes em diferentes condições” (Silva B. T. M. (2018).

pedaços, que são imersos em solução de NMP assistida por ultrassom, e seguida de calcinação. O tratamento ultrassônico melhora a eficiência da separação dos materiais anódicos e a calcinação queima o grafite e mais alguma impureza, se houver. O pó de óxido de lítio e cobalto (LiCoO_2) resultante é submetido a lixiviação com ácido ascórbico e os metais lítio e cobalto são recuperados.

Trager *et al.* (2015) desenvolveram um método de reciclagem de LIBs que une técnicas mecânicas e pirometalúrgicas, o qual chamaram de EcoBatRec. Este inicia com a caracterização das baterias, segue para o descarregamento, desmontagem e esmagamento mecânico (cominuição). O material moído é submetido à pirólise autotérmica para que os eletrólitos sejam removidos. Estes são condensados e aproveitados. A partir disso o material segue por vários processos mecânicos de separação até que reste somente o material ativo e grafite, dos quais os autores desejam recuperar somente o lítio. Duas tecnologias de tratamento metalúrgico são investigadas para recuperação do lítio, são elas: evaporação à vácuo de lítio e recuperação do metal por destilação e evaporação do gás de arraste de lítio e recuperação de óxido de lítio. As duas técnicas submetem o material a 1400°C por 120 min e demonstraram resultados positivos e similares.

Várias abordagens acerca de técnicas de reciclagem de baterias, mais especificamente, de separação dos materiais catódicos e anódicos são possíveis, porém, a tecnologia estudada nesse trabalho de mestrado é menos destrutiva quando comparada às formas encontradas na literatura. Por não utilizar processos de cominuição das baterias, os materiais tendem a ser obtidos de forma mais pura, proporcionando maior potencial de retorno econômico e sustentabilidade ambiental ao processo. Além do fato de que almejou-se recuperar todos os materiais constituintes de LIBs, com o mínimo possível de perdas, e não apenas os metais valiosos. Ademais, poucos estudos exploraram especificamente a técnica de separação e recuperação dos materiais anódicos e catódicos.

O restante desse trabalho será dividido em: Capítulo 2, no qual serão apresentados o Objetivo Geral e os Objetivos Específicos, seguido pelo Capítulo 3, no qual é realizada uma revisão bibliográfica sobre LIBs e sua reciclagem. O Capítulo 4 é formado por Materiais e Métodos, onde toda as etapas da parte prática e laboratorial da pesquisa são descritas, além dos materiais necessários para a realização dos experimentos. No Capítulo 5 são descritos e também discutidos os resultados obtidos. O Capítulo 6 traz as Conclusões sobre os resultados obtidos. O trabalho é finalizado com citação das

Referências que foram utilizadas para formulação do texto. Há também um artigo, publicado como resultado dessa pesquisa de mestrado (SANTOS M. P *et al*, 2021).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa pesquisa foi desenvolver uma técnica de separação e recuperação dos materiais constituintes das LIBs. Teve-se como foco principal os componentes dos eletrodos, fazendo uso de um método não destrutivo, que seja aplicável à diferentes óxidos metálicos e encapsulamentos das baterias, culminando na reciclagem e fechamento do ciclo de vida do produto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir este objetivo, faz-se necessária a proposta dos seguintes objetivos específicos:

- i. Desenvolver técnica de separação para os componentes do catodo (alumínio e material ativo), fazendo uso de reagentes pouco agressivos ao meio ambiente;
- ii. Desenvolver técnica de separação para os componentes do anodo (cobre e grafite), fazendo uso de reagentes pouco agressivos ao meio ambiente;
- iii. Desenvolver técnica de separação para os plásticos dos separadores e seus contaminantes, fazendo uso de reagentes pouco agressivos ao meio ambiente;
- iv. Adaptar da técnica desenvolvida para LCO para eletrodos de outras químicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foi realizada revisão bibliográfica sistemática para que fosse possível reunir as informações disponíveis nesse capítulo. A forma sistemática é efetiva para pesquisas que exijam ineditismo e originalidade na contribuição, favorecendo o desenvolvimento de uma base sólida de conhecimento, facilitando o desenvolvimento da teoria em áreas nas quais há grandes massas de dados e fontes de informações, e, identificando áreas onde há oportunidades para novas pesquisas (CONFORTO *et al*, 2011).

3.1 BATERIAS DE ÍON LÍTIO – LIBS

As Baterias de íon lítio são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas. As LIBs representam o nível mais alto de desenvolvimento em sistemas de conversão de energia, pois há maior densidade de energia em relação ao peso (Wh/g), reduzindo seu custo e desempenho, o que pode expandir muito suas aplicações, viabilizando novas tecnologias que dependem do armazenamento de energia (NITTA *et al.*, 2015).

A primeira formulação de bateria de lítio ocorreu no fim da década de 70. Essa ideia foi estudada e amadurecida por décadas, até que a Sony Corporation apresentou, em 1991, a primeira LIB em forma de um produto que poderia ser comercializado. Nesse período, diversas empresas buscavam o desenvolvimento e fabricação das baterias a base de lítio, devido às vantagens da LIB comparada às demais tecnologias até então exploradas (BLOMGREN, 2017).

As LIBs são baterias recarregáveis compostas por dois filmes finos de eletrodo (um catodo e um anodo), eletrólito e separadores. O anodo é feito de cobre metálico e o catodo de alumínio metálico. O filme catódico é coberto pelo material ativo da LIB, contendo lítio associado a outros metais, como cobalto, níquel e manganês, agregados com um aglutinante polimérico, enquanto o anodo é coberto por grafite em pó. Estes filmes são enrolados geralmente em formas cilíndricas ou prismáticas (Dorella *et al.*, 2019). Os separadores evitam curtos-circuitos que podem ocorrer devido ao contato direto entre o anodo e o catodo. Geralmente são películas plásticas, finas e porosas, feitas de polietileno (PE) ou polipropileno (PP) (ZHU *et al.*, 2018).

As células variam em constituição de seus componentes internos, principalmente do material catódico, que pode ser formado por uma variedade de óxidos de metais de transição e lítio, como óxido lítio e cobalto (LCO); óxido de lítio, níquel, manganês e cobalto (NMC); fosfato de lítio e ferro (LFP); óxido de lítio e manganês (LMO); titanato de lítio (LTO); óxido de lítio, níquel, cobalto e alumínio (NCA); entre outros (Gaines *et al.*, 2018). A LCO foi a primeira forma de LIB comercializada e a mais bem-sucedida comercialmente, entretanto apresenta alto custo, devido a grande quantidade de cobalto em sua formulação. A partir disso muitos tipos diferentes de metais foram estudados como dopantes, substitutos parciais ou totais do cobalto e demonstraram desempenho promissor, surgindo, assim, os outros tipos de composição de LIBs citados acima.

As múltiplas opções presentes no mercado permitem que as LIBs sejam utilizadas em distintos setores de aplicação, servindo para tração de veículos elétricos (VEs, do inglês *Electric Vehicle*), armazenamento de energia gerada por sistemas fotovoltaicos, *backups* de energia para redes de telecomunicações e fontes de energia para eletrônicos diversos. O tipo de bateria que deve ser utilizado depende, então, da aplicação desejada, já que todas apresentam vantagens e desvantagens.

3.2 IMPORTÂNCIA DA RECICLAGEM DAS LIBS NO CONTEXTO DA ECONOMIA CIRCULAR

Em 1998 a revista *The Economics of Natural Resources* introduziu o conceito de Economia Circular (CE, do inglês *Circular Economy*), o descrevendo como uma maneira de gerenciar, mitigar e medir os sistemas econômicos lineares clássicos (Kneese, 1988). Atualmente entende-se como CE um sistema econômico que reduz a linearidade do sistema econômico tradicional e favorece o uso de processos regenerativos para manter a qualidade dos recursos e aumentar sua longevidade no sistema econômico (Reslan *et al.*, 2022). Trata-se de uma abordagem regenerativa projetada para reduzir o desperdício e com o objetivo de garantir a eco-sustentabilidade dos produtos pós-uso. Uma abordagem de CE para as LIBs representa o tópico central analisado em mais de 3000 pesquisas realizadas nos últimos 10 anos (MOSSALI *et al.*, 2020).

O conceito de CE enfatiza o fechamento do ciclo de vida do produto, partindo do princípio de que o crescimento econômico por si só não pode manter, e de forma alguma,

melhorar a qualidade ambiental existente e, para isso, a taxa de reciclagem precisa ser aumentada. Fechar o ciclo entre o final da vida do produto e sua produção permite a circulação de recursos, materiais e produtos e mantém materiais, energia e valor econômico dentro da economia pelo maior tempo possível (RAGOSSNIG *et al.*, 2019)

Em um cenário CE, o design das LIBs deve facilitar o segundo uso e o descarte final do produto através de uma marcação adequada, como por exemplo, códigos QR, tags RFID, uma padronização de formatos, estrutura e materiais de composição, uma estratégia de montagem reversível e uma estratégia de classificação clara de componentes perigosos internos (Gu *et al.*, 2017). Sobre esse tópico, a Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos EUA e o grupo europeu Eurobat, criam um grupo de trabalho para discutir e desenvolver soluções para as LIBs, o *Sustainable Ren-Design* (MOSSALI *et al.*, 2020).

As principais reservas naturais de lítio estão na China e na África do Sul, onde o mineral é extraído de rochas ígneas através de processos de torrefação e lixiviação (Meshram *et al.*, 2014). A extração é de fato dispendiosa, 20000 toneladas de água são necessárias para se obter 1 tonelada de lítio (Katwala, 2018). Além disso, essas fontes não são infinitas e foi previsto que até 2025 a demanda de lítio será maior que a oferta de mineração, a menos que as LIBs sejam reciclados com uma eficiência de 90% (Sonoc *et al.*, 2014). O lítio não é o único metal que impõe preocupações sobre sua disponibilidade, prevê-se que o uso de níquel exigirá 170 vezes a capacidade de extração atual, enquanto o cobalto é, atualmente, obtido por depósitos na República Democrática do Congo, sancionados por violações de direitos humanos (NKULU *et al.*, 2018).

Embora enormes quantidades de LIBs portáteis sejam produzidas e vendidas, de acordo com dados de 2014, apenas 29,5% da população as destinam adequadamente, contra 59,6% que armazenam em casa e 15,9% que as jogam nas lixeiras (Wang *et al.*, 2014). A reciclagem das LIBs permite reduzir o consumo de energia e as emissões de CO₂, economizar recursos naturais, evitando mineração e importações de materiais virgens, minimizar a toxicidade ambiental, criar um ganho econômico, diminuir o desperdício e gerenciar questões de segurança (Bankole *et al.*, 2013). Estima-se que a reciclagem de metais pode economizar 13% do custo da LIB por KWh, mas até 2015 menos de 3% das LIBs produzidas foram reciclados no mundo (SONOC *et al.*, 2015).

Um dos principais impulsionadores da reciclagem da LIBs é o valor econômico dos metais contidos no material ativo, representando 90% do valor total das baterias

(Lain, 2001). Em nível industrial, a maioria dos processos de reciclagem são desenvolvidos especificamente para as químicas LCO e NMC, que são extremamente lucrativas devido a grandes quantidades de cobalto (esses tipos químicos possuem de 20% a 40% de cobalto em sua composição) (Winslow *et al.*, 2018). Além da necessidade de desenvolver processos flexíveis, que sejam eficientes mesmo com a variabilidade de composições químicas, presença de impurezas, variabilidade de formatos (encapsulamentos) e novos desenvolvimentos do mercado, ainda existem outros desafios para reciclagem como o manuseio seguro das LIBs devido risco de incêndio, a escalabilidade e simplificação das etapas de pré-tratamento (DIEKMANN *et al.*, 2017).

Em um modelo de CE otimizada, os processos de reciclagem devem ser utilizados como opção de destinação final, desenvolvendo tecnologias com alta eficiência de recuperação e o menor impacto ambiental possível, permitindo economia de matéria prima primária, ganhos econômicos, redução do consumo de energia, minimização de resíduos e gerenciamento seguro de componentes prejudiciais (MOSSALI *et al.*, 2020).

3.2.1 Importância da Reciclagem das LIBs no Cenário da Transição Energética

Durante as últimas décadas tem havido uma preocupação crescente com as mudanças climáticas e as emissões de gases de efeito estufa (GEE), já que, como descrito em (IPCC, 2014), essas emissões aumentaram cerca de 10 bilhões de toneladas de CO₂ entre os anos de 2000 e 2010. Para conter a taxa de crescimento das emissões de GEE, os governos negociaram mudanças no cenário energético, dando início à Transição Energética (do inglês *Energy Transition*) estabelecendo compromissos com a geração e utilização de energia renovável, pensando na eficiência energética, culminando na redução das emissões.

A transição energética se refere à mudança do setor de energia global de sistemas baseados em fontes fósseis de produção e consumo de energia, para fontes de energia renováveis como eólica e solar. Uma das principais áreas de melhoria do sistema energético é a eletrificação dos sistemas mundiais de energia e a descarbonização da economia, migrando os veículos movidos a combustão para elétricos e implantação de sistemas de armazenamento de energia limpa (Salazar, 2021). Devido às características desejáveis das LIBs, estas são as baterias mais utilizadas em EVs e na armazenagem de energia gerada por sistemas fotovoltaicos.

Para que a Transição Energética seja possível deve haver políticas projetadas para fomentar o crescimento do mercado de energias renováveis e a inovação no armazenamento de energia limpa, além de redução de custos dessas tecnologias. Um exemplo de política que colabora para a Transição Energética é a “Lei Climática da União Europeia”, que em 21 de abril de 2021 anunciou que irá reduzir suas emissões de GEE em 55% até 2030, com base nos índices de emissão de 1990 e zerá-las até 2050. Como diretrizes, até 2030, pelo menos 40% dos carros em circulação deverão de ter baixa ou nenhuma emissão de CO₂, totalizando 30 milhões de EVs. Para os caminhões, a meta é de 80 milhões. A meta é também triplicar esse número até 2050 (Conselho da UE, 2021). As LIBs são importantes nesse cenário devido à sua capacidade de atender aos requisitos de energia e potência, elas podem lidar com os requisitos de um sistema de eletricidade descarbonizado e a eletrificação do transporte (ANNEGRET *et al.*, 2021).

Independentemente do impulsionamento garantido pelas políticas divulgadas pelos governos de vários países, as LIBs têm o domínio do setor de baterias de VEs e Veículos Híbridos Elétricos (HEV, do inglês *Hybrid Electric Vehicle*) há alguns anos. A Figura 1 mostra o crescimento no setor de HEVs e EVs, nos Estados Unidos, Europa e China, de 2013 até 2018. A vida útil das baterias nos veículos é de até 15 anos. Estima-se, que até 2030, 1,2 milhão de toneladas de LIBs tenham atingido o fim de sua vida útil, portanto, deve haver um incentivo global para reciclagem, senão, a sustentabilidade proposta pelo uso de EVs pode não se tornar real (YANG *et al.*, 2021).

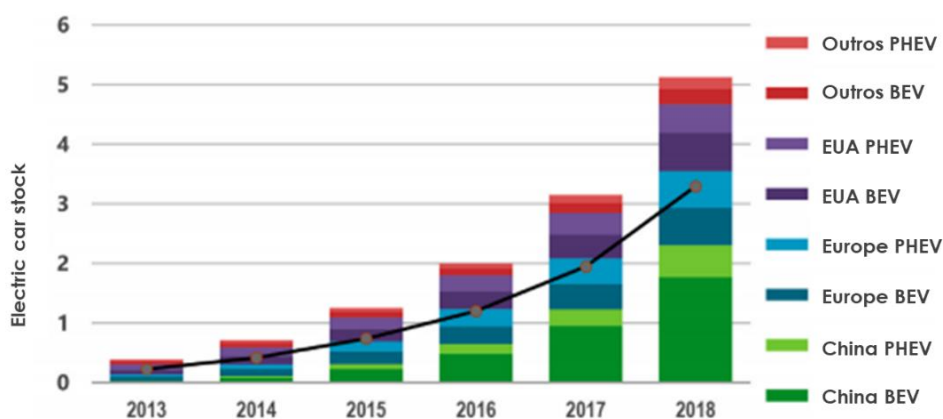


Figura 1 - Crescimento de HEVs e EVs.
Fonte: Adaptada de (Yang *et al.*, 2021).

2.1 PRINCIPAIS ALTERNATIVAS DE FECHAMENTO DE CICLO DE VIDA DAS LIBS

Embora inúmeras tecnologias estejam sendo estudadas para reciclar LIBs obsoletas, elas se fundamentam, basicamente, em três estratégias: hidrometalúrgicas, pirometalúrgicas e mecânicas, a qual é também chamada de reciclagem direta. As abordagens pirometalúrgicas dependem de métodos como fundição, redução, torrefação ou calcinação. Em contrapartida, os processos hidrometalúrgicos são baseados na lixiviação com ácidos inorgânicos e orgânicos, extração por solvente ou produtos químicos e precipitação (Windisch-Kern *et al.*, 2021). Estes podem ser combinados de diferentes maneiras, dependendo de fatores como quantidade, características do material disponível e valor dos materiais que podem ser recuperados (GAINES, 2018).

Os processos hidrometalúrgicos são considerados uma abordagem eficaz para reciclagem de LIBs por fornecerem alta eficiência de recuperação de metais, com alta pureza, baixa emissão de gases tóxicos, baixo custo e menor consumo de energia em comparação com a pirometalurgia. Porém os processos hidrometalúrgicos necessitam de mais etapas de processo, geralmente incluem etapas de pré-tratamento, lixiviação, separação e recuperação dos metais (SAMBAMURPHY *et al.* 2021; Li *et al.*, 2017).

Os processos pirometalúrgicos já são aplicados para reciclagem de LIBs em escala industrial, enquanto a maioria dos processos hidrometalúrgicos ainda estão em desenvolvimento. Isso se deve ao fato de que os métodos utilizados para recuperação dos metais das baterias, como cobalto, níquel e cobre, já são conhecidos em outras áreas da metalurgia. Entretanto, outros componentes das baterias, como lítio e alumínio são perdidos no processo, retirados como escória, e somente podem ser reutilizados se a escória for encaminhada para reuso, como em material de construção (Zhu *et al.*, 2018; Windisch-Kern *et al.*, 2021). Alternativas para superar as desvantagens da reciclagem de LIBs por pirometalurgia estão sob investigação por muitos pesquisadores e mesmo por empresas do ramo (WINDISCH-KERN *et al.*, 2021).

A reciclagem direta separa os diferentes componentes do material ativo por processos físicos, que recuperam materiais sem causar alterações químicas, permitindo a recuperação de material catódico reutilizável com tratamento mínimo (GAINES, 2018).

Muitas vezes as baterias passam por uma etapa de pré-tratamento para serem inseridas nos processos de reciclagem. O primeiro pré-tratamento necessário é submeter as baterias a processos de desmonte, destruição, partição manual ou mecânica. A partição

manual geralmente é aplicada para isolar o catodo, anodo e os demais componentes, como invólucros de plástico. Para recuperação dos óxidos é comum que o catodo seja submetido a um pré-tratamento para separação de material ativo e folha de alumínio. Para isso podem ser utilizados métodos de dissolução do aglutinante, lixiviação ou mesmo métodos mecânicos.

2.1.1 Separação de Materiais Catódicos: Material Ativo e Alumínio

Um aglutinante é utilizado para que o material ativo seja ligado à folha de alumínio do catodo, a dissolução deste permite que o óxido se desprenda e possa ser recuperado. Para isso um solvente orgânico pode ser selecionado. Um aglutinante conhecido utilizado nos catodos de LIBs é o PVDF (fluoreto de polivinilideno), para dissolvê-lo. Zhou *et al.* (2010) sugerem uso do solvente DMF (dimetilformamida), porém, este não o único aglutinante possível, se for utilizado PTFE (politetrafluoroetileno) outro solvente deve ser utilizado, como TFA (ácido trifluoroacético), então esta etapa deve ser estudada e desenvolvida de acordo com o tipo de bateria desejada.

Outro método utilizado para separar o material ativo é a dissolução da folha de alumínio. O NaOH (hidróxido de sódio) pode ser utilizado para realizar essa dissolução. Nan *et al.* (2005) dissolveram 98% da folha de alumínio utilizando NaOH em concentração de 10% em peso, a temperatura ambiente e tempo de reação de 5 horas. A desvantagem do método é a perda do alumínio.

Li *et al.* (2009) realizaram uma separação assistida por ultrassom para recuperação do material ativo. As baterias são trituradas e passadas por uma peneira de 12 mm. O material que passa pela peneira vai para lavagem ultrassônica e depois passa por uma peneira de 2 mm. O efeito de cavitação da lavagem ultrassônica gera uma força que solta o material ativo da folha de alumínio.

Uma abordagem mais simples para separar o material catódico é fazer uso de vácuo por pirólise. Os eletrólitos e o aglutinante são evaporados com alta temperatura e os materiais do catodo podem ser separados por peneiramento. Porém, a eficiência do processo não é alta, pois a temperatura necessária para a total evaporação dos aglutinantes deixa o alumínio quebradiço, dificultando peneiramento, além da geração de gases perigosos à saúde e ao meio ambiente (SUN *et al.*, 2011).

O método de pré-tratamento mais utilizado é o mecânico, o qual inclui trituração, peneiramento e separação magnética. Os processos podem ser secos ou úmidos e geralmente antecedem os processos hidrometalúrgicos (Chandan *et al.*, 2021). Na Tabela 1 é possível observar uma comparação entre os métodos de separação dos materiais catódicos, bem como as vantagens e desvantagens de utilização de cada um.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de métodos de pré-tratamento.

Adaptada de (Chandan *et al.*, 2021).

Método	Vantagens	Desvantagens
Dissolução por NaOH	Separação realizada com alta eficiência; Método simples.	Solução cara e alto grau de toxicidade; Resulta em efluente alcalino, que pode ser prejudicial ao meio ambiente.
Separação assistida por tratamento de ultrassom	Método não perigoso; Operação simples;	Investimento alto; Poluição sonora.
Tratamento térmico	Operação simples; Alta eficiência.	Investimento alto; Emissão de gases altamente tóxicos.
Mecânico	Facilidade de Operação.	Pode emitir gases altamente tóxicos; Separação pode não ser total.

2.1.2 Recuperação dos Metais do Material Catódico por Hidrometalurgia

Os processos hidrometalúrgicos são uma alternativa para reciclagem de LIBs com custos e consumo de energia relativamente baixos. O material ativo das baterias é lixiviado por meio de ácidos em baixa temperatura, e os metais de interesse podem ser recuperados, incluindo lítio.

Um processo hidrometalúrgico para reciclagem de materiais catódicos de LIBs pode ser categorizado em quatro etapas, que são lixiviação ácida, remoção de impurezas, recuperação de metais como níquel, cobalto e manganês e por último, recuperação do lítio. Inicialmente os eletrodos positivos são misturados com um ácido, de preferência fraco, e levados a tanques de lixiviação, então metais como lítio, níquel, cobalto, manganês, ferro e alumínio são solubilizados. As impurezas são removidas por meio do ajuste de pH da solução. Em seguida, os metais podem ser recuperados por meio de precipitação química ou extração com solvente. Após a recuperação dos metais, o restante

da solução, enriquecida com lítio, é transferida para a etapa de recuperação de lítio, na qual o lítio pode ser recuperado por precipitação química ou por cristalização por destilação (JUNG *et al.*, 2021).

Nos últimos 10 anos, muitos métodos de reciclagem por hidrometalurgia foram desenvolvidos, fazendo uso de diversos reagentes ácidos, visando a recuperação dos metais dos diferentes materiais catódicos das LIBs. Zhang *et al.* (1998), Contestabile *et al.* (2001) e Takacova *et al.* (2016) investigaram a lixiviação de dióxido de lítio-cobalto (LiCoO_2), o material catódico de LIBs do tipo LCO, com ácido clorídrico (HCl). Com base nos melhores resultados experimentais a extração de cobalto e lítio pode atingir 100 % a 80 °C, com 2,0 M de concentração de HCl em 90 min; ou em 60 min, com 4,0 M de concentração. Wang *et al.* (2009) estudaram a lixiviação de cobalto, manganês, níquel e lítio, de baterias dos tipos LCO, NMC e LMO, alcançando 99% de lixiviação desses metais com 4,0 M de HCl a 80 °C em 60 min.

Castillo *et al.* (2002) estudaram a lixiviação de lítio e manganês de bateria do tipo LMO com ácido nítrico (HNO_3) e concluíram que 100% do lítio e até 95% do manganês podem ser lixiviados com 2,0 M HNO_3 , a 80 °C, em 120 min. Li *et al.* (2011) estudaram a lixiviação dos metais das baterias LCO e LMO usando uma concentração mais baixa de ácido nítrico (HNO_3), com auxílio de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Até 99 % de cobalto e lítio podem ser lixiviados com 1 M de HNO_3 mais 1,7 % (em volume) de H_2O_2 , a 75 °C, em 30 min. A desvantagem de usar HNO_3 é que a lixiviação com HNO_3 gera NO_x , que é um poluente atmosférico e, portanto, precisa ser retido para tratamento.

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi muito estudado como reagente para lixiviar o material catódico, tanto individualmente como com adicionais, apresentando resultados distintos e promissores. Sun *et al.* (2011) descobriram que com 2,0 M de H_2SO_4 , pode-se obter uma eficiência de 76 % na lixiviação. Com H_2SO_4 em uma concentração de 3,0 M e temperatura de 70 °C, Nan *et al.* (2017) mostraram que pode-se atingir 99 % de eficiência de lixiviação, no entanto, a maior concentração de ácido não é totalmente favorável ao processo, já que aumenta o consumo geral de reagentes para recuperação dos metais. Yang *et al.* (2020) explanaram um processo de lixiviação e precipitação com H_2SO_4 e carbonato de cálcio para co-precipitação dos metais presentes nos catodos de LIBs do tipo NMC. Várias concentrações, de ambos os materiais, foram testadas e a que atingiu melhor resultado foi 3,0 M de H_2SO_4 e 3 % (em volume) de carbonato, com tempo

de reação de 60 min e temperatura de 80 °C. As eficiências de lixiviação foram: 97,8% para lítio, 98,1% para Ni, 96,5% para Co e 97,0% para Mn.

Wang *et al.* (2012) dissertaram sobre a lixiviação de materiais catódicos de LIBs usando H_2SO_4 e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) como agente redutor. As melhores condições encontradas, nas quais 99,95% de Co e 99,71% de lítio foram obtidos, continham 3,0 M de H_2SO_4 e 0,25 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a 90 °C por 3 horas e razão líquido/sólido 15:1.

Furlani *et al.* (2006) estudaram uso de glicose como agente redutor, em conjunto com o lixiviante H_2SO_4 . A glicose é um produto não tóxico e de baixo custo, se mostrando reagente inovador e ecologicamente correto para reciclagem. A lixiviação de Co ocorreu com eficiência de 88 %. Lítio, cobalto e os outros metais lixiviados podem ser recuperados por meio de precipitação, extração com solvente ou cristalização.

Zhuang *et al.* (2019) relataram o uso de ácido fosfórico (H_3PO_4) com adição de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) para lixiviar o material catódico de uma LIB do tipo NMC. As concentrações ideais foram de 0,2 M de ácido fosfórico e 0,4 M de ácido cítrico, por 30 minutos a 90 °C, com uma razão de sólido/líquido de 20 g/L. As eficiências de lixiviação alcançadas foram: 100 % para lítio, 93,38 % para níquel, 91,63 % para cobalto e 92,00 % para manganês.

Li *et al.* (2012) propuseram a lixiviação do material catódico gasto de LIBs do tipo LCO com ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). As condições ideais de reação foram encontradas em 1,25 M de ácido ascórbico, a 70 °C por 20 min, com razão sólido/líquido de 25 g/L. Os resultados obtidos foram: 94,8 % Co e 98,5 % de lítio lixiviados para a solução.

Na biolixiviação usa-se um grupo de micro-organismos para dissolver sulfetos minerais. Essa técnica tem sido estudada para lixiviar os metais presentes no material catódico das LIBs. As bactérias acidófilas mais citadas são AFs (*Acidithiobacillus ferrooxidans*). Mishra *et al.* (2008) mostraram que a lixiviação dos metais de catodos de baterias LCO é possível com essas bactérias. O cobalto é lixiviado com mais facilidade do que o lítio.

2.1.3 Recuperação de Metais do Material Catódico por Pirometalurgia

Comumente processos pirometalúrgicos funcionam numa temperatura próxima a 1500 °C e recuperam Co, Ni, Mn e Cu, mas não Li, Al ou quaisquer compostos orgânicos. Porém pesquisadores têm se dedicado à criação de tecnologias para que a recuperação do lítio seja possível. Georgi-Maschler *et al.* (2012) estudaram um método de recuperação de lítio. O processo de fundição redutiva transformou ferro, cobalto, níquel e manganês das baterias testadas em ligas metálicas e o lítio, que foi para a escória do processo foi recuperado por meio de lixiviação por H₂SO₄.

Trager *et al.* (2015) utilizaram evaporação a vácuo para recuperar lítio. Foi realizada uma evaporação seletiva do material catódico e com temperaturas acima de 1400 °C foi possível evaporar o lítio, que posteriormente deverá ser recuperado. Mesmo que seja possível recuperar o lítio, isso é realizado por um processo adicional, acrescentando complexidade ao processo, além de tempo, infraestrutura e investimento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para que a separação dos materiais catódicos e anódicos seja possível são necessárias algumas etapas. Essas etapas são descritas na Figura 2 e nos tópicos seguintes dessa sessão.

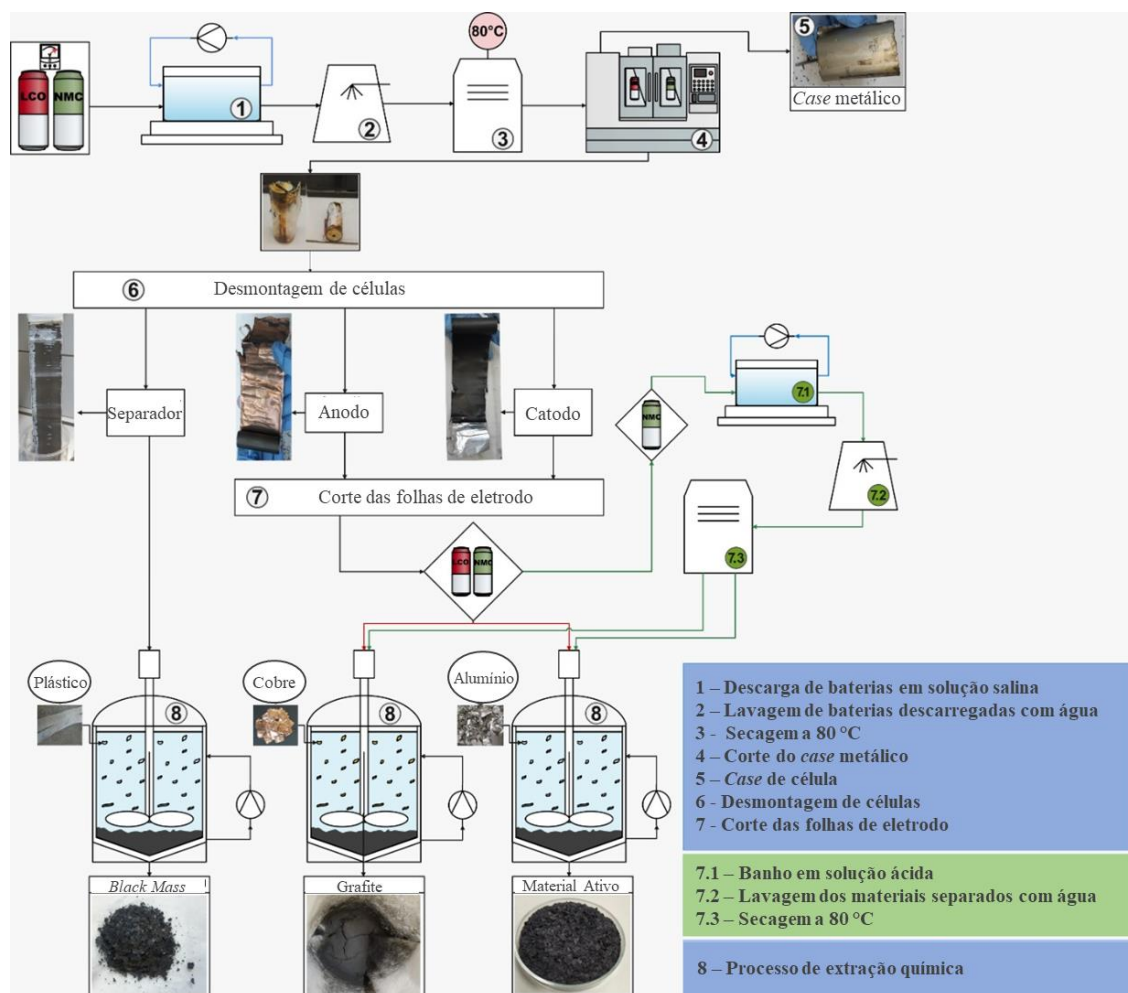


Figura 2 - Etapas para separação dos materiais catódicos e anódicos.

Fonte: Modificada de Santos M. P. *et al*, 2021.

4.1 SELEÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS LIBS UTILIZADAS

A coleta do material foi realizada a partir da doação de células de LIBs, coletadas e armazenadas pela empresa Energy Source, localizada na cidade de São João da Boa Vista, em São Paulo. A Energy Source é uma empresa que realiza reparo, reuso e descaracterização com LIBs, realizando toda a logística reversa e fechamento de ciclo

desse produto. Essas células de baterias foram testadas e declaradas impróprias para reuso, pela própria empresa.

Foram consideradas 50 células de formato cilíndrico, modelo 18650 (Figura 3) de composição química LCO, 50 LIBs cilíndricas 18650 do tipo NMC. Essas células são provenientes de eletrônicos diversos de variados fabricantes, para que se pudessem testar os processos de reciclagem com material heterogêneo.

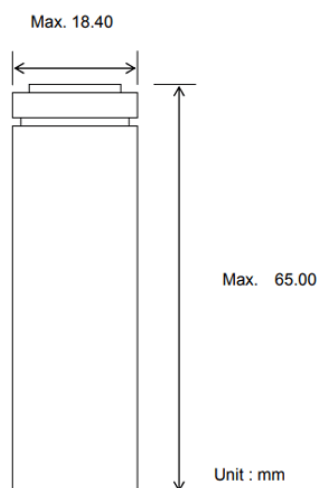


Figura 3 - Modelo de bateria 18650
Fonte: Modificada de somanytech.com.

A classificação do material foi feita levando em consideração sua composição química. Para isto pesquisaram-se os *datasheets* e Ficha de Dados de Segurança (MSDS, do inglês *Material Safety Data Sheet*) das baterias, de acordo com o código presente na parte externa das células. As baterias cujas informações de composição química não foram encontradas não foram selecionadas para os testes.

As células selecionadas para os estudos, em princípio identificadas como LCO, estão descritas na Tabela 2 e células inicialmente identificadas como NMC estão descritas na Tabela 3. A quantidade total das células LCO foi dividida ao meio para seguirem por processos diferentes, 25 células passaram por um processo puramente mecânico, que foi denominado como extração de amostras cruas, e o restante passou pela extração química. Já das NMC, 6 seguiram para extração de amostras cruas, 28 células seguiram para extrações químicas, 12 foram utilizadas em testes, 2 foram perdidas e duas descartadas por estarem queimadas internamente. As células NMC não foram divididas ao meio (metade para amostra crua e metade para separação química), porque era necessário

utilizar células em testes de reagente e quando o reagente fosse definido o processo de separação precisava ser validado, então, foi preciso que um número grande de células fosse submetido a estes testes, além de ter havido contratempos (células perdidas e queimadas). O processo de separação com as células LCO já havia sido testado em (Ronchini, 2019). As Tabela 4 e Tabela 5 resumem as destinações que as células tiveram.

Tabela 2 - Células LCO selecionadas

Numeração Lab.	Fabricante	Cor	Código Fabricante	Quantidade
26, 27, 28, 29, 30	BAK	verde	18650C4	5
25, 36, 37	LG	marrom	LGABC418650	3
47, 48, 49	LG	laranja	LGDB218650	3
2, 3, 4, 14	LG	rosa	LGDBB31865	4
15, 44, 45, 46	LG	nude	ICR18650S2	4
16, 17, 18	MOLI	verde	ICR 18650H	3
34, 35	MOLI	lilás	ICR18650J	2
41, 42, 43	Panasonic	azul	CGR18650C	3
23, 24	Panasonic	verde	CGR18650D	2
50	Samsung	azul	ICR18650-20B	1
11	Samsung	rosa	ICR18650 26A	1
5, 6, 7, 8	Samsung	rosa	ICR18650-26C	4
1, 9, 10, 12, 13	Samsung	rosa	ICR18650 26F	5
19, 20, 21, 22	Samsung	verde	ICR18650 30B	4
31, 32, 33	Sanyo	roxa (isolante amarelo)	UR18650ZTA	3
38, 39, 40	Sony	verde	US18650G5 / US18650GR	3

Tabela 3 - Células NMC selecionadas

(continua)

Numeração Lab.	Fabricante	Cor	Código fabricante	Quantidade
3, 4, 6, 7, 8, 10, 11	ATL	azul	INR18650	7
26, 27, 28, 29	BAK	verde	B18650CA	4
12, 13, 17	LG	verde	LGDAHB21865	3
40, 41, 42, 50	LG	verde	LGDC118650	4
30, 31	Samsung	verde	ICR18650-22E	2
1, 5, 9	Samsung	rosa	ICR18650-26H	3
44, 45, 49	Sanyo	vermelha (isolante roxo ou branco)	UR18650A	4
46, 47, 48	Sanyo	vermelha (isolante rosa)	UR18650W2	3
2, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 24, 25	Sony	verde	US18650G7 / US18650GR /	9

Tabela 3 - Células NMC selecionadas

(conclusão)

35, 36, 37	Panasonic	verde	GCR18650AF	3
32, 33, 34	Panasonic	verde	GCR18650CG	3
38, 39	Panasonic	lilás	CGR18650CF	2
21, 22, 23	Panasonic	lilás	CGR18650DA	3

Tabela 4 - Separação das células LCO de acordo com tipo de processo que seguirão

Tipo de processo	Numeração de célula
Amostras Cruas	1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 15, 16, 19, 20, 23, 25, 26, 27, 28, 31, 34, 36, 38, 41, 42, 44, 47, 48
Processos químicos de extração	4, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 24, 25, 29, 30, 35, 37, 39, 40, 43, 45, 46, 47, 49, 50

Tabela 5 - Separação das células NMC de acordo com tipo de processo que seguirão

Tipo de processo	Numeração de célula
Amostras Cruas	7, 12, 14, 35, 40, 43.
Testes (catodo)	3, 4, 6, 8, 10, 11, 21, 22, 23, 37, 38, 39
Perdidas	20 e 24
Descartadas	27 e 28
Processos químicos de extração	1, 2, 5, 9, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50

4.2 DESCARACTERIZAÇÃO DAS LIBS E DISCRIMINAÇÃO DAS PARTES CONSTITUINTES

Depois de selecionadas as células foram identificadas. Para isso as mesmas foram numeradas e descritas conforme suas características de cor, código, fabricante, peso e estado visual de conservação. Na Figura 4 tem-se uma célula já identificada.

Em seguida as células foram abertas e desmontadas, de forma individual. A abertura inicial foi realizada com auxílio de uma esmerilhadeira, realizando-se cortes superficiais, circundando os polos das células, seguido de um corte longitudinal, como pode ser visto na Figura 5. Esse corte só atingiu o *case* das células, de forma que não fragmentasse os componentes internos.

A retirada do *case* foi realizada com auxílio de um alicate e o restante da desmontagem foi feita manualmente. Então, plásticos externos, casca metálica, eixo central, isolantes, eletrodos e separadores foram cuidadosamente separados e pesados. A pesagem foi realizada em balança de precisão, pesou-se três vezes cada item e foi

Com isso já foi possível calcular a quantidade média dos materiais constituintes das células, a perda de massa total ocasionada pela abertura e desmontagem das células, bem como as perdas em cada eletrodo. Também pôde-se analisar a presença de grafite e, material ativo nos separadores.

4.3 EXTRAÇÃO DE AMOSTRAS CRUAS

Denominam-se amostras cruas, amostras de materiais que não passaram por nenhum processo químico ou qualquer outro que possa mudar a estrutura ou composição original do material. Esses materiais permanecem, então, da forma como são encontrados no interior das LIBs.

A extração das amostras cruas foi feita de uma forma puramente mecânica e manual. No anodo, o material que se deseja analisar é o grafite, que está presente em forma de um pó, bem fino, aderido às finas lâminas de cobre. A camada de grafite foi raspada e separada do cobre com o auxílio de uma espátula.

No catodo, o material a ser analisado é o material ativo (óxido metálico). Este é o principal material a ser recuperado das LIBs. Ele também está em forma de pó, aderido às finas lâminas de alumínio. O procedimento foi o mesmo realizado no anodo, no qual o material ativo foi raspado e separado das folhas de alumínio com auxílio de uma espátula.

Nos separadores, frequentemente, ocorre adesão dos materiais anódicos e catódicos. Com isso, tem-se uma face da fita plástica recoberta por grafite e outra recoberta por material ativo e a essa mistura dá-se o nome de *black mass*. O *black mass* foi raspado com auxílio de uma espátula e uma amostra foi preparada.

Após preparadas, as amostras foram enviadas à Central Analítica da Unicamp, para serem analisadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*). O ICP-OES detecta e quantifica os metais presentes na amostra. Nesse caso, em todas as amostras foram analisados os seguintes metais: cobalto, lítio, níquel, manganês, alumínio e cobre.

4.4 SEPARAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

4.4.1 Separação Química dos Materiais do Catodo

A separação dos materiais catódicos, ou seja, o processamento químico do catodo, é o foco principal dessa pesquisa de mestrado, na qual desejava-se, basicamente, extrair o material ativo, sem danificar a folha de alumínio. Para isso foi necessário definir o reagente, a concentração da solução, definir como o catodo era inserido na solução, a proporção catodo: solução, tempo de reação, método e velocidade de agitação e foi estudado, ainda, o número máximo de vezes de reuso da solução (sem adequação de pH).

Para escolha do reagente foram levados em consideração a facilidade de compra, preço, agressividade ao meio ambiente e eficiência na extração do material ativo. Várias concentrações da solução foram testadas, até se encontrar um ponto ideal que apresentava nível aceitável de corrosão da fita de alumínio e eficiência alta na extração do material ativo. Foram realizados testes de separação dos materiais com catodo inteiro e em pedaços de diversos tamanhos, esses pedaços eram inseridos na solução e agitados, até que a separação dos materiais catódicos fosse total, ou o mais próximo disso, e os alumínios eram retirados e lavados. O material ativo fica na solução, e é recuperado por meio de filtração. Essa solução, depois de filtrada pode ser utilizada novamente. A Figura 7 resume o passo a passo do processo de extração do material catódico de células LCO.

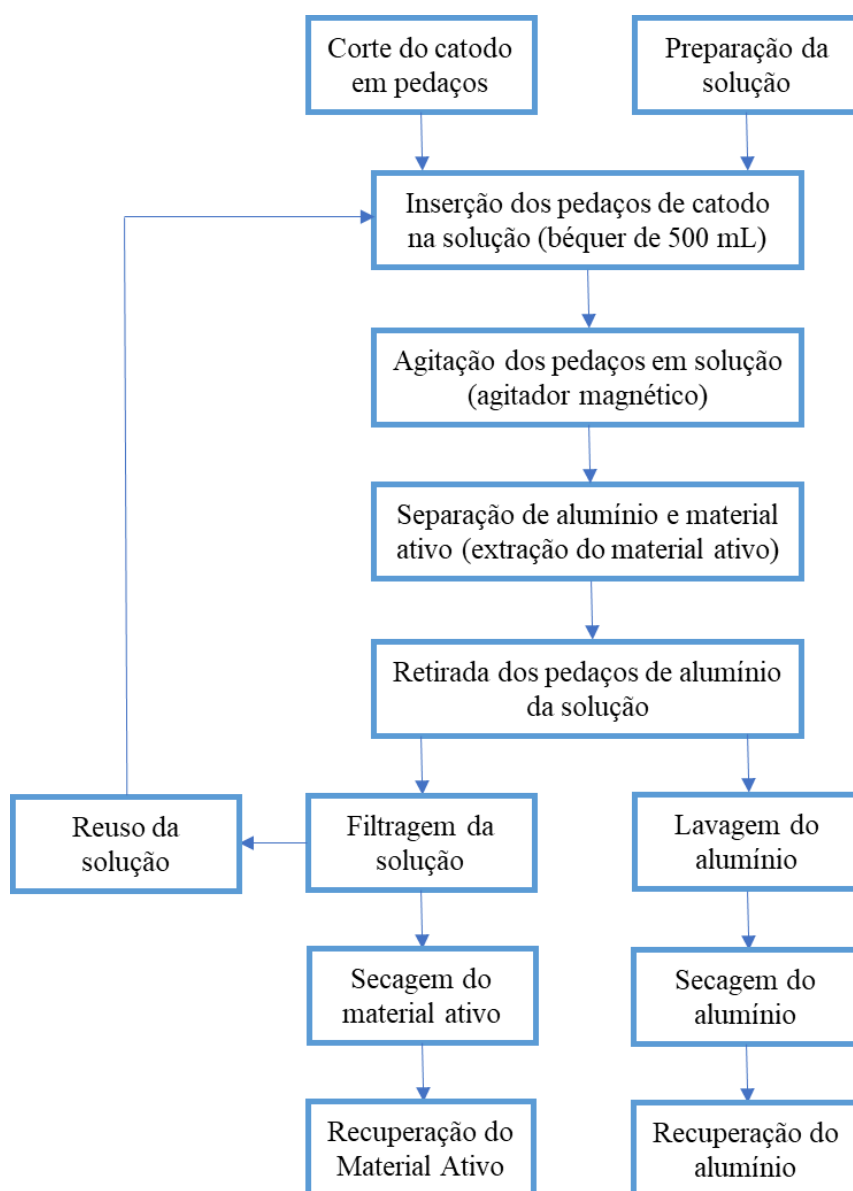


Figura 7 – Passo a passo para separação do material catódico – células LCO

O processo de separação dos materiais catódicos foi muito parecido para catodos do tipo LCO e NMC, salvo que foi necessário um pré-tratamento para catodos NMC. Esse pré-tratamento age na dissolução do aglutinante que é utilizado para que o material ativo seja ligado à folha de alumínio do catodo. A dissolução deste permite que o óxido se desprenda do alumínio quando o catodo é inserido no mesmo processo desenvolvido para os catodos de células LCO. A Figura 8 resume o passo a passo do processo de extração do material catódico de células NMC:

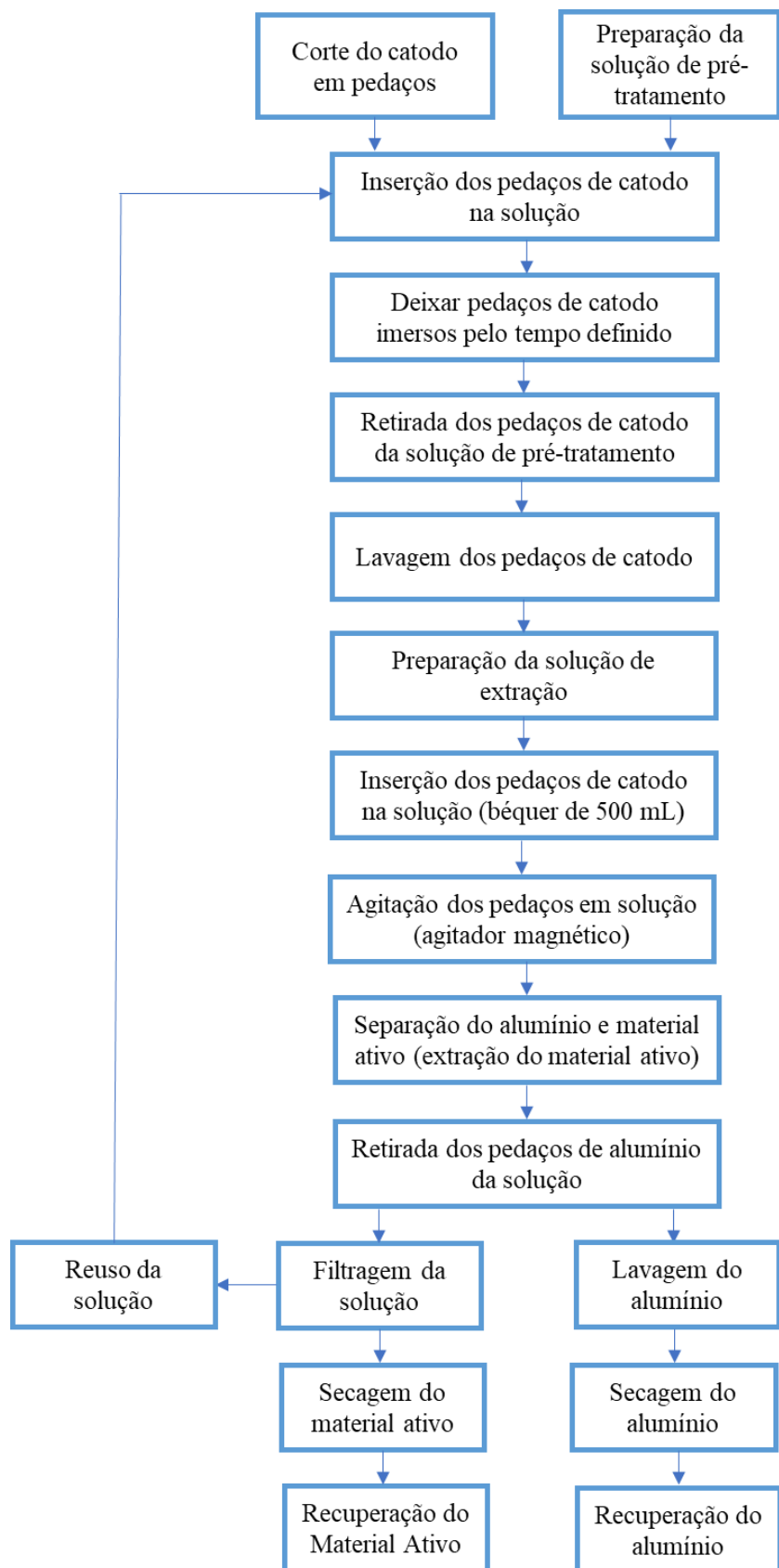


Figura 8 - Passo a passo separação material catódico - células NMC

4.4.2 Separação Química dos Materiais do Anodo

A metodologia utilizada para separação dos materiais anódicos foi bem parecida à utilizada aos materiais catódicos de células LCO. Nessa etapa desejava-se extrair o grafite, sem danificar a folha de cobre. A metodologia para anodos de célula de composição química LCO e NMC é a mesma, exemplificada no fluxograma apresentado na Figura 9.

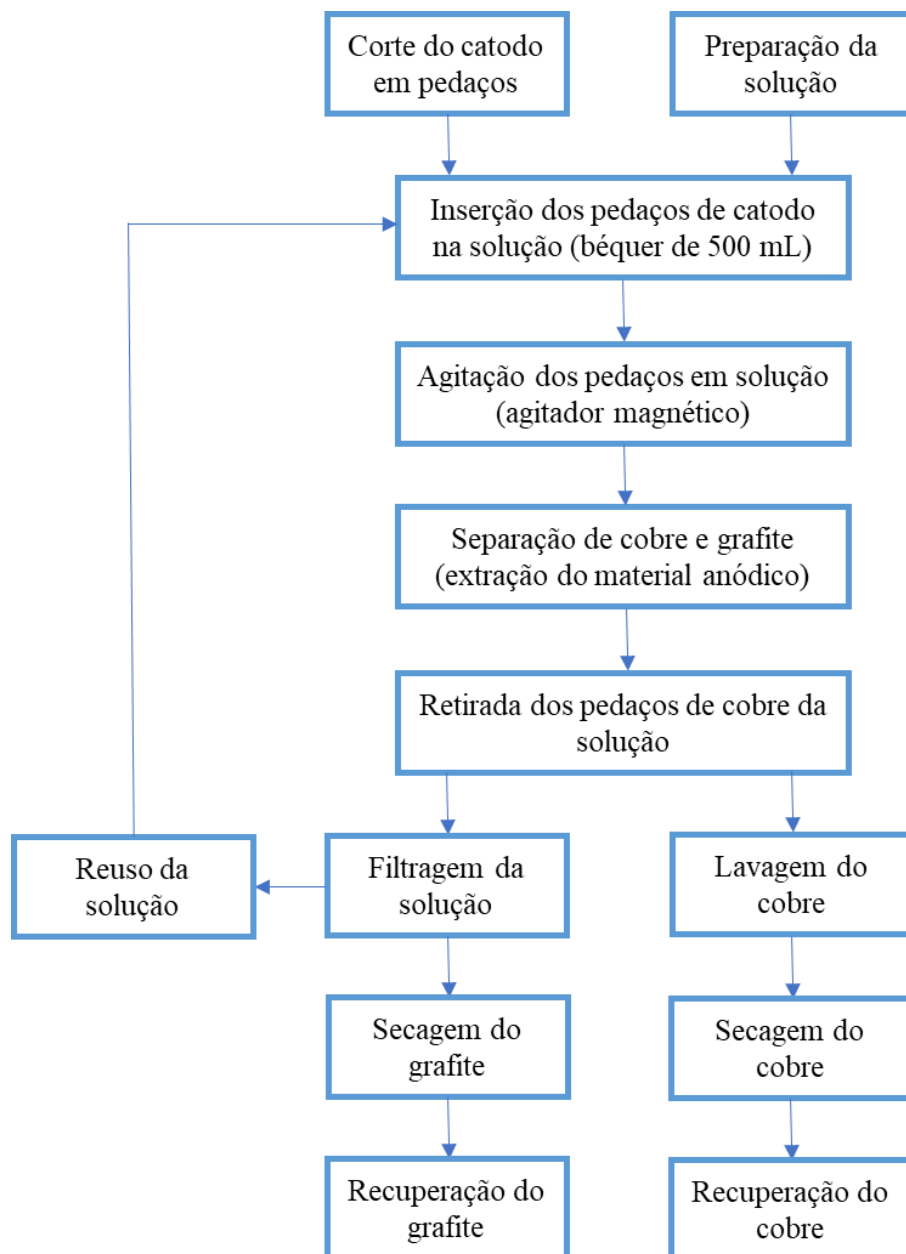


Figura 9 - Passo a passo separação material anódico - células LCO e/ou NMC

4.4.3 Separação Química dos Materiais dos Separadores

A metodologia utilizada para extração do material aderido aos separadores, aqui chamado de *black mass*, foi bem parecida à utilizada na extração de material ativo e grafite. Nessa etapa deseja-se extrair o *black mass*, sem danificar a folha de plástico. O reagente utilizado para extração não é o mesmo utilizado nos processos de extração do anodo e catodo. O fluxograma da Figura 10 demonstra o fluxo metodológico utilizado.

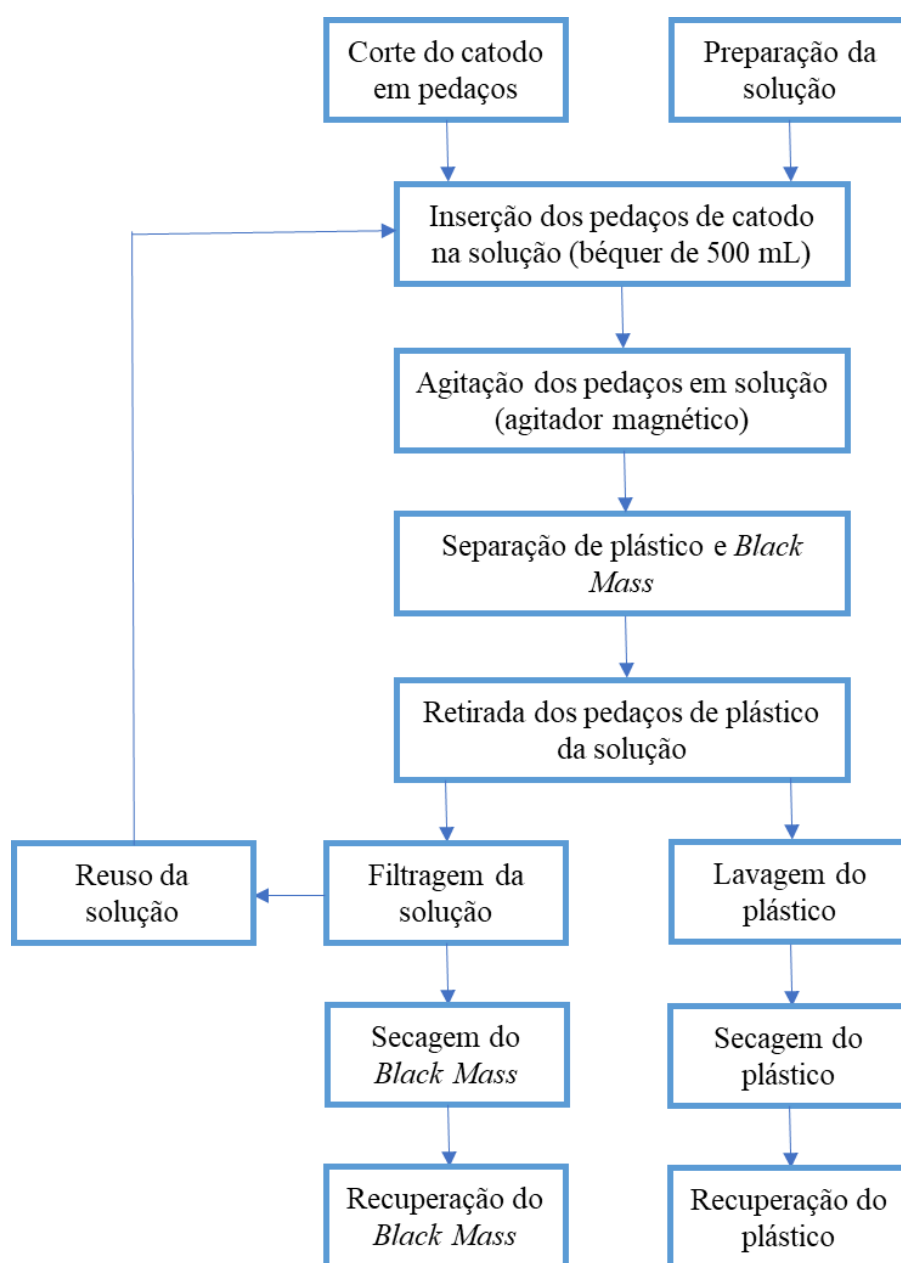


Figura 10 - Passo a passo da separação dos materiais dos separadores - células LCO e/ou NMC

5 RESULTADOS

5.1 RESULTADOS ACERCA DA SELEÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS LIBS UTILIZADAS

As baterias do tipo LCO foram as primeiras desenvolvidas e por um tempo dominaram o mercado, portanto, ainda existem muitas células obsoletas dessa composição represasdas por fabricantes e distribuidores, principalmente baterias que foram utilizadas em celulares e notebooks. Porém, elas não são mais fabricadas há cerca de 5 anos, deram lugar a NMC, principalmente, seguidas de LMO e LFP, mostrando que o cenário de baterias obsoletas tende a mudar em breve (Mossali *et al.*, 2020).

Quando foi realizada a seleção das células para essa pesquisa de mestrado, buscaram-se células cilíndricas, 18650, na Empresa Energy Source e o gráfico que mostra a proporção de tipos químicos de células pode ser visto na Figura 11. Na figura fica claro que não foi possível classificar de acordo com a composição química boa parte das células (N.I. significa Não Identificadas) e que a quantidade encontrada de células LCO e NMC foi a mesma. Vale lembrar que esse gráfico não necessariamente representa a proporção de tipos de células obsoletas no mercado, ele é resultado de uma amostra pequena (83 células), de um formato específico, que não engloba baterias de celular, advindas de um número restrito de fornecedores que forneciam à empresa Energy Source. As células NCA, LMO, mistas e algumas das não identificadas não foram utilizadas, já que não fazem parte do escopo desse trabalho.

