

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

**Reciclagem do cátodo de bateria de íons de lítio do tipo  
LiFePO<sub>4</sub> (LFP) e aplicação do material reciclado como  
pseudocapacitor**

**Recycling of lithium-ion battery Cathode LiFePO<sub>4</sub> (LFP) and application of recycled material as  
a pseudocapacitor**

**Renan Bobbio Querubino**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2024**

Renan Bobbio Querubino

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:** Eletroquímica aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.

**VITÓRIA**

**2024**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

Q4r Querubino, Renan Bobbio, 1983-  
Reciclagem do cátodo de bateria de íons de lítio do tipo LiFePO<sub>4</sub> (LFP) e aplicação do material reciclado como pseudocapacitor / Renan Bobbio Querubino. - 2024.  
75 f. : il.

Orientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Reciclagem. 2. Bateria. 3. Lítio. 4. Pseudocapacitor. 5. Energia. 6. Sustentabilidade. I. Freitas, Marcos Benedito José Geraldo de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

---

Reciclagem do cátodo de bateria de íons de lítio do tipo LiFePO<sub>4</sub> (LFP)  
e aplicação do material reciclado como pseudocapacitor

Renan Bobbio Querubino

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre(a) em Química.

Aprovada em 30/07/2024 por:

---

Prof.(a) Dr.(a) Marcos Benedito José Geraldo de Freitas  
Orientador(a)  
UFES

---

Prof.(a) Dr.(a) Mendelssolm Kister de Pietre  
UFF

---

Prof.(a) Dr.(a) Marta Albuquerque Machado  
UFES

Universidade Federal do Espírito Santo  
Vitória, julho de 2024





## DISSERTAÇÃO DE RENAN BOBBIO QUERUBINO

Data e Hora de Criação: 31/07/2024 às 10:32:03

### Documentos que originaram esse envelope:

- AtaAprovação\_Renan Bobbio Querubino.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- FolhaAssinaturas\_Renan Bobbio Querubino.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- FolhaRegistro\_Renan Bobbio Querubino.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



### Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 7e438a71bf43e7915c10843fcd03984e4263578dd646374405c2937a3d6222cf

[SHA512]: 9e9526046ead196a37c3fdeaaea8288ef91c131ed7831958e1ba894e0fb72d307ac5932fd6b16084fe38418383fadc95d60f3d47192f762fe8c0616812fd3aff

### Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



#### ASSINADO - Marcos Benedito Jose Geraldo De Freitas (marcos.freitas@ufes.br)

Data/Hora: 31/07/2024 - 10:52:32, IP: 200.137.65.103, Geolocalização: [-20.275057, -40.302975]

[SHA256]: 59fa1beb6c104c900fe3ddc0b22d597b09adaa5d304d98db870628b7d31b839c



#### ASSINADO - Marta Albuquerque Machado (marta.a.machado@ufes.br)

Data/Hora: 31/07/2024 - 11:29:55, IP: 200.137.65.102

[SHA256]: e9b3637e27571e246216fdb16ffcb06dc7856161299bfc1c47ced2bdb0e09e



#### ASSINADO - Mendelssolm K de Pietre (mkpietre@yahoo.com.br)

Data/Hora: 31/07/2024 - 11:01:45, IP: 177.10.168.98

[SHA256]: f0980c6c97a28ed256e32cb5670330e36dedc3b5e942a7fc7baec69da54ee214

### Histórico de eventos registrados neste envelope

- 31/07/2024 11:29:55 - Envelope finalizado por marta.a.machado@ufes.br, IP 200.137.65.102
- 31/07/2024 11:29:55 - Assinatura realizada por marta.a.machado@ufes.br, IP 200.137.65.102
- 31/07/2024 11:29:40 - Envelope visualizado por marta.a.machado@ufes.br, IP 200.137.65.102
- 31/07/2024 11:01:45 - Assinatura realizada por mkpietre@yahoo.com.br, IP 177.10.168.98
- 31/07/2024 10:52:32 - Assinatura realizada por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.103
- 31/07/2024 10:48:23 - Envelope registrado na Blockchain por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.103
- 31/07/2024 10:48:22 - Envelope encaminhado para assinaturas por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.103
- 31/07/2024 10:32:05 - Envelope criado por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.103

Ao universo.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu professor e orientador Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas por todo o ensinamento e paciência.

Meus pais Josias Querubino e Maria Helena Bobbio Querubino, meu filho Guilherme de Jesus Querubino, que são meus únicos bens aqui na terra e sua mãe que enquanto família, me incentivou em todos os momentos.

Ao ex-secretário de educação e professor José Roberto Martins Aguiar, por acreditar no meu trabalho e me proporcionar experiências profissionais que levarei para toda minha carreira.

Ao Márcio Preima, da Oficina 47, em Sorriso / MT, pela doação das baterias exauridas, material principal desta pesquisa.

A loja Go-K em Jardim Camburi, Vitória / ES, pela doação de baterias exauridas.

A Fernanda Appel, guerreