

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Avaliação da composição química do material ativo do
cátodo de baterias de íon-Lítio exauridas após lixiviação
com ácido cítrico e análise por ICP OES**

Jenifer Rigo Almeida

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2017**

Jenifer Rigo Almeida

Avaliação da composição química do material ativo do cátodo de baterias de íon-Lítio exauridas após lixiviação com ácido cítrico e análise por ICP OES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Elementos traço e Química Ambiental.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

Coorientador (a): Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.

**Vitória
2017**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP) (Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Almeida, Jenifer Rigo, 1993-
A447a Avaliação da composição química do material ativo do cátodo de baterias de íon-lítio exauridas após lixiviação com ácido cítrico e análise por ICP OES / Jenifer Rigo Almeida. – 2017.
89 f. : il.

Orientador: Geisamanda Pedrini Brandão Athayde. Coorientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Baterias de lítio. 2. Produtos químicos. 3. Metais. 4. Lixiviação. 5. Química ambiental. I. Athayde, Geisamanda Pedrini Brandão. II. Freitas, Marcos Benedito José Geraldo de. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

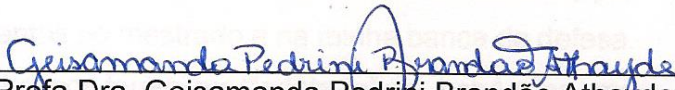
CDU: 54

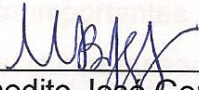
“Avaliação da composição química do material ativo do cátodo de baterias de íon-Lítio exauridas após lixiviação com ácido cítrico e análise por ICP OES”

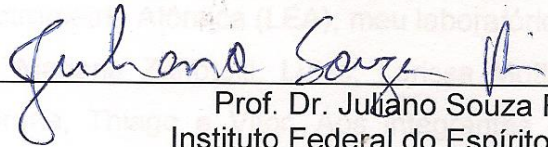
Jenifer Rigo Almeida

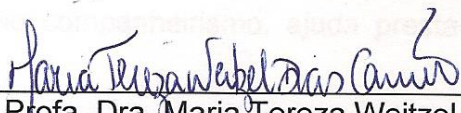
Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado em 27/03/2017 por:


Prof.a.Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora


Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador


Prof. Dr. Juliano Souza Ribeiro
Instituto Federal do Espírito Santo
Examinador Externo


Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinadora Interna

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, março de 2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus e à Nossa Senhora, por ter me capacitado, orientado e iluminado. Por ter me concedido saúde, conhecimento, sabedoria e força para superar todas as dificuldades. Pela esperança para alcançar o sucesso e pelos cuidados que me foram concedidos em todos os momentos da minha vida.

À minha professora orientadora Geisamanda pelos valiosos ensinamentos, pela oportunidade, apoio, dedicação, atenção e confiança atribuídos a mim durante toda essa jornada de trabalho. E também pela compreensão nos momentos que precisei.

Ao meu prof. coorientador Marcos por toda atenção, confiança, ensinamento e apoio prestado durante todo trabalho.

Ao professor Juliano por estar participando da banca contribuindo com o trabalho.

À professora Maria Tereza por todo apoio e confiança desde a minha IC, por contribuir com seus valiosos ensinamentos no mestrado e na minha banca de defesa.

Às professoras Fátima e Sandra por terem me “adotado” no LabÁguas, me ajudado sempre que necessário e pelo apoio durante todo o mestrado.

Aos meus amigos Mayra e Renan que foram muito importantes desde o final da graduação, os estudos para a prova do Mestrado, as disciplinas cursadas e durante o decorrer de todo trabalho realizado. Por toda força, companheirismo, parceria e amizade. Sem vocês eu não teria conseguido chegar até o fim, obrigada por tudo!!

Ao grupo do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA), meu laboratório de raiz. Em especial à Roberta, Thábita, Mariana Zanotelli, Luiza, Larissa Motta e Rayana, Larissa Dias, Fernandinha, Bruna, Thiago e Vitor. Aos integrantes que passaram por ele desde o momento que comecei na iniciação científica em 2012: Murilo, Rafael e Kamila. Obrigada pelo companheirismo, ajuda prestada e apoio durante todos os momentos.

Ao Laboratório de Águas (LabÁguas) por terem me “adotado” todos os dias durante o mestrado. E a todos os seus integrantes que se tornaram meus amigos: Renan e Mayra, Ana e Luma, e a Margareth, que estava sempre de prontidão para nos ajudar.

Ao Grupo do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (GEA), em especial: Thamyres (Thatá) que sempre estava disposta para ajudar. Ao Vitor Pegoretti e Juliana Falqueto, por toda a ajuda prestada durante o início desse trabalho.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo - LabPetro, pela estrutura física laboratorial cedida para o desenvolvimento desta pesquisa e aos colaboradores.

À FAPES pelo apoio financeiro cedido ao LEA.

À CAPES pela oportunidade e apoio financeiro durante esses 2 anos de mestrado.

À UFES pela oportunidade acadêmica e pessoal devido às amizades proporcionadas, aos conhecimentos adquiridos, à experiência e vivência propiciada.

A todos os meus amigos do colégio Nacional e da vida, pelo apoio, incentivo, compreensão, entendimento e carinho.

Aos meus pais, Silvio e Elizabete, que cuidaram e continuam cuidando da minha vida com muito carinho, amor e compreensão. Por todos os ensinamentos que contribuíram para a minha formação pessoal. Vocês são meu exemplo!

Às minhas irmãs, Jéssica e Lorena, pelo apoio e por serem especiais na minha vida.

Ao meu namorado Guilherme, por todo apoio, compreensão, paciência (muita, rs), carinho, amizade e amor.

Aos meus avôs, Armando e Lacyr (*in memoriam*), e à minha tia-avó Lamir (*in memoriam*) que mesmo não estando mais aqui presentes sei que estavam olhando por mim. E se pudessem estar aqui neste momento ficariam muito felizes e orgulhosos das minhas conquistas.

A toda minha família, minhas avós, tias (os), primas (os), que direta ou indiretamente me apoiaram, me incentivaram e compreenderam minha ausência nos encontros familiares.

“O Senhor é a minha força e o meu escudo!
Por isso meu coração exulta e o louvo com meu cântico”
Salmos 27:7

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação das diferentes tecnologias de bateria.....	21
Figura 2. Esquema do processo eletroquímico em uma célula de íon-Lítio.....	23
Figura 3. Estrutura de uma célula prismática de bateria de íon-Lítio.....	24
Figura 4. Principais componentes de uma bateria de íon-Lítio.....	24
Figura 5. Evolução de vendas de células de baterias de íon-Lítio no mercado mundial de dispositivos eletrônicos e veículos híbridos.....	28
Figura 6. Esquema geral de um instrumento de ICP OES.....	37
Figura 7. Representação de uma tocha do ICP OES, onde H representa o campo magnético induzido e I representa a bobina de indução.....	39
Figura 8. Representações esquemáticas dos dois modos de visualização para ICP: (a) axial ou (b) radial.....	40
Figura 9. Baterias escolhidas para avaliação neste trabalho.....	46
Figura 10. Procedimento experimental empregado no trabalho.....	48
Figura 11. Gráfico <i>biplot</i> PC1xPC2 (score e pesos) para as amostras de LIBs exauridas.....	66
Figura 12. Difratoograma de raios X do MAC S2 (a) sem calcinar (b) calcinado.....	71
Figura 13. Difratoograma de raios X do resíduo do MAC S2 (a) sem calcinar (b) calcinado.....	72
Figura 14. Difratoograma de raios X dos materiais da LIB L2 (a) material ativo do cátodo (b) resíduo após a lixiviação ácida.....	74
Figura 15. Difratoograma de raios X dos materiais da LIB L4 (a) material ativo do cátodo (b) resíduo após a lixiviação ácida.....	75
Figura 16. Difratoograma de raios X dos materiais da LIB L5 (a) material ativo do cátodo (b) resíduo após a lixiviação ácida.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de baterias primárias e secundárias mais comuns.....	20
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos MACs mais comuns na literatura.....	27
Tabela 3. Diferentes condições de lixiviação e respectivos resultados obtidos na literatura.....	33
Tabela 4. Identificação e especificações das amostras de LIBs exauridas.....	46
Tabela 5. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos traço por ICP OES.....	49
Tabela 6. Parâmetros do procedimento adotado (A) e do comparativo (B).....	50
Tabela 7. Linhas espectrais dos analitos escolhidas após estudo e respectivas referências base.....	52
Tabela 8. Condições ótimas para determinação dos analitos em meio de ácido cítrico 2,0 mol.L ⁻¹ por ICP OES.....	54
Tabela 9. Características de desempenho para as condições ótimas para a determinação dos analitos por ICP OES (Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn) em ácido cítrico 2,0 mol.L ⁻¹ diluído.....	59
Tabela 10. Parâmetros comparados entre os procedimentos A e B.....	58
Tabela 11. Porcentagem (% m/m) de resíduo gerado na lixiviação dos MAC S2.....	59
Tabela 12. Concentrações dos analitos no MAC 2 obtidas pelos procedimentos A e B.....	60
Tabela 13. Concentrações dos elementos empregando o MAC S2 sem calcinar e calcinado.....	62
Tabela 14. Porcentagem de resíduo (% m/m) obtido a partir do MAC das LIBs exauridas lixiviadas com ácido cítrico 2,0 mol.L ⁻¹	64
Tabela 15. Composição química dos materiais ativo dos cátodos (MAC) de diferentes baterias de íon-Lítio exauridas de celular.....	65

LISTA DE ABREVISTURAS E SIGLAS

Anatel – Agência Nacional de Telecomunicações

BEC – Concentração equivalente ao fundo (do inglês: "*Background Equivalent Concentration*")

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AOAC – Associação Oficial de Química Analítica (do inglês: "*Association of Official Analytical Chemist*")

DRX – Difractometria de raios X

GEA/UFES – Grupo de Eletroquímica Aplicada da Universidade Federal do Espírito Santo

HCit – Ácido cítrico

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês: "*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*")

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês: "*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*")

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

LD – Limite de detecção

LIB – Bateria de íon-Lítio (do inglês: "*Lithium-ion Battery*")

LIBs – Baterias de íon-Lítio (do inglês: "*Lithium-ion Batteries*")

LQ – Limite de quantificação

MAC – Material ativo do cátodo

MSF – Multicomponente espectral apropriada (do inglês: "*Multi-component Spectral Fitting*")

NBR – Norma Brasileira Registrada

PI – Padrão interno

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

RSDB – Desvio padrão relativo (do inglês: "*Relative Standard Deviation*")

SBR – Razão sinal ruído (do inglês: "*Signal-Background Ratio*")

US EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês: "*United States Environmental Protection Agency*")

LISTA DE SÍMBOLOS

- A.h.kg⁻¹ – Ampere hora por quilograma
Fig. – Figura
GWh – Gigawatt hora
mAh – Miliamper hora
mAh.g⁻¹ – Miliamper hora por quilograma
mM – Milimol por litro
R² – Coeficiente de determinação
S/L – Razão Sólido/Líquido
V – Volt
W – Watt
W.h.kg⁻¹ – Watt hora por quilograma
W.h.L⁻¹ – Watt hora por litro
% m/m – Porcentagem em massa

RESUMO

Baterias de íon-Lítio (LIBs) exauridas são consideradas resíduos sólidos perigosos devido à presença de metais e compostos orgânicos em sua composição, representando desperdício de recursos naturais não renováveis e de metais valiosos quando descartadas. Este trabalho tem por objetivo fornecer dados quantitativos sobre a composição química do material ativo do cátodo (MAC) de diferentes LIBs exauridas visando monitorar variações com o passar dos anos e auxiliar nos processos de reciclagem do material. Os elementos Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) após lixiviação ácida empregando $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido cítrico (HCit) e H_2O_2 ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) como alternativa ambientalmente favorável. As condições otimizadas para adequação do meio às curvas analíticas foram: para Al, Cu: Curva de HCit diluído 10 vezes sem padrão interno (PI); para Co, Li, Mn, Ni: Curva de HCit diluído 500 vezes sem PI; para Ga, Zn: Curva de HCit diluído 10 vezes com Y. O procedimento analítico empregado alcançou limites de detecção de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ para Al; $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ para Co; $0,006 \text{ mg.L}^{-1}$ para Cr; $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ para Cu; $0,004 \text{ mg.L}^{-1}$ para Ga; $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ para Li; $0,0005 \text{ mg.L}^{-1}$ para Mg; $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$ para Mn; $0,70 \text{ mg.L}^{-1}$ para Ni; $0,0005 \text{ mg.L}^{-1}$ para Ti e $0,007 \text{ mg.L}^{-1}$ para Zn. A exatidão do procedimento foi confirmada por testes de adição e recuperação dos analitos obtendo-se valores entre 92-113 %. Os elementos majoritários Co (43-67 % m/m), Li (5,3-6,8 % m/m), Mn (0,8-8,2 % m/m), Ni (0,1-11,7 % m/m) e Al (0,06-3,2 % m/m) e os elementos minoritários Cr (0,0005-0,002 % m/m), Cu (0,01-0,05 % m/m), Mg (0,005-0,02 % m/m), Ti (0,001-0,07 % m/m), Ga (0,0009-0,03 % m/m) e Zn (0,009-0,05 % m/m) demonstraram que a composição do MAC pode variar de acordo com a capacidade e ano de fabricação. As baterias mais antigas foram as que apresentaram maiores teores de Co e Li. As baterias de menor capacidade foram as que continham os maiores teores de Mn e Ni, indicando que o Co foi substituído. O pó do MAC e o resíduo após lixiviação foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) obtendo-se LiCoO_2 como composto principal, podendo ser reutilizado.

Palavras-chave: Baterias de íon-lítio exauridas, Material ativo do cátodo, Metais valiosos, Lixiviação com ácido cítrico, Química verde.

ABSTRACT

Spent Lithium-ion batteries (LIBs) are considered hazardous solid wastes due to the presence of metals and organic solvents in their composition, representing waste of non-renewable natural resources and valuable metals when discarded. This work is aimed to provide quantitative data about the chemical composition of cathode active material (CAM) of different spent LIBs in order to monitor variations over the years and assist in material recycling processes. The metals Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti and Zn were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after acid leaching using citric acid (2.0 molL^{-1}) and H_2O_2 (0.25 molL^{-1}) as an environmentally friendly alternative. The optimized conditions for the adaptation of the medium to the analytical curves were: for Al, Cu: HCit curve diluted 10 times without internal standard (IS); For Co, Li, Mn, Ni: HCit curve diluted 500-times without IS; For Ga, Zn: HCit curve diluted 10 times with Y. The analytical procedure employed reached detection limits of 0.01 mgL^{-1} for Al; 0.20 mgL^{-1} for Co; 0.006 mgL^{-1} for Cr; 0.02 mgL^{-1} for Cu; 0.004 mgL^{-1} for Ga; 0.02 mgL^{-1} for Li; 0.0005 mgL^{-1} for Mg; 0.07 mgL^{-1} for Mn; 0.70 mgL^{-1} for Ni, 0.0005 mgL^{-1} for Ti and 0.007 mgL^{-1} for Zn. The accuracy of the procedure was confirmed by analytical recovery tests with values between 92-113%. The major elements Co (43-67% wt), Li (5.3-6.8% wt), Mn (0.8-8.2% wt), Ni (0.1-11.7% wt) And Al (0.06-3.2% wt) and the minor elements Cr (0.0005-0.002% wt), Cu (0.01-0.05% wt), Mg (0.005-0.02% wt), Ti (0.001-0.07% wt), Ga (0.0009-0.03% wt) and Zn (0.009-0.05% wt) demonstrated that the CAM composition may vary according to the capacity and year of manufacture. The older batteries showed the greatest Co and Li levels. The lower capacity batteries were those containing the highest concentrations of Mn and Ni, indicating that Co was replaced. The powder CAM and the residue after leaching were characterized by X-ray diffraction (XRD) yielding the title compound as LiCoO_2 and can be reused.

Keywords: Spent lithium-ion batteries, Active cathode material, Valuable metals, Leaching citric acid, Green chemistry.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. BATERIAS	18
2.1.1. Composição das baterias.....	19
2.1.2. Classificação das baterias.....	19
2.2. BATERIAS DE ÍON-LÍTIO	22
2.2.1. Funcionamento da bateria íon-Lítio.....	22
2.2.2. Estrutura e componentes.....	23
2.2.2.1. Separador.....	25
2.2.2.2. Eletrólito.....	25
2.2.2.3. Baterias de íon-Lítio polímero.....	26
2.2.3. O material ativo do cátodo.....	26
2.3. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE O DESCARTE DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	29
2.4. PROCESSOS DE RECICLAGEM DE METAIS EM BATERIAS DE ÍON-LÍTIO EXAURIDAS.....	30
2.4.1. Rota mineral.....	30
2.4.2. Rota pirometalúrgica.....	31
2.4.3. Rota hidrometalúrgica.....	31
2.4.3.1. Lixiviação ácida.....	32
2.4.3.2. O ácido cítrico na lixiviação do MAC de LIBs exauridas.....	34
2.5. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	37
2.5.1. Funcionamento da técnica ICP OES.....	37
2.5.2. Método do Padrão Interno.....	41
3. OBJETIVOS	43
3.1. OBJETIVO GERAL.....	43
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
4. PARTE EXPERIMENTAL	44
4.1. MATERIAIS E REAGENTES.....	44
4.2. INSTRUMENTAÇÃO.....	45
4.3. AMOSTRAS.....	45

4.4. PREPARO DAS AMOSTRAS.....	47
4.4.1. Pré-tratamento das amostras.....	47
4.4.2. Lixiviação ácida.....	47
4.5. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS POR ICP OES.....	48
4.6. PROCEDIMENTO COMPARATIVO DE PREPARO DA AMOSTRA.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1. PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO POR ICP OES.....	51
5.1.1. Escolha das linhas espectrais.....	51
5.1.2. Procedimento de calibração.....	53
5.1.3. Características de desempenho.....	55
5.2. COMPARAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE PREPARO DA AMOSTRA.....	57
5.3. AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MAC DE LIBs POR ICP OES.....	62
5.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MATERIAL ATIVO DO CÁTODO E DO RESÍDUO APÓS LIXIVIAÇÃO POR DRX.....	70
6. CONCLUSÃO.....	78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

A necessidade do emprego de dispositivos eficientes de armazenamento de energia para atender a demanda da expansão tecnológica mundial ocasionou o aumento do uso de acumuladores de energia como baterias. As baterias de íon-Lítio (LIBs) são comumente utilizadas em dispositivos eletrônicos e têm se mostrado eficientes e promissoras com o advento da eletrificação de veículos. Surgiram em substituição às baterias de Ni-MH e Ni-Cd, uma vez que são mais leves, apresentam alta densidade de energia, longos ciclos de vida útil e ausência de efeito de memória [1, 2]. Estima-se que até 2022, 46,21 bilhões de LIBs cheguem ao mercado global, como consequência disso ocorre o aumento na geração de resíduos sólidos provenientes das baterias que são descartadas [3].

As LIBs são consideradas resíduos perigosos devido a presença de metais e solventes orgânicos na sua composição. O eletrodo positivo apresenta como principal material ativo o óxido de cobalto litiado, LiCoO_2 , aderido a uma folha de Al (coletor de corrente) por polímeros como fluoreto de polivinilideno (PVDF) dissolvidos em solventes orgânicos [2, 4]. No eletrodo negativo, o material ativo do ânodo é tipicamente constituído de carbono grafite fixado em uma fita de Cu [2,5]. Na busca por melhorar o desempenho e diminuir o custo de produção das baterias, outros metais, como principalmente o Al, Cu, Mn, e Ni estão sendo empregados em substituição ao cobalto que possui um alto valor de mercado, chegando a custar US\$ 25.000 dólares por tonelada, em média no ano de 2016, enquanto que Ni, Cu, Mn e Al são mais baratos, valendo US\$ 15.000; 5.000; 3.000; e 1.600 dólares por tonelada, respectivamente [2, 6, 7].

O descarte inadequado deste material pode ocasionar a contaminação do meio ambiente, animais e seres humanos. Em contrapartida, os metais de sua composição são economicamente valiosos e em sua maioria são extraídos de reservas naturais não-renováveis, que em algum momento se esgotarão [8]. Portanto, considerando aspectos econômicos e de preservação ambiental, é de extrema importância realizar a reciclagem das baterias de íon-Lítio, visando a recuperação de seus componentes valiosos, além de evitar gastos para realizar um descarte adequado. Para que os componentes químicos do cátodo das LIBs sejam recuperados se faz necessário o uso de métodos eficientes que minimizem os danos causados ao meio ambiente. O

processo hidrometalúrgico é muito empregado com este objetivo, e consiste na lixiviação ácida dos metais. Ele é muito vantajoso quando comparado ao outro processo também utilizado para este fim, o pirometalúrgico que envolve a queima das baterias, pois consome menos energia, além de gerar menor liberação de gases prejudiciais ao meio ambiente (como SO_x , Cl_2 e NO_x) e os metais poderem ser recuperados com alto grau de pureza [9]. O emprego de ácidos orgânicos durante o processo de lixiviação vem como uma alternativa a evitar a poluição secundária causada pela geração dos gases tóxicos citados acima, e também efluentes ácidos devido ao uso dos tradicionais ácidos inorgânicos fortes, como H_2SO_4 , HCl , HNO_3 [10].

Diferentes ácidos orgânicos fracos têm sido utilizados em estudos recentes e em geral, mostram-se tão eficazes quanto os ácidos minerais, tais como ácido cítrico [11, 12, 13], ácido aspártico [13], ácido ascórbico [14], ácido málico [11, 12], ácido oxálico [15, 16], ácido succínico [17], utilizando adição de H_2O_2 como agente redutor para converter os metais aos seus estados de oxidação mais solúveis, como Co^{3+} a Co^{2+} [18]. Também é relatada a mistura entre os ácidos, como ácido ascórbico e ácido cítrico [19] e ácido tartárico e aspártico [20]. Dentre eles destaca-se o ácido cítrico devido ao baixo custo relativo e boa eficiência de lixiviação na recuperação de Co e Li [13].

Assim, o conhecimento da composição química do MAC é de extrema importância, uma vez que revela os elementos que estão sendo utilizados na fabricação das baterias, além de auxiliar nos processos de recuperação. Técnicas de análise química são empregadas para identificar e quantificar os elementos da composição do MAC. Muitos trabalhos relatam o uso da difratometria de raios X (DRX) na caracterização mineralógica do composto principal [10, 11, 12, 13, 20, 21]. Entretanto, ela não vem sendo utilizada isoladamente, pois geralmente não é possível afirmar com exatidão a composição do material, devido ao sinal de fundo (ruído) dos equipamentos, sobreposição de picos dos componentes e baixa sensibilidade da técnica. Por isso, a caracterização do MAC deve ser realizada utilizando técnicas mais sensíveis, como a espectrometria de absorção atômica (AAS) ou a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Os elementos contidos no MAC podem estar presentes tanto em altas quanto baixas concentrações. No caso de Co e Li, apresentam concentrações mais elevadas

que os demais elementos. No estudo realizado por Li *et al.* [10], Co, Li, Mn e Ni foram determinados por AAS, sendo que Co e Li, apresentaram 53,8 e 4,4 % (m/m), respectivamente, enquanto que Mn e Ni, 0,97 e 0,80 % (m/m) respectivamente. Meshram, Pandey e Mankhand [22], obtiveram 35,8 % (m/m) de Co, 6,5 % (m/m) de Li, 11,6 % (m/m) de Mn, 10,06 % (m/m) de Ni, determinados por AAS e 0,0005 % (m/m) de Cu, 0,58 % (m/m) de Al e 0,06 % (m/m) de Fe determinados por ICP OES. Li *et al.* [13] também utilizou ICP OES para avaliar a eficiência da lixiviação em seus estudos.

A ICP OES apresenta-se como uma técnica vantajosa, devido à alta sensibilidade, baixos limites de detecção e, principalmente, possibilidade de análise multielementar [23]. Entretanto, os autores relatados anteriormente ainda empregaram ácidos inorgânicos como parte do procedimento de preparo da amostra para a determinação espectrométrica dos elementos. Dessa forma, há a necessidade de aplicar um método que seja eficiente, confiável e ambientalmente favorável.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar os teores de Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn do material ativo do cátodo de baterias de celular antigas e recentes de íon-Lítio exauridas utilizando ácido cítrico como agente lixiviador para verificar a variação da sua composição com o passar dos anos, auxiliar nos processos de reciclagem e controle de qualidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BATERIAS

O ser humano durante todo o seu processo de evolução buscou sempre uma forma de conseguir energia para realizar as suas tarefas. Desde os primórdios até os dias atuais, a necessidade cada vez maior de atender a essa demanda energética se fez presente nas pesquisas e estudos dos cientistas. Hoje em dia, os meios de telecomunicação, bem como toda a tecnologia da informação, caracterizam-se por um aspecto básico, mas importante para a sua massificação: a mobilidade. Entretanto, essa mobilidade requer certa quantidade de energia, necessária para o seu funcionamento [24].

Desde a utilização de um telefone celular a um *notebook*, e até mesmo um marca-passo, é crescente a pesquisa mundial em tipos de energia capazes de suprir a necessidade desses aparelhos. Um tipo bastante comum é apresentado na forma de sistemas que geram energia elétrica através de transformações químicas, as chamadas baterias. As baterias são sistemas capazes de converter diretamente energia química em energia elétrica por meio de uma reação de eletroquímica de redução-oxidação (redox) [24].

As células eletroquímicas podem ser galvânicas (ou voltaicas) ou eletrolíticas. As células galvânicas armazenam energia elétrica e operam espontaneamente, sendo que reação de descarga é chamada reação espontânea da célula — enquanto que as eletrolíticas requerem uma fonte externa de energia elétrica para sua operação [25].

A transferência de elétrons nas reações redox pode muitas vezes ser conduzida em uma célula eletroquímica, também chamada de pilha eletroquímica, que consiste em unidade básica capaz de fornecer uma fonte de energia elétrica por conversão direta de energia química, na qual o agente oxidante e o agente redutor estão fisicamente separados um do outro [25].

As baterias consistem de uma ou mais destas células galvânicas (ou pilhas galvânicas) ligadas em série ou em paralelo, ou em ambos, dependendo da tensão desejada e também da capacidade de produção. É muito comum ocorrer a confusão entre os conceitos de pilha e bateria. Assim, a diferença entre pilhas e baterias está

no fato de que uma bateria é formada por um conjunto de pilhas. E a pilha é uma unidade básica de reação de transferência de elétrons [2].

2.1.1. Composição das baterias

A célula ou pilha, que compõe a bateria, é constituída, basicamente, por três componentes principais, o ânodo, o cátodo e o eletrólito que devem apresentar certas características. O ânodo (eletrodo negativo) é o eletrodo que perde elétrons para o circuito externo e é oxidado durante a reação eletroquímica; deve apresentar eficiência como agente redutor, boa condutividade, estabilidade, facilidade de fabricação e baixo custo. O cátodo (eletrodo positivo) é o eletrodo que recebe os elétrons e é reduzido durante a reação eletroquímica; tem de ser um agente oxidante eficiente, ser estável quando em contato com o eletrólito, e ter uma tensão de trabalho útil. A maioria dos materiais de cátodo comuns são óxidos metálicos. O eletrólito ou condutor iônico é responsável por fornecer o meio de transferência de carga, como íons, dentro da célula entre o ânodo e cátodo. Deve ter boa condutividade iônica, mas não ser reativo com os materiais dos eletrodos, pois isso poderia causar um curto-circuito interno. É tipicamente um líquido, tal como água ou outros solventes, sais dissolvidos, ácidos ou álcalis. Algumas baterias utilizam eletrólitos sólidos que são condutores iônicos à temperatura de funcionamento da célula [2].

Na célula, os eletrodos do ânodo e do cátodo são fisicamente separados de modo que fiquem eletronicamente isolados para evitar curto-circuito interno, mas permanecem cercados pelo eletrólito. O separador é utilizado para promover a separação mecânica dos eletrodos, deve ser permeável ao eletrólito para manter a condutividade iônica desejada [2].

2.1.2. Classificação das baterias

As baterias são classificadas de acordo com sistemas químicos, sendo divididas em: primárias, as não recarregáveis, e secundárias, as recarregáveis. As baterias primárias, quando são descarregadas uma vez, a reação de transferência de elétrons cessa e elas param de funcionar podendo ser descartadas, já que suas

reações não são reversíveis. É um tipo de bateria, relativamente, mais barato, apresenta facilidade de uso, possuem boa vida útil e alta densidade de energia. Já as baterias secundárias, são dispositivos de armazenamento de energia elétrica e são conhecidos também como "baterias de armazenamento" ou "acumuladores", pois após a descarga podem ser recarregadas eletricamente e utilizadas inúmeras vezes. A Tabela 1 apresenta as baterias primárias e secundárias mais comuns no mercado [2].

Tabela 1. Tipos de baterias primárias e secundárias mais comuns [2].

Primárias	Secundárias
(Não recarregáveis)	(Recarregáveis)
Zinco-carbono	Óxido de níquel-cádmio (Ni-Cd)
Zinco-dióxido de manganês (Leclanché)	Chumbo-óxido de chumbo (Pb-ácido)
Zinco-dióxido de manganês (Alcalina)	Óxido de níquel-hidreto metálico (Ni-MH)
Zinco-óxido de prata	Íons lítio (Íon-Lítio)
Lítio (botão)	Íons lítio-polímero (Li-polímero)

Com o avanço na tecnologia houve a necessidade de obter acumuladores com maior capacidade de armazenamento de energia. A definição da capacidade de uma bateria é uma medida da quantidade de energia que ela pode armazenar, sendo que a quantidade de energia a ser extraída desta bateria totalmente carregada vai depender da temperatura, do estado inicial da carga, taxa de descarga, ciclos de carga e descarga e do tipo de bateria. A tendência da indústria foi criar baterias mais compactas (menor tamanho e menor massa), que fossem leves e de alta capacidade.

Na Figura 1 [26], está representado um esquema de comparação entre os diferentes tipos de baterias em relação à densidade de energia, que representa a quantidade de energia que uma bateria é capaz de fornecer, expressa na forma por unidade de peso ($W.h.kg^{-1}$) ou por unidade de volume ($W.h.L^{-1}$). Esta densidade de energia é dada em função do potencial de célula (V) e da sua capacidade ($A.h.kg^{-1}$), ambos diretamente ligados à química do sistema.

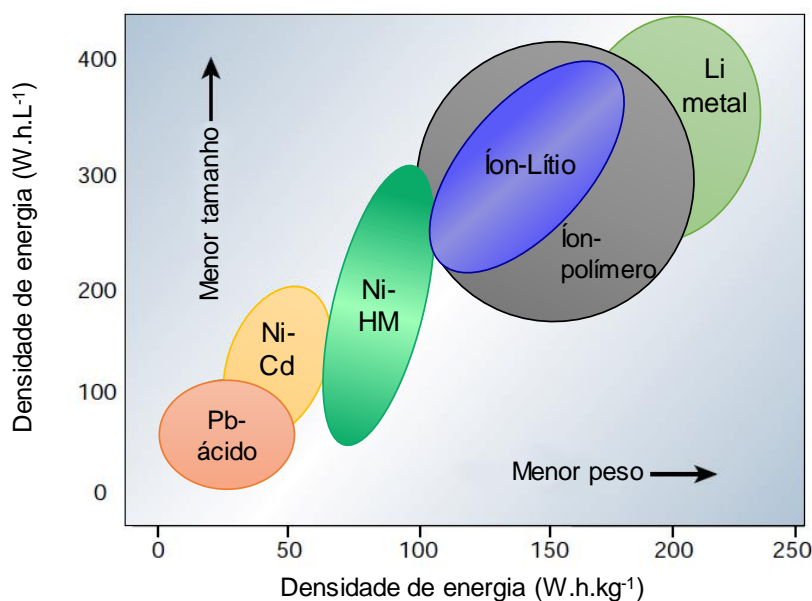


Figura 1. Comparação entre os diferentes tipos de baterias (Adaptado de Tarascon e Armand [26]).

Vários tipos de baterias são utilizados para aplicação em diferentes dispositivos eletrônicos. As primeiras baterias de íon-Lítio (LIBs) foram comercializadas em 1990 pela Sony® e surgiram em substituição às baterias de Ni-MH e Ni-Cd, uma vez que apresentam alta densidade de energia (capacidade), baixa taxa de auto descarga (2 % a 8 % por mês), longos ciclos de vida útil (mais de 1000 ciclos), grande estabilidade no armazenamento, ausência de efeito de memória, e por serem mais leves e compactas. Em contrapartida, possui custo inicial de produção moderado, degrada em altas temperaturas e por isso necessita de circuito de proteção interno. Quando sobrecarregada ocorre perda de capacidade e descarrega quando quebrada [1, 2].

Devido ao seu bom desempenho e boa capacidade de armazenar energia em comparação com as outras baterias, as LIBs estão se tornando uma fonte de energia poderosa mais popular e dominante no mercado [29]. Nas últimas décadas as exigências sobre a performance das baterias estão crescendo rapidamente em todo o mundo. As aplicações mais comuns são em dispositivos eletrônicos portáteis como os telefones celulares, *notebooks*, *tablets*, câmeras digitais, e equipamentos em geral. Recentemente, as LIBs têm se mostrado muito eficientes e promissoras com a modernização da rede elétrica e o advento da eletrificação de veículos [27, 28].

2.2. BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

As baterias de íon-Lítio são formadas por células que empregam compostos de intercalação de lítio entre os eletrodos positivo e negativo. O cátodo é composto por um óxido de metal litiado, LiMO_2 — onde M pode ser cobalto (Co), formando o LiCoO_2 (óxido de cobalto litiado), ou outro metal como níquel (Ni) e/ou manganês (Mn) — que permanece aderido ao coletor de corrente de alumínio (folha de Al). No ânodo, o lítio encontra-se intercalado na estrutura do material ativo, tipicamente à base de carbono como o grafite, formando o composto Li_xC . Este material é fixado ao coletor de corrente que é uma folha de cobre (Cu) [2].

Os materiais ativos dos eletrodos são aderidos às folhas dos coletores de corrente por polímeros como o fluoreto de polivinilideno (PVDF) ou o copolímero de fluoreto de polivinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), ou o politetrafluoroetileno (PTFE) e um diluente condutor, tipicamente carbono negro ou grafite, que garantem uma elevada área de superfície [2, 4]. Em seu interior as fitas dos coletores de corrente com os materiais ativos dos eletrodos ficam dispostas isoladas por um separador e permeados ao meio está presente um eletrólito [2].

2.2.1. Funcionamento da bateria íon-Lítio

O funcionamento da bateria consiste no processo de carga e descarga em que os íons de lítio são introduzidos ou extraídos nos interstícios dos materiais ativos do cátodo e do ânodo na célula eletroquímica [2].

Quando a célula é carregada, o material positivo é oxidado e o material negativo é reduzido. Neste processo, os íons de lítio são desintercalados a partir do material positivo e intercalados no material negativo, sendo assim, o ânodo responsável por receber os íons de lítio provenientes do cátodo [2].

A representação deste processo está apresentada na ilustração da Figura 2.

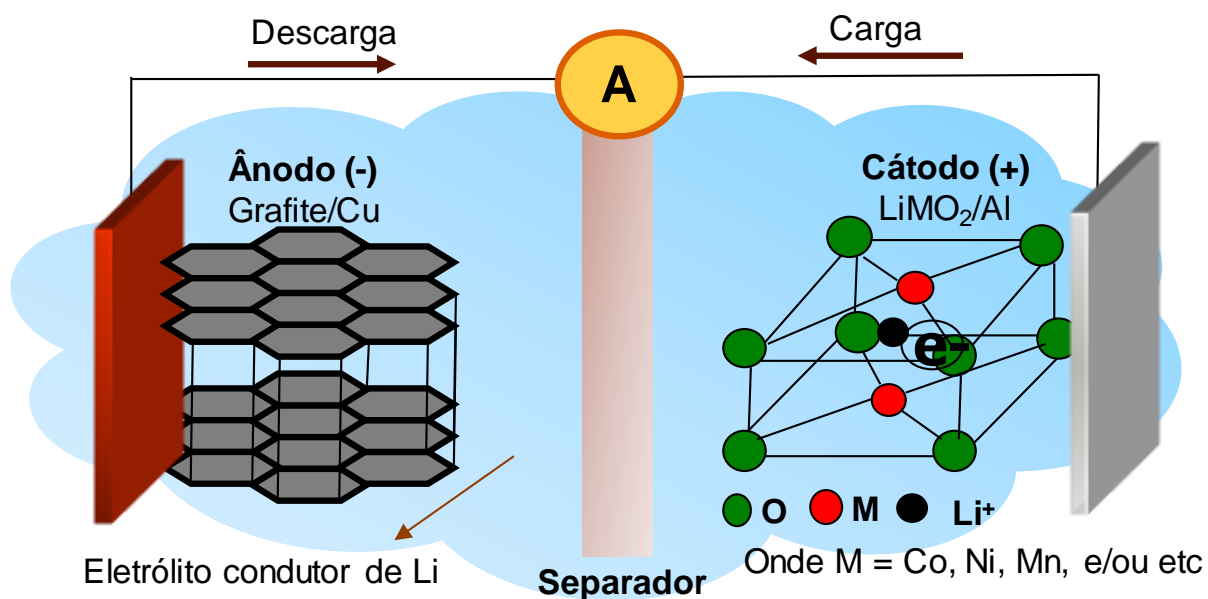
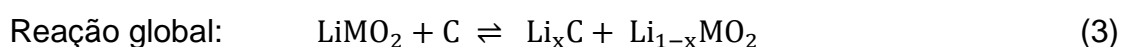
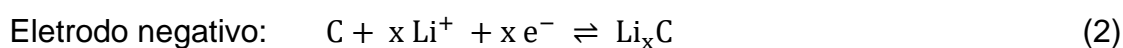
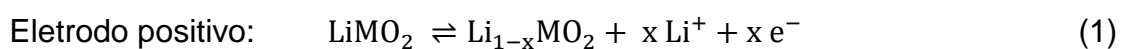


Figura 2. Esquema do processo eletroquímico em uma célula de íon-Lítio.

As reações eletroquímicas de carga (sentido dos produtos) e descarga (sentido dos reagentes) que ocorrem entre os eletrodos estão representadas nas Equações 1 e 2 e a reação global ocorrida durante o processo na Equação 3 [2].



A reação de descarga é um processo eletroquímico espontâneo. Após a etapa de carregamento, a bateria está pronta para o funcionamento [2].

2.2.2. Estrutura e componentes

As LIBs podem ser construídas no formato cilíndrico ou prismático. As cilíndricas são comumente empregadas nas baterias de *notebooks*, e as de celular mais conhecidas pela população, possuem o formato prismático e sua estrutura está representada na Figura 3 [2, 30].

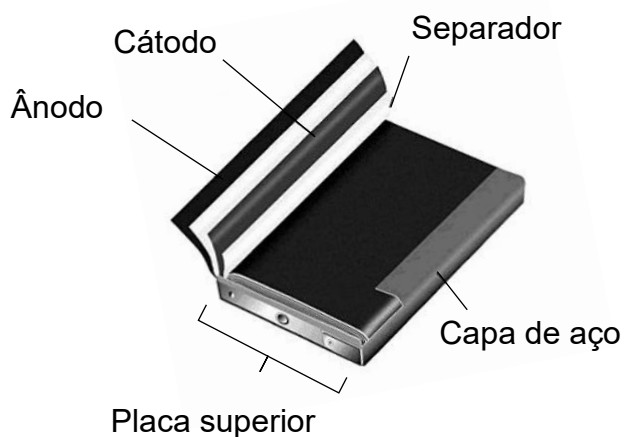


Figura 3. Estrutura de uma célula prismática de bateria de íon-Lítio (Adaptado de *Polystor Energy Corporation* [30]).

Basicamente, a estrutura física da LIB é composta por uma capa de aço (invólucro) que envolve o conteúdo interno da bateria. Os eletrodos e o separador ficam organizados de modo que as fitas permaneçam dobradas e compactadas dentro da capa. Quando a bateria é desmantelada pode-se observar os principais componentes com maior clareza, conforme representado na Figura 4 [31].

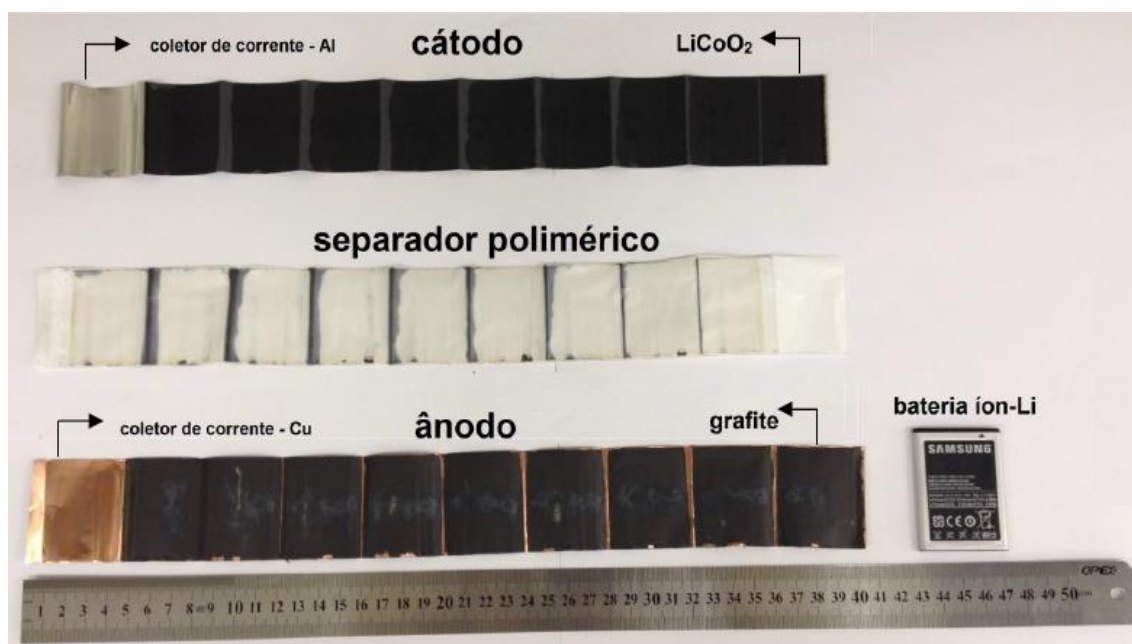


Figura 4. Principais componentes de uma bateria de íon-Lítio [31].

Além disso, as baterias de íon-Lítio são equipadas com sistemas de proteção internos que se baseiam em circuitos de gerenciamento e dispositivos de desconexão para fornecer proteção adequada quando ocorrer sobre descarga, sobrecarga ou alterações extremas das condições de temperatura. Acima de 65 °C, estas baterias podem perder permanentemente a sua capacidade, caracterizando uma de suas principais desvantagens, embora em uma taxa mais baixa do que a maioria das baterias de NiCd ou NiMH [2].

2.2.2.1. Separador

Os separadores são utilizados para isolar eletricamente os eletrodos positivos e negativos das células de íon-Lítio. Eles são formados por filmes finos microporosos que permitem a permeabilidade do eletrólito e são capazes de manter a condutividade iônica desejada. Em geral, as células comercialmente disponíveis empregam separador polimérico de materiais provenientes de poliolefina microporosa, como polietileno ou polipropileno, caracterizados por proporcionar excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química [2].

2.2.2.2. Eletrólito

O eletrólito é responsável por fornecer o meio de transferência de carga. Ele não pode estar dissolvido em solução aquosa, uma vez que a água se decompõe em H₂ e O₂ na faixa de potencial que uma bateria de íon-Lítio atinge (3,7 V), o que implica na utilização de eletrólitos não aquosos [4]. Para isso, os solventes orgânicos são utilizados, sendo mais comuns os carbonatos de etileno, de propileno e de dimetileno [33, 34].

Os eletrólitos podem ser líquidos, como nas LIB convencionais, gel-poliméricos, como nas baterias de gel-polímero, ou sólidos, como nas baterias de estado sólido. Em geral, os eletrólitos nas LIBs são misturas de sais de lítio, como o perclorato de lítio (LiClO₄), tetrafluoroborato de lítio (LiBF₄) e hexafluorofosfato de lítio (LiPF₆), que garantem uma elevada condutividade iônica. A maioria das células comercializadas utilizam o LiPF₆, devido a suas soluções apresentarem alta condutividade e boas propriedades de segurança [35].

2.2.2.3. Baterias de íon-Lítio polímero

As baterias de gel-polímero ou íon-Lítio polímero utilizam como eletrólito um polímero sólido gelificado que se assemelha a uma película plástica substituindo o tradicional separador poroso que é embebido com o eletrólito líquido [2, 36].

O projeto original, datado dos anos 70, utilizava um eletrólito sólido de polímero (seco) porém, os polímeros sólidos possuem baixa condutividade a temperatura ambiente e precisam ser aquecidos (acima de 60 °C) para permitir o fluxo de corrente. Assim, para tornar a bateria de Li-polímero condutora à temperatura ambiente, um gel foi adicionado ao eletrólito no intuito de gerar umidade necessária para garantir a condutividade dos íons à temperatura ambiente [2, 36].

Os eletrodos positivo e negativo são separados pelo polímero, tipicamente utilizado o PVDF-HFP, permanecendo em estrutura laminadas, conforme exposto na Figura 3. O polímero oferece uma energia específica ligeiramente mais elevada e proporciona construção de células mais finas do que a LIB convencional, porém gera um custo de fabricação mais elevado. Apesar desta diferença, a atividade química celular pode permanecer idêntica àquelas em baterias cilíndricas ou prismáticas de íon-Lítio que usam eletrólito líquido [2, 36].

2.2.3. O material ativo do cátodo

As primeiras e a maior parte das LIBs comercializadas utilizam o óxido de cobalto litiado (LiCoO_2) como material ativo do cátodo (MAC), devido à sua facilidade de preparo, boa performance elétrica e segurança. O emprego de diferentes composições do material ativo do cátodo tem sido realizado para atender as exigências da demanda de cada mercado. A indústria visando melhorar o desempenho e diminuir o custo de produção das baterias está substituindo o cobalto, que possui um alto valor de mercado, chegando a custar no ano de 2016 em média US\$ 25.000 dólares por tonelada, por outros metais mais baratos, como principalmente Ni, Cu, Mn e Al que custam em média US\$ 15.000; 5.000; 3.000 e 1.600 dólares por tonelada, respectivamente [7]. A modificação do composto principal do MAC de LiCoO_2 é feita utilizando elementos aditivos, como Ni, Mn, Al, Zn, Ga, Ti, Cr e Mg para formar óxidos mistos de $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.42}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_4$,

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{M}_{0,005}\text{Mg}_{0,005}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ ou Al), $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_4$ ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Ga^{3+}) em substituição ao Co [2, 3, 6, 7].

A escolha do material a ser utilizado é feita de acordo com suas características processuais e suas funcionalidades. Por exemplo, os óxidos de lítio-níquel-cobalto geram grande energia após o aquecimento durante o processo de carregamento, então foi desenvolvido um óxido de lítio-níquel-cobalto dopado com Al ou Ti e Mg , para reduzir essa energia, melhorando a estabilidade térmica do MAC [2]. As vantagens e desvantagens mais relevantes dos materiais mais comuns citados na literatura estão apresentadas na Tabela 2 [2, 3].

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos MACs mais comuns na literatura [2,3].

Material	Vantagem	Desvantagem
LiCoO_2 (LCO)	Alta voltagem de trabalho	Alto custo
$\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ (NCA)	Alta capacidade específica ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Voltagem de trabalho levemente baixa
$\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ (NCM)	Baixo custo	Capacidade levemente baixa
LiMn_2O_4 (LMO)	Baixo custo; baixa toxicidade, e estabilidade térmica	Dissolução do metal
LiNiO_2	Alta capacidade e baixo custo	Decomposição exotérmica durante o preparo
$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, onde $x = 0,1; 0,2$ ou $0,3$	Alta capacidade e custo intermediário	Baixa voltagem
$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_4$	Maior segurança	Menor capacidade de carga
$\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{M}_{0,005}\text{Mg}_{0,005}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ ou Al)	Maior segurança	Baixa capacidade de carga
$\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Ga^{3+})	Melhor estabilidade de armazenamento no estado descarregado	

Mesmo com as alternativas disponíveis, o cobalto continua sendo o elemento mais empregado para compor o óxido litiado. Entre 2009 e 2015, 77.205 toneladas de cobalto refinado foram utilizadas para a produção de baterias de íon-Lítio [8, 37, 38, 39]. Em 2022, estima-se que US\$ 46,21 bilhões de LIBs cheguem ao mercado global [3], sendo que a maioria é destinada à produção de LIBs para celulares, conforme pode ser visto na distribuição de baterias vendidas no mundo apresentada na Figura 5 [40].

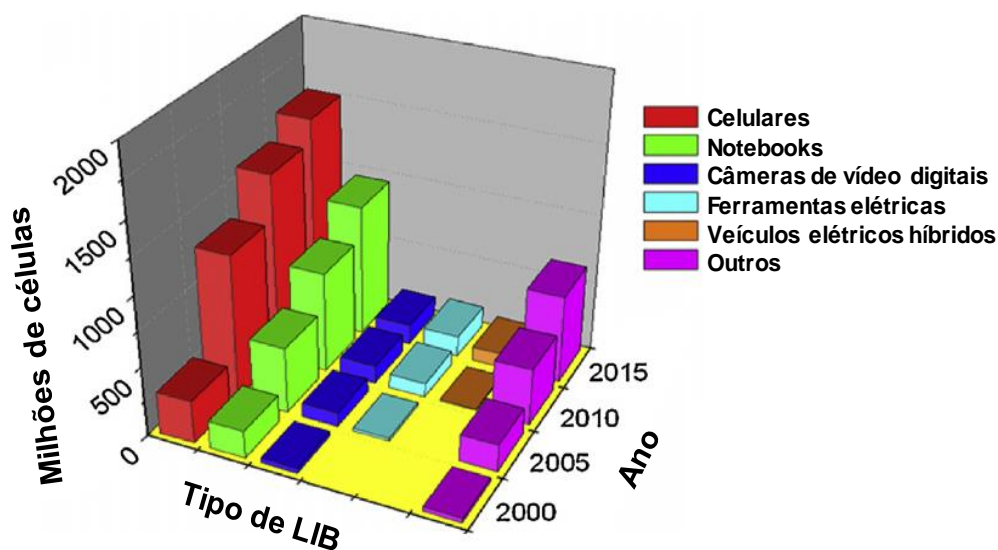


Figura 5. Evolução de vendas de células de baterias de íon-Lítio no mercado mundial de dispositivos eletrônicos e veículos híbridos (Adaptado de Scrosati e Garche [40]).

O Brasil, segundo o Relatório Anual da Agência Nacional de Telecomunicações (Anatel) mais atual, de março de 2015, registrou 283,4 milhões de celulares em operação [41]. As baterias íon-Lítio de celular apresentam uma vida útil média de 2 a 3 anos, dependendo da frequência e duração de uso, e da forma como a bateria é cuidada. Com isso, para os próximos anos, tem-se o aumento da sua participação no chamado lixo tecnológico ou e-lixos (*e-waste*), conseqüentemente ocorre o aumento na geração de resíduos sólidos provenientes das baterias.

2.3. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE O DESCARTE DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo a norma da ABNT NBR 10.004/2004, os resíduos sólidos são definidos como [42]:

“Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

Com o crescente interesse da sociedade brasileira pelas questões ambientais e o reconhecimento da relevância deste tema para o futuro de todos, em 02 de agosto de 2010 foi sancionada a Lei nº 12.305/2010 da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), trazendo um avanço significativo na política ambiental brasileira. No capítulo III, artigo 8º, nos incisos VI e VII da Lei Federal nº 12.305/2010, cita dois de seus instrumentos de ação [43]:

“VI -a cooperação técnica e financeira entre os setores público e privado para o desenvolvimento de pesquisas de novos produtos, métodos, processos e tecnologias de gestão, reciclagem, reutilização, tratamento de resíduos e disposição final ambientalmente adequada de rejeitos;

VII -a pesquisa científica e tecnológica”.

Dessa forma, a PNRS tem como principal objetivo a prevenção e redução da geração de resíduos, com propostas de consumo sustentável, aumento da reciclagem e reutilização de resíduos sólidos, a fim de obter uma destinação ambientalmente adequada. É caracterizada por um conjunto de ações, procedimentos e meios que visam coletar e devolver os resíduos como pneus, agrotóxicos, pilhas e baterias, entre outros, para as respectivas empresas geradoras (logística reversa) obtendo-se assim o reaproveitamento [43].

Nesse contexto, deve-se ter atenção redobrada quanto às LIBs, devido à presença de elementos tóxicos, como o cobalto e flúor e solventes orgânicos na sua composição, sendo assim consideradas resíduos sólidos perigosos [7, 44]. Em contrapartida, a composição das LIBs apresenta metais quimicamente valiosos como Co, Li, Mn, Ni, Cu, Al e etc., os quais são extraídos majoritariamente de reservas

naturais não-renováveis (fontes primárias) [3], que em algum momento se esgotarão. Portanto, a consciência ecológica de preservar minerais e energia dentro de uma cadeia produtiva é de extrema relevância para o desenvolvimento sustentável.

Quando é feito o descarte inadequado das baterias em lixos domésticos ao entrar em contato com os aterros sanitários, ocorre a sua decomposição. Com a ação da chuva os componentes podem se infiltrar no solo contaminando os lençóis de água subterrânea. O conteúdo pode ser incorporado na cadeia alimentar provocando a contaminação nos animais e seres vivos. Além disso, a incineração incorreta pode causar liberação de dioxinas, óxidos metálicos e solventes orgânicos para a atmosfera ocasionando a contaminação do ar [44]. Portanto, considerando os aspectos econômicos e de preservação ambiental, é de extrema importância realizar a reciclagem das baterias de íon-Lítio, visando a recuperação de seus componentes valiosos, além de evitar gastos com o manejo para a eliminação adequada.

2.4. PROCESSOS DE RECICLAGEM DE METAIS EM BATERIAS DE ÍON-LÍTIO EXAURIDAS

Quando o resíduo gerado pelas LIBs exauridas é devidamente processado, os metais, principalmente o Co e Li podem ser reciclados por meio da recuperação. Os métodos existentes mais comuns de reciclagem e recuperação para estas baterias compreendem as rotas minerais e pirometalúrgicas, e hidrometalúrgicas [35].

2.4.1. Rota mineral

A rota mineral, também é conhecida como rota mecânica, consiste basicamente na separação mecânica dos componentes das baterias de acordo com suas propriedades físicas, tais como: tamanho de partículas, densidade, condutividade, magnetismo, solubilidade, entre outras. Sua função é a de tratar a embalagem exterior (invólucro) para concentrar a fração metálica, que posteriormente é conduzida a um processo de reciclagem pirometalúrgico ou hidrometalúrgico. Assim normalmente os processos de separação mecânica são aplicados como um pré-tratamento da amostra a ser aplicado quando os materiais chegam à indústria de reciclagem [35, 45].

2.4.2. Rota pirometalúrgica

Em escala industrial, atualmente, a rota de reciclagem mais utilizada é a pirometalúrgica. Neste processo, as baterias são aquecidas em fornos onde os solventes, papéis e plásticos são removidos. Em seguida são levadas para o destilador, sem gerar efluentes que necessitam de tratamento posterior, sendo esta a sua vantagem.

Entretanto, a desvantagem é que este processo emprega um alto valor energético, além de liberar gases e compostos orgânicos provenientes da queima dos solventes orgânicos, plásticos e papel, sendo necessário instalar um equipamento específico para purificar os gases e a fuligem causados pela combustão [45, 46].

2.4.3. Rota hidrometalúrgica

A rota hidrometalúrgica consiste em processos de extração de metais nos quais a principal etapa de separação dos metais envolve reações de dissolução do material (contendo os metais de interesse) em meio aquoso [47]. Pode ser feita por meio de lixiviação [46]; precipitação química [4]; pelo uso de reagentes sequestrantes, através da eletrólise [48] ou também por uma extração com solvente orgânico, a qual é capaz de separar determinado metal da solução [46].

O processo hidrometalúrgico de lixiviação é muito empregado com o objetivo de reciclagem dos metais contidos no MAC das LIBs exauridas, pois oferece vantagens, como menor consumo de energia e de liberação de gases tóxicos. Na lixiviação um ou mais solutos são extraídos a partir de um sólido, através da aplicação de um solvente na fase aquosa contendo ácidos (principalmente inorgânicos, como ácido sulfúrico), bases (como hidróxidos de amônio e sódio) ou agentes complexantes (como o cianeto de sódio e o hidróxido de amônio), em condições variadas de pressão e temperatura. Neste processo ambas fases entram em contato próximo e o soluto utilizado se difunde a partir do sólido para a fase líquida, o que leva a uma separação dos componentes originais do sólido [46].

2.4.3.1. Lixiviação ácida

A lixiviação do MAC de LIBs exauridas é tradicionalmente feita pelo uso de ácidos inorgânicos fortes, tais como H_2SO_4 [49], HCl [4] e HNO_3 [50], como agentes de lixiviação. É um procedimento vantajoso pois consome menos energia e ocorre menor liberação de gases tóxicos em relação aos demais relatados, além do que os metais podem ser recuperados com alto grau de pureza [10].

Devido à preocupação da comunidade científica moderna com o meio ambiente, os trabalhos têm procurado utilizar soluções de lixiviação contendo substâncias menos prejudiciais ao ecossistema. Dessa forma, o desfecho desta problemática não é apenas utilizar qualquer rota de reciclagem para baterias descartadas, e sim, seguir uma rota que corrobore com a química verde, visando a prevenção e a diminuição da quantidade de gases tóxicos liberados no processo hidrometalúrgico. O emprego de ácidos orgânicos durante o processo de lixiviação vem como uma alternativa a evitar a poluição secundária causada pelo uso dos tradicionais ácidos inorgânicos fortes, como o H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , que levam a geração de gases prejudiciais ao meio ambiente, como SO_x , Cl_2 e NO_x , e efluentes ácidos [10]. Os trabalhos realizados e disponíveis na literatura têm encontrado bons resultados para os ácidos orgânicos, quando comparados aos inorgânicos, utilizando diferentes condições experimentais, conforme pode ser visto em seguida na Tabela 3, destacando-se:

- (i) a solução de lixiviação, formada pela solução de ácido e agente redutor — que é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2);
- (ii) temperatura de reação ($^\circ\text{C}$);
- (iii) tempo de reação (h); e
- (iv) razão sólido/líquido (g.L^{-1}), que representa a razão entre a quantidade em massa do material e o volume de solução de lixiviação.

Tabela 3. Diferentes condições de lixiviação reportadas na literatura.

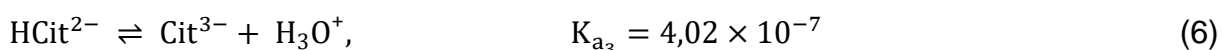
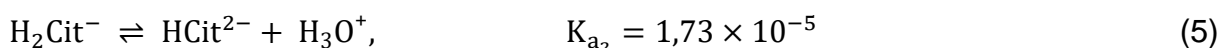
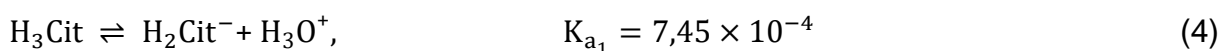
Solução de lixiviação	Condições experimentais	Referência
4 mol.L ⁻¹ HCl	80 °C, 1 h, 100 g.L ⁻¹	[51]
3 mol.L ⁻¹ HCl + 3,5% (v/v) H ₂ O ₂	80 °C, 1 h, 50 g.L ⁻¹	[52]
2 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 15% (v/v) H ₂ O ₂	75 °C, 0,17 h, 50 g.L ⁻¹	[53]
4 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	80 °C, 4 h, 33,33 g.L ⁻¹	[54]
2 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 5%(v/v) H ₂ O ₂	75 °C, 0,5 h, 100 g.L ⁻¹	[55]
2 mol.L ⁻¹ + H ₂ SO ₄ + 6% (v/v) H ₂ O ₂	60 °C, 1 h, 100 g.L ⁻¹	[56]
1 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 30 % H ₂ O ₂	80 °C, 2 h, 714 g.L ⁻¹	[57]
4 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 10 % (v/v) H ₂ O ₂	85 °C, 2 h, 100 g.L ⁻¹	[7]
1 mol.L ⁻¹ HNO ₃ + 1,7 % (v/v) H ₂ O ₂	75 °C, 1 h, 20 g.L ⁻¹	[58]
1 mol.L ⁻¹ HNO ₃ + 1,0 % (v/v) H ₂ O ₂	80 °C, 1 h, 20 g.L ⁻¹	[59]
1,25 mol.L ⁻¹ ácido málico + 2 % (v/v) H ₂ O ₂	90 °C, 0,67 h, 20 g.L ⁻¹	[11]
1,0 mol.L ⁻¹ ácido oxálico	95 °C, 2,5 h, 15 g.L ⁻¹	[60]
0,4 mol.L ⁻¹ ácido tartárico + 0,02 mol.L ⁻¹ ácido aspártico	80 °C, 5 h, 10 g.L ⁻¹	[20]
1,5 mol.L ⁻¹ ácido aspártico + 4,0 % (v/v) H ₂ O ₂	90 °C, 2 h, 10 g.L ⁻¹	[12]
0,2 mol.L ⁻¹ ácido ascórbico (A) + 1,0 mol.L ⁻¹ ácido cítrico (C)	80 °C, 6 h, C–A (100 mM–20 mM)	[19]
2,0 mol.L ⁻¹ ácido cítrico + 6 % (v/v) H ₂ O ₂	60 °C, 5 h, 25 g.L ⁻¹	[13]

Dentre os ácidos orgânicos empregados, destaca-se a utilização do ácido cítrico como agente lixiviador, pois a quantidade de gases tóxicos emitidos é minimizada [11] e o efluente ácido remanescente é menos tóxico do que as soluções lixiviadas com ácidos inorgânicos fortes [13].

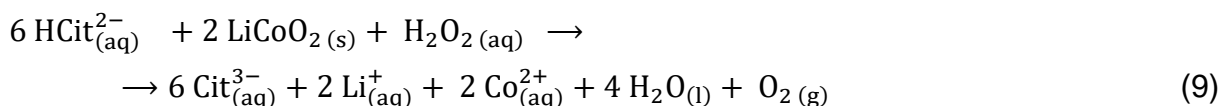
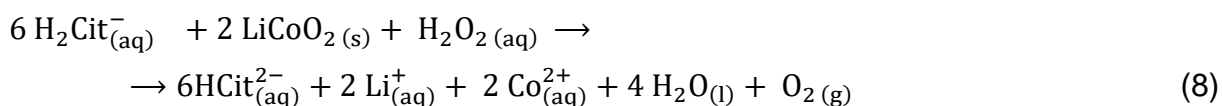
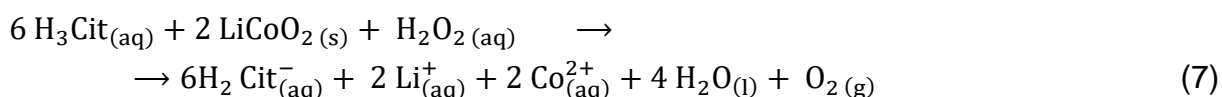
No estudo realizado por Li *et al.* [13], foram testados três ácidos para o processo de lixiviação: dois ácidos inorgânicos (H_2SO_4 e HCl) e um ácido orgânico (ácido cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Os resultados mostraram que a lixiviação do Co e Li é mais eficiente com o ácido cítrico do que com os dois ácidos inorgânicos. Mais de 96% de Co e cerca de 100% Li foram recuperados a partir de LIBs exauridas. As condições de lixiviação ótimas foram as de solução de lixiviação com ácido cítrico a uma concentração de a $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e H_2O_2 a $0,55 \text{ mol.L}^{-1}$ (que equivale a 6 % (v/v)), uma relação sólido/líquido de 25 g.L^{-1} , tempo de lixiviação de 5 h a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, e a potência de ultrassom de 90 W. O ácido cítrico se destaca devido ao seu baixo custo (cerca de R\$ 30,00/kg) e alta eficiência de lixiviação (maior que 90 %).

2.4.3.2. O ácido cítrico na lixiviação do MAC de LIBs exauridas

O ácido cítrico (HCit) é um ácido orgânico fraco, possui 3 hidrogênios ionizáveis e pode ser facilmente dissolvido em água. As reações de dissociação e suas respectivas constantes de dissociação estão representadas nas Equações 4, 5 e 6 [25]:



Considerando que a composição de um MAC consiste em majoritariamente LiCoO_2 , têm-se que as principais reações que ocorrem do LiCoO_2 do MAC e a solução lixiviadora podem ser descritas em 3 etapas (Equações 7, 8 e 9), conforme Li *et al.* [10]:



A Equação 7 representa a reação de lixiviação primária. Durante o processo de lixiviação, na reação química do MAC com a solução lixiviadora, o ácido cítrico atua como agente quelante, no qual ao se dissociar formando o ânion citrato fica disponível à quelação com os íons metálicos [12].

Nesta reação, o peróxido de hidrogênio possui a importante função de agente redutor, no qual ele é oxidado se decompondo em O_2 e H_2O que pode facilitar e promover o prosseguimento das reações [12, 56]. O H_2O_2 provoca a redução do cobalto presente no MAC com estado de oxidação +3, que é pouco solúvel em sistema aquoso, ao estado de oxidação +2, solúvel num sistema aquoso. Dessa forma, a adição de H_2O_2 é necessária para aumentar a eficiência de dissolução do $LiCoO_2$, melhorando a dissolução do lítio e dos demais elementos [13, 48].

Segundo Li *et al.* [10], a eficiência da lixiviação de Co e Li aumenta significativamente com o aumento da concentração de H_2O_2 em comparação com a eficiência de lixiviação na ausência de H_2O_2 . Em temperaturas acima de $60^\circ C$ a decomposição do H_2O_2 é favorecida [56].

Após a lixiviação do MAC, é comumente verificada a presença de um material com aspecto de um pó com coloração preta, que não é lixiviado pelo processo, sendo assim chamado de resíduo da lixiviação. Estudos na literatura, em geral, utilizam a difratometria de raios X (DRX) para a identificação do resíduo. Esta técnica é amplamente empregada a fim de investigar a composição da fase dos materiais através da medida da difração da estrutura cristalina (ângulo 2θ) em diferentes intensidades, com isso a possível estrutura do cristal do material pode ser identificada. Segundo Li *et al.* [10, 11, 12], Freitas e Garcia [18] e Nayaka *et al.* [19], geralmente o resíduo da lixiviação do MAC de baterias é composto por carbono (C) e óxido de cobalto (II,III) (Co_3O_4). O Co_3O_4 é formado no cátodo das LIBs devido a transformações que acontecem no material. Durante os ciclos de carga-descarga, ocorre a reação do $LiCoO_2$ sólido formando o Co_3O_4 , como um produto de degradação que diminui o desempenho energético durante a operação da bateria [48]. No estudo feito por Meshram, Pandey e Mankhand [22], o qual realizaram a lixiviação do MAC de LIBs exauridas de computador utilizando H_2SO_4 1 mol.L^{-1} a $186^\circ C$ por 4h, foi encontrada por DRX no resíduo da lixiviação a presença de fases majoritárias de

LiCoO₂, indicando que o MAC não é completamente lixiviado, mesmo quando utilizado um ácido inorgânico forte como o sulfúrico.

Como alternativa para o direcionamento adequado do resíduo sólido da lixiviação, pelo fato de conter óxidos metálicos, de acordo com Castillo *et al.* [61], o resíduo pode ser queimado em mufla para eliminação de carbono e compostos orgânicos, e assim a liga formada pode ser reutilizada em aplicações metalúrgicas. Além disso, também é possível considerar uma valorização térmica através da recuperação dos gases formados na saída do forno de calcinação.

Além de caracterizar o resíduo da lixiviação, a DRX também é frequentemente aplicada para a identificação do composto principal do material ativo do cátodo. Apesar de ser uma técnica sensível, ela não vem sendo utilizada isoladamente, pois muitas vezes não é possível afirmar com a exatidão requerida qual a composição do material, devido a interferências de sinal de fundo dos equipamentos, sobreposição de picos dos componentes, e também pelo fato de alguns elementos estarem presentes em concentrações muito baixas [11, 12, 19]. Por isso, a caracterização do MAC deve ser feita associada às técnicas mais sensíveis, por exemplo, a espectrometria de absorção atômica (AAS) ou a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [10, 11, 12, 19, 20]. Para tanto, a solução lixiviada do MAC é analisada. Embora existam alguns trabalhos que utilizaram técnicas espectrométricas para caracterização de baterias, não há na literatura estudos que relatam exatamente como esta análise foi realizada e os detalhes do método empregados para tal. É sabido que toda análise química está sujeita às interferências, principalmente em termos de uma determinação espectro analítica.

A ICP OES por ser uma técnica muito sensível (limites de detecção na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$) pode ter sua eficiência e exatidão prejudicadas por causa da presença de elementos desconhecidos na amostra que podem atuar como interferentes. Mesmo assim, tem se mostrado eficiente e vantajosa para o uso, devido à possibilidade de análise multielementar [62].

2.5. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A ICP OES tem sido amplamente utilizada em análises químicas devido a uma série de vantagens oferecidas. Proporciona a análise multielementar, automatizada, alta sensibilidade e precisão, rapidez, bem como ampla faixa dinâmica linear. Seu sucesso deriva de sua estabilidade, possibilidade de construção de curvas de calibração lineares sobre variadas ordens de magnitude, baixa emissão de fundo e possibilidade de correção de interferências [62]. É uma técnica analítica que se baseia na medida da radiação eletromagnética (visível e ultravioleta) por átomos neutros ou ionizados no estado gasoso após excitação elétrica ou térmica por uma fonte energética de radiofrequência (plasma) [63].

2.5.1. Funcionamento da técnica ICP OES

Um instrumento de ICP OES é basicamente constituído por um sistema de introdução de amostras (amostrador, bomba peristáltica, nebulizador e câmara de nebulização); um gerador de radiofrequência (RF); uma tocha onde o plasma é formado; um espectrômetro, que isola os comprimentos de onda necessários durante a análise; um detector e um dispositivo de processamento e obtenção dos dados num computador (Figura 6) [62].

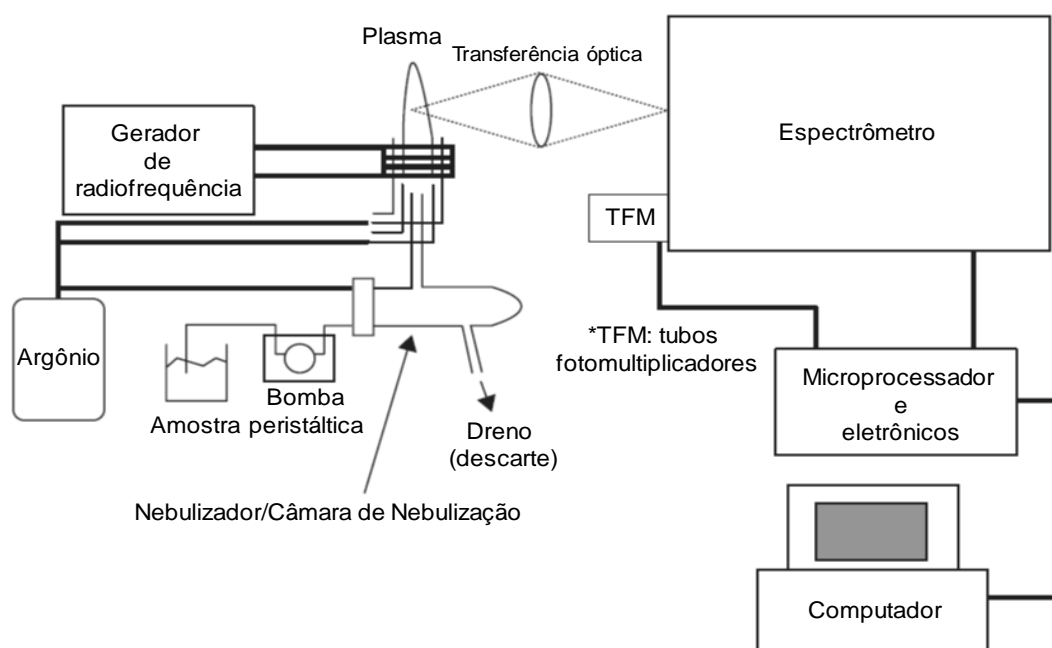


Figura 6. Esquema geral de um instrumento de ICP OES. Adaptado de HILL [62].

Como já explicitado, esta técnica se baseia na medida da radiação eletromagnética quando átomos ou íons isolados no estado gasoso são excitados pelo plasma. O plasma é um tipo de fonte de excitação amplamente empregada e altamente energética, pois alcança altas temperaturas podendo chegar a 10.000 K (aproximadamente 9.726 °C). Pode ser definido como um gás parcialmente ionizado que possui temperatura suficientemente elevada para atomizar, ionizar e excitar a maioria dos elementos da tabela periódica [62].

Esta técnica utiliza o ICP (plasma indutivamente acoplado), que é um plasma formado pelo acoplamento da energia fornecida por um gerador de radiofrequência em um gás apropriado (geralmente o argônio) por meio de um campo eletromagnético induzido por uma bobina de indução, no qual o campo magnético produzido é capaz de manter o plasma na tocha, isto é, acoplar. Esta tocha é circundada por uma bobina de indução que ao ser acionada fornece energia de radiofrequência gerando uma potência que provoca a indução de um campo magnético alternado. Então, uma fonte de Tesla é aplicada gerando uma descarga elétrica momentânea, onde os elétrons são semeados no gás argônio. A descarga elétrica promove a ionização do argônio formando diversas espécies que constituem o plasma, como elétrons, átomos neutros de argônio, íons de Ar^+ , X^+ , íons moleculares, N^{2+} , NO^+ e moléculas MX , OH , NO , Ar , ArN , entre outros. Ao serem semeados, os elétrons livres e os íons gerados são atraídos pelo campo magnético para a parte superior da tocha realizando uma trajetória perpendicular à bobina (longitudinalmente ao campo magnético) fazendo com que os íons gerados sofram colisões com os átomos e por “Efeito Cascata” e energia cinética da sua movimentação começam a ionizar os demais átomos. Assim, conforme ocorre a entrada de argônio no sistema, o plasma é sustentado sem a necessidade de mais descargas de Tesla [62, 63, 64, 65].

A tocha é constituída por três tubos concêntricos de quartzo: tubo interno, tubo intermediário e tubo externo, conforme apresentado na Figura 7 [62, 63]. No tubo externo é introduzido o gás de refrigeração, também chamado de gás de plasma, formado por argônio e tem por função isolar termicamente as paredes da tocha para promover a *sustentação do plasma*. No tubo intermediário ocorre a entrada do gás auxiliar formado por argônio (além deste, também pode ser utilizado o nitrogênio), que tem por função *evitar fusão da tocha* durante as análises e manter o plasma num formato apropriado (na ponta da tocha). No tubo interno entra o gás de nebulização

que é responsável pelo *transporte da amostra* até o plasma, já na forma de um aerossol líquido/gás formado a partir da nebulização pneumática com o gás argônio. É necessário que os gases utilizados possuam grau de pureza elevado, próprio para análises traço, a fim de se evitar possível contaminação [62, 63].

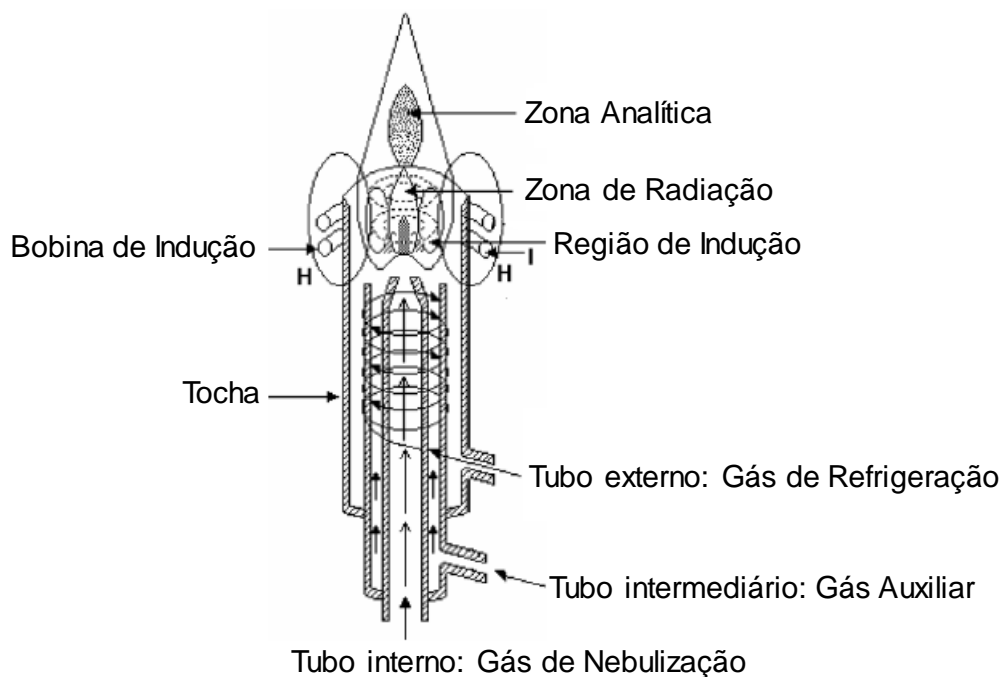


Figura 7. Representação de uma tocha do ICP OES, onde H representa o campo magnético induzido e I representa a bobina de indução. Adaptada de JARVIS [66].

Devido ao fato de ser uma fonte de alta temperatura, é capaz de minimizar efeitos de matriz e gerar uma sensibilidade adequada para maioria dos metais e não metais, em diferentes faixas de concentração [62]. À medida que o plasma excita os elétrons dos átomos ou íons presentes, ocorrendo a atomização, ionização e excitação das espécies a serem determinadas, os mesmos sofrem uma transição de níveis eletrônicos e ao retornarem ao nível de origem emitem um fóton de comprimento de onda específico, que é detectado pelo equipamento. A concentração do analito é estabelecida em função da intensidade do sinal emitido [62, 65].

Em um instrumento de ICP OES, a luz emitida a partir da formação dos íons no canal central do plasma pode ser detectada pelo espectrômetro utilizando a disposição de lente convexa em dois modos de visualização (ou configuração) possíveis: (a) vista axial ou (b) vista radial, representada na Figura 8. Na vista axial

da fonte de plasma a visualização da luz é coincidente com o canal central da ICP (Fig. 8a), enquanto que na vista radial, a visualização da luz proveniente da fonte de plasma é ortogonal ao canal central do ICP. A configuração de vista axial foi desenvolvida para melhorar a eficiência de observação do canal central, evitando ao mesmo tempo o plasma intenso de argônio circundante, proporcionando aumento do sinal analítico e redução sinal de fundo [62, 67].

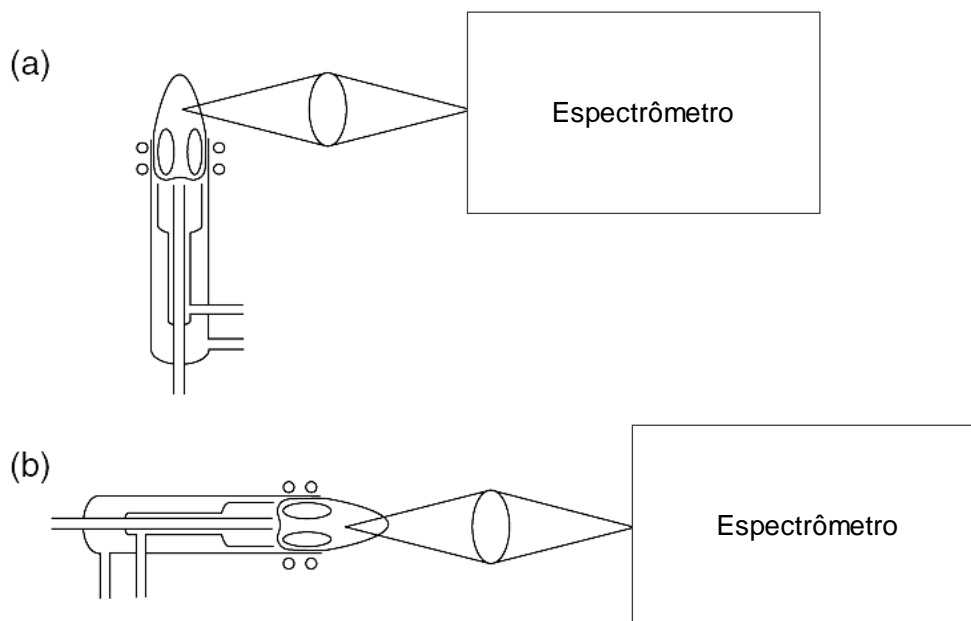


Figura 8. Representações esquemáticas dos dois modos de visualização para ICP: (a) axial ou (b) radial. Adaptado de HILL [62].

Para que se obtenha êxito com a técnica é imprescindível que grande atenção seja dada a etapa de introdução da amostra. Esta é uma etapa crítica devido aos problemas de interferências não espectrais provocadas pelo transporte das amostras ao plasma. Por conta disso, os estudos são desenvolvidos de modo que a escolha do sistema de introdução de amostras seja adequado e eficaz, utilizando nebulizadores e câmaras de nebulização capazes de melhorar a qualidade do aerossol produzido para introdução das amostras no plasma [68].

Para que as interferências de causa não-espectral como de transporte, relacionada às diferenças de propriedade físico-químicas do solvente que contém a amostra e do solvente da curva analítica, ou até mesmo a presença da amostra possam ser atenuadas, mecanismos de correção são utilizados como: (i) uso de

padrão interno; (ii) equiparação de matriz: construção de uma curva analítica cuja matriz se assemelhe à matriz ou ao meio em que a amostra se encontra após o preparo; e em por fim (iii) curva de adição de analito: quando a própria amostra é o meio da curva, e assim o analito é adicionado para construção da curva [65].

2.5.2. Método do Padrão Interno

A padronização interna, também chamada de Método do Padrão Interno (PI) é uma metodologia muito empregada em análise instrumental e em análise quantitativas de precisão, como nas técnicas espectrométricas de ICP OES e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), com intuito de melhorar a precisão e exatidão das respostas analíticas através do contorno de problemas acerca de interferência de matriz; erros aleatórios, sistemáticos e randômicos; assim como de preparo e injeção da amostra [65, 69].

Neste método, adiciona-se uma quantidade conhecida e fixa de certa espécie que atuará como referência em todas as amostras, padrões e brancos — quando presente na amostra deve-se adicionar uma quantidade elevada desse elemento à amostra para anular o efeito da concentração original da amostra [65, 69].

O princípio baseia-se na comparação de um ou mais sinais analíticos (analito) com um ou mais sinais de referência de elementos previamente selecionados (padrão interno), deste modo, qualquer flutuação de sinal afetará “igualmente” a ambos (analito e PI) o que permite a normalização da interferência [65, 69].

Para uma espécie ser classificada como padrão interno é considerado, principalmente, que:

- (i) Deve ser uma substância “ausente” na amostra — o padrão interno deve estar presente na amostra em concentração não detectável, isto é, inferior ao limite de detecção proporcionado pela técnica;
- (ii) Deve ser uma espécie com propriedades físico-químicas semelhantes ao analito;
- (iii) O comportamento do padrão interno deve ser o mais próximo possível daquele apresentado pelo analito frente à variação das condições instrumentais e experimentais [65, 69].

Dessa forma, quando a padronização interna é usada, todos os cálculos são baseados na suposição de que tanto o analito como o padrão interno sofrem influências similares da matriz da amostra e de que ambos são perturbados igualmente pelas alterações nas condições instrumentais ou operacionais. O sinal de resposta não é aquele do próprio analito, mas é tratado como a razão entre o sinal do analito e o da espécie de referência. A correlação é feita a partir da razão sinal analito/padrão interno, então se constrói uma curva analítica e a partir dela calcula-se a concentração do analito [65, 69]. Em geral, os PI mais empregados na determinação de elementos traço são: Escândio (Sc), Ítrio (Y), e Iridio (Ir) [69].

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Avaliar através da caracterização dos elementos por ICP OES os teores de Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn no material ativo do cátodo de diferentes baterias exauridas de íon-Lítio de celular após lixiviação com ácido cítrico, para fornecer dados e auxiliar nos processos de reciclagem e controle de qualidade.

3.2. Objetivos específicos

- Verificar e empregar um processo hidrometalúrgico de lixiviação ácida ambientalmente favorável pelo uso do ácido cítrico como agente lixiviador;
- Verificar o procedimento de lixiviação adotado quanto à etapa de calcinação;
- Realizar a caracterização mineralógica do material ativo do cátodo e do resíduo após lixiviação por DRX;
- Escolher as condições mais adequadas de análise por ICP OES: linhas espectrais, calibração, diluição e uso de padrão interno;
- Verificar a exatidão do procedimento de análise utilizando teste de recuperação;
- Realizar a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn nos materiais ativos dos cátodos de diferentes baterias de íon-Lítio por ICP OES;
- Correlacionar os dados quantitativos dos elementos da composição química do cátodo das baterias com as suas respectivas características específicas;
- Fornecer dados que possam auxiliar nos processos de reciclagem e controle de qualidade das baterias de íon-Lítio de celular.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Todos os reagentes empregados nos experimentos possuíam grau analítico. Água deionizada ultrapura com resistividade $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ (ELGA, Reino Unido) foi utilizada nas diluições necessárias e no preparo de todas as amostras para posterior análise por ICP OES.

Todas as vidrarias e frascos utilizados nos experimentos foram previamente descontaminados durante 24 h em solução de Extran MA 02 Neutro (Merck, Alemanha) 5 % (v/v) e nas 24 h seguintes em solução de HNO_3 15 % (v/v). Por fim, foram lavados com água deionizada ultrapura e colocados para secagem.

As soluções de lixiviação foram preparadas usando ácido cítrico anidro ($\text{HCit} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) com 99,89 % de pureza (Neon, Brasil) e peróxido de hidrogênio 30 % (v/v) (Vetec, Brasil).

Papel filtro (Unifil, Brasil) de filtração lenta (cor azul) foi utilizado para filtrar as soluções após a lixiviação. As soluções finais foram avolumadas em balões volumétricos, em seguida foram devidamente armazenadas.

Para o preparo das curvas analíticas e fortificação das amostras foram utilizadas: uma solução padrão estoque multielementar Q. C. Standard 3 n° 140-102-055 (Plasma Cal, SCP SCIENCE, Canadá) contendo Cr, Co, Cu, Li, Mn, Mg, Ni, Ti e Zn com concentração de $1000,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio acidificado a 5 % (v/v) de HNO_3 ; e soluções padrão estoque monoelementares de Al e Ga com concentração de $1000,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio acidificado a 5 % (v/v) de HNO_3 (Plasma Cal, SCP SCIENCE, Canadá). Para o uso de padrão interno (PI) preparou-se uma solução em concentração de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a partir de uma solução padrão estoque monoelementares de Y e Sc a $1000,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio acidificado de 4 % (v/v) HNO_3 (Plasma Cal, SCP SCIENCE, Canadá).

4.2. INSTRUMENTAÇÃO

Todas as pesagens necessárias foram realizadas em uma balança analítica ED224S com precisão de $\pm 0,0001$ g (Sartorius Weighing Technology, Alemanha).

Para os experimentos de lixiviação do material ativo do cátodo das LIBs foi utilizado um banho com movimento recíproco Dubnoff (Nova Ética, Brasil) de agitação constante a 300 rpm com aquecimento de 80 ± 5 °C.

Para a secagem dos materiais utilizou-se uma estufa modelo 404/D (Nova Ética, Brasil).

Para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn nas soluções lixiviadas do material ativo do cátodo das baterias foi utilizado um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado modelo Optima 7000 Dual View (PerkinElmer, EUA). Para as análises por ICP OES empregaram-se os seguintes gases: Argônio (99,9992 %, Air Products, Brasil) como gás de plasma, gás de nebulização e gás auxiliar; Nitrogênio (99,9929 %, Air Products, Brasil) foi usado como gás de purga; e como gás de corte foi utilizado ar comprimido (Shulz S/A, Santa Catarina), pré-tratado com unidade secadora (HB ar comprimido, São Paulo).

Para a caracterização do material ativo do cátodo e do resíduo do material após a lixiviação por difratometria de raios X foi utilizado um equipamento D8 Discover (Bruker, EUA) com radiação de $\text{CuK}\alpha$, os dados foram coletados na faixa de varredura de 10° a 90° 2θ , com varredura escalonada de $0,01^\circ$ 2θ . O banco de dados consultado pertence à base de dados da *Joint Committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS).

4.3. AMOSTRAS

As amostras de baterias de íon-Lítio exauridas foram fornecidas pelo Laboratório do Grupo de Eletroquímica Aplicada da Universidade Federal do Espírito Santo (GEA/UFES).

Para os experimentos foram escolhidas baterias de celular de diferentes eletrólitos, capacidades (mAh), origem e ano de fabricação sendo: três baterias da marca Samsung®, identificadas como baterias “S” e cinco baterias da marca LG®,

identificadas como baterias “L”. As imagens das baterias escolhidas S1, S2, S3, L1, L2, L3, L4 e L5 estão dispostas na Figura 9.



Figura 9. Baterias escolhidas para avaliação neste trabalho.

As identificações e especificações de cada bateria utilizada no trabalho estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Identificação e especificações das amostras de LIBs exauridas.

Identificação		Especificações		
Bateria	Tipo de eletrólito	Capacidade (mAh)	Origem	Ano
S1	Líquido	1350	China	2011
S2	Líquido	900	China	2010
S3	Líquido	960	Coreia	2009
L1	Líquido	1540	China	2012
L2	Líquido	1540	China	2012
L3	Líquido	800	Brasil	2008
L4	Sólido	1500	China	2009
L5	Líquido	950	Coreia	2000

Para a verificação do procedimento analítico e do procedimento de preparo da amostra por ICP OES utilizou-se o MAC da bateria S2. Para a caracterização do pó do MAC e respectivo resíduo após a lixiviação por DRX utilizou-se os materiais das baterias S2, L2, L4 e L5 escolhidas de modo a englobar baterias de marcas, capacidades, e anos de fabricação diferentes.

4.4. PREPARO DAS AMOSTRAS

O procedimento de preparo das amostras consistiu no pré-tratamento do cátodo das LIBs para separação do pó constituído do material ativo do cátodo e posterior lixiviação ácida para obtenção da solução com os metais dissolvidos (solução lixiviada).

4.4.1. Pré-tratamento das amostras

Inicialmente, as baterias de íon-Lítio exauridas foram completamente descarregadas para eliminar a capacidade remanescente, em seguida foram desmanteladas. O desmantelamento manual foi feito para a separação física dos componentes principais: invólucro (plástico e capa metálica), separador, cátodo e ânodo.

O material do cátodo foi seco a 120 °C por 24 h para eliminação de solventes orgânicos. Posteriormente, o material ativo do cátodo foi separado do coletor de corrente (fita de alumínio) por imersão em água ultrapura a 40 °C com agitação por 1 h e posterior raspagem. Após filtração a vácuo e secagem a 60 °C por 24 h, o material ativo do cátodo foi macerado para homogeneização e redução do tamanho das partículas [50].

4.4.2. Lixiviação ácida

Em cada experimento cerca de 0,50 g do material ativo do cátodo foram misturados com 25,00 mL de solução lixiviadora contendo ácido cítrico 2,0 mol.L⁻¹ e H₂O₂ 0,25 mol.L⁻¹ sob agitação constante a 80 °C por 2 h. A razão sólido/líquido (S/L) empregada foi de 20 g.L⁻¹, de acordo com Santana [74, 75]. Intitulou-se este procedimento como "A". Os experimentos foram feitos em duplicata. A solução lixiviada contendo os metais foi caracterizada por ICP OES. O resíduo não dissolvido foi filtrado, seco (60 °C por 24 h) e pesado para o cálculo da porcentagem de resíduo

obtido. Os resíduos dos MACs das baterias S2, L2, L4 e L5 foram sujeitos à caracterização por DRX. O esquema com todo o procedimento experimental realizado no presente trabalho está ilustrado na Figura 7.



Figura 10. Procedimento experimental empregado no trabalho.

4.5. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS POR ICP OES

O procedimento analítico para determinação dos elementos por ICP OES foi definido após estudo da necessidade de diluição da curva analítica (em meio de ácido cítrico $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$) e das amostras, para adequação do meio à concentração dos componentes majoritários e minoritários; e da necessidade do uso de padrão interno para correções de flutuação do sinal empregando-se Y em concentração de $0,500 \text{ mg.L}^{-1}$.

As condições otimizadas para a adequação do meio às curvas analíticas foram: Al, Cu: Curva de HCit diluído 10 vezes sem padrão interno (PI); Co, Li, Mn, Ni: Curva de HCit diluído 500 vezes sem PI; Ga, Zn: Curva de HCit diluído 10 vezes com Y. A verificação da exatidão foi feita por meio da recuperação analítica em termos de porcentagem, para isto empregou-se a adição dos analitos em concentração de 0,100 mg.L⁻¹ para Al, Cr, Cu, Ga, Mn, Mg, Ni, Ti e Zn e em concentração de 2,000 mg.L⁻¹ para Co. Os parâmetros instrumentais empregados (Tabela 5) foram baseados em Packer e Matiazzo [72], no manual de recomendações do fabricante [73]. As leituras foram feitas em triplicata. As linhas espectrais utilizadas foram definidas após estudo bibliográfico, análise da janela espectral e após verificação das recomendações do fabricante do equipamento.

Tabela 5. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por ICP OES.

Parâmetros	Condição
Câmara de nebulização	Scott
Nebulizador	GemTip Cross-flow (PerkinElmer®)
Injetor	Alumina; 2,0 mm de diâmetro interno
Tocha	1 fenda
Posição da tocha	1
Vista de observação	Axial
Altura de observação (mm)	15
Gerador de radiofrequência (MHz)	40
Potência de radiofrequência (kW)	1300
Fluxo do gás de plasma (L.min ⁻¹)	15
Fluxo do gás auxiliar (L.min ⁻¹)	0,2
Fluxo do gás de nebulização (L.min ⁻¹)	0,8
Taxa de aspiração de amostra (mL.min ⁻¹)	1,0
Tempo de estabilização (s)	60
Linhas espectrais ^a (nm)	Al 396,153 (I); Cr 267,716 (II); Co 238,892 (II); Cu 327,393 (I); Ga 417,206 (I); Li 670,784 (I); Mn 257,610 (II); Mg 285,213 (I); Ni 231,604 (II); Ti 334,940 (II); Zn 213,857 (I); Sc 361,383 (II); Y 371,029 (II).

^a linha atômica (I), linha iônica (II).

4.6. PROCEDIMENTO COMPARATIVO DE PREPARO DA AMOSTRA

A eficiência do procedimento utilizado neste trabalho (*procedimento A*) foi comparada com um procedimento de lixiviação estabelecido na literatura descrito por Li *et al.* [13], que consiste no emprego do MAC calcinado e demais parâmetros conforme a Tabela 6. Intitulou-se este procedimento como “*B*”.

Tabela 6. Parâmetros do procedimento adotado (A) e do comparativo (B).

Parâmetros	Procedimento A	Procedimento B
	Santana <i>et al.</i> [75]	Li <i>et al.</i> [13]
Concentração de HCit (mol.L ⁻¹)	2,0	2,0
Concentração de H ₂ O ₂ (mol.L ⁻¹)	0,25	0,55
Temperatura (°C)	80	60
Tempo de reação (h)	2	5
Tipo de agitação	Constante (300 rpm)	Ultrassônica (135 W)

Realizou-se o teste de calcinação do MAC em mufla a uma temperatura de 700 °C durante 3 h, para se eliminar o carbono e o fluoreto de polivinilideno (PVDF) [13]. As concentrações dos elementos foram determinadas por ICP OES e a comparação entre os procedimentos foi realizada por estudo estatístico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO POR ICP OES

5.1.1. Escolha das linhas espectrais

As linhas espectrais utilizadas para a determinação dos elementos (Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn) por ICP OES foram escolhidas após estudo bibliográfico, avaliação das principais linhas recomendadas pelo *software* do equipamento (*WinLab32™ Instrument Control*) [76] e análise da janela espectral para possíveis interferentes em todos os analitos.

Para Al, Cr, Cu, Mn, Mg, Ni, Ti e Zn cujas linhas utilizadas foram recomendadas pela literatura [77, 80-82], e a análise da janela espectral também foi feita visando investigar possível interferência. Verificou-se a ausência de interferências espectrais para a maioria dos analitos, sendo assim consideradas adequadas para o uso, exceto Al. A única linha espectral do Al adequada para análise por ICP OES apresentou-se próxima da linha do Mo 396,147 nm (I), que poderia causar interferências.

Para o Co testou-se as linhas primária 228,616 nm (II) e secundária 238,892 nm (II). A linha primária recomendada pela USEPA 6010B [77] apresentou menor intensidade que a secundária. Além disso, verificou-se a possível interferência de Fe 228,615 nm, sendo assim a linha secundária foi escolhida. Ainda na linha escolhida para Co, o Fe 238,863 nm (II) apresentou um pico próximo aos picos das amostras, a sua interferência foi avaliada.

Para Li foram testadas as duas linhas preferenciais recomendadas pelo fabricante: a linha primária 670,784 nm (I) e a linha secundária 610,362 nm (II). Ambas se apresentaram adequadas e sem interferentes, assim a linha primária foi escolhida. Da mesma forma foi feito para o Ga e a linha escolhida foi a linha primária 417,206 nm (I).

Verificada a presença de possíveis interferentes apenas nas linhas dos analitos Al (396,153 nm (I)) e Co (238,892 nm (II)), foi executada a técnica de correção *Multi-Component Spectral Fitting* (MSF). A MSF é uma técnica mais elaborada e complexa, que consiste na construção de um modelo matemático (algoritmo) com auxílio do *software* do equipamento visando o redimensionamento do espectro para promover o seu melhor ajuste a partir da análise do branco, do interferente e do analito na matriz

da amostra. Posteriormente à elaboração desse modelo matemático, o processamento do sinal e a integração dos picos é feita baseada no algoritmo criado [78, 79]. Após a aplicação da MSF não houve melhoria nos resultados, indicando que possivelmente não havia ocorrido interferências para o Al e o Co. Dessa forma o processamento do sinal foi realizado em função da área para todos os analitos.

As linhas escolhidas após o estudo de interferências estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7. Linhas espectrais dos analitos escolhidas após estudo.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Estado*
Al	396,153	I
Co	238,892	II
Cr	267,716	II
Cu	327,393	I
Ga	417,206	I
Li	670,784	I
Mg	285,213	I
Mn	257,610	II
Ni	231,604	II
Ti	334,940	II
Zn	213,857	I

* linhas de emissão (I) atômica e (II) iônica.

5.1.2. Procedimento de calibração

A necessidade de diluição da curva analítica e das amostras para adequação do meio à concentração dos componentes majoritários e minoritários foi investigada pelo teste de diluição das soluções lixiviadas em 500 e 10 vezes, além da análise direta para os elementos em menor concentração. Empregou-se uma curva analítica construída em meio de ácido cítrico $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, e diluído em 500 e 10 vezes. Além disso, avaliou-se a necessidade do uso de padrão interno para correções de interferências empregando-se Sc e Y em concentração de $0,500 \text{ mg.L}^{-1}$, uma vez que são elementos incomuns na composição deste tipo de amostra.

As condições ótimas para introdução da amostra foram avaliadas através da verificação da exatidão do método por meio do cálculo da recuperação analítica em termos de porcentagem. Empregou-se a fortificação por adição dos analitos Al, Cr, Cu, Ga, Mn, Mg, Ni, Ti e Zn em concentração de $0,100 \text{ mg.L}^{-1}$. Para o Co, a concentração de $0,100 \text{ mg.L}^{-1}$ foi testada, mas devido à sua alta concentração nas amostras não foi possível verificar com eficiência a sua recuperação, portanto utilizou-se uma concentração maior de adição padrão ($2,000 \text{ mg.L}^{-1}$).

Segundo a Associação Oficial de Química Analítica (AOAC) os valores médios esperados de recuperação analítica variam de acordo com a faixa de concentração do analito presente na amostra. Neste presente estudo as recuperações esperadas devem ser as seguintes: para os elementos em concentrações maiores que 0,001 % como Cr, Ga, Mg, Ti e Zn o valor de 80 a 110 %; para Al e Cu, cuja concentração é maior que 0,01 % espera-se uma recuperação entre 90 e 107 %; para Ni e Mn ($> 0,1$ %): 95 a 105 %; para Li (> 1 %): de 97 a 103; e Co (> 10 %): de 98 a 102 % [83].

Na Tabela 8 estão apresentadas as condições ótimas verificadas para os analitos determinados por ICP OES em meio de ácido cítrico $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e seus respectivos valores de recuperação obtidos, que por sua vez apresentaram-se adequados e de acordo com a AOAC, considerando as faixas de concentração dos elementos nas amostras e o intervalo de incerteza das medidas.

Tabela 8. Condições ótimas para determinação dos analitos em meio de ácido cítrico 2,0 mol.L⁻¹ por ICP OES.

Elementos	Diluição	Padrão interno	Recuperação analítica (%)
Al	10 vezes	Sem	93 ± 4
Co	500 vezes	Sem	106 ± 8
Cr	10 vezes	Com Y	97 ± 5
Cu	10 vezes	Sem	94 ± 2
Ga	10 vezes	Com Y	107 ± 3
Li	500 vezes	Sem	100 ± 2
Mg	10 vezes	Com Y	113 ± 4
Mn	500 vezes	Sem	92 ± 5
Ni	500 vezes	Sem	90 ± 6
Ti	10 vezes	Com Y	92 ± 2
Zn	10 vezes	Com Y	109 ± 2

A diluição de 500 vezes foi adequada para os elementos Co, Li, Mn e Ni, uma vez que estão presentes em maior quantidade na amostra, não havendo a necessidade de correção pelo uso de padrão interno. Os valores de recuperação apresentaram-se nas faixas esperadas. Para os outros elementos Al, Cr, Cu, Ga, Mg, Ti e Zn, devido às baixas concentrações nas amostras a diluição de 500 vezes não foi apropriada. Para esses elementos testou-se, além da diluição de 10 vezes, a análise direta. A diluição de 10 vezes apresentou-se mais satisfatória, já que após testes de introdução direta da solução lixiviada os resultados de recuperação obtidos não foram adequados devido às interferências ocorridas devido à carga orgânica do ácido cítrico 2,0 mol.L⁻¹. Dentre estes, para a determinação de Cr, Ga, Mg, Ti e Zn foi necessária a correção de interferência pelo uso de Y como padrão interno, uma vez que apresentou recuperação analítica mais adequadas que o Sc.

5.1.3. Características de desempenho

As características de desempenho obtidas para as condições otimizadas para a determinação dos analitos definidas anteriormente foram obtidas através dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), coeficiente de determinação (R^2), sensibilidade e recuperação analítica.

O limite de detecção (LD) caracteriza a menor concentração de um analito que pode ser detectada por um método. Sendo que o LD pode expressar o limite de detecção do instrumento quando calculado em uma matriz limpa, ou o limite de detecção do método, quando considera a matriz real da amostra [84]. Entretanto, a amostra real compreende uma matriz que pode afetar adversamente o LD e a precisão das medidas, principalmente em espectrometria de emissão óptica, por causa das interferências espectrais [85]. O limite de quantificação (LQ), também pode ser chamado de limite de determinação [84] representa a menor concentração do analito que pode ser quantificada com confiabilidade, dentro dos limites de precisão e exatidão do método [86].

Para a técnica ICP OES é conveniente calcular os limites de detecção e quantificação considerando a concentração equivalente ao fundo (BEC), que representa a menor concentração na qual o sinal do analito equivale ao sinal do fundo. Dessa forma, é possível distinguir o sinal do analito do sinal do fundo. Para isto, o BEC é calculado utilizando a razão sinal-ruído (SBR) e o desvio padrão relativo às flutuações do sinal de fundo do branco (RSD_B) [67].

A SBR é calculada de acordo com a expressão conforme a Equação 10:

$$SBR = \frac{I_A - I_B}{I_B} \quad (10)$$

onde:

I_A é a intensidade do sinal do analito de um ponto da curva;

I_B é a intensidade do sinal do branco analítico.

A concentração equivalente ao sinal de fundo é dada pela razão entre a concentração do analito (C_A) do ponto da curva e a SBR (Equação 11):

$$BEC = \frac{C_A}{SBR} \quad (11)$$

Neste trabalho, os limites LD e LQ foram calculados considerando a matriz da amostra, utilizando-se o branco de preparo, e o BEC, respectivamente de acordo com as Equações 12 e 13:

$$LD = \left(\frac{3 \times RSD_B \times BEC}{100} \right) \quad (12)$$

$$LQ = \left(\frac{10 \times RSD_B \times BEC}{100} \right) \quad (13)$$

Os resultados obtidos de LD, LQ, sensibilidade analítica (coeficiente angular) e coeficiente de determinação (R^2) para avaliar o desempenho do método empregado estão dispostos na Tabela 9. Os valores de LD expostos representam os limites de detecção do método na solução de análise (unidade em volume), e os de LQ representam os limites de quantificação nas amostras (unidade em massa). Os valores de LD e LQ obtidos foram baixos e adequados, conferindo boa sensibilidade ao método empregado.

Tabela 9. Características de desempenho para as condições ótimas para a determinação dos analitos por ICP OES em ácido cítrico 2,0 mol.L⁻¹ diluído.

Analito	LD (mg.L⁻¹)	LQ (µg.g⁻¹)	Coeficiente angular (cps.mg⁻¹.L⁻¹)	R²
Al	0,01	7,0	429 176	0,9996
Co	0,20	144,0	205 461	0,9982
Cr	0,006	4,0	119 681	1,0000
Cu	0,02	10,0	580 201	0,9999
Ga	0,004	3,0	385 408	0,9969
Li	0,02	12,2	30 000 000	0,9987
Mg	0,0005	0,3	433 068	1,0000
Mn	0,07	50	2 000 000	0,9978
Ni	0,70	500	83 278	0,9982
Ti	0,0005	0,40	1 000 000	1,0000
Zn	0,007	5,0	136 832	0,9987

A sensibilidade da curva analítica é interpretada como a variação no sinal de resposta pela variação da unidade de concentração do analito, isto é, mede a habilidade de um método discriminar entre pequenas diferenças na concentração do analito. Esta é indicada pela inclinação da curva analítica, o coeficiente angular da reta [64]. De acordo com os valores de coeficientes angulares contidos na Tabela 9, verifica-se que o procedimento apresenta boa sensibilidade para todos os analitos, possibilitando a determinação destes no meio em que a amostra se encontra após lixiviação ácida orgânica. Em relação aos coeficientes de determinação (R^2) para todos os elementos demonstraram comportamento semelhante, com bons valores, entre 0,99 e 1,00. [64]. Dessa forma, pode-se inferir que o método empregado para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn em amostras de material ativo do cátodo de baterias de íon-Lítio exauridas após lixiviação ácida utilizando ácido cítrico 2,0 mol.L⁻¹ diluído é adequado para o uso pretendido.

5.2. COMPARAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE PREPARO DA AMOSTRA

A separação do material ativo do cátodo da fita coletora de corrente vem sendo extensivamente realizada através da imersão do cátodo em NMP (N-metil-2-pirrolidona) a 100 °C por 1 h seguido de calcinação do MAC (700 °C por 3 h) e trituração em moinho de bolas, que acaba sendo um procedimento dispendioso pois utiliza um solvente orgânico caro e necessita de equipamentos mais elaborados [10, 11, 12, 13, 20]. No presente trabalho, para separação do MAC empregou-se os procedimentos baseados em estudos implementados no GEA/UFES, conforme o item “4.4”, que utiliza apenas água purificada e chapa aquecedora para a separação do MAC da fita, e grau e pistilo de vidro para maceração do MAC evitando contaminação da amostra. [50, 74]. Dessa forma o procedimento utilizado apresenta-se promissor, já que é de simples aplicação, utilizam materiais de laboratório comuns e mais acessíveis dispensando o consumo de reagentes caros.

A verificação da eficiência do procedimento de preparo da amostra empregado no presente trabalho, o *procedimento A* [74, 75], foi realizada por comparação utilizando-se um procedimento bem estabelecido na literatura, o *procedimento B* [13], cujos parâmetros estão descritos na Tabela 10. O MAC da bateria S2 (MAC S2) foi

escolhido para a comparação entre os dois procedimentos devido a maior quantidade disponível de material para testes.

Tabela 10. Parâmetros comparados entre os procedimentos A e B.

Parâmetros	Procedimento A	Procedimento B
	Santana <i>et al.</i> [75]	Li <i>et al.</i> [13]
Estado do material	Sem calcinar	Calcinado
Concentração de H ₂ O ₂ (mol.L ⁻¹)	0,25	0,55
Temperatura (°C)	80	60
Tempo de reação (h)	2	5
Tipo de agitação	Constante (300 rpm)	Ultrassônica (135 W)

A razão Sólido/Líquido (S/L) de MAC empregada no procedimento B foi de 25 g.L⁻¹ porém, segundo o próprio autor e colaboradores [10], acima de 20 g.L⁻¹ a eficiência de lixiviação com ácido cítrico não apresenta aumento considerável que favorecesse o uso de mais material nos experimentos. Desta forma, de modo a empregar menor quantidade de material e produtos químicos a razão S/L utilizada em ambos experimentos foi de 20 g.L⁻¹.

Para avaliar possíveis melhorias nos resultados, uma etapa de calcinação (700 °C por 3 h) no pré-tratamento da amostra para a obtenção do material ativo do cátodo foi verificada. A calcinação é utilizada para se eliminar o carbono e o polímero comumente utilizado para fixar o MAC no coletor de corrente, como o fluoreto de polivíndeno (PVDF) ou o copolímero de fluoreto de polivinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP) [4].

Assim, testou-se para o MAC S2 os *procedimentos A e B*, sendo o A realizado com o MAC sem e com calcinação. Após o processo de lixiviação do MAC verifica-se a presença de um resíduo não dissolvido com aspecto de um pó com coloração preta. A porcentagem de resíduo gerada para a amostra empregada (Tabela 11) foi calculada pela diferença entre a massa de amostra pesada no início do processo de lixiviação e a massa de resíduo obtida após a lixiviação, realizadas em triplicata (n=3).

Tabela 11. Porcentagem (% m/m) de resíduo gerado na lixiviação dos MAC S2 (n=3).

Procedimentos comparados	Condição do MAC S2	
	Calcinado	Sem calcinar
A	23 ± 2	17 ± 3
B	58 ± 9	

Comparando os diferentes procedimentos em relação à mesma amostra MAC S2 com calcinação, verificou-se que o procedimento B resultou em uma maior quantidade de resíduos (58 ± 9 %) em relação ao procedimento A (23 ± 2 %). Este resultado obtido pode ser atribuído à influência das diferentes contribuições da energia térmica no processo de lixiviação, pois o procedimento B (60 °C) utiliza uma temperatura de aquecimento inferior que o A (80 °C). Além disso, durante os experimentos com o banho ultrassônico (*procedimento B*) observou-se que a temperatura não permaneceu homogênea na região dos recipientes com as amostras, o que poderia explicar o maior desvio padrão dos resultados obtidos. Enquanto que o banho com agitação constante permitiu melhor homogeneidade da temperatura no processo, caracterizando uma vantagem do *procedimento A*.

Além disso, obteve-se que para o material sem calcinar (MAC S2) empregando o procedimento mais simples (*procedimento A*) a porcentagem de resíduo foi bem menor (17 ± 3 %). Desta forma, há um indicativo que para o pré-tratamento da amostra o *procedimento A sem calcinação* seja o mais eficiente para lixiviar os elementos de interesse, porém a verificação foi feita por ICP OES.

A determinação dos elementos nas soluções lixiviadas foi realizada por ICP OES para a comparação entre os procedimentos, utilizando as condições adequadas estabelecidas anteriormente (Tabela 8) para Al, Co, Cu, Ga, Li, Mn, Ni e Zn. As concentrações dos analitos nas soluções lixiviadas da amostra do MAC S2 obtidas pelos *procedimentos A*, empregando o material sem calcinar e calcinado, e o *procedimento B*, que emprega o material calcinado, estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Concentrações dos analitos nas soluções lixiviadas do MAC 2 obtidas pelos procedimentos A e B.

Elementos	Concentração dos analitos (mg.L ⁻¹)	
Procedimento	A	B
Condições	MAC sem calcinar, agitação constante, 2,0 mol.L ⁻¹ HCit, 0,25 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂ , 80 °C por 2 h	MAC calcinado, agitação ultrassônica, 2,0 mol.L ⁻¹ HCit, 0,55 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂ , 60 °C por 5 h
Al	2,7 ± 0,3	1,5 ± 0,3
Co	1779 ± 31	637 ± 99
Cu	2,2 ± 0,04	0,6 ± 0,4
Ga	0,1 ± 0,01	0,06 ± 0,03
Li	225,2 ± 4,1	118 ± 16
Mn	341,5 ± 4,1	154 ± 20
Ni	178,3 ± 1,5	75,4 ± 10
Zn	0,4 ± 0,02	0,2 ± 0,04

Observando os dados da Tabela 12, foi possível notar que para todos os elementos as concentrações obtidas pelo procedimento A foram maiores que aquelas utilizando o procedimento B. Este resultado provavelmente está diretamente relacionado a etapa de calcinação do material somente realizada no procedimento B, pois a elevada temperatura de calcinação além de eliminar os compostos orgânicos pode promover reações do estado sólido estabilizando os óxidos dos metais constituídos no MAC.

Outra consideração a ser feita é acerca da temperatura. Embora o procedimento B utilize a concentração de peróxido de hidrogênio maior, possivelmente a menor temperatura não favoreceu a ação redutora do peróxido. Estes fatores dão um indicativo de que o procedimento A proporciona maior eficiência de lixiviação dos metais em estudo do MAC, uma vez que utiliza o material sem calcinar, uma concentração de peróxido de hidrogênio menor, uma temperatura mais elevada que favorece a dissolução dos metais, e um tempo de reação menor.

Os desvios-padrão obtidos pelo procedimento A foram menores que aqueles pelo procedimento B, conferindo boa repetitividade ao método. Observou-se durante o experimento a falta de homogeneidade da temperatura no banho ultrassônico (*procedimento B*), enquanto que no banho de agitação constante a temperatura manteve-se homogênea durante todo o processo, evidenciando uma vantagem do *procedimento A*.

A fim de verificar estatisticamente as diferenças entre as médias das concentrações dos analitos obtidas pelos dois procedimentos de lixiviação, o teste t de “*Student*” foi utilizado [86]. Inicialmente, foi estabelecida a hipótese nula (H_0) de que não existe diferença estatística significativa entre as médias. A hipótese alternativa (H_A) é que existe diferença estatística significativa entre eles. A um nível de confiança de 95 %, para a maioria dos elementos, exceto Ga, o valor de $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$, portanto a hipótese nula (H_0) deve ser rejeitada. Sendo assim, para a maioria dos elementos houve diferença estatisticamente significativa entre as concentrações obtidas, conforme esperado.

Dessa forma, pode-se inferir que o *procedimento A* foi capaz de obter os maiores teores dos metais, conferindo maior eficiência de lixiviação do processo. É um procedimento que apresenta simplicidade de equipamentos, menor tempo de reação e boa repetitividade, mostrou-se satisfatório e eficaz, sendo assim adotado com confiabilidade neste trabalho.

Para avaliar possíveis melhorias nos resultados, a etapa de calcinação (700 °C por 3 h) no pré-tratamento da amostra para a obtenção do material ativo do cátodo foi verificada. Comparando agora os resultados obtidos nas soluções lixiviadas do MAC S2 sem calcinar e calcinado através do procedimento A (Tabela 13) observou-se que, realizando o teste t de *Student* à nível de 95 % de confiança, apenas para os elementos Co, Cu e Li houve diferença estatisticamente significativa entre as duas soluções.

Tabela 13. Concentrações dos elementos empregando o MAC S2 sem calcinar e calcinado utilizando o procedimento A (n=3).

Elementos	Concentração dos analitos (mg.L ⁻¹)	
	MAC sem calcinar	MAC calcinado
Al	2,7 ± 0,3	3,61 ± 0,8
Co	1779 ± 31	1420 ± 21
Cu	2,2 ± 0,04	1,8 ± 0,2
Ga	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01
Li	225 ± 4	261 ± 5
Mn	341 ± 5	352 ± 8
Ni	178 ± 1	178 ± 4
Zn	0,4 ± 0,02	0,4 ± 0,01

Visto que, dentre os elementos que apresentaram diferença estatisticamente significativa, somente o Li apresentou faixa de concentração inferior para o MAC não calcinado, e somente em torno de 10 %, optou-se por não calcinar o material ativo do cátodo, minimizando o número de etapas no processo de preparo da amostra. Na prática, o uso do material calcinado facilitou o processo de lavagem do resíduo durante a filtração, demandando um volume de água purificada utilizada na lavagem inferior do que quando se utilizou o material sem calcinar, porém, não o suficiente para justificar seu uso.

5.3. AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MAC DE LIBs POR ICP OES

A maior parte das baterias não possuem discriminado na embalagem a data de fabricação, e informações adicionais sobre descarte após o uso. Com a evolução da tecnologia o tamanho dos celulares vem sendo modificado, assim é possível identificar a época de fabricação das baterias de acordo com os modelos de celular.

Uma problemática para escolha das amostras vem do fato de que muitas baterias exauridas não se encontram em estado seguro para manipulação. Devido ao contato com a umidade, o material interno se oxida provocando a estufagem da mesma e assim não proporciona o processo de abertura manual adequado e seguro. Por conta disso, apenas uma bateria antiga foi amostrada.

As especificações utilizadas para comparação foram: tipo de eletrólito, capacidades, origem e ano. As baterias com eletrólito diferentes, sendo eles líquidos e sólido, foram avaliadas a fim de se investigar alguma diferença química entre eles. A capacidade de uma bateria está diretamente ligada à composição química do MAC. É uma medida da quantidade de energia que a bateria pode armazenar. A quantidade de energia que pode ser extraída desta bateria totalmente carregada depende da temperatura, do estado inicial da carga, taxa de descarga, ciclos de carga e descarga e do tipo de bateria. Uma das principais maneiras de quantificar a capacidade da bateria é através da unidade de ampere-hora (Ah) que indica a corrente na qual uma bateria pode descarregar a uma taxa constante durante um período de tempo especificado. Assim, esta medida foi avaliada com intuito de correlacionar os resultados obtidos por ICP OES. A origem da bateria fornece dados para o acompanhamento regional. O ano de fabricação foi utilizado como forma de monitoramento da variação da composição química com o passar dos anos, que pode indicar tendências da indústria.

Dessa forma, para a avaliação da composição do MAC de baterias de íon lítio esgotadas foram utilizadas três baterias de celular da marca Samsung® (S1, S2 e S3) e cinco baterias de celular da marca LG® (L1, L2, L3, L4, L5) com tipo de eletrólito, capacidades, origem e períodos de fabricação diferentes, conforme informações características expostas na Tabela 4 (reexibida a seguir).

Tabela 4. Identificação e especificações das amostras de LIB empregadas no trabalho.

Identificação		Especificações		
Bateria	Tipo de eletrólito	Capacidade (mAh)	Origem	Ano
S1	Líquido	1350	China	2011
S2	Líquido	900	China	2010
S3	Líquido	960	Coreia	2009
L1	Líquido	1540	China	2012
L2	Líquido	1540	China	2012
L3	Líquido	800	Brasil	2008
L4	Sólido	1500	China	2009
L5	Líquido	950	Coreia	2000

Os MACs das baterias foram lixiviados pelo *procedimento A* (sem calcinação), verificado anteriormente, em triplicata para as baterias S e em duplicata para as baterias L, devido à menor massa de material disponível. A porcentagem de resíduo obtido após lixiviação (material não dissolvido) está apresentada na Tabela 14.

Tabela 14. Porcentagem de resíduo (% m/m) obtido a partir do MAC das LIBs exauridas lixiviadas com ácido cítrico 2,0 mol.L⁻¹ (n=3 para S, n=2 para L).

MAC	Porcentagem de resíduo após lixiviação (% m/m)
S1	13 ± 2
S2	17 ± 3
S3	22 ± 2
L1	18 ± 3
L2	18 ± 4
L3	9 ± 2
L4	29 ± 3
L5	28 ± 4

A bateria L3 foi a que apresentou menor quantidade de resíduo após a lixiviação, e as baterias L4 e L5 as maiores. As baterias L1 e L2, de características semelhantes apresentaram o mesmo valor, assim como as baterias S2 e S3.

Por conseguinte, após a verificação do procedimento de preparo da amostra e lixiviação do MAC das baterias em estudo, foi feita a determinação dos elementos Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn por ICP OES, os quais Cr, Mg e Ti foram inseridos para possibilitar uma maior avaliação da composição química do MAC de LIBs exauridas abrangendo ampla faixa de metais.

As porcentagens dos elementos em massa (% m/m) obtidas no MAC das baterias estão descritas na Tabela 15. Os elementos que excederam 1 % m/m estão destacados em negrito.

Tabela 15. Composição química dos materiais ativo dos cátodos (MAC) de diferentes baterias de íon-Li exauridas de celular.

Porcentagem dos elementos (% m/m)												
MAC	Majoritários						Minoritários					
	Co	Li	Mn	Ni	Al	Cu	Cr	Ga	Mg	Ti	Zn	
S1	55 ± 1	6,2 ± 0,6	0,8 ± 0,7	0,9 ± 0,7	0,50 ± 0,01	0,020 ± 0,007	-	0,002 ± 0,02	-	-	-	
S2	43 ± 2	5,4 ± 0,3	8,2 ± 0,2	4,3 ± 0,2	0,06 ± 0,01	0,050 ± 0,002	-	0,003 ± 0,0003	-	-	0,009 ± 0,001	
S3	58 ± 1	6,8 ± 0,7	1,0 ± 0,8	1,1 ± 0,7	0,90 ± 0,01	0,03 ± 0,02	-	0,03 ± 0,03	-	-	-	
L1	54 ± 3	5,8 ± 0,4	0,010 ± 0,002	0,20 ± 0,02	2,9 ± 0,03	0,010 ± 0,001	-	-	0,006 ± 0,002	0,0020 ± 0,0001	-	
L2	56 ± 3	5,3 ± 0,1	0,003 ± 0,001	0,10 ± 0,01	1,2 ± 0,1	0,010 ± 0,001	0,0005 ± 0,0003	-	0,009 ± 0,006	0,0020 ± 0,0002	-	
L3	43 ± 1	5,6 ± 0,1	8,1 ± 0,2	11,7 ± 0,3	0,70 ± 0,03	0,010 ± 0,003	0,002 ± 0,001	-	0,005 ± 0,002	0,0010 ± 0,0005	0,050 ± 0,001	
L4	58 ± 2	5,7 ± 0,3	0,90 ± 0,03	0,10 ± 0,001	3,2 ± 0,1	0,020 ± 0,001	0,0008 ± 0,0002	0,0009 ± 0,0002	0,010 ± 0,001	0,070 ± 0,002	-	
L5	67 ± 1	6,6 ± 0,7	0,002 ± 0,001	0,20 ± 0,02	1,2 ± 0,2	0,020 ± 0,002	-	-	0,020 ± 0,001	0,0020 ± 0,0003	-	

Para uma visualização mais abrangente dos dados indicados nas Tabelas 4 e 15, uma Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada, e assim, uma relação distributiva entre as amostras (baterias de íon-Li de celular de anos diferentes) e as variáveis (teor dos elementos e capacidade) pode ser melhor explicada.

A Figura 11 apresenta o gráfico *biplot* que demonstra os escores e pesos das 2 primeiras componentes principais são apresentados juntos. Os escores nos fornece à distribuição das amostras no espaço multivariado. Enquanto os pesos, fornecem a composição das PCs em relação às variáveis, isto é, retrata a importância de cada variável na componente principal (PC) contribuindo para a posição observada das amostras no gráfico.

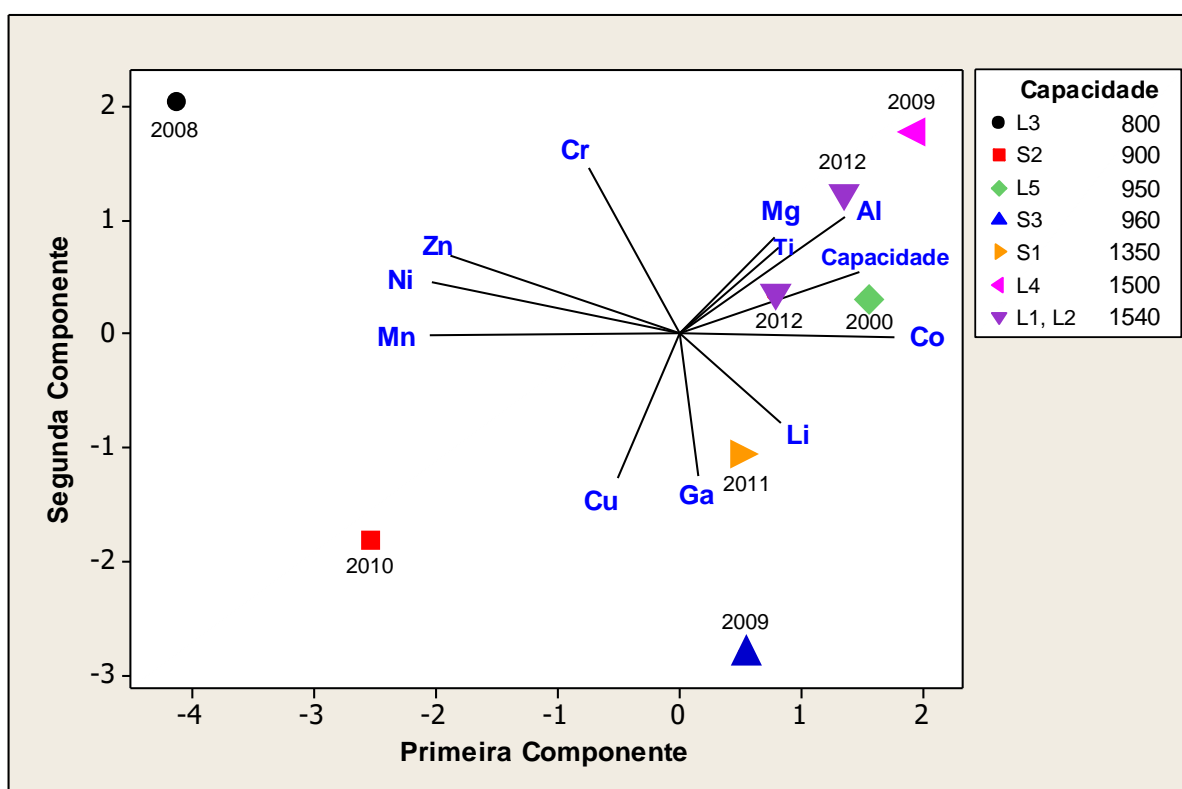


Figura 11. Gráfico *biplot* PC1xPC2 (escore e pesos) para as amostras de LIBs exauridas.

No gráfico *biplot* (Figura 11) é possível visualizar a distribuição das amostras de MAC das baterias, que são agrupadas de acordo com a semelhança entre suas variáveis. Tem-se que ocorre um aglomerado das amostras L4 (2009, 1500 mAh), L1 e L2 (2012, 1540 mAh), e L5 (2000, 950 mAh,) no 1º quadrante do gráfico. As amostras L3 (800 mAh, 2008) e S2 (900 mAh, 2010) ficaram isoladas no 2º e 3º quadrante,

respectivamente, e as amostras S1 (1350 mAh, 2011) e S3 (960 mAh, 2009) no 4º quadrante do gráfico. A partir da correlação entre as características das baterias (Tabela 4), dos teores dos elementos (Tabela 15) e da distribuição das variáveis no gráfico *biplot* da Figura 11 é possível explicar o *porquê* da classificação obtida. Analisando o posicionamento das amostras no gráfico (Fig. 11), têm-se que:

(i) A bateria L3 (●) possuía a menor capacidade energética (800 mAh) e era uma das mais antigas (2008). Foi o MAC que apresentou os maiores teores de Mn (8,1 % m/m), Ni (11,7 % m/m) e Cr (0,002 % m/m); um dos únicos contendo Zn (0,050 % m/m); e o de menor teor de Co (43 % m/m). Provavelmente em sua fabricação houve a substituição do Co por estes no MAC, visando reduzir custos de produção, e como consequência o desempenho energético da bateria foi afetado, o que justifica o seu baixo valor de capacidade energética. Esta bateria permaneceu isolada no 2º quadrante do gráfico em razão da baixa capacidade e teores elevados de Mn, Ni e Zn.

(ii) A bateria S2 (■) era a segunda bateria de menor capacidade energética (900 mAh), do ano de 2010, e também apresentou um dos maiores teores Mn (8,2 % m/m), e Ni (4,3 % m/m); o maior teor de Cu (0,005 % m/m), um dos menores teores de Co (43 % m/m) e outra única que continha Zn (0,009 % m/m). Foi outra bateria que permaneceu isolada das demais, no 3º quadrante do gráfico, devido aos teores significativos de Mn, Ni e Zn, e o maior teor de Cu.

(iii) A bateria S3 (▲), mais deslocada das demais no gráfico (4º quadrante), possuía capacidade de 960 mAh e ano 2009 apresentou majoritariamente Co (58 % m/m) e Li (6,8 % m/m), e teores menores que os anteriores de Mn (1,0 % m/m) e Ni (1,1 % m/m). Além disso, foi uma das únicas baterias que Ga foi quantificado com confiabilidade exibindo o maior teor (0,03 % m/m) entre elas. Al foi encontrado em porcentagem baixa (0,90 % m/m). Apesar da porcentagem mais elevada de Co e Li, a sua capacidade energética é menor que as demais e é uma bateria de 2009, produzida no Brasil, que representa uma possível tendência da indústria local em substituir o Co por elementos de custo mais baixo de produção, como o Mn e Ni. Esta bateria também permaneceu isolada das demais, no 4º quadrante do gráfico, em decorrência de teores mais elevados de Co, Li e o maior teor de Ga.

(iv) A bateria S1 (▶), produzida em 2011 com alta capacidade energética (1350 mAh), apresentou uma das mais altas porcentagens de Co (55 % m/m) e Li (6,2 % m/m) e em porcentagens menores, Mn (0,8 % m/m), Ni (0,9 % m/m) e Al (0,50 % m/m). Os altos teores de Co e Li obtidos estão associados à elevada capacidade energética.

(vi) As baterias L1 e L2 (▼) foram fabricadas no mesmo ano (2012) e são as de maior capacidade energética, com 1540 mAh. Elas apresentaram porcentagens majoritárias de Li (5,8 e 5,3 % m/m, respectivamente) e Co (54 e 56 % m/m, respectivamente). Em porcentagens minoritárias Mn (0,01 e 0,003 % m/m, respectivamente) e Ni (0,2 e 0,1 % m/m, respectivamente). A bateria L1 continha maior teor de Al (2,9 % m/m) que a L2 (1,2 % m/m), por isso que o ícone localizado na parte mais superior do gráfico representa a bateria L1.

(vii) A bateria L4 (◀), que possuía eletrólito sólido, e uma das maiores capacidades (1500 mAh), foi escolhida para comparação com as demais que utilizaram eletrólito líquido. Ela apresentou a seguinte composição principal: alto teor de Co (58 % m/m) e Li (5,7 % m/m); o maior teor de Ti (0,07 % m/m); um dos maiores teores de Mg (0,01 % m/m); baixos teores de Mn (0,9 % m/m), Ni (0,1 % m/m), Ga (0,0009 % m/m); e foi a bateria que mais continha Al (3,2 % m/m). O teor elevado de Co e o baixo teor de Ni em relação às demais bateria pode justificar o fato de esta bateria ser umas das de maior capacidade energética.

(viii) A bateria L5 (◆) é a bateria mais antiga (ano 2000) e possui uma capacidade intermediária em relação às demais (950 mAh). O MAC L5 apresentou a maior porcentagem de Co (67 % m/m) e uma das maiores de Li (6,6 % m/m). Os outros elementos como Cr (0,001 % m/m), Cu (0,02 % m/m), Mn (0,002 % m/m), Ni (0,20 % m/m) e Ti (0,002 % m/m) estavam presentes em concentração mais inferiores. Porém, verificou-se que esta bateria apresentou o maior teor de Mg (0,02 % m/m) em relação às baterias de maior capacidade. Antigamente, o MAC comumente utilizado era o LiCoO_2 , cujas porcentagens de Co e Li esperadas eram de 60 e 7 % m/m, respectivamente. Dentro deste contexto e da tendência da indústria passada, o cátodo da bateria L5 era o que mais se assemelhava ao material padrão LiCoO_2 das LIB. A composição encontrada demonstra que antigamente a composição do MAC era mais pura, e o Co não era substituído por outros elementos como principalmente Mn, Ni e Zn.

(ix) As baterias L1 e L2 (▼), L4 (◀) e L5 (◆) permaneceram agrupadas no 1º quadrante do gráfico em razão da capacidade mais elevada (1540, 1540, 1500, e 950 mAh respectivamente), e teores mais elevados de Co, Ti, Mg e Al, quando comparadas às demais. Apesar de a bateria L5 ser a mais antiga, do ano de 2000, pode-se inferir que a fator determinante para que resultar no agrupamento com as baterias mais atuais foi a composição química do MAC.

(x) A bateria S1 (▶) e L2 (▼) são baterias relativamente mais recentes dentre as avaliadas (2011 e 2012, respectivamente) e ficaram localizadas em posição ligeiramente próximas, devido ao elevado teor de Co (55 e 56 % m/m, respectivamente). Entretanto, a bateria S1 possuía o teor de Li maior que a L2 (6,2 e 5,3 % m/m, respectivamente) por isso que ela ficou mais deslocada para a região inferior do gráfico.

Comparando as baterias da mesma marca, sobre as baterias Samsung®, a bateria S2 tem menor capacidade (900 mAh) do que as baterias S1 e S3 (1350 e 960 mAh, respectivamente). Esta capacidade mais baixa pode ser explicada pela sua composição, pois o MAC da bateria S2 apresentou maior quantidade de Mn (8,2 % m/m) e Ni (4,3 % m/m) que as baterias S1 e S3, que por sua vez mostraram Mn 0,8 e 1,0 % m/m, respectivamente, e Ni 0,9 e 1,1 % m/m, respectivamente.

Comparando as baterias de marcas diferentes, as baterias S2 (900 mAh, 2010) e L3 (800 mAh, 2009) mostraram comportamento químico semelhante, apresentando os maiores teores de Mn (8,2 e 8,1 % m/m, respectivamente) e Ni (4,3 e 11,7 % m/m, respectivamente). Além disso, essas baterias foram as únicas que apresentaram Zn (0,009 e 0,05 % m/m, respectivamente), indicando que esses metais foram usados para substituir o Co na composição do MAC e, interferindo na capacidade da bateria. A tendência da indústria de fornecer baterias de maior capacidade à medida que a tecnologia avança ao longo dos anos é verificada.

Comparando-se os valores para o Al obtidos no MAC das baterias verificou-se que os teores para as baterias L foram muito maiores que para as baterias S. Essa discrepância pode ser devido à contaminação durante o procedimento de obtenção do pó do MAC. Notou-se que o MAC das baterias da marca LG® apresentaram maior dificuldade no desprendimento do pó à fita de alumínio que as baterias da marca

Samsung®. À princípio pôde-se constatar esta diferença em relação às marcas, que pode estar ligado ao processo de fabricação das baterias, no que se refere ao polímero utilizado para fixação do MAC à fita coletora de corrente de Al. Mas vale ressaltar que este metal também pode estar contido na composição do óxido do MAC.

De acordo com a Tabela 15, os metais Cr (0,0005-0,002 % m/m), Cu (0,01-0,05 % m/m), Ga (0,003-0,03 % m/m), Mg (0,0009-0,02 % m/m), Ti (0,001-0,07 % m/m) e Zn (0,009-0,05 % m/m) foram encontrados em porcentagens muito baixas nas baterias analisadas. Ga foi encontrado apenas nas baterias S1 (0,002 % m/m), S2 (0,003 % m/m), S3 (0,03 % m/m), e L4 (0,0009 % m/m), nos demais MACs as concentrações foram abaixo do limite de quantificação na amostra (LQ) de 0,0003 % m/m. Nas outras baterias as concentrações obtidas de Zn estavam abaixo do LQ (0,005 % m/m). Estas baixas concentrações já eram previstas visto que esses metais Al, Cr, Ga, Mg, Ti e Zn quando utilizados na substituição do Co para a formação dos óxidos mistos do MAC, tais como $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{M}_{0,005}\text{Mg}_{0,005}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ ou Al), $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_4$ e $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Ga^{3+}), estão presentes em proporção estequiométrica relativa muito pequena [2].

5.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MATERIAL ATIVO DO CÁTODO E DO RESÍDUO APÓS LIXIVIAÇÃO POR DRX

O cátodo da Bateria S2 foi utilizado para efeitos de comparação entre os procedimentos de preparo da amostra conforme descrito no item “5.2”, por isso foi o material escolhido para caracterização. A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios X para o MAC da bateria S2 sem calcinar (Fig. 12a) e calcinado (Fig. 12b). De acordo com a base de dados da *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), foram observados picos característicos e bem definidos de LiCoO_2 (ficha nº 16-427), que é o constituinte principal do cátodo de baterias de íon-Lítio. Na Figura 12b pode-se observar a presença de fases cristalinas bem definidas do Co_3O_4 (ficha 42-1467) que não foram vistos no material sem calcinar (Fig. 12a).

O processo de calcinação (700°C por 3h) proporcionou a visualização dos picos e a distinção das fases cristalinas com maior clareza, devido à alta temperatura conseguir reduzir e/ou eliminar os resquícios do polímero PVDF utilizado para fixar o MAC no coletor de corrente da bateria em estudo. O PVDF é decomposto e o HF é

eliminado durante o aquecimento. A fase cristalina identificada do Co_3O_4 corroborou com estudos anteriores feitos por Li *et al.* [10, 12, 13] que analisaram o MAC calcinado. A presença de Co_3O_4 no material ativo do cátodo decorre de transformações do material ativo do cátodo (LiCoO_2) [18].

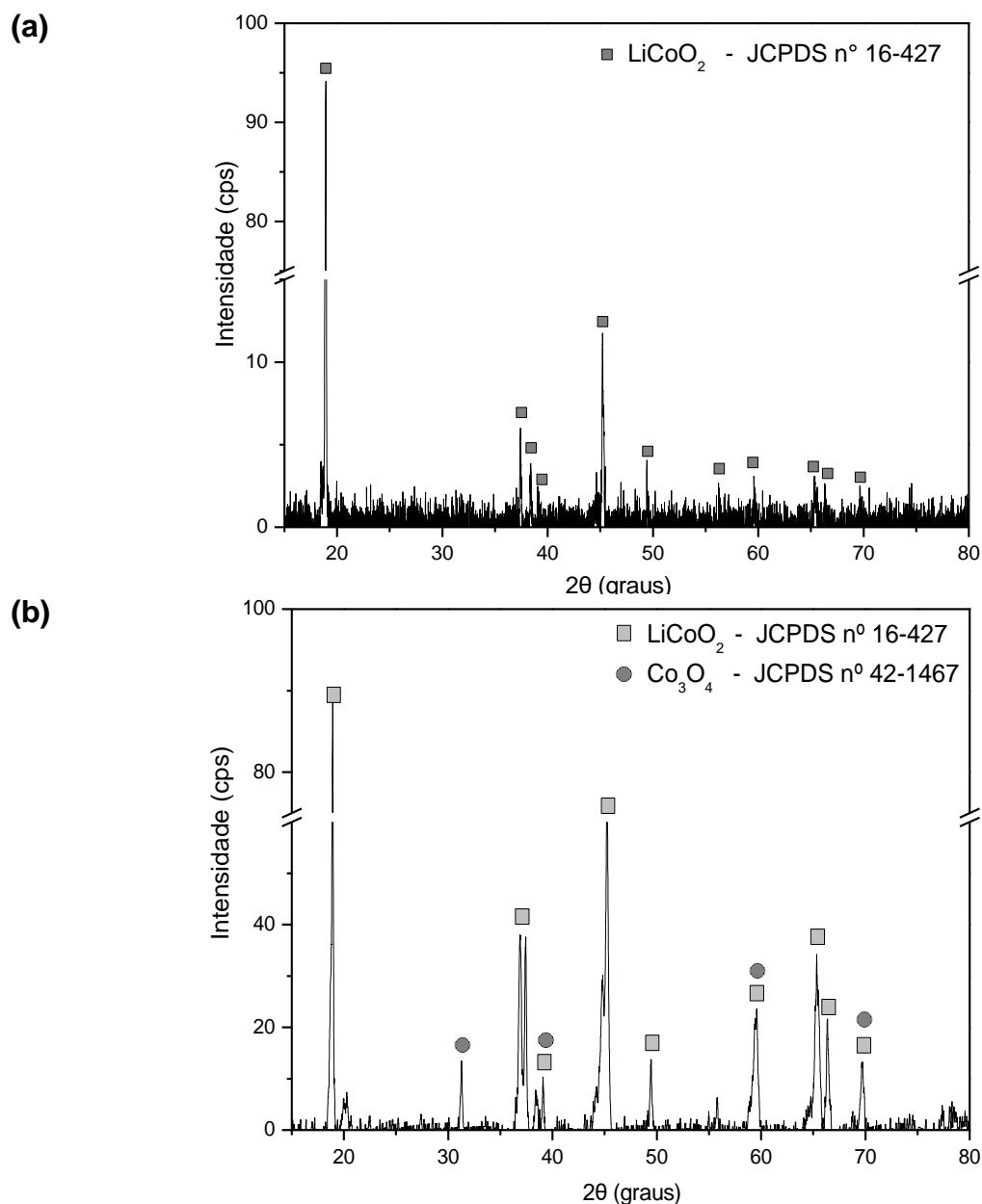


Figura 12. Difratoograma de raios X do MAC S2 (a) sem calcinar (b) calcinado.

Na prática, o uso do material calcinado facilitou o processo de filtração demandando um volume de água purificada utilizada na lavagem inferior que o material sem calcinar, porém, não o suficiente para justificar seu uso. Conforme discutido anteriormente, não houve diferença estatisticamente significativa para os

resultados de concentração da maioria dos elementos estudados, por isso optou-se por não calcinar os MACs no procedimento experimental.

Na Figura 13 está representado o difratograma de raios X dos resíduos dos materiais MAC S2 sem calcinar (Fig. 13a) e calcinado (Fig. 13b) após a lixiviação, onde se observa a presença de fases cristalinas e picos bem definidos dos respectivos materiais de origem, o LiCoO_2 (ficha nº 16-427) e o Co_3O_4 (ficha 42-1467), porém com menor intensidade dos picos em relação ao pó do MAC de origem (Fig. 12).

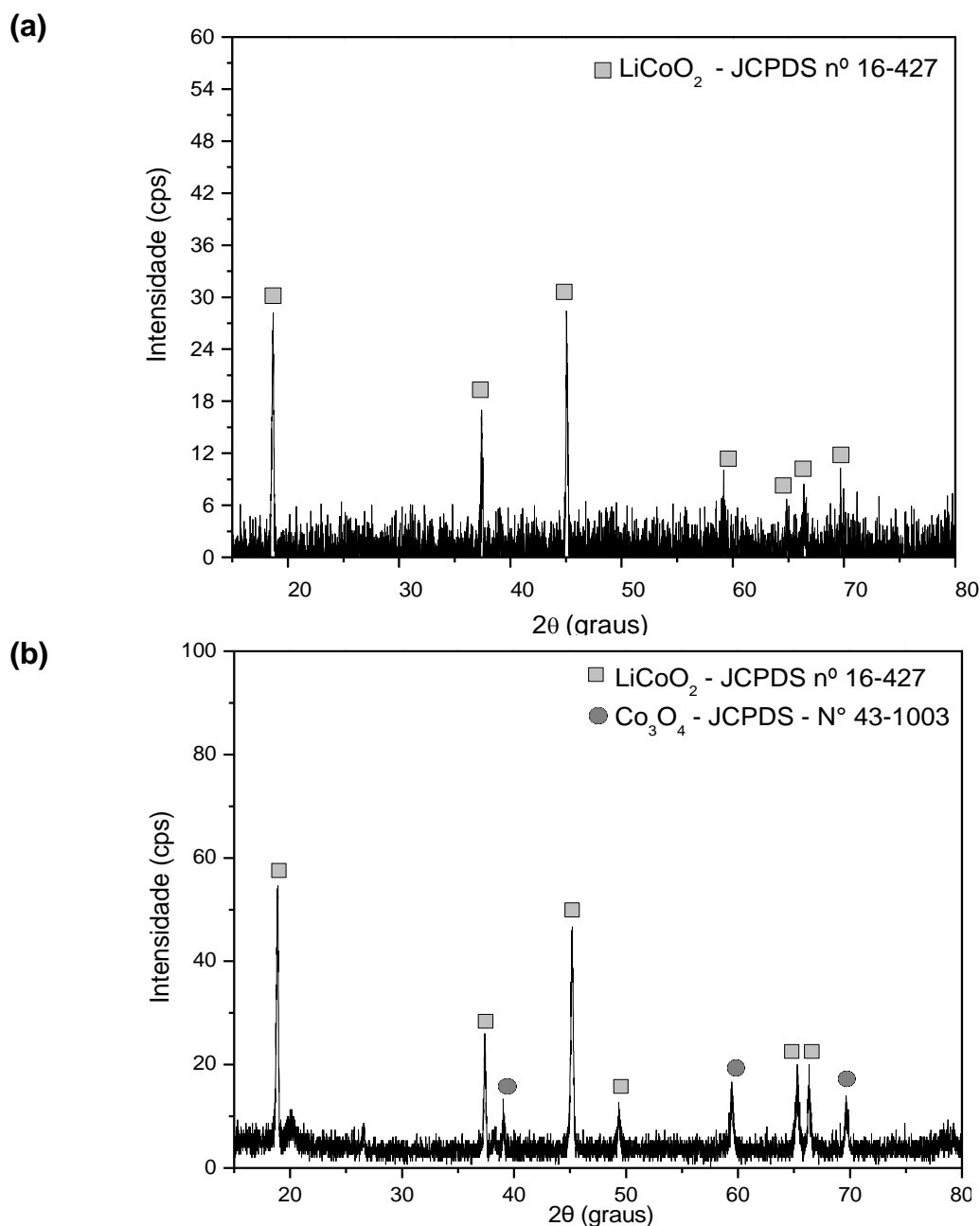


Figura 13. Difratograma de raios X do resíduo do MAC S2 (a) sem calcinar (b) calcinado.

Correlacionando os dados obtidos por ICP OES, além de Co e Li, Mn (8,2 % m/m) e Ni (4,3 % m/m) estavam presentes em concentrações elevadas, que por DRX não foram identificados, evidenciando a grande importância da caracterização da composição química do MAC por técnicas mais sensíveis, como a ICP OES.

Este resultado corrobora com Meshram, Pandey e Mankhand [22] que em seu trabalho realizaram a lixiviação do MAC de LIBs exauridas utilizando ácido sulfúrico 1 mol.L⁻¹ a 186 °C por 4 h e também encontraram por DRX no resíduo da lixiviação a presença de fases majoritárias de LiCoO₂. Dessa forma, pode-se inferir que o MAC consegue ser completamente lixiviado mesmo empregando um ácido inorgânico forte, como o ácido sulfúrico.

Além da bateria S2, as baterias da marca LG[®] L2, L4 e L5 foram selecionadas para análise por DRX, sendo assim possível de se avaliar o material de uma bateria fabricada no ano de 2012 (L2), uma bateria que usa eletrólito sólido fabricada em 2009 (L4) e uma bateria antiga fabricada em 2000 (L5). Os difratogramas dos MACs e dos resíduos das baterias L2, L4 e L5 demonstrados nas Figuras 14, 15 e 16 respectivamente, onde tem-se em (a) os MACs e em (b) os respectivos resíduos obtidos após a lixiviação, evidenciaram picos bem definidos e característicos do LiCoO₂, estando de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 16-427. De forma análoga os picos presentes no MAC apresentaram diminuição de intensidade no difratograma dos resíduos, principalmente os picos próximos de 20°, entre 35° e 40°, em 45° e em 50°.

No difratograma do resíduo da lixiviação do MAC da bateria L2 (Fig. 14b) observa-se a redução da intensidade dos picos característicos do LiCoO_2 (JCPDS 16-427) próximos de 20° , 40° , 50° e 70° , em relação ao difratograma do MAC L2 (Fig. 14a).

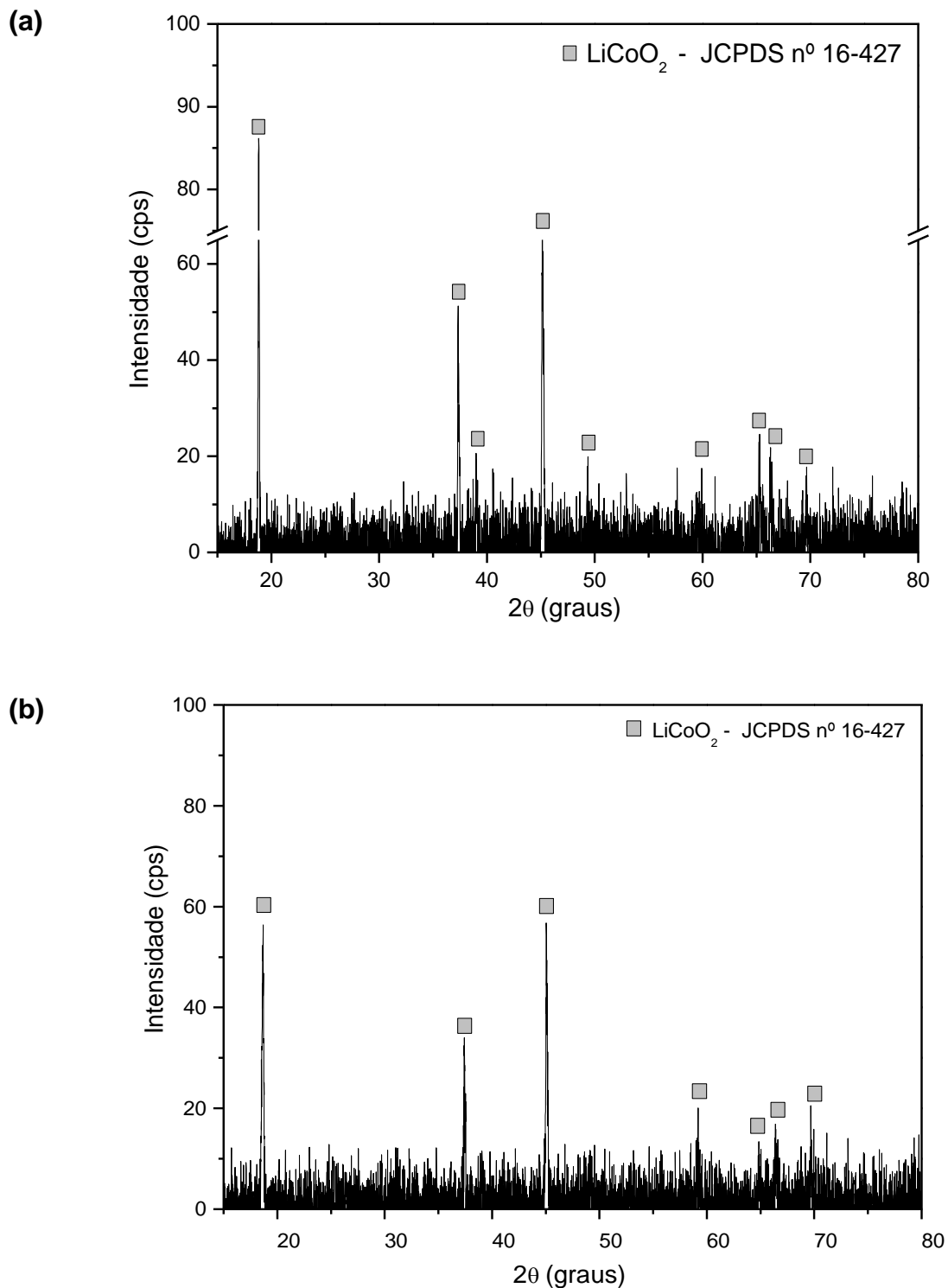


Figura 14. Difratograma de raios X dos materiais da LIB L2 (a) material ativo do cátodo (b) resíduo após a lixiviação ácida.

O difratograma do MAC da bateria L4, de uma bateria de íon-polímero, apresentou comportamento similar ao MAC da bateria L2. Observou-se a diminuição da intensidade dos picos característicos do LiCoO_2 (JCPDS 16-427) no difratograma do resíduo da lixiviação (Fig. 15b) próximos de 20, 40, 50 e 70°, em relação ao difratograma do MAC L4 (Fig. 15a).

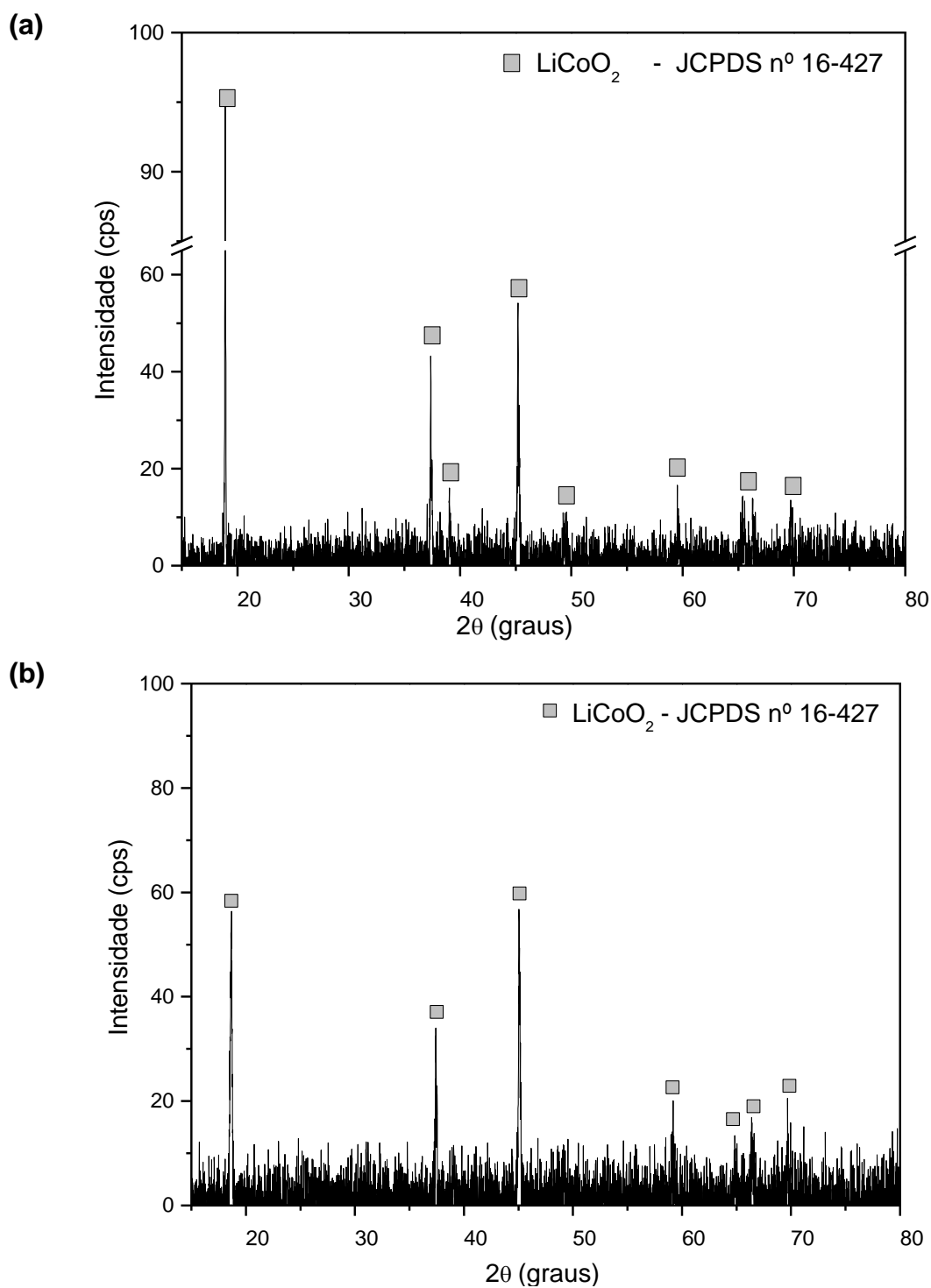


Figura 15. Difratograma de raios X dos materiais da LIB L4 (a) material ativo do cátodo (b) resíduo após a lixiviação ácida.

No difratograma do resíduo da lixiviação do MAC L5 (Fig. 16b) é observada a redução da intensidade principalmente dos picos característicos do LiCoO_2 (JCPDS 16-427) próximos de 20° e entre 65 e 70° , em relação ao difratograma do MAC L5 (Fig. 16a).