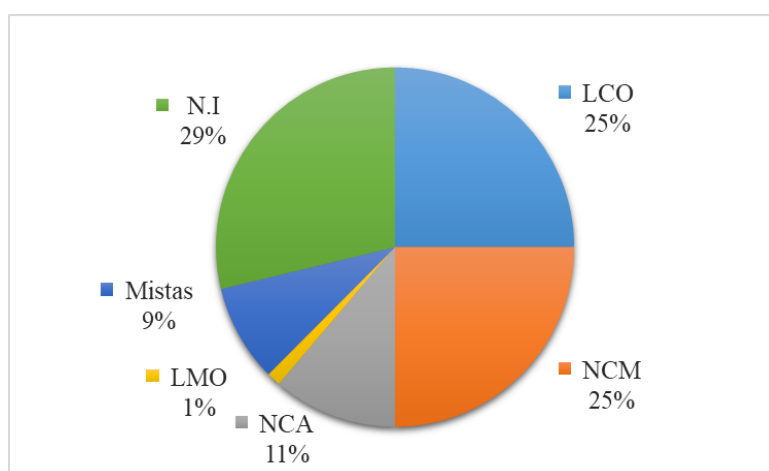


Figura 11 - Proporção de tipos químicos de células analisadas.

5.2 RESULTADOS ACERCA DA DESCARACTERIZAÇÃO DAS LIBS E DISCRIMINAÇÃO DAS PARTES CONSTITUINTES

Durante a separação das partes constituintes das células algumas características imprevistas puderam ser observadas, como materiais catódicos e anódicos de coloração diferente da esperada. As células LCO, fabricante Sanyo, código UR18650ZTA, numeradas em laboratório como 31, 32 e 33 apresentavam material catódico cinza claro, como pode ser visto na Figura 12. O grafite da célula LCO numerada como 19 também se apresentava cinza claro. Neste caso depreende-se que a coloração diferente advém de algum evento durante o ciclo de vida da célula, não de fabricação, já que outras células semelhantes (20, 21 e 22) não apresentavam tal característica, diferindo da célula Sanyo, na qual todas as células desse fabricante apresentavam mesma coloração catódica (acinzentada), indicando que há um fator diferencial em sua composição.

Das NMC, as células LG, código LGDC118650 apresentavam anodo e catodo recobertos por material branco (camada fina de pó) e as células Panasonic, código CGR18650DA apresentavam anodo recoberto com pó esbranquiçado. As MSDS dessas baterias que visualmente possuíam algum elemento incomum em sua composição foram pesquisadas. As MSDS de UR18650ZTA e LGDC118650 não foram encontradas, e a MSDS de CGR18650DA não traz nenhuma informação adicional.



Figura 12 - Catodo de células LCO 31, 32 e 33.

Muitas células apresentaram possíveis sinais de superaquecimento interno. Em algumas células nem foi possível a separação dos eletrodos, pois estes estavam queimados e fundiram-se ou apresentavam-se tão frágeis que se quebravam com um simples toque. Outras apresentavam partes escurecidas e oxidadas. Muitos separadores tinham marcas de queimado e estavam com coloração acinzentada. A Tabela 6 mostra quais células LCO apresentaram os efeitos descritos, e a Tabela 7 descreve os mesmos efeitos para células NMC. A partir disso é possível perceber alguns dos efeitos do aquecimento de uma célula, e como isso pode interferir internamente, mesmo que os sinais não cheguem à parte externa. Vale ressaltar que apenas as partes em que está evidenciado que se quebrou completamente ou que a separação manual não foi possível foram descartadas, as demais seguiram para o processo químico de separação.

Tabela 6 - Características de aquecimento interno observadas em células LCO

Nº célula	Características de aquecimento interno observadas em:			situação
	ANODO	CATODO	SEPARADORES	
21		X	X	Colados
41		X		Quebradiço
43		X		Quebradiço
44	X			Quebradiço
45		X		Quebradiço
47	X			Quebradiço

Tabela 7 - Características de aquecimento interno observadas em células NMC
(continua)

Nº célula	Características de aquecimento interno observadas em:			Situação
	ANODO	CATODO	SEPARADORES	
1	X		X	Colados e anodo quebradiço
3		X		Quebradiço
4		X		Ressecado e quebradiço
5		X		Ressecado e quebradiço
6		X		Ressecado
8		X		Quebradiço
9	X		X	Colados e catodo quebradiço
11	X	X		Quebradiços
15	X			Quebradiço

Tabela 7 - Características de aquecimento interno observadas em células NMC (conclusão)

16	X	X	X	Colados (anodo se quebrou completamente)
18		X		Quebradiço
27	X	X	X	Colados (separação não foi possível)
28	X	X	X	Colados (separação não foi possível)
29	X	X	X	Colados
32	X	X	X	Colados
34	X		X	Colados
35		X	X	Colados
36	X		X	Colados
39	X		X	Colados
42		X	X	Colados
43	X		X	Colados
44	X		X	Colados
46		X		Ressecado e quebradiço
47		X	X	Colados e catodo quebradiço
48		X	X	Colados e catodo quebradiço
49	X			Anodo se quebrou completamente
50		X		Ressecado e quebradiço

Atentou-se também à impregnação de materiais (material ativo e grafite) aos separadores. Essa observação é importante pois o material obtido dos separadores (*black mass*) representa uma parcela do material ativo que está impura, contaminada com grafite, resultando em uma nova etapa de separação de materiais que não seria necessária se a impregnação não existisse, e consequentemente uma etapa adicional de purificação para o material ativo. A cada célula aberta foi observada a presença de *black mass* nos separadores e para as células LCO o resultado encontrado foi que 78% possuíam traços do material, enquanto para NMC esse número foi de apenas 28%.

Durante a desmontagem, embora este procedimento tenha sido realizado na capela, sente-se o cheiro do eletrólito, em algumas células foi possível observar que os eletrodos estavam úmidos em sua superfície, mas essa umidade desaparecia rapidamente, conforme o eletrólito evaporava. O peso dos eletrólitos, foi determinado, então, comparando-se peso da célula fechada e peso total de seus constituintes, depois de separados.

Muitos artigos abordam a caracterização de células, descrevendo a constituição de cada parte e a proporção em que são usadas para formar uma célula de LIB. Um deles foi selecionado para que comparações fossem realizadas com os dados encontrados nesse estudo. A Figura 13 mostra o percentual médio de massa dos materiais encontrados nas 50 células LCO desmontadas e o percentual médio de massa apresentado por Jung *et al.* (2021). Esse artigo foi selecionado para comparação porque ele foi o único encontrado que traz informações sobre os separadores, assim como a porcentagem de massa deles. A análise dos separadores é parte importante dessa pesquisa, tornando indispensável comparação entre os dados encontrados e os disponíveis em bibliografia.

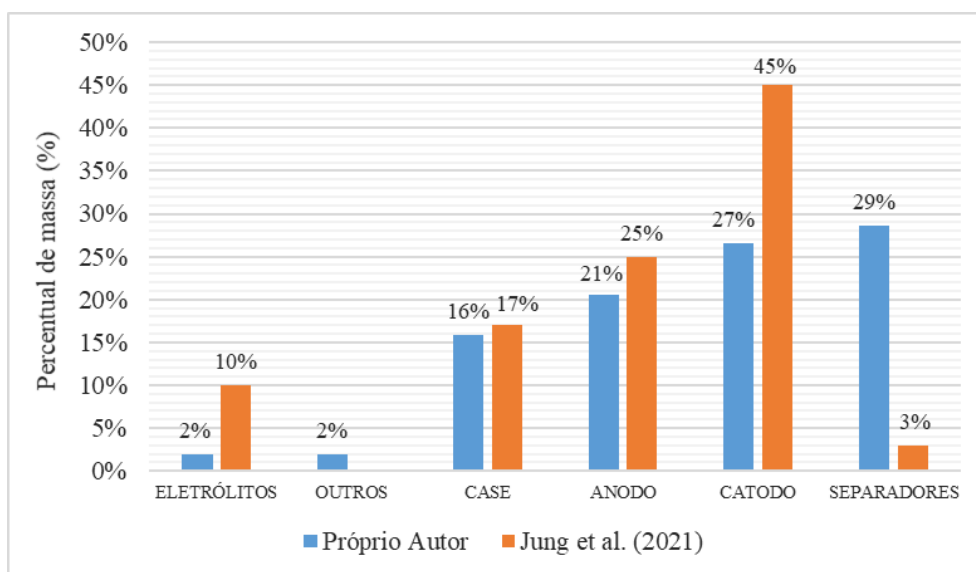


Figura 13 – Percentual médio de massa dos materiais das células LCO (%/célula).

Comparando os dados obtidos nessa pesquisa com os apresentados por Jung *et al.* (2021) nota-se semelhanças e diferenças significativas entre os valores, todavia, os valores que mais diferem podem ser justificados. As células estudadas apresentaram uma quantidade de material catódico 18,38% menor do que as analisadas por Jung *et al.* (2021), 3,58% menor de anodo e 25,58% maior nos separadores. Isso se deve à existência de muito material aderido aos separadores, que pode ser resultado de processos aos quais a célula foi submetida durante sua vida útil, se sofreu algum excesso térmico, mecânico ou elétrico, que alteraram suas características. Vale apontar ainda, que nas células analisadas há mais material nos separadores, do que no catodo, indicando maior existência de *black mass* do que de Material Ativo.

A Figura 14 mostra o percentual médio de massa dos materiais encontrados nas 50 células NMC desmontadas, e também dados disponíveis em dois artigos usados como referência. Jung *et al.* (2021) foi novamente utilizado, por também disponibilizar informações completas sobre a composição de células e NMC. Da mesma forma, informações disponíveis em Cusenza *et al.* (2019) foram comparadas com as encontradas nessa pesquisa (este artigo não possui informações sobre a composição de células LCO).

Comparando com as células LCO, as divergências maiores, e já esperadas, são que as células NMC apresentam porcentagem 7,06 maior de catodo e 12,62 menor nos separadores. Para células desse tipo químico foram encontradas duas referências bibliográficas que trazem o percentual de partes constituintes e estes dados também estão dispostos no gráfico da Figura 14. Comparando os valores apresentados nos três estudos percebe-se que as referências diferem entre si e entre os resultados obtidos empiricamente, principalmente no peso do anodo, Jung *et al.* (2021), traz valor muito alto para anodo, divergindo do esperado. O valor encontrado de catodo foi bem próximo aos exibidos pelas referencias, divergindo apenas 0,44% de Jung *et al.* (2021) e 1,56% de Cusenza *et al.* (2019). O valor obtido dos eletrólitos está bem abaixo do valor apresentado pelas referências, porém o método de aferição dessa grandeza não era preciso.

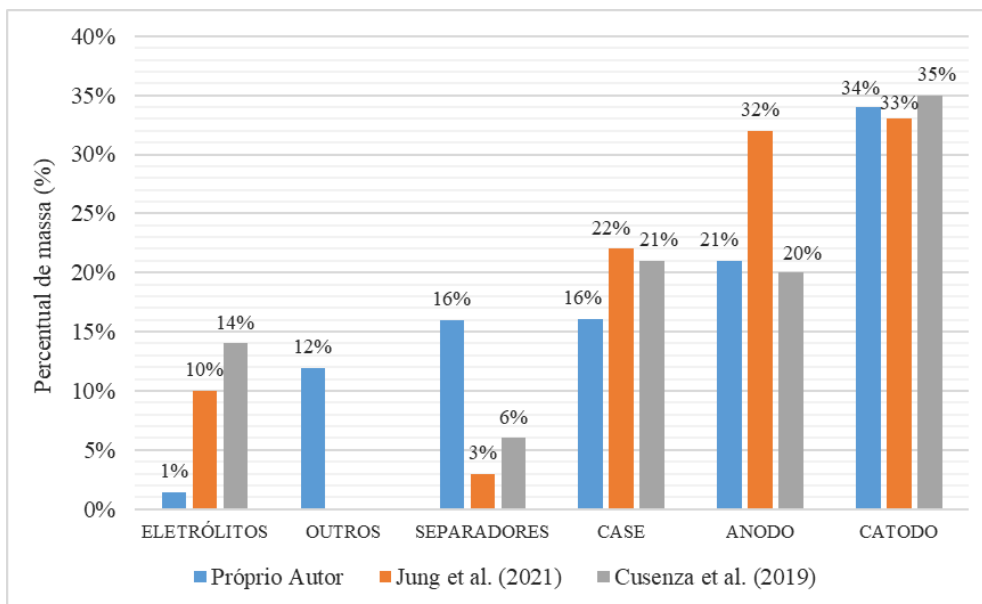


Figura 14 - Percentual médio de massa dos materiais das células NMC (%/célula)

Durante a desmontagem uma parte do material se desprendia de seus eletrodos e caía (principalmente grafite) este material, juntamente com pequenos plásticos e fitas presentes nos *cases* das células, foi chamado de excedente. Nos gráficos de composição

(Figuras 13 e 14) esse excedente foi contabilizado em “Outros”. Como esse material não foi utilizado em nenhum processo seguinte, ele foi considerado como perda do processo de desmontagem, juntamente com o eletrólito, que evaporou.

A Figura 15 traz a relação de perdas decorridas pela separação mecânica das células LCO e NMC e permite a comparação dos resultados. Analisando a figura nota-se que o desprendimento de materiais durante a desmontagem foi muito maior nas células NMC, devido a algumas delas estarem queimadas, e como a separação manual não foi possível, e não podiam seguir nos processos de extração, foram incluídas em excedente, subindo a média geral.

Novamente as MSDSs de células LCO e NMC foram revisitadas, para revisar os tipos de eletrólitos utilizados em cada tipo de célula e quantidades, mas nenhuma divergência considerável foi encontrada. Então não se sabe o motivo da discrepância dos valores encontrados. Um possível fator pode ser o tempo entre desmontagem e pesagem, já que em um intervalo maior de tempo uma quantidade maior de eletrólito evapora, porém, não se têm registros sobre esse intervalo de tempo.

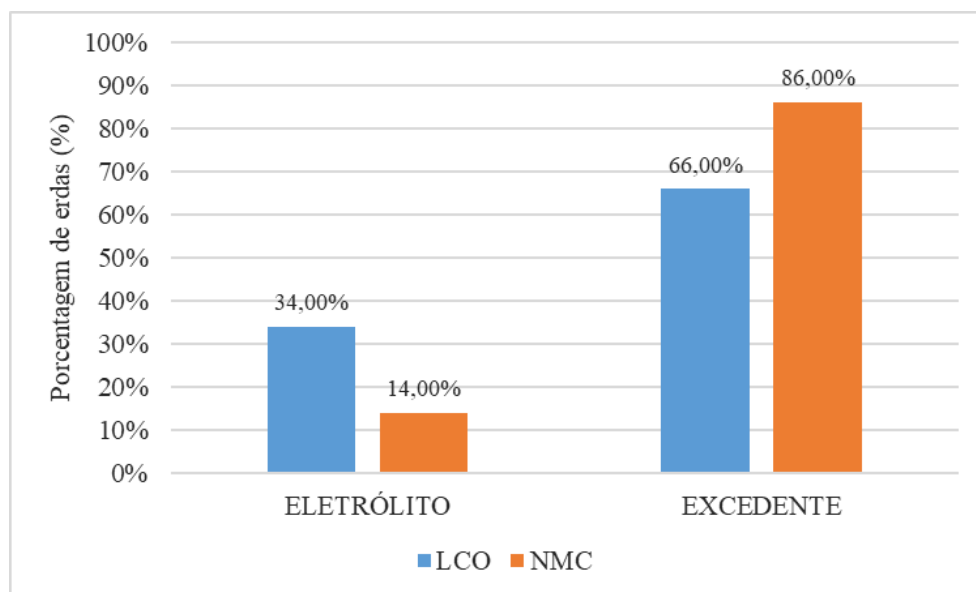


Figura 15 - Perdas separação mecânica - Células LCO

5.3 RESULTADOS ACERCA DA EXTRAÇÃO DE AMOSTRAS CRUAS

Em algumas células a obtenção de amostras cruas, por meio de raspagem manual não foi tão simples. Na obtenção da amostra de material ativo das células LCO, não foi possível o processamento da célula 42, porque o alumínio estava muito sensível, rasgando

com facilidade. Similar comportamento foi percebido na célula 47, porque material ativo estava muito aderido à folha de alumínio. A extração de materiais do anodo, separadores LCO, bem como das células NMC foi satisfatória. Algumas partes implicavam uma dificuldade extra, porém todas as amostras puderam ser obtidas.

5.4 SEPARAÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS

A metodologia de separação dos materiais catódicos e anódicos foi patenteada. A patente está depositada, sob o nº BR 10 2020 015621 7, e pode ser consultada. O reagente utilizado na solução de extração, a concentração de tal solução e demais detalhes como tempo de reação não serão aqui descritos por caracterizarem informação sigilosa, protegida pela patente citada.

Vale ressaltar também, que todos os métodos utilizados para separação dos materiais dos eletrodos são de autoria da mestranda e seus orientadores, o que caracteriza o processo desenvolvido como inovador e o qualifica a ser patenteado. Técnicas equivalentes não foram encontradas na literatura, amplamente consultada para elaboração de revisão bibliográfica. Para publicação da patente foi realizada pesquisa de anterioridade, na qual todas as patentes pré-existentes que abordavam tema similar (Reciclagem de LIBs) foram analisadas, e as metodologias aqui descritas foram declaradas inéditas, pelo grupo de pesquisa e pela AUIN² (Agência Unesp de Inovação), o que tornou possível o depósito da patente.

5.4.1 Separação Química dos Materiais do Catodo

Foram testadas concentrações distintas da solução utilizada. Os testes se iniciaram com concentrações mais baixas, para que o uso de reagente fosse o menor possível, e os efeitos observados na separação dos materiais catódicos foram anotados. Durante a realização desse estudo inicial observou-se que a concentração da solução era excessivamente alta, atacando o alumínio e o consumindo muito rapidamente, antes que a extração do material ativo estivesse completa. Assim, empiricamente encontrou-se a

² A AUIN realiza estudos de viabilidade das invenções dos pesquisadores da Unesp, atua na proteção do patrimônio intelectual e nos trâmites necessários para gestão de patentes. Assim, o órgão é responsável por negociar parcerias e transferir tecnologia da universidade para os setores empresariais e sociais por meio de licenciamentos.

melhor concentração, na qual a extração do material ativo era bem-sucedida e o alumínio pouco atacado.

O catodo é composto por uma fita de alumínio, que mede 30 cm de comprimento e 6 cm de largura. Se a tentativa de extração for realizada com a fita inteira, esta acaba se deformando, prejudicando o desprendimento do material ativo. Sendo assim, esta foi cortada, inicialmente em longos pedaços, que depois foram diminuídos, até que se chegou no tamanho ideal de 3 cm por 3 cm. Estes segmentos podem ser agitados durante a extração. A agitação auxilia o desprendimento do material ativo.

A proporção líquido: sólido utilizada foi 500 mL de solução para a fita de catodo de uma célula, ou seja, em média, 41,66:1. Nessa etapa o reuso da solução não foi considerado. Um catodo representa um volume grande de material, e os pedaços têm que ter espaço para serem agitados, durante a extração. Considerando o reuso, a proporção fica 6,76:1, na qual a solução, depois de usada é somente filtrada, e utilizada novamente. Esta foi utilizada, até que fosse percebido que perdia a eficiência durante a separação dos materiais. Identificou-se, então, que cada solução pode ser usada por cerca de 6 vezes antes de ser considerada ineficaz.

O tempo de extração varia de acordo com o quão espessa é a camada de material ativo que recobre o alumínio, porém, como pedaços de catodo que continham uma camada fina e pedaços que continham uma camada grossa foram colocados juntos na solução, usou-se um tempo médio, de cerca de 3 minutos.

5.4.2 Separação Química dos Materiais do Catodo de Células LCO

Esta é a etapa mais complexa de separação dos materiais. O processo químico deve ser realizado de maneira rápida e eficiente para que a perda de materiais seja a menor possível. Conforme os pedaços de catodo passam pela solução de extração, o material ativo se desprende do alumínio, que é retirado do recipiente. A solução é filtrada e o material ativo é recuperado. Conforme o material aderido vai se desprendendo, os pedaços de alumínio vão ficando mais leves e sobem à superfície da solução, flutuam. Estes são retirados da solução e para interromper a reação são colocados em um béquer com água imediatamente após a retirada. Nesse béquer com água há sedimentação de uma pequena quantidade de material ativo, que fica presa nos pedaços de alumínio. Esses

pedaços são lavados e colocados para secar. Tanto a água utilizada para neutralização da reação como a da lavagem são filtradas.

Os pedaços de catodo apresentaram comportamentos distintos perante o processo de separação. Em alguns pedaços o material ativo se desprende completamente, em outros parcialmente e em outros, ainda, não se desprende. Então os pedaços, depois de lavados e secos foram separados em 4 categorias. São elas:

- a) Pedaços de alumínio limpos e não atacados;
- b) Pedaços de alumínio com pequena porcentagem de material ativo e/ou levemente atacados.
- c) Pedaços de catodo em que a separação não foi bem-sucedida e o material ativo continua aderido ao alumínio;
- d) Pedaços de catodo muito atacados, muito pequenos e/ou muito quebradiços.

Os quatro tipos de materiais em que o catodo foi separado após o processo de extração química podem ser vistos na Figura 16. Os pesos de (a), (b) e (c) estão listados na Tabela 8, (d) não foi pesado nesse momento, pois segue para um processo químico, no qual tentou-se recuperar o material ativo contido no material, já que o alumínio já está muito degradado decidiu-se por “sacrificá-lo”. Para tentar recuperar o material ativo contido nessa porção, o material foi peneirado para separar os maiores pedaços, estes foram contabilizados em perdas, e o que passou pela peneira foi colocado na solução de extração (já utilizada na primeira tentativa de separação de alumínio e material ativo) em constante agitação e deixado por cerca de 3 horas, até que visualmente não houvesse mais alumínio. A solução foi filtrada e esse material ativo seguiu para a secagem, normalmente.

Tabela 8 - Massas dos alumínios/catodos (a), (b) e (c) – células LCO

Material	Peso (g)
Alumínio (a)	10,1043
Alumínio (b)	33,9533
Catodo (c)	71,1139

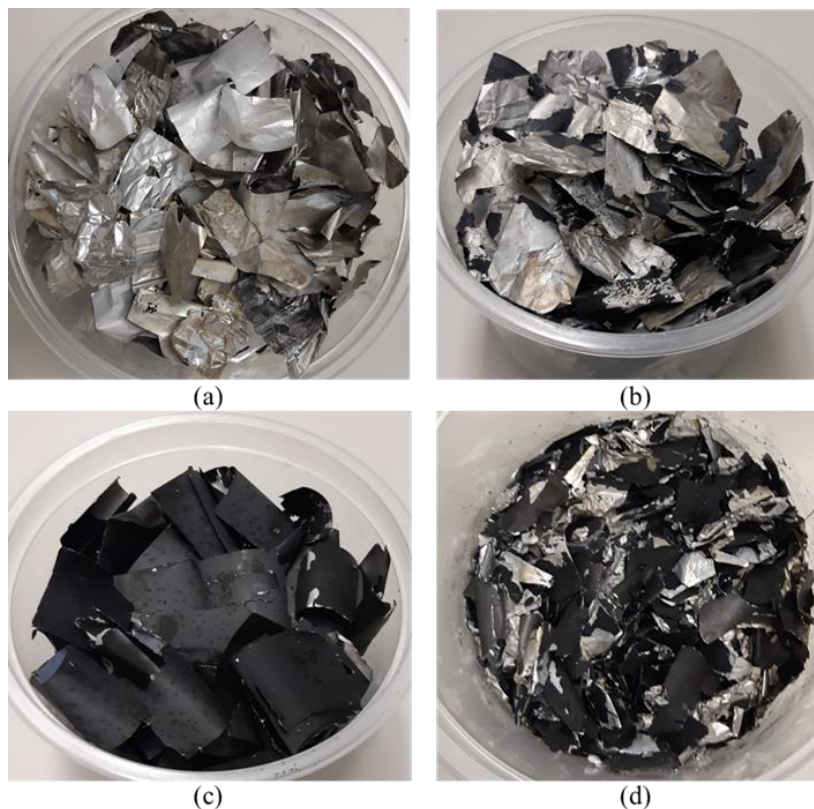


Figura 16 – Alumínios/catodos pós extração separados em categorias

Na Figura 17 pode-se observar as categorias de catodos por um novo ângulo, com o qual se tem uma noção volumétrica. À primeira vista nota-se que a quantidade de catodos que não responderam ao processo (c) é grande. Observando as massas dos alumínios/catodos (a), (b) e (c), presentes na Tabela 8, tem-se a falsa impressão de que a maioria das separações foram malsucedidas, já que (c) (resultado indesejado) apresenta massa 7 vezes maior que (a) (resultado desejado). A quantidade de catodos em que a separação ocorreu com sucesso é muito maior, porém, o material ativo é muito denso, elevando muito a massa de (c). Se o volume de materiais for analisado, vê-se que (a) tem mais que o dobro de volume de (c). Fazendo-se cálculos, com base em análises volumétricas, estima-se que 17,39% dos catodos não responderam aos processos. Não é maioria, mas ainda é uma porcentagem alta.



Figura 17 - Alumínios/catodos (a) (b) e (c) - noção volumétrica – Células LCO

A razão pela qual alguns catodos não respondem ao processo não é conhecida. É provável que esteja relacionado ao uso das baterias em sua vida útil. Outra possibilidade seria problema com a amostragem de células, já que o método utilizado foi desenvolvido para células LCO. A triagem das células foi feita levando em consideração informações disponíveis em sites de venda, quando não se encontravam as *MSDSs*, essas informações podem não estar corretas. Uma nova busca de *MSDSs* oficiais foi realizada e descobriu-se que as células Samsung 26F e Samsung 30B na verdade são NMC. Essas células representam 8,7% do total submetido ao processo de extração do material ativo.

Como essa porcentagem ainda não justifica a quantidade de catodo que não respondeu ao processo, e nem todas as *MSDSs* foram encontradas, novas células foram coletadas, com especificações similares às submetidas ao processo, e estas foram submetidas novamente ao processo de separação de materiais, individualmente. Nessa etapa de testes LG B2, Samsung 20B e Panasonic 50C não responderam bem à separação. Não se teve acesso à *MSDS* dessas células, logo, não se tem comprovação sobre composição química. Se esses tipos tiveram esse mesmo comportamento no primeiro processo de separação realizado, justificam a quantidade de catodo que não respondeu bem ao processo. Após essas análises percebe-se que houve um problema na triagem, na

separação das células por tipo, não um problema no processo de separação, que deve funcionar bem para amostras puramente LCO.

Enquanto os alumínios eram separados em (a), (b), (c) e (d), notou-se que a maioria dos pedaços que foram atacados tinham uma característica em comum, apresentavam pequenos furos em toda sua superfície. Esses furos também foram notados na etapa de extração de amostra crua, mas puderam ser melhor visualizados na etapa de separação química. Acredita-se que são resultado de algum fator ocorrido durante a vida útil da bateria, não se sabe ao certo qual, mas é perceptível que ele aumenta a superfície de contato entre o material e a solução, o que resulta em maior reação do alumínio com a solução de extração e dificulta a separação do material ativo. Esses furos são visíveis na Figura 18.

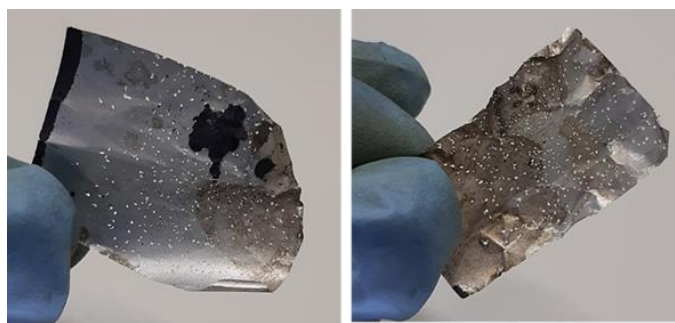


Figura 18 - Furos em superfície do alumínio

Para se quantificar as perdas de materiais ocorridas nesse processo, o peso dos materiais finais é comparado com o peso inicial. A partir desses dados elaborou-se o gráfico presente na Figura 19. Chama-se de material não aproveitável o catodo muito deteriorado após o processo químico, plásticos que ficaram colados aos catodos após etapa de separação manual de materiais e catodos que não responderam à separação. Materiais aproveitáveis são alumínio em bom estado ((a) e (b)) e material ativo recuperado. Perdas são contabilizadas a partir da diferença de massa do material antes e depois do processo químico, são materiais que se perderam nos processos, ou foram consumidos pela solução, ou dissolvidos, ou evaporados, não se pode afirmar precisamente o que aconteceu. A porcentagem de perdas foi muito maior do que a esperada. Perdeu-se 51,7 g de material. Porém, o alumínio dissolvido não justifica essa perda. O filtro utilizado na recuperação do material ativo não é o ideal, e deixa passar os grãos de menor granulometria, mas essa pequena quantidade também não justifica a grande perda obtida.

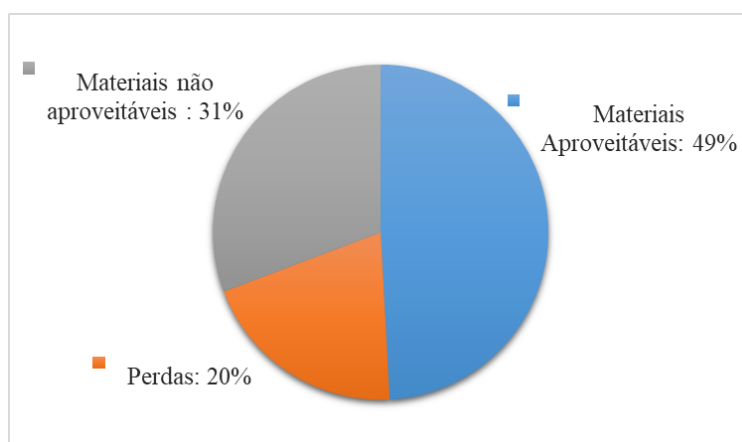


Figura 19 – Catodo LCO: Recuperação e perdas

Depois que o alumínio e o material ativo foram separados pôde-se estimar a proporção de composição inicial do catodo. Essa proporção pode ser vista na Figura 20.

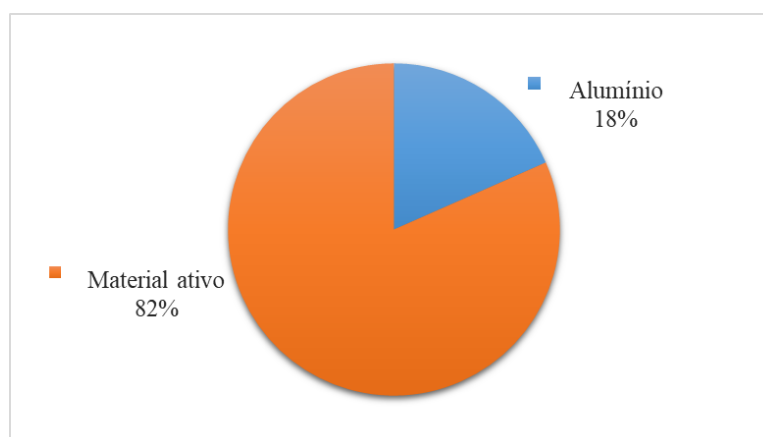


Figura 20 – Catodo LCO: Proporção de materiais

5.4.2.1 Separação Química dos Materiais do Catodo de Células NMC

Alguns pedaços de catodos de células NMC foram utilizados para testes, que visaram a verificação da aplicabilidade do método de extração utilizado em células LCO e nas NMC. O resultado foi negativo, o material ativo parece estar muito mais aderido à folha de alumínio e possuir uma película protetora, que deve ser solvente. A ideia foi, então, tentar dissolver essa película deixando os catodos em um banho e só depois seguir para o processo de extração. Alguns reagentes foram testados para compor o banho. A Figura 21 traz um comparativo entre a realização da extração sem nenhum banho, deixando o catodo em banho de água e em solução de ácido acético. Com base nesses testes, e como pode ser visto na figura, o ácido acético mostrou melhor resultado e foi

definido como reagente utilizado no banho. Várias concentrações foram testadas e a definida foi 0,05 % em massa, para banho de 1 a 2 horas. Depois do banho os catodos foram lavados e seguem procedimento similar ao dos catodos LCO.



Figura 21 - comparação entre tipos de banho catodo NMC

O ácido acético foi definido, por ter sido mais eficiente entre os reagentes testados, mas vale ressaltar que só foram testados reagentes que gerariam baixo impacto ambiental. Trata-se de um ácido orgânico, cuja concentração utilizada no banho é mais baixa do que a encontrada em vinagre, composto muito utilizado no preparo de alimentos, cuja concentração de ácido acético varia de 4 a 10%, em massa (MAPA, 2012).

Após o material ativo ser recuperado, similarmente às células LCO, os alumínio residuais foram divididos em suas categorias: separação bem-sucedida (a) e mal sucedida (b). Pela Tabela 9 pode-se observar os pesos dos materiais obtidos em cada categoria, porém, o cálculo de análise volumétrica representa melhor as proporções e, neste caso, 85,54 % dos catodos tiveram material ativo extraído com sucesso.

Tabela 9 - Massas dos alumínio/catodos separação bem-sucedida (a) e malsucedida (b) - células NMC

Material	Peso (g)
Alumínio (a)	26,97
Alumínio (b)	64,06

Dos catodos submetidos à extração, 14,46% não responderam ao processo. Pode ser por erro de triagem. Não se sabe como catodos do tipo LMO e/ou NCA reagem a esse processo ou se o resultado de alguns catodos diverge por perturbações sofridas ao longo de sua vida útil. A hipótese de que fabricantes diferentes utilizem solventes diferentes na constituição das células e que alguns não reagem ao banho também não pode ser descartada.

Enquanto os alumínio eram separados de acordo com a Tabela 9, em (a) e (b), notou-se que alguns possuíam coloração (esbranquiçada) e textura diferentes dos demais, não pareciam alumínio, talvez seja uma liga de metais. Essa característica de alguns pedaços de catodo pode ser vista na Figura 22, e nas colunas indicadas pelos números 4 e 6 da Figura 21. Esse material, quando agitado dentro do béquer durante o processo de separação, deforma, dificultando desprendimento do material ativo.



Figura 22 - Alumínios de catodos NMC com textura e coloração diferentes

As perdas de materiais foram quantificadas de maneira similar às perdas da extração de material ativo LCO. Os materiais não aproveitáveis são os alumínios (b), que são resíduos de pedaços de catodo nos quais a extração não ocorreu bem, e pedaços de plástico que ficaram colados nos catodos (não foram retirados na separação manual dos eletrodos). Materiais aproveitáveis são alumínios (a) e material ativo recuperado. As porcentagens destes materiais podem ser vistas na Figura 23. Em peso, foram 29 g de material perdido, quantidade muito menor do que a que foi perdida com o processo químico de separação das células LCO, formada por materiais os quais se desconhece o destino, eletrólitos que evaporaram, alumínios que se dissolveram, materiais que se dispersaram durante a secagem, entre outros.

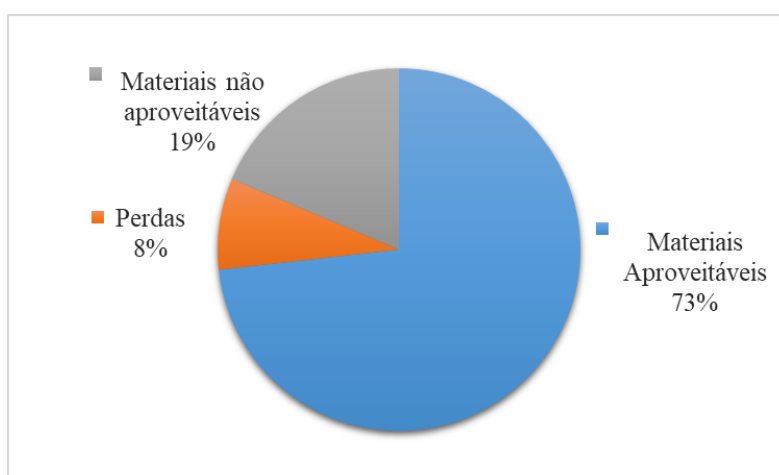


Figura 23 - Catodo NMC: Recuperação e perdas

Depois que o alumínio e o material ativo foram separados pôde-se estimar a proporção de composição do catodo. Essa proporção pode ser vista na Figura 24. Nota-se que a proporção de materiais do catodo de células LCO e NMC são muito similares.

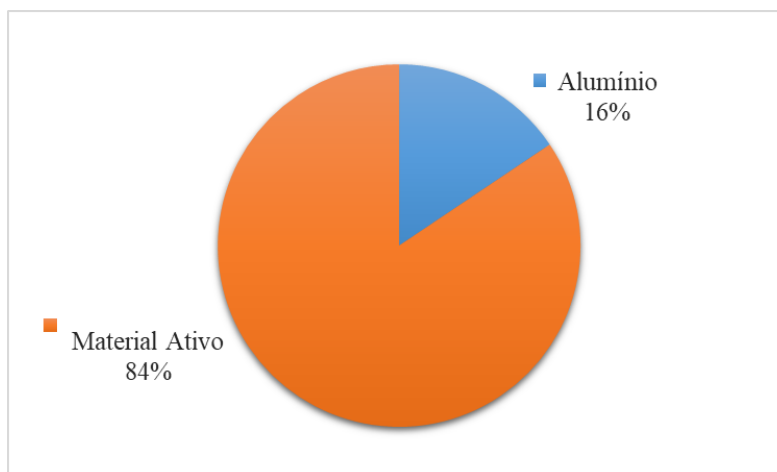


Figura 24 - Catodo NMC: Proporção de materiais

5.4.3 Separação Química dos Materiais do Anodo

A metodologia utilizada para separação do material anódico é a mesma utilizada na separação do material catódico. A separação dos materiais do anodo é muito mais simples do que a do catodo, pois o cobre não reage com a solução de extração, e a extração do grafite é quase sempre bem-sucedida. O tamanho dos pedaços de anodo foi definido testando-se o maior pedaço, que não se dobraria e enrolaria durante a agitação, resultando em pedaços com cerca de 6 cm de comprimento e 6 cm de largura (largura original da folha de cobre).

A solução pode ser menos concentrada do que a utilizada no catodo, pela baixa complexidade da extração. Porém, ao invés de fazer uso de uma nova solução, com nova concentração, optou-se por reutilizar a solução que já não era eficiente na extração de material ativo.

5.4.3.1 Separação Química dos Materiais do Anodo de Células LCO

Alguns anodos foram submetidos a extração do grafite com a solução já utilizada na extração do material ativo e a extração funcionou, o grafite se desprende e os pedaços de cobre permaneceram, visualmente, intactos. Porém, quando a análise de perda de massa do processo foi realizada deparou-se com um ganho. A primeira hipótese foi de que existisse alumínio na solução utilizada e que este estaria sendo depositado no cobre ou no grafite, ocasionando aumento de massa. Uma nova solução foi preparada, e mais três anodos foram submetidos ao processo de extração, um a um, de forma cuidadosa. A

separação do grafite ocorreu adequadamente em duas das células e em uma delas o grafite não se desprende, o que não era esperado, já que essa extração é considerada uma reação simples. Para análise de massa, o anodo que não teve seus elementos separados foi desconsiderado e os outros dois analisados, um resultando em uma perda muito elevada, e o outro num pequeno ganho, o que torna o teste completamente inconclusivo.

Mais anodos foram processados, um a um, sem reuso de solução, e alguns demonstraram ganhos de massa, o que derruba a primeira hipótese. Há uma segunda hipótese, de que esteja havendo deposição de algum componente da solução de extração no grafite, porém esta não foi testada, por não haver meios para isso no laboratório utilizado.