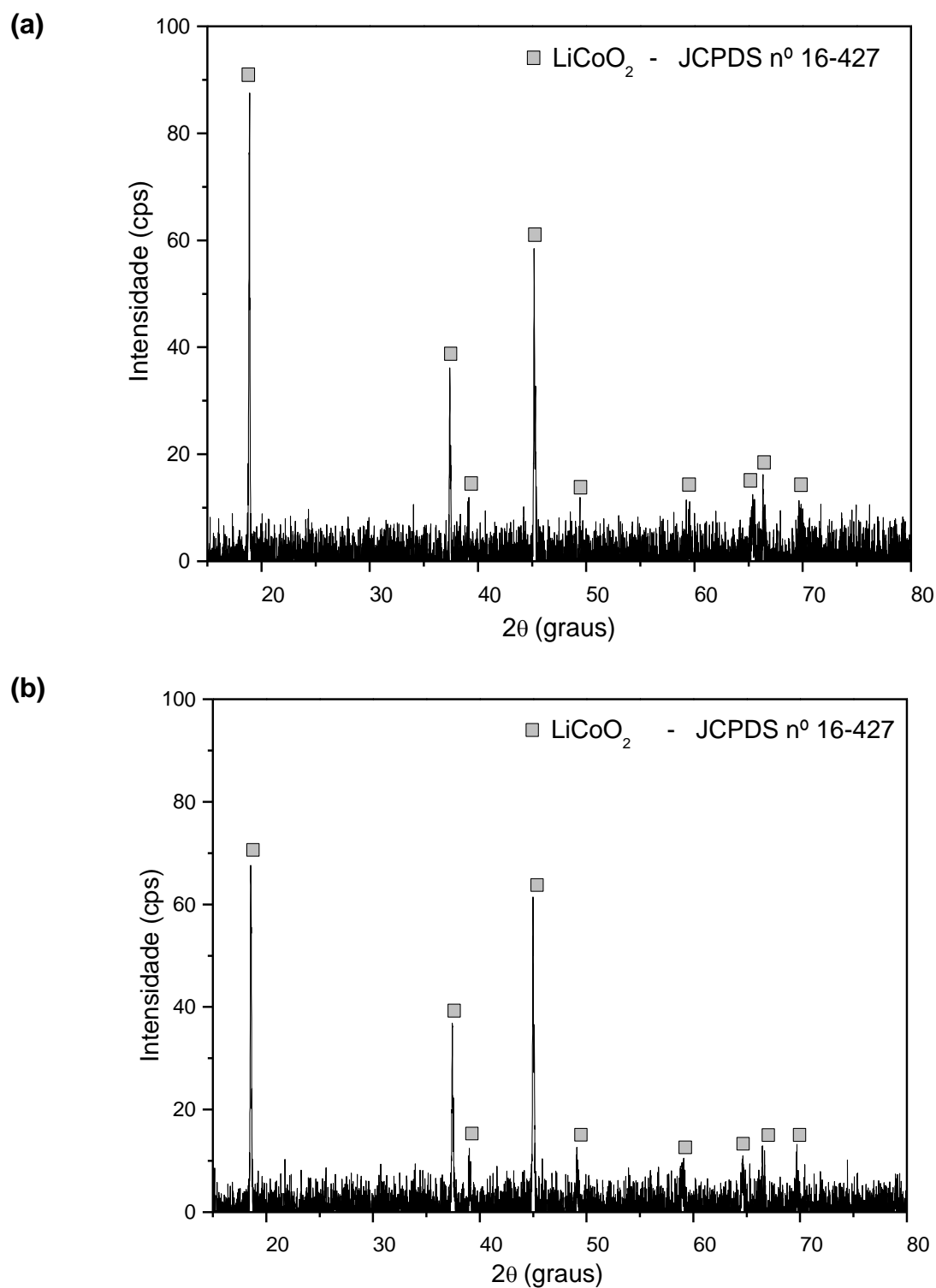


Figura 16. Difratograma de raios X dos materiais da LIB L5 (a) material ativo do cátodo (b) resíduo após a lixiviação ácida.

Comparando os difratogramas de raios X dos materiais das baterias de eletrólito líquido (L2 e L5) e eletrólito sólido (L4) verificou-se não houve diferenças, o que já era esperado, visto que a literatura reporta que a atividade química do eletrodo é a mesma para ambos eletrólitos [2].

Nos materiais das baterias da LG[®] analisadas não foi identificada a presença de Co_3O_4 que foi encontrado na bateria da Samsung[®], sugerindo uma diferença relacionada ao uso que foi dado às baterias e às possíveis transformações que ocorreram no material do MAC decorrentes do uso e/ou também por causa da calcinação, pois a elevada temperatura além de eliminar os compostos orgânicos pode promover reações do estado sólido estabilizando os óxidos dos metais constituídos no MAC, conforme discutido anteriormente.

6. CONCLUSÃO

O procedimento de lixiviação ácida ambientalmente favorável empregado (procedimento A) apresentou-se mais eficiente, rápido (dispensa a etapa de calcinação), simples (utiliza menos equipamentos) e confiável que outro amplamente abordado na literatura, demonstrando adequação ao uso pretendido.

A etapa de calcinação da amostra antes da lixiviação facilitou a análise do difratograma de raios X e também a filtração após a lixiviação, entretanto não houve melhorias na eficiência de extração dos elementos em estudo para todos os elementos. Sendo assim, a calcinação não se mostrou como uma etapa essencial no procedimento de separação do material ativo do cátodo, por isso não foi adotada.

Após a escolha e verificação do procedimento de determinação de Al, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn nas soluções lixiviadas do MAC foram obtidos baixos valores de LD e LQ, assim como boa sensibilidade e linearidade, mostrando-se com bom desempenho e confiabilidade. Logo, o procedimento apresentou-se adequado às análises das soluções lixiviadas do MAC de LIBs utilizando ácido cítrico como agente lixiviador.

Através dos resultados obtidos por ICP OES foi possível inferir uma relação entre a presença de outros elementos, além de Co e Li no MAC, com a diminuição da capacidade das baterias. Verificou-se também com o passar dos anos a tendência em se buscar outros elementos para substituir o Co e diminuir o custo de produção da bateria não interferindo drasticamente na sua capacidade. Porém, esta diferença na composição elementar não é discriminada no produto, sendo assim, quando forem descartadas e/ou destinadas à reciclagem é relevante que se tenha o conhecimento prévio da sua composição química.

A partir das análises por DRX, obteve-se que o resíduo gerado na lixiviação contém óxido de cobalto litiado (LiCoO_2) que pode ser reutilizado na fabricação de novas baterias e também para formar ligas em aplicações metalúrgicas.

Comparando os resultados obtidos por ICP OES e por DRX pode-se verificar a grande importância da determinação dos elementos na composição do MAC das LIBs por ICP OES, pois por DRX não foi possível detectar os metais em menores

concentrações. Por ICP OES foram verificados à nível de porcentagem os metais Co (43-71 % m/m), Li (5,4-6,6 % m/m), Ni (1,1-11,7 % m/m) e Mn (1,0-8,2 % m/m), sendo que apenas foi possível detectar por DRX os picos do LiCoO_2 . Possivelmente, para os demais metais houve a sobreposição de picos que impossibilitou a distinção das fases cristalinas dos óxidos de Ni e Mn na composição mista do material.

Assim, o presente trabalho forneceu dados quantitativos sobre a composição química do material ativo do cátodo (MAC) de diferentes LIBs exauridas que permitem o monitoramento de variações com o passar dos anos, podendo auxiliar nos processos de reciclagem do material, tanto para a pesquisa — auxiliando em projetos de reciclagem, como a reutilização na síntese de novos materiais (catalisadores, etc.); quanto para a indústria — no reuso do MAC e do resíduo para construção de novas baterias; e para o meio ambiente, principalmente — pois evita o descarte inadequado desses materiais e assim a contaminação secundária dos solos e águas.

SUGESTÃO DE METAS FUTURAS

- Coleta de grande número de amostras envolvendo diferentes marcas, tipos de eletrólito, origem e ano;
- Amostragem de diferentes tipos de baterias de íon-Lítio, além de LIBs de celular, incluir LIBs de câmeras fotográficas, *notebook*, entre outros aparelhos eletrônicos;
- Montar um banco de dados com as diferentes características de cada amostra;
- Realizar o estudo quimiométrico dos dados obtidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GARCIA, E. M., SANTOS, J. S., PEREIRA, E. C., FREITAS M. B. J. G., Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. **Journal of Power Sources**, 185, 549-553, 2008.
- [2] LINDEN, D., REDDY, T. B. **Handbook of Batteries**. 3rd. New York: 2001.
- [3] NATARAJAN, S., BAJAJ, H. C., Recovered materials from spent lithium-ion batteries (LIBs) as adsorbents for dye removal: Equilibrium, kinetics and mechanism. **J. Environ. Chem. Eng.**, 4, 4631–4643, 2016
- [4] CONTESTATIBLE, M., PANERO, S., SCROSATI, B., A laboratory-scale lithium battery recycling process, **Journal of Power Sources**, 92, 65–69, 2001.
- [5] GOODENOUGH, J.B., PARK, K.S., The Li-ion rechargeable battery: a perspective. **Journal of the American Chemical Society**, 135, 1167-1176, 2013.
- [6] Cobalt Development Institute, Cobalt News, 15/3. Julho de 2015. Disponível em: <http://www.thecdi.com/cdi/images/news_pdf/15-3_cobalt_news.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2016.
- [7] AL-THYABAT, S., NAKAMURA, T., SHIBATA, E., IIZUKA, A., Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. **Minerals Engineering**, 45, 4–17, 2013.
- [8] CHEN, L., TANG, X., ZHANG, Y., LI, L., ZENG, Z., ZHANG, Y., Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. **Hydrometallurgy**, 108, 80–86, 2011.
- [9] ESPINOSA, D. C. R.; MOURA, A.; TENÓRIO, A. J. S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. **Journal of Power Sources**, v. 135, p. 311–319, 2004.
- [10] LI, L., GE, J., WU, F., CHEN, R., CHEN, S., WU, B., Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. **Journal of Hazardous Materials**, 176, 288–293, 2010.

- [11] LI, L., JING, G., RENJIE, C., FENG, W., SHI, C., XIAOXIAO, Z., Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries, **Waste Management**, 30, 2615–2621, 2010.
- [12] LI, L., DUNN, J. B., ZHANG, X. X., GAINES, L., CHEN, R. J., WU, F., AMINE, K. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, 233, 180–189. 2013.
- [13] LI L., ZHAI, L., ZHANG, X., LU, J., CHEN R., WU, F., AMINE, K., Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. **Journal of Power Sources**, 262, 380-385, 2014.
- [14] LI, L., LU, J., REN, Y., ZHANG, X.X., CHEN, R.J., WU, F., AMINE, K., Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 218, 21–27, 2012.
- [15] SUN, L., QIU, K., Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, 32, 1575–1582, 2012.
- [16] ZENG, X., LI, J., SHEN, B., Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. **Journal of Hazardous Materials**, 295, 112–118, 2015.
- [17] LI, L., QU, W., ZHANG, X., LU, J., CHEN, R., WU, F., AMINE, K., Succinic acid-based leaching system: a sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 82, 544–551, 2015.
- [18] FREITAS, M. B. J. G., GARCIA, E.M., Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries, **Journal of Power Sources**, 171, 2, 953–959, 2007.
- [19] NAYAKA, G.P., MANJANNA, J., PAI, K.V., VADAVI, R., KENY, S.J., TRIPATHI, V.S., Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. **Hydrometallurgy**, 151, 73–77, 2015.

- [20] NAYAKA, G.P., PAI, K.V., MANJANNA, J., Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. **Hydrometallurgy**, 161, 54–57, 2016.
- [21] NAYL, A. A., ELKHASHAB, R. A., SAYED, M. B., EL-KHATEEB, M.A., Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. **Arabian Journal of Chemistry**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>, 2015.
- [22] MESHRAM, P., PANDEY, B. D., MANKHAND, T.R., Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects. **Waste Management**, 45, 306–313, 2015.
- [23] BIZAIO, L. R.; KRUG, F. J. Efeitos matriciais na determinação de elementos traço em fluidos biológicos por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido com visão axial. **Revista Analytica**, 11, 34-39, 2004.
- [24] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2 ed., 2. reimpr. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.
- [25] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8ª Ed. norte-americana. São Paulo: Editora Cengage, 2006
- [26] TARASCON, J., ARMAND, M.; Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature: Insight Review Articles**, 414, 11, p. 359–367, 2001.
- [27] MANIS, K.J., ANJAN, K., AMRITA, K.J., VINAY, K., JHUMKI, H., BANSHI, D.P., Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. **Waste Management**, 33, 1890–1897, 2013.
- [28] VÄYRYNEN, A. T, SALMINEN, J., Lithium ion battery production, **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 46, 80–85, 2012.
- [29] WANG, X., GAUSTAD, G., BABBITT, C.W., BAILEY, C., GANTER, M.J., LANDI, B.J., Economic and environmental characterization of an evolving Li-ion battery waste stream. **Journal of Environ. Management.**, 135, 126–134, 2014.
- [30] Polystor Energy Corporation. Disponível em: <http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells>. Acesso em 29 jul. 2016.

- [31] BARBIERI, E. M. S. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de Co(OH)_2 , Co_3O_4 e Cobalto metálico reciclados do cátodo de baterias de íons de lítio exauridas.** (Dissertação) Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014. 93 p.
- [32] GARCIA, E. M. **Caracterização e reciclagem eletroquímica dos cátodos exauridos das baterias de íon-Li de telefones celulares.** (Dissertação) Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008. 127 p.
- [33] ARAI, N., TANAKA, T., OHTA, K. Year 2000 R&D status of large-scale lithium ion secondary batteries in the national project of Japan **Journal Power of Sources**, 97-98, 2-6, 2001.
- [34] KANAMURA, K., HOSHIKAWA, W., UMEGAKI, T., Electrochemical Characteristics of $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ Cathodes with Ti or Al Current Collectors. **Journal of The Electrochemical Society**, 149, 339-345, 2002.
- [35] BERNARDES, A.M., ESPINOSA, D.C.R., TENÓRIO, J.A.S. Recycling of batteries: a review of current processes and Technologies. **Journal Power of Sources**, 130, 291–298, 2004.
- [36] Battery University. BU-206: Lithium-polymer: Substance or Hype?. Disponível em: <http://batteryuniversity.com/learn/article/the_li_polymer_battery_substance_or_hype>. Acesso em: 09 jan. 2017
- [37] Cobalt Development Institute, Cobalt News, 16/4. Outubro de 2016. Disponível em: <http://www.thecdi.com/cdi/images/news_pdf/16-4_cobalt_news.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2016.
- [38] Cobalt Development Institute, Cobalt News, 16/3. Julho de 2016. Disponível em: <http://www.thecdi.com/cdi/images/news_pdf/16-3_cobalt_news.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2016.
- [39] Cobalt Development Institute, Cobalt News, 15/4. Julho de 2016. Disponível em: <http://www.thecdi.com/cdi/images/news_pdf/15-4_cobalt_news.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2016.

- [40] SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. **Journal of Power Sources**, 195, 9, p. 2419–2430, 2010.
- [41] ANATEL. Agência Nacional de Telecomunicações. Relatório Anual de 2015. Disponível em: < <http://www.anatel.gov.br/>>. Acesso em: 15 abr. 2015.
- [42] ABNT. Associação Brasileira de Normas Métodos, Norma Brasileira n. 10004, Classificação de Resíduos, NBR 10004.
- [43] BRASIL. Lei nº 12.305/10: Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Lex**: D.O.U. de 03 de agosto de 2010, p. 2.
- [44] SOUZA, C.C.B.M. de, OLIVEIRA, D.C., TENÓRIO, J.A.S. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, **Journal of Power Sources**, v. 103. p. 120. 2001.
- [45] KIM, D. S., SOHN J.S., C.K. Lee, J.H. Lee, K.S. Han, Y.I. Lee. Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium-ion rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, 132, 1–2, 145–149, 2004.
- [46] ORDOÑES, J., GAGO, E. J., GIRARD, A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 60, 195–205, 2016.
- [47] CIMINELLI, V. S.T. **Capítulo 4: Hidrometalurgia**. p. 157-173. CETEM: 2006.
- [48] FREITAS, M. B. J. G; GARCIA, E. M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 171, 953-959, 2007.
- [49] GARCIA, E. M., TARÔCO, H. A., MATENCIO, T., DOMINGUES, R. Z., SANTOS J. A. F. dos, FREITAS, M. B. J. G. Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium–ion batteries: its application as coating on SOFC interconnects. **Journal of Applied Electrochemistry**, 41:1373–1379, 2011.
- [50] BARBIERI, E. M. S., LIMA, E.P.C., CANTARINO, S. J., LELIS, M. F. F., FREITAS, M. B. J. G., Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, 269, 158–163, 2014.

- [51] ZHANG, P., YOKOYAMA, T., ITABASHI, O., SUZUKI, T. M., INOUE, K., Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, **Hydrometallurgy**, 47, 259–271, 1998.
- [52] SHUVA, M.A.H., KURNY, A.S.W., Hydrometallurgical recovery of value metals from spent lithium ion batteries, **American Journal of Materials Engineering and Technology**, 1, 1, 8–12, 2013.
- [53] SHIN, S.M., KIM, N.H., SOHN, J.S., YANG, D.H., KIM, Y.H., Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, **Hydrometallurgy**, 79, 172–181, 2005.
- [54] AKTAS, S., FRAY, D.J., BURHEIM, O., FENSTAD, J., ACMA, E., Recovery of metallic values from spent Li ion secondary batteries, **Miner. Process. Ext. Metal.** (Trans. Inst. Min. Metall. C) 115, 2, 95–100, 2006.
- [55] SWAIN, B., JEONG, J., LEE, J.C., LEE, G.H., SOHN, J.S., Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries, **Journal of Power Sources**, 167, 536–544, 2007.
- [56] KANG J., SENANAYAKE, G., SOHN, J., SHIN, S.M., Recovery of cobalt sulphate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, **Hydrometallurgy**, 100, 168–171, 2010.
- [57] LI, Y.J., ZENG, G.S., Hydrometallurgical process for recovery and synthesis of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries, 978-1-4577-0290-7/11, **IEEE**, 2011.
- [58] LEE, C.K., RHEE, K.I., Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes, **Hydrometallurgy**, 68, 5–10, 2003.
- [59] LEE, C.K., RHEE, K.I., Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries, **Journal of Power Sources**, 109, 17–21, 2002.
- [60] ZENG, X. LI, J., SHEN, B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. **Journal of Hazardous Materials**, 295, 112–118, 2015.

- [61] CASTILLO S., ANSART, F., LABERTY-ROBERT, C., PORTAL J., Advances in the recovering of spent lithium battery compounds, **Journal of Power Sources**, 112, 247–254, 2002.
- [62] HILL, S. J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications**. 2nd edition, Blackwell Publishing, 2007.
- [63] CARNEIRO, M. T. W. D. Métodos em Espectrometria Atômica. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 05 mar. 2015, 05 jul. 2015. Notas de Aula.
- [64] GUINÉ, M. F. **Espectrometria de emissão atômica plasma acoplado indutivamente ICP-AES**. São Paulo, 1998.
- [65] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Tradução da 6ª Ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
- [66] JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S.; **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. New York: Editora Blackie and Son Ltd, 1992.
- [67] DUBUISSON, C.; POUSSEL, E., MERMET, J. M. Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in terms of signal-to-background ratio and matrix effects. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 12, 281, 1997.
- [68] SOUZA, J. R.; SANTOS, E. F.; DUYCK, C. B.; SAINT'PIERRE, T. D. Comparison of parallel flow and concentric micronebulizers for elemental determination in lubricant oil, residual fuel oil and biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission. **Spectrochimica Acta Part B**, 66, 356–361, 2011.
- [69] FERNANDES, K. G., MORAES, M. de, GOMES NETO. J. A., NÓBREGA, J. A., OLIVEIRA, P. V. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica. **Química Nova**, 26, 2, 249-252. 2003.
- [70] BRESSANI, F. A. **Desenvolvimento de procedimentos de digestão para óleos lubrificantes**. (Dissertação) Mestrado em Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005. 95 p.

- [71] CORREIA, P. R. M; OLIVEIRA, P. V. Avaliação da padronização interna em espectrometria de absorção atômica utilizando gráficos de correlação. **Química Nova**, 28, 3, 539-543, 2005.
- [72] PACKER, A. P., MATTIAZZO, M. E., Influence of Organic and Inorganic Acids Commonly Used in Soil Extraction and Digestion Procedures in the Determination of Elements by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, **Atomic Spectroscopy**, 28, 4, 129-136, 2007.
- [73] PERKIN ELMER. Optima 7000 DV: Hardware guide. EUA: 2008.
- [74] SANTANA, Í. L., **Reciclagem de eletrodo positivo de baterias de íon-Li exauridas utilizando ácido cítrico como lixiviador e precursor na formação de eletroquímica de $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e química de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e LiCoO_2** . (Dissertação) Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016. 87 p.
- [75] SANTANA, I.L., MOREIRA, T.F.M., LELIS, M.F.F., FREITAS, M.B.J.G., 2017. Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, 190, 38-44, 2017.
- [76] *WinLab32™ Instrument Control*, Perkin Elmer, 2009
- [77] USEPA. Method 6010B. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. CD-ROM. Revision 2. December 1996.
- [78] NÖLTE, J. **ICP emission spectrometre: a practical guide**. Editora Waley-VCH: Weinhein, 2003.
- [79] BOSS, C.B. FREEDEN, K.J.; **Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**, Perkin Elmer, USA, 1997.
- [80] PANEQUE, P., MORALES, M.L., BURGOS, P., PONCE, L., CALLEJON, R.M. Elemental characterisation of Andalusian wine vinegars with protected designation of origin by ICP-OES and chemometric approach, **Food Control**, 75, 203-210, 2017.
- [81] CRUZ, S. M., SCHMIDT, L., DALLA NORA, F. M., PEDROTTI, M. F., BIZZI, C. A., BARIN, J. S., FLORES, E. M. M. Microwave-induced combustion method for the

determination of trace and ultratrace element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, 123, 28–32, 2015.

[82] SOUSA, R. M. **Avaliação da contaminação das areias da praia do litoral do Espírito Santo por elementos traço**. (Dissertação) Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. 126 p.

[83] AOAC. Association of Official Analytical Chemist. **AOAC Official Methods of Analysis: Guidelines for Standard Method Performance Requirements**. Appendix F, Rockville, 2012.

[84] THOMSEN, V., SCHATZLEIN, D., MERCURO, D., Limits of Detection in Spectroscopy. **Spectroscopy**, 12, 18, 2003.

[85] BOUMANS, P. W. J. M., Detection Limits and Spectrals Interferences in Atomic Emission Spectrometry, **Analytical Chemistry**, 8, 66, 459A–467A, 1994.

[86] Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008. Revisão 04. Jul. 2011.