A fim de se obter resultados mais concretos sobre perdas e recuperação de materiais na célula como um todo, todos os anodos que não foram utilizados para extração de amostra crua passaram pelo processo químico de separação. Diferente do catodo, esse processo não foi feito em batelada, para que se pudesse observar o ganho ou perda de massa de cada célula. Ao final das extrações apenas 10,34% dos anodos submetidos ao processo apresentaram ganho de massa.

A separação dos materiais foi bem-sucedida na maioria dos processos. Alguns anodos não apresentavam aderência de grafite e foram apenas lavados com água. O gráfico da Figura 25 traz as porcentagens dos resultados obtidos, no qual as categorias extração com resultado ruim, bom e ótimo representam o quanto de grafite restou aderido à folha de cobre após o processo químico de extração. Extração com resultado ruim significa que muito grafite ficou aderido ao cobre, resultado bom significa que pouco grafite ficou aderido ao cobre e resultado ótimo que praticamente nenhum grafite ficou aderido.

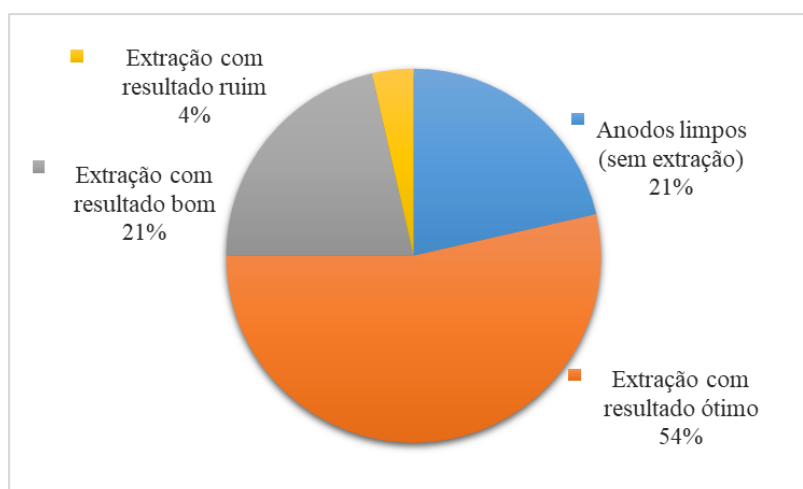


Figura 25 – Anodo LCO: Resumo processo extração

Um anodo estava muito quebradiço e foi considerado como perda. A porcentagem de perdas do processo pode ser vista na Figura 26. Apenas os anodos que apresentaram perdas foram considerados no cálculo da média. Pelo gráfico pode-se perceber que a massa perdida é muito menor no anodo do que no catodo (catodos LCO apresentaram 20% de perdas) devido ao menor grau de complexidade do processo separação dos materiais de anodo quando comparado ao processo do catodo.

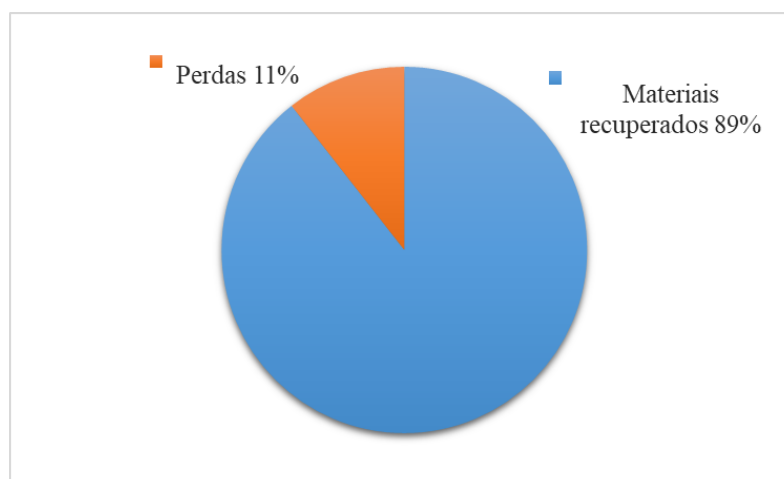


Figura 26 – Anodo LCO: Recuperação e Perdas

Depois que o cobre e o grafite foram separados pôde-se estimar a proporção de composição do anodo. Essa proporção pode ser vista na Figura 27. Pretende-se comparar a proporção encontrada com proporções descritas em literatura.

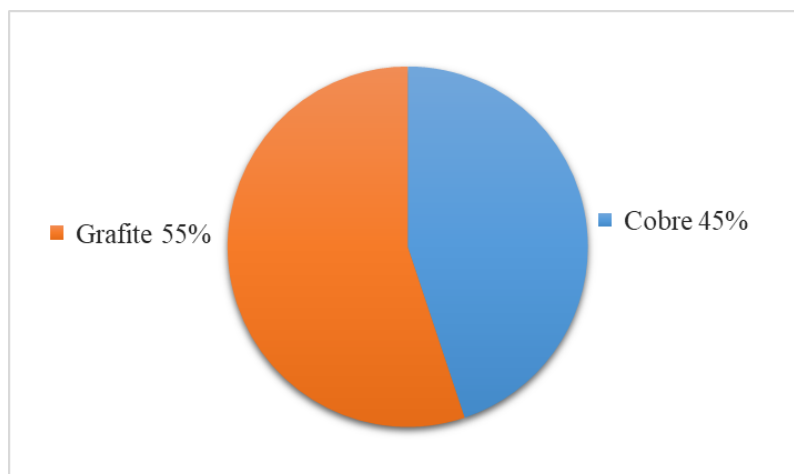


Figura 27 - Anodo LCO: Proporção de materiais

5.4.3.2 Separação Química dos Materiais do Anodo de Células NMC

Como já foi descrito, alguns anodos foram descartados na etapa de abertura das células e separação dos componentes por estarem queimados e quebradiços e alguns foram utilizados na extração de amostras cruas. Os demais foram processados, em batelada, para separação do cobre e grafite. Uma nova solução de extração foi preparada nas mesmas condições já descritas. A solução foi reutilizada nesse processo, enquanto, depois de filtrada, permanecia límpida. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 28. A porcentagem de material aproveitável é um pouco menor que a obtida nos anodos LCO por causa dos anodos descartados, mas apesar disso, foi um resultado satisfatório.

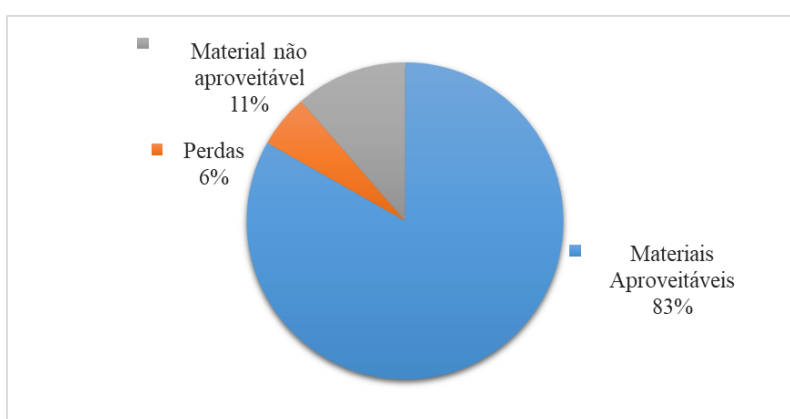


Figura 28 - Anodo NMC: Recuperação e Perdas

Depois que o cobre e o grafite foram separados pôde-se estimar a proporção de composição do anodo. Essa proporção pode ser vista na Figura 29. A proporção

encontrada é muito próxima à encontrada nas células LCO, mostrando similaridade entre elas e coerência dos resultados.

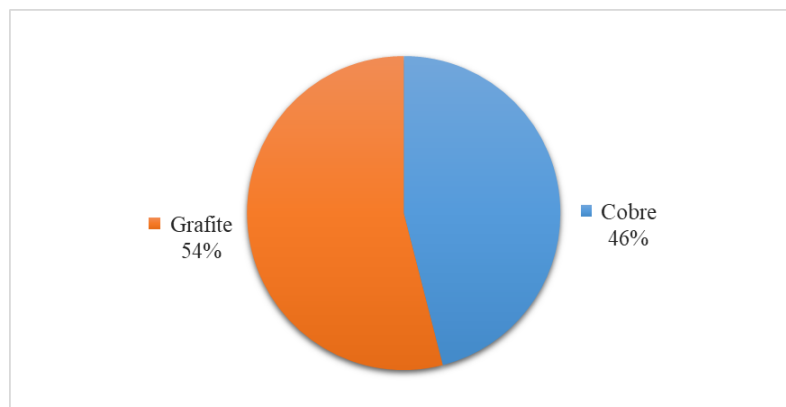


Figura 29 - Anodo NMC: Proporção de materiais

5.4.4 Separação Química dos Materiais dos Separadores

O primeiro teste realizado para limpeza dos separadores, ou separação das folhas de plástico e *black mass* foi a lavagem com água, que não foi efetiva em separadores em que o *black mass* encontrava-se mais aderido. A partir disso testaram-se vários reagentes, e o que ofereceu melhor resultado foi ácido acético, ou ácido etanoico.

Os separadores também precisaram ser cortados, por serem longos se enroscavam durante a agitação. Tamanhos variados de separadores foram testados e o escolhido foi de cerca de 10 cm de comprimento. Os processos de extração foram realizados com agitação mecânica (manual) além da agitação magnética, por essa não ser muito eficaz nesse caso.

A primeira concentração testada para a solução foi de 4%, na qual a extração demorou cerca de 10 min para ser completa. Testou-se também com metade da concentração, cerca de 2 %, diluindo em água deionizada, na proporção de 1:1. A extração ainda foi bem-sucedida, e o tempo não se estendeu muito. Sendo essa a opção escolhida. O volume de solução utilizado foi de 300 mL para os separadores de uma célula. Vale lembrar que cada célula possui duas fitas de plástico, dois separadores.

O reuso da solução também foi estudado. Vários separadores passaram pelo processo de extração sem que houvesse troca de solução, sempre filtrando entre uma

extração e outra. A saturação³ da solução não foi detectada, o processo de separação continuou eficiente, sem alteração perceptível de tempo de reação, porém, depois do processamento de seis separadores a solução apresentava defasagem de 100 mL no volume. Esse fato pode ter ocorrido por evaporação, perdas na etapa de retirada dos plásticos e/ou filtração. No momento em que o baixo volume inviabilizava a extração, necessitando de porções muito pequenas de pedaços de separadores, atrasando os processos, a solução era trocada.

5.4.4.1 *Separação Química dos Materiais dos Separadores de Células LCO*

A separação de materiais ocorreu separador a separador, para melhor estudo e entendimento do processo. As extrações de *black mass* foram bem-sucedidas, em grande maioria, ocorrendo problemas somente no separador da célula 14, no qual a separação do material ativo não ocorreu, ocorrendo desprendimento somente do grafite. Essa célula era similar às células identificadas como 2 e 3 (mesmo código e fabricante), nas quais os processos ocorreram de forma excelente. A baixa eficiência foi atribuída, então, às perturbações ocorridas no ciclo de vida útil da bateria ou mesmo ao processo de descarga. A extração de alguns separadores levou um pouco mais de tempo para desprendimento de *black mass*, oferecendo alguma resistência e resultando, ainda, em alguns pontos impregnados pelo material. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 30. Uma pequena porcentagem dos separadores não estava impregnada, estes foram apenas lavados com água.

³ A saturação de uma solução ocorre quando não ocorre mais a dissolução do solvente. A solução atinge o ponto máximo de soluto em uma certa quantidade de solvente. Neste caso o elemento a ser dissolvido é o aglutinante que “cola” o *Black Mass* na fita plástica.

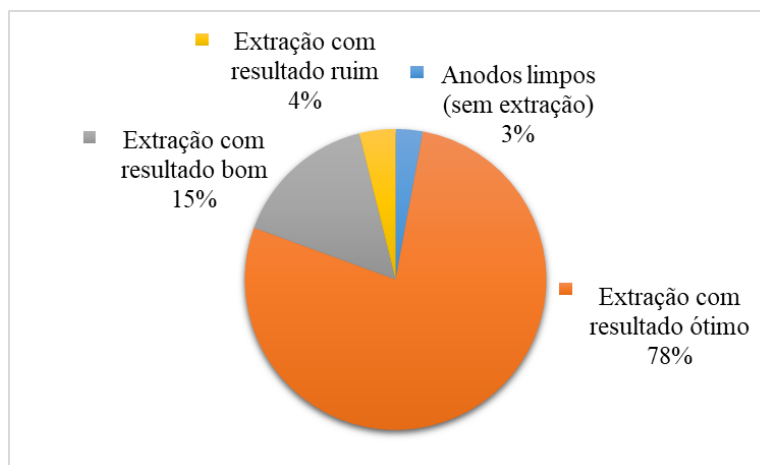


Figura 30 - Separadores LCO: Resumo processo extração.

Foram calculadas as perdas de materiais por separador e a perda total depois que todos os separadores passaram pelo processo de extração. A perda média, por célula, foi de 1,6 gramas, que representa 5,6 % do peso total dos separadores. A porcentagem de perdas, materiais não aproveitáveis e a porcentagem de materiais recuperados podem ser vistas na Figura 31. Os materiais não aproveitáveis são pedaços de separadores em que a separação não foi bem-sucedida, ou seja, pedaços de plásticos impregnados com *black mass* que não responderam ao processo. Os materiais recuperados são plásticos limpos, *black mass* e os materiais perdidos são os que não se sabe o destino.

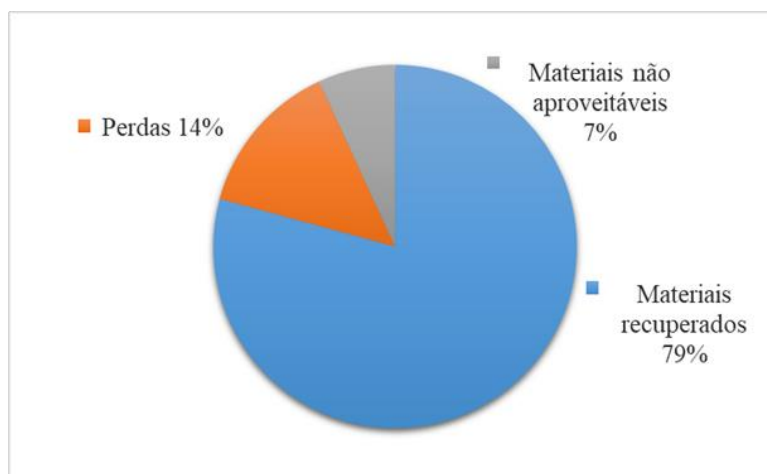


Figura 31 - Separadores LCO: Materiais Recuperados.

Depois que o plástico e o *black mass* foram separados pôde-se estimar a proporção de composição dos separadores. Essa proporção pode ser vista na Figura 32.

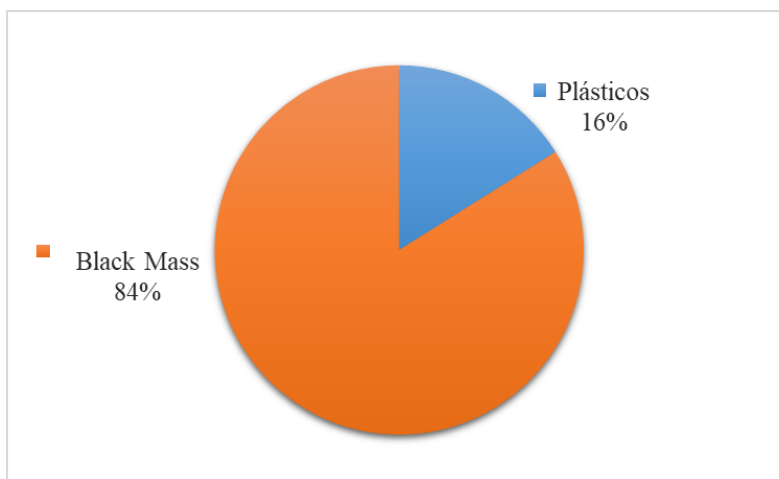


Figura 32 - Separadores LCO: Proporção de materiais

5.4.4.2 Separação Química dos Materiais dos Separadores de Células NMC

Para separação dos materiais dos separadores NMC, todas as fitas foram cortadas no tamanho pré-definido e passadas pela solução de extração do *black mass* e a separação dos materiais ocorreu com eficiência satisfatória. Apenas os separadores de aproximadamente duas células não responderam ao processo. Um resumo do processo de extração pode ser visto na Figura 33.

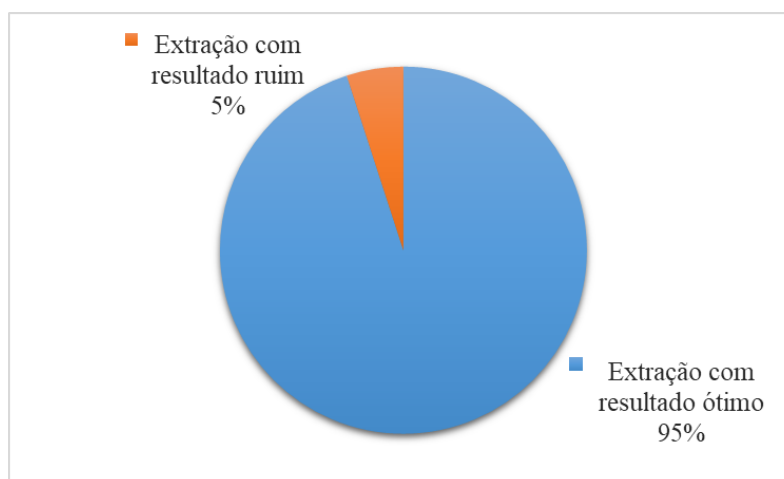


Figura 33 - Separadores: Resumo processo extração

Após as extrações, as perdas de materiais foram calculadas e podem ser vistas na Figura 34. A Figura também traz as porcentagens de materiais não aproveitáveis, que nesse caso são plásticos impregnados com *black mass*, que não responderam ao processo, e pedaços de metal (cobre ou alumínio) colados às fitas de separadores, que não foram

retirados no momento de separação manual das partes das células. Os materiais recuperados são plásticos limpos e *black mass*.

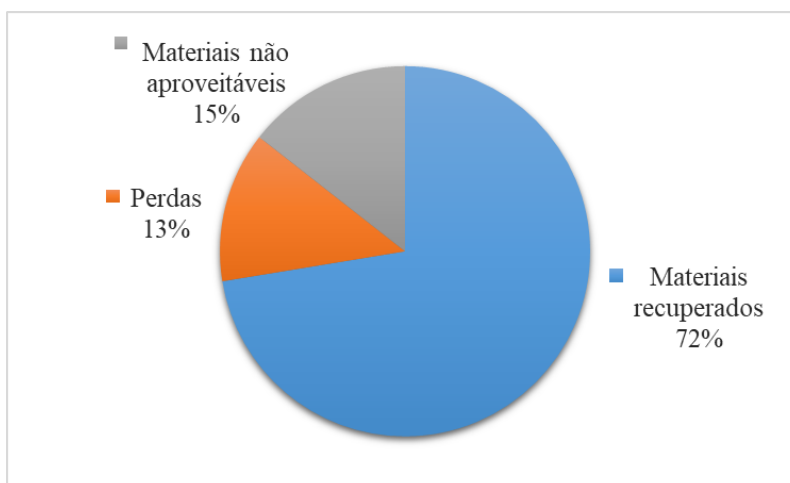


Figura 34 – Separadores NMC: Materiais Recuperados

Depois que o plástico e o *black mass* foram separados estimou-se a proporção de composição dos separadores. Essa proporção pode ser vista na Figura 35. A proporção encontrada é bem diferente daquela das células LCO, isso se deve ao fato de que vários separadores estavam praticamente limpos, sem adesão de *black mass*, o qual elevou a porcentagem de plástico.

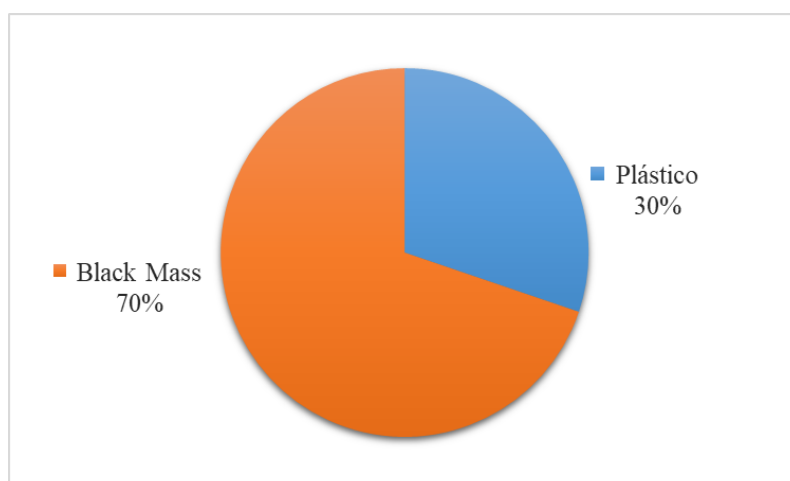


Figura 35 - Separadores NMC: Proporção de materiais

5.5 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ICP-OES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises realizadas na Central Analítica da Unicamp. Esses resultados serão comparados e comentados. Vale lembrar que foram enviadas para a Central Analítica, para ser analisada por ICP-OES amostras de

material cru, chamadas de amostras cruas, nas quais nenhuma alteração química foi realizada. Elas representam a composição original do material constituinte da bateria e amostras de materiais recuperados com os processos químicos de separação.

O ICP-OES identifica e quantifica elementos químicos nas amostras analisadas. Neste caso os elementos cuja análise foi solicitada foram cobalto, lítio, níquel, manganês, alumínio e cobre. É importante deixar claro que num cenário ideal os resultados das amostras de materiais crus e recuperados, provenientes de mesma parte da célula (anodo, catodo ou separador), devem ser iguais, ou seja, a amostra recuperada de material ativo deve ser igual à amostra crua de material ativo para que a eficiência do processo de recuperação seja de 100%, o mesmo para grafite e *black mass*. Para que a taxa de eficiência do processo de recuperação dos materiais fosse calculada comparou-se os resultados das amostras cruas e dos materiais recuperados. Comparou-se também as taxas de recuperação das amostras LCO e NMC.

Outras informações que devem ser revisadas antes que a interpretação das tabelas de resultados das amostras seja feita é a composição dos materiais. O material ativo das células LCO é composto apenas de óxido de lítio e cobalto, então no caso ideal, o resultado da análise das amostras de material ativo, tanto crua como recuperada seria de apenas lítio e cobalto. O material ativo das células NMC é composto de óxido de lítio, cobalto, níquel e manganês, sendo esses os materiais que deveriam ser encontrados nas amostras, no caso ideal. O grafite é composto de carbono, então, idealmente, nenhum metal seria encontrado nas amostras, tanto para LCO como NMC e o *black mass*, que é uma mistura de material ativo com grafite, no caso ideal, segue a composição do material ativo, variando as quantidades encontradas.

5.5.1 Resultados das Análises das Amostras de Células LCO

Além das amostras cruas foram preparadas amostras de materiais recuperados, pós processos químicos, para que fossem também analisadas por ICP-OES, na Central Analítica da Unicamp. Foram preparadas amostras de material ativo, grafite e *black mass*.

A Tabela 10 traz os resultados obtidos com as análises das amostras cruas das células LCO. Os números presentes nela significam a porcentagem de cada elemento encontrado na amostra analisada. Olhando para os resultados do material ativo já se percebe que houve erro na triagem das células, pois há presença significativa de níquel e

manganês na amostra, confirmando a dedução feita após inferir a quantidade de material catódico que não reagiu bem ao processo de separação. A quantidade de lítio e cobalto na amostra está coerente com a descrita em literatura. A presença de alumínio é devida a raspagem deste na extração da amostra e a presença de cobre é considerada como contaminação, mas como a quantidade é pequena, é tido como normal.

Tabela 10 - Resultados análise Amostra Crua - células LCO

(%m/m)	Lítio	Cobalto	Níquel	Manganês	Alumínio	Cobre
Material Ativo	4,7	44	2,6	1,24	0,9	0,05
Grafite	0,94	0,008	0,005	0,003	0,03	0,9
Black Mass	5,9	32	0,4	0,06	0,1	0,12

Ainda sobre amostra crua, na amostra de grafite, esperava-se que houvesse apenas grafite, então, como a análise submetida só detecta metais, todos os metais encontrados são tidos como contaminação. Olhando para a Tabela 10 nota-se que a quantidade de elementos contaminantes é bem pequena, os metais presentes em maior quantidade são cobre, que provavelmente foi desprendido na raspagem do anodo para retirada da amostra, e lítio. Já que os íons de lítio circulam entre anodo e catodo é esperado que haja uma pequena quantidade no anodo. Com base nos resultados, estima-se que a amostra possua 98,11 % de pureza, já que a soma de todos os metais contaminantes resulta em 1,89 %.

Ainda na Tabela 10, encontram-se os resultados da amostra crua de *black mass*. Esta possui quantidade alta de lítio e cobalto, justificada pela presença de material ativo no *black mass*. A quantidade de níquel e manganês é pequena, pois, as células NMC erroneamente inseridas na amostragem LCO, que possuem esses metais na composição de seu material ativo, costumam transferir quantidade pequena de material ativo do catodo para os separadores. A presença de alumínio e cobre também são vistas como contaminações na amostra e aparecem em quantidades toleráveis.

Partindo do princípio de que o *black mass* é formado de material ativo e grafite, e que o material ativo é formado apenas pelos metais que foram analisados, somou-se os metais encontrados no *black mass* para se descobrir o percentual de material ativo presente na amostra, obtendo resultado de 38,6 %. Sendo assim, o restante, não detectado na amostra pelo ICP-OES, tem que ser grafite, resultando em 61,4 %.

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos com as análises das amostras dos materiais recuperados. O principal objetivo do estudo desses resultados é compará-los aos das amostras cruas e constatar quanto dos metais pode ser recuperado com os processos de separação aos quais os eletrodos foram submetidos, então os gráficos das Figuras 36, 37 e 38 foram elaborados para facilitar a comparação.

Tabela 11 - Resultados Análise Material Recuperado - células LCO

(%m/m)	Lítio	Cobalto	Níquel	Manganês	Alumínio	Cobre
Material Ativo	7,4	43	1,4	0,62	0,44	0,027
Grafite	0,032	0,12	0,006	0,004	0,012	0,3
Black Mass	6,5	31	6	3,1	0,07	0,028

Os resultados presentes na Tabela 11 e na Figura 36, acerca do material ativo, recuperado pós processamento químico do catodo, mostram êxito na recuperação do óxido, com 97,7 % de material recuperado, dado muito importante nesse trabalho de pesquisa, já que a recuperação do óxido cobalto é um dos tópicos mais importantes para reciclagem de LIBs. Encontram-se quantidades pequenas de níquel e manganês, menores do que nas amostras cruas, e, já que os catodos NMC erroneamente processados junto aos catodos LCO não reagiram bem ao processo de separação de materiais, esses números são coerentes, pois a maioria do níquel e manganês permaneceu aderida à folha de alumínio. A presença de alumínio na amostra de material ativo é pequena, demonstrando sucesso na separação química dos materiais do catodo, resultado melhor do que o obtido na separação mecânica realizada na extração de amostras cruas.

Nessa mesma amostra foi encontrada pequena contaminação por cobre. Contudo, o resultado quanto a recuperação do lítio, como fica evidente na Figura 36 é inesperado, demonstrando recuperação maior que 100%, já que a presença de lítio é maior no material recuperado do que na amostra crua, o que não é possível. Uma justificativa plausível é que houve contaminação do eletrólito LiFP₆, aumentando, assim, a quantidade de lítio no material ativo recuperado.

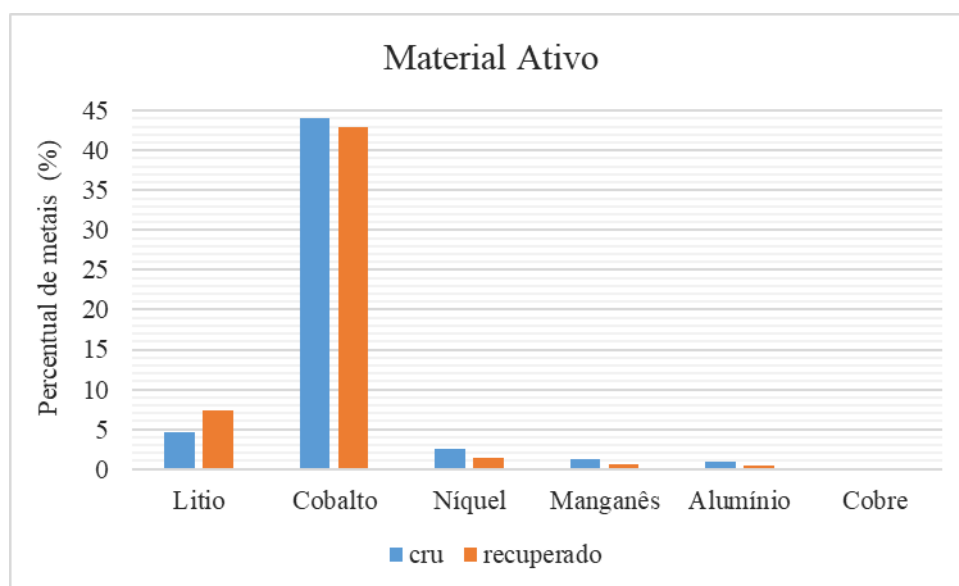


Figura 36 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de material ativo - Células LCO

Ainda na Tabela 11 observam-se os resultados obtidos sobre a amostra de grafite. Único fato que chama atenção nos resultados dessa amostra é que a presença de cobalto na amostra de material recuperado é muito maior do que a encontrada na amostra crua, o que pode ser visto na Figura 37. Não há hipóteses levantadas que justifiquem esse resultado. Os outros metais aparecem em quantidades aceitáveis para o nível de rigor em que os processos foram executados. Partindo do princípio de que os metais encontrados são contaminantes, somando-os obtém-se um percentual de 0,48% de contaminação, logo, a amostra possui 99,52% de pureza.

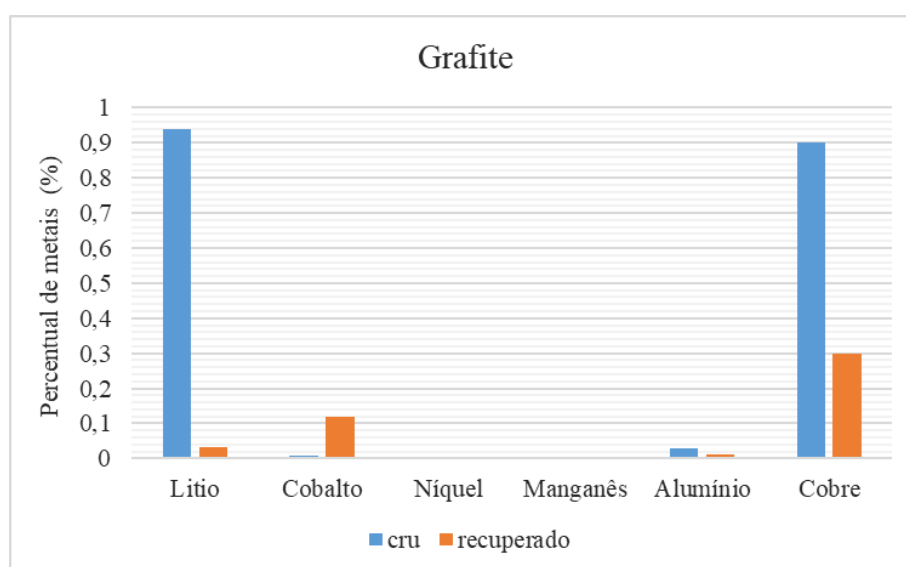


Figura 37 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de grafite - Células LCO

Os resultados sobre o *black mass* recuperado também podem ser encontrados na Tabela 11 e visualizados na Figura 38. Estes mostram alta concentração de cobalto. Adotando-se a quantidade de cobalto na amostra crua como referência (32% m/m), valor máximo, e comparando com a quantidade de cobalto recuperado (31% m/m), tem-se 96,90% de recuperação, demonstrando sucesso na recuperação do óxido.

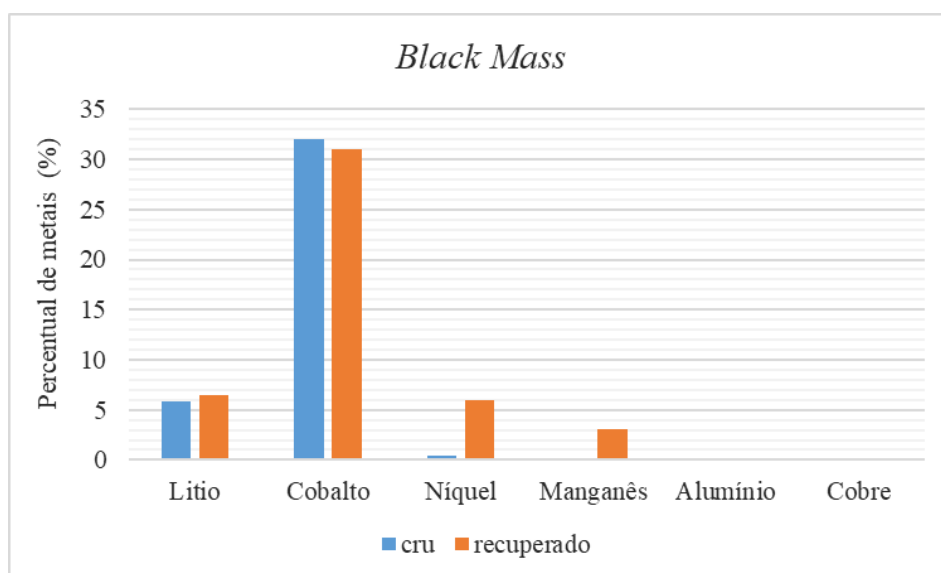


Figura 38 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de *Black Mass* - Células LCO

Recuperações com taxas acima de 100% ocorrem quando são encontradas quantidades maiores de algum elemento na amostra de material recuperado do que na amostra crua. Taxas com essas características foram encontradas para lítio, níquel e manganês, da amostra de *black mass*, nas quais o lítio excedente se justifica pela presença de lítio no eletrólito, e contaminação deste nos separadores, e o excedente dos outros dois metais (níquel e manganês) pela presença de maior quantidade de células NMC no montante separado para extração química do que para preparação de amostras cruas. O *black mass* recuperado apresenta nível de contaminação aceitável de alumínio e cobre. Partindo-se do princípio de que o *black mass* é formado de material ativo e grafite, e que o resultado da análise traz as quantidades dos metais presentes no material ativo, o *black mass* recuperado é constituído por 46,7% material ativo e 53,3% de grafite, já que a soma de todos os metais presentes na amostra é 46,7 e o restante tem que ser grafite.

Vale observar na Tabela 11 e Figura 38 a grande quantidade de cobalto presente nas amostras de *black mass*. Tomando como referência a quantidade total de cobalto encontrado na célula (a soma de percentuais de cobalto presentes no material ativo, grafite

e *black mass*) obtém-se que a quantidade que está no material ativo é 58% da quantidade total e a quantidade que está no *black mass* é 42% da quantidade total, dessa forma, com as técnicas de separação e recuperação aplicadas, recuperou-se 56,66% do cobalto na forma de material ativo, composto de óxido de lítio e cobalto, forma mais pura, e o restante encontra-se misturado a grafite.

5.5.2 Resultados das Análises das Amostras de Células NMC

Os mesmos procedimentos aplicados às células LCO foram aplicados às NMC. Além das amostras cruas foram preparadas amostras de material ativo, grafite e *black mass*, que passaram pelos processos químicos de separação, para que fossem analisadas por ICP-OES, na Central Analítica da Unicamp.

A Tabela 12 traz os resultados obtidos com as análises das amostras cruas das células NMC. Observando os resultados da análise realizada no material ativo, retirado do catodo, vê-se porcentagens coerentes de metais (Li, Co, Ni e Mn) quando comparados com a literatura e pequenas contaminações de alumínio e cobre.

Tabela 12 - Resultados análise Amostra Crua - células NMC

(%m/m)	Lítio	Cobalto	Níquel	Manganês	Alumínio	Cobre
Material Ativo	5,1	23	12,6	9,2	0,14	0,32
Grafite	0,68	0,08	0,028	0,028	0,012	0,88
Black Mass	2,1	9	3,8	3,3	0,1	1,14

Os resultados sobre a amostra crua de grafite também estão na Tabela 12. Tomando como verdade os mesmos princípios considerados para as células LCO, o grafite apresenta 98,3 % de pureza e, assim como nas células LCO, o metal contaminante presente em maior quantidade é o cobre, que se desprende no momento da extração da amostra, com a raspagem do mesmo. O segundo maior contaminante é o lítio e a justificativa é a mesma descrita para a amostra de grafite as células LCO.

Ainda analisando a Tabela 12 observa-se que o *black mass* de células NMC apresenta porcentagens menores dos metais em sua composição, quando comparado ao *black mass* das células LCO, fato esperado, pois a presença de *black mass* em células NMC é muito menor. Partindo-se do princípio de que o *black mass* é formado apenas de material ativo e grafite, e que o material ativo é formado pelos metais que foram

analisados, o *black mass* da amostra crua das células NMC é constituído por 19,44 % material ativo e 80,56 % de grafite.

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos com as análises das amostras dos materiais recuperados das células NMC. O principal objetivo do estudo desses resultados é compará-los aos das amostras cruas e constatar quanto dos metais pôde ser recuperado com os processos de separação aos quais os eletrodos foram submetidos, então, os gráficos das Figuras 39, 40 e 41 foram elaborados para facilitar a comparação.

Tabela 13 - Resultados Análise Material Recuperado - células NMC

(%m/m)	Lítio	Cobalto	Níquel	Manganês	Alumínio	Cobre
Material Ativo	5,1	16	18	11,2	0,11	0,23
Grafite	0,015	0,06	0,041	0,046	0,011	5
Black Mass	2,4	4,8	13	7,1	0,054	0,43

Analisando os metais recuperados do material ativo, e comparando com os resultados das amostras cruas (comparação foi ser feita com auxílio da Figura 39), tem-se as seguintes taxas de recuperação: 100% para o lítio, 48,48% para o cobalto e recuperações acima de 100% para níquel e manganês. A quantidade de cobalto recuperada no material ativo foi baixa, deve-se analisar a solução utilizada no banho para ver se há presença de cobalto, se sim outra solução deve ser utilizada. Não há suposições para o excedente de recuperação de níquel e manganês. Há também pequenas contaminações de alumínio e cobre, que aparecem em quantidades menores do que na amostra crua, demonstrando êxito no processo de extração química.

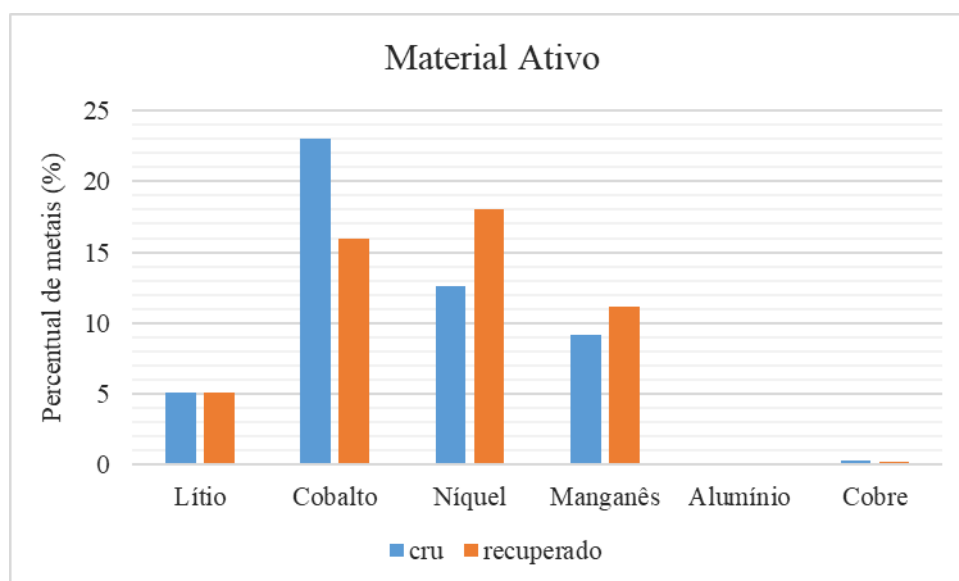


Figura 39 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de material ativo - Células NMC

Os resultados acerca do grafite recuperado também podem vistos na Tabela 13 e Figura 40. Estes demonstram contaminações baixas para todos os metais, exceto cobre, que aparece em uma quantidade muito grande. Isso pode ser porque muitos anodos apresentavam-se quebradiços e pequenos pedaços de cobre devem ter contaminado o grafite. Considerando que a amostra do anodo se trata apenas de grafite, e que apenas os metais analisados são contaminantes, a amostra possui 94,83% de pureza, já que a soma das impurezas resulta em 5,17%.

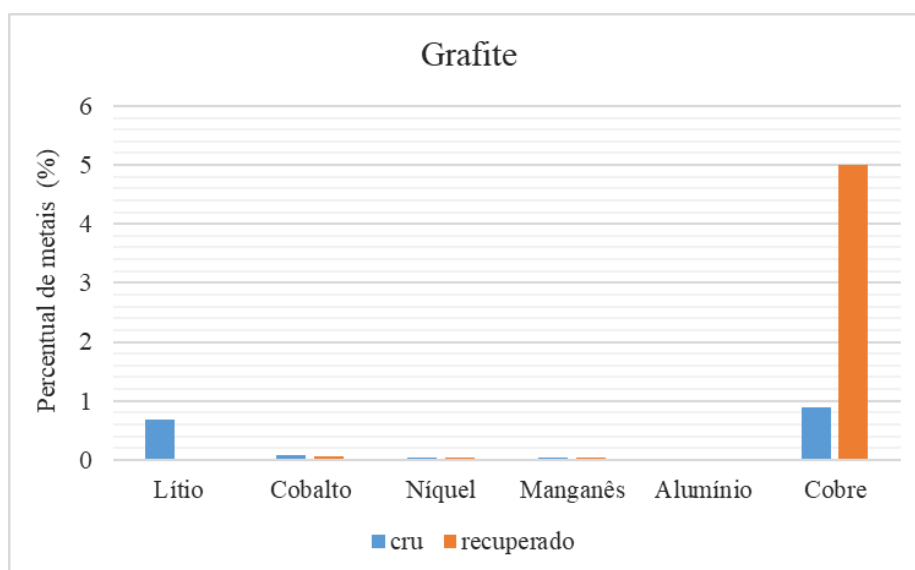


Figura 40 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de grafite - Células NMC

Ainda pela Tabela 13 e Figura 41 pode-se observar as taxas de recuperação dos metais do *black mass*, nas quais, novamente a taxa de lítio recuperado é maior que 100%, e a justificativa para isso é a mesma descrita para outras amostras, há lítio no eletrólito e este pode estar contaminando as amostras. A quantidade de cobalto presente na amostra de *black mass* de material recuperado, assim como na amostra de material ativo, foi baixa, resultando em recuperação de 53,33%. Não há teorias para justificar, já que a extração do *black mass* das células LCO é realizada da mesma forma e ocorreu de forma positiva.

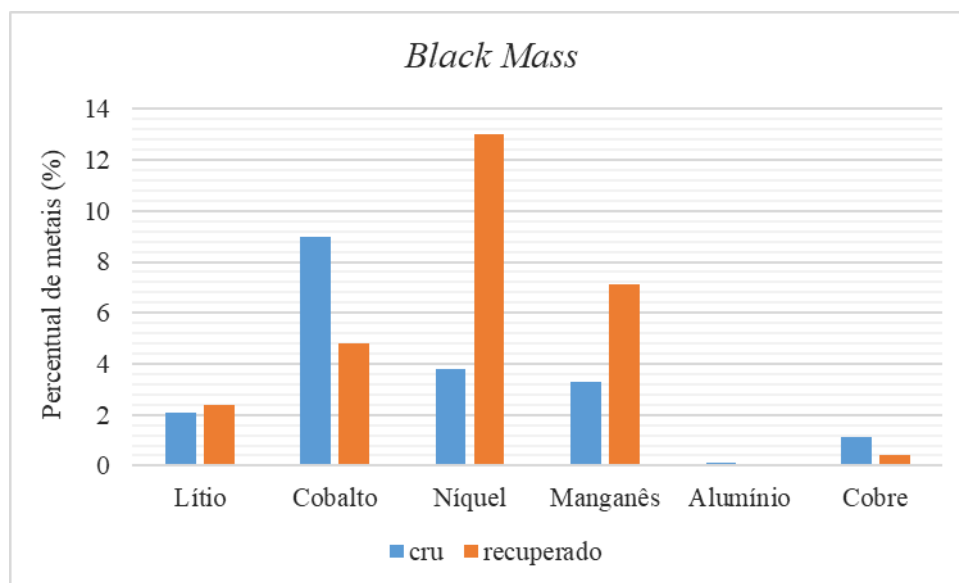


Figura 41 - Percentual de metais nas amostras cruas e recuperadas de *Black Mass* - Células NMC

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos cumpriram com as expectativas criadas, os métodos de separação de materiais desenvolvidos para anodo, catodo e separadores funcionam, sem ocasionar grandes perdas de materiais. Das células LCO pôde-se recuperar 80% do material catódico, 89% do material anódico, 88% dos materiais dos separadores e praticamente 100% dos materiais externos, que são cascas metálicas e plásticos. Das células NMC pôde-se recuperar 92 % do material catódico, 94 % do material anódico, 97,44 % dos materiais dos separadores e praticamente 100 % dos materiais externos, que são cascas metálicas e plásticos.

A maioria dos materiais recuperados mantêm suas características e podem seguir para reuso, refino ou mesmo um processo de reciclagem. Os percalços encontrados nos processos podem ser justificados, já que, lidar com baterias obsoletas, consideradas como resíduo, não é como lidar com baterias novas, as perturbações ocorridas durante a vida útil dessas baterias, sejam elas mecânicas, elétricas ou térmicas, afetam e muito o comportamento dos eletrodos quando submetidos aos processos de separação e esse comportamento não pode ser previsto, já que não se tem o histórico de uso delas.

Esse trabalho possui peso considerável para literatura científica acerca de reciclagem de LIBs e separação dos materiais anódicos e catódicos, já que traz resultados detalhados dos testes que foram realizados, e usa uma técnica não destrutiva e inovadora. Essa inovação faz parte de uma tecnologia que teve patente licenciada, que pode ser consultada no número BR 10 2020 015621 7. Os resultados obtidos já foram publicados no artigo Santos M. P *et al*, 2021.

Além do campo científico, desejou-se desenvolver algo que fosse aplicável industrialmente, um processo escalável e ambientalmente correto, por isso foi necessário protegê-lo com a patente. Essa face do projeto segue em parceria com projeto PITE, que foi aceito pela FAPESP e desenvolvido em parceria com a empresa Energy Source.

Como sugestão para trabalhos futuros fica o estudo da descarga da energia residual das baterias. Esta é uma etapa essencial para a reciclagem das LIBs, importante até mesmo para transporte e armazenagem. Alguns estudos em escala laboratorial e algumas possibilidades de escalonamento estão sendo desenvolvidos, os resultados devem ser publicados quando os estudos estiverem concluídos. Pode ser apresentado também um estudo sobre a viabilidade de escalonamento dos processos de separação e descarga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Shammari H., Farhad S. (2021). *Heavy liquids for rapid separation of cathode and anode active materials from recycled lithium-ion batteries*. *Resources, Conservation e Recycling* 174 (2021) 102749.

Annegret S., Anadon L. D., Hoffmann V. H. (2021). *How has external knowledge contributed to lithium-ion batteries for the energy transition?*. Stephan et al., *iScience*, 24, 2021. doi: 10.1016/j.isci.2020.101995.

Bankole, O.E., Gong, C., Lei, L., 2013. *Battery recycling technologies: recycling waste lithium ion batteries with the impact on the environment in-view*. *Environment and Ecology*, doi: 10.5296/jee.v4i1.3257.

Blomgren, G. E. (2017). *The Development and Future of Lithium Ion Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019. doi: 10.1149/2.0251701jes.

Castillo S., Ansart F., Labberty R., Portal J. (2002). *Advances of recovering of spent lithium battery compounds*. *J. Power Sources* 112 (2002) 247–254.

Chandran V., Ghosh A., Patil K. C., Mohanavel V., Priya A.K., Rahim R., Madavan R, Muthuraman U., Karthick A. (2021). *Comprehensive review on recycling of spent lithium-ion batteries*. *Materials Today: Proceedings*, doi: 10.1016/j.matpr.2021.03.744.

Chen J., Li Q., Song J., Song D., Zhang L., Shi X. (2016). *Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO₄ batteries*. *Green Chem.* 18 (2016) 2500–2506, doi:10.1039/c5gc02650d.

Conforto E. C., Amaral D. C., Silva S. L. (2011). *Roteiro para revisão bibliográfica sistemática: aplicação no desenvolvimento de produtos e gerenciamento de projetos*. 8º Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto – CBGDP, Porto Alegre, RS – Brasil.

Contestabile M., Panero S., Scrosat B. (2001). *A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process*. *J. Power Sources* 92 (2001) 65–69.

Cusenza M. A., Bobba S., Ardente F., Cellura M., Persio F. (2019). *Energy and environmental assessment of a traction lithium-ion battery pack for plug-in hybrid electric vehicles*. *Journal of Cleaner Production*, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.056.

Diekmann J., Hanisch, C., Frobose L., Schalicke G., Loellhoeffel T., Folster A., Kwade A., 2017. *Ecological recycling of lithium-ion batteries from electric vehicles with focus on mechanical processes*. Journal of The Electrochemical Society 164 (1), A6184–A6191.

Dorella G., Mansur M. (2019). *A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues*. Journal of Power Sources, 2019. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.025.

Fogaça J. R. V. Ácido Acético. [brasilescola.uol.com.br](https://brasilescola.uol.com.br/quimica/Acido-acetico.htm). Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/quimica/Acido-acetico.htm>. Acesso em 15 de maio de 2022.

Furlani G., Pagnanelli F., Toro L. (2006). *Reductive acid leaching of manganese dioxide with glucose: identification of oxidation derivatives of glucose*. Hydrometallurgy 81 (2006) 234–240.

Gaines L. (2018). *Lithium-ion battery recycling processes: Research towards asustainable course*. Journal Sustainable Materials and Technologies, 2018. doi: 10.1016/j.susmat.2018.e00068.

Georgi-Maschler T., Friedricha B., Weyhe R., Heegnc H., Rutz M. (2012). *Development of a recycling process for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources 207 (2012) 173–182.

Gu, F., Guo, J., Yao, X., Summers, P.A., Widijatmoko, S.D., Hall, P. (2017). *An investigation of the current status of recycling spent lithium-ion batteries from consumer electronics in China*. Journal of Cleaner Production J61 (2017) 765-780.

IPCC. Climate Change 2014: Synthesis Report. Geneva, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014.

Jung J. C. Y., Sui P. C., Zhang J. (2021). *A review of Recycling spent lithium ion battery cathode material using hydromatallurgical treatments*. Journal of Energy Storage, doi: 10.1016/j.est.2020.102217.

Katwala, A., 2018. *The Spiralling Environmental Cost of Our Lithium Battery Addiction*. Wired. Disponível em: <https://www.wired.co.uk/article/lithium-batteries-environment-impact>. Acesso em 14 de maio de 2022.

Kneese, A.V. (1988). *The Economics of Natural Resources. Population and Development Review*. Population Council, Wiley, doi:10. 2307/2808100.

Lain, M.J., 2001. *Recycling of lithium ion cells and batteries*. J. Power Sources 97–98, 736–738.

Lei Europeia do Clima: Conselho e Parlamento chegam a acordo provisório. <https://www.consilium.europa.eu>, 2021. Disponível em: <https://www.consilium.europa.eu/pt/press/press-releases/2021/05/05/european-climate-law-council-and-parliament-reach-provisional-agreement/>. Acesso em: 07/06/2021.

Li J., Shi P., Wang Z., Chen Y., Chang C. C. (2009). *A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries*. Chemosphere 77 (8) (2009) 1132–1136.

Li L., Bian Y., Zhang X., Guan Y., Fan E., Wu F., Chen R. *Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching*. Waste Management, 2017. doi:1016/j.waman.2017.10.028.

Li L., Chen R., Sun F., Wu F., Liu J. (2011). *Preparation of LiCoO₂ films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process*. Hydrometallurgy 108 (2011) 220–225.

Li. L., Lu Y., Zhang X., Chen R., Wu F., Amine K. (2012). *Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries*. Journal of Power Sources 2018 (2012) 21-27.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), (2012).

Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R., 2014. *Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review*. Hydrometallurgy 150, 192–208.

Ministério do Meio Ambiente (MMA), 2019. Acordo setorial para implantação de Sistema de Logística Reversa de produtos eletroeletrônicos de uso doméstico e seus componentes. Disponível em <https://www.mma.gov.br/images/Acordo%20Setorial/Acordo%20Setorial%20-%20Eletroeletr%C3%B4nicos.pdf>. Acesso em: 10-11-2021. Acesso em: 10-11-2021.

- Mishra D., Kim D.J., Ralph D.E., Ahn J.G., Rhee Y.H. (2008). Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus Ferrooxidans*. *Waste Manage.* 28 (2008) 333–338.
- 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 (2020) 110500.
- Nan J., Han D., Zuo X. (2005). *Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction*. *J. Power Sources* 152 (2005) 278–284.
- Nayl A.A., Elkhatab R.A., Badawy S.M., El-Khateeb M.A. (2017). *Acid leaching of mixed spent li-ion batteries*. *Arabian J. Chem.* 10 (2017) S3632–S3639.
- Nitta N., Wu F., Lee J., Yushin G (2015). *Li-ion battery materials: present and future*. *Journal Elsevier*, 2015. doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- Nkulu, C.B.L., et al., 2018. *Sustainability of artisanal mining of cobalt*. DR Congo. *Nat. Sustain.* 1, 495.
- Ragossnig M. A., Schneider D. R. (2019). *Circular economy, recycling and end-of-waste*. *Waste Management & Research*, doi: 10.1177/0734242X19826776.
- Reslan M., Last N., Mathur N., Morris KC., Ferrero V. (2022). *Circular Economy: A Product Life Cycle Perspective on Engineering and Manufacturing Practices*. Elsevier BV, doi: 10.1016/j.procir.2022.02.141.
- Ronchini C. (2019). Análise da taxa de eficiência do processo de reciclagem de células de Baterias de Íons Lítio. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Eletronica e de Telecomunicações, Universidade Estadual Paulista (Unesp), campus de São João da Boa Vista - SP.
- Rossini M. (2019). Nobel de Química 2019 vai para criadores das baterias de íons de lítio. *super.abril.com.br*. Disponível em: <https://super.abril.com.br/=iencia/nobel/de-quimica-2019-vai-para-criadores-das-baterias-de-ions-de-litio/>. Acesso em: 26-10-2021.
- Salazar E. (2021). *Lithium and its role in the new energy transition*. Geneva Business School, International Management, 2021.

Sambamurphy S., Raghuvanshi S., Sangwan K. S. (2021). *Environmental impact of recycling spent lithium ion batteries*. 28th CIRP Conference on Life Cycle Engineering, doi: 10.1016/j.procir.2021.01.166.

Santos M. P., Aldaya I. A, Ronchini C. M. B, Cardoso Filho L., Souza G. B. M, Abbade M. L. F., Regone N. N., Jegatheesan V. J., Oliveira J. A. (2021). *A technology for recycling lithium-ion batteries promoting the circular economy: The RecycLib*. Resources, Conservation e Recycling, 175 (2021) 105863.

Silva B. T. M. (2018). Lixiviação ácida na recuperação de P_2O_5 do minério fosfático sílico-carbonatado. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

18650 Battery Specifications: Datasheet and Properties. somanytech.com. Disponível em: <https://somanystech.com/18650-battery-specifications-datasheet-18650-battery-specs/>. Acesso em: 20-05-2022.

Sonoc, A., Jeswiet, J., 2014. *A Review of Lithium Supply and Demand and a Preliminary Investigation of a Room Temperature Method to Recycle Lithium Ion Batteries to Recover Lithium and Other Materials*. 21st CIRP Conference on Life Cycle Engineering, doi: 10.1016/j.procir.2014.06.006.

Sonoc, A., Jeswiet, J., Soo, V.K., 2015. *Opportunities to Improve Recycling of Automotive Lithium Ion Batteries*. The 22nd CIRP Conference on Life Cycle Engineering. Procedia CIRP vol. 29, 752–757.

Sun L., Qiu K. (2011). *Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries*. J. Hazard. Mater. 194 (2011) 378–384.

Takacova Z., Havlik T., Kukurugya F., Orac D. (2016). *Cobalt and lithium recovery from active mass of spent li-ion batteries: theoretical and experimental approach*. Hydrometallurgy 163 (2016) 9–17.

Trager T., Friedrich B., Weyhe R. (2015). *Recovery Concept of Value Metals from Automotive Lithium-Ion Batteries*. Chemie Ingenieur Technik, doi: 10.1002/cite.201500066.

- Walrecht A., Dhawan R, Hasdell J., Heading S. (2021). *Resourcing the Energy Transition: Making the World Go Round*. KPMG International.
- Wang J., Chen M., Chen H., Luo T., Xu Z. (2012). *Leaching study of spent li-ion batteries*. *Cement & Concrete Composites*, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.12.004.
- Wang R., Lin Y.C., Wu S.H. (2009). *A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries*. *Hydrometallurgy* 99 (2009) 194–201.
- Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C.W., Richa, K., 2014. *Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure*. *Resources*. *Resources, Conservation and Recycling*, doi: 10.1016/j.resconrec.2013.11.009.
- Windisch-Kern S., Holzer A., Ponak C., Hochsteiner T., Raupenstrauch H. (2021). *Thermal analysis of lithium ion battery cathode materials for the development of a novel pyrometallurgical recycling approach*. *Carbon Resources Conversion*, doi: 10.1016/j.crcon.2021.04.005.
- Winslow, K.M., Laux, S.J., Townsend, T.G., 2018. *A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries*. *Resources, Conservation and Recycling* 129, 263–277.
- Yang X., Dong P., Hao T., Zhang Y., Meng Q., Li Q., Zhou1 A. S. (2020). *A Combined Method of Leaching and Co-Precipitation for Recycling Spent $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials: Process Optimization and Performance Aspects*. The Minerals, Metals & Materials Society, doi: 10.1007/s11837-020-04263-9.
- Yang Y., Okonkwo, E. G., Huange G., Xu S., Sun W., He Y. (2021). *On the sustainability of lithium ion battery industry – A review and perspective*. *Energy Storage Materials*, Elsevier, 2021. doi: 10.1016/j.ensm.2020.12.019.
- Zeng X., J.Li J., Singh N. (2014). *Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review*. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 1129–1165, doi:10.1080/10643389.2013.763578.
- Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O., Suzuki T., Inoue K. (1998). *Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries*. *Hydrometallurgy* 47 (1998) 259–271.

Zheng M., Tang H., Li L., Hu Q., Zhang L., Xue H. (2018). *Hierarchically nanostructured transition metal oxides for lithium-ion batteries*. Adv. Sci. 5 (2018) 1–24. doi:10.1002/advs.201700592.

Zheng X., Zhu Z., Zhang Y., Cao H., Sun Z. (2018). *A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries*. Journal Engineering. 4 (2018) 361-370. doi:10.1016/j.eng.2018.05.018.

Zhou X., He W.Z., Li G.M, Zhang X.J., Zhu S.G., Huang J.W. (2010). *Recycling of electrode materials from spent lithium-ion batteries*. 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering 2010. IEEE, pp. 1–4.

Zhou Y., Wang M., Hao H., Johnson L., Wang H., Hao H. (2015). *Plug-in electric vehicle market penetration and incentives: a global review*. Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang. 20 (2015) 777–795.

Zhuang L., Sun C., Zhou T., Li H., Dai A. (2019). *Recovery of valuable metals from LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant*. Waste Manage. (Oxford) 85 (15) (2019) 175–185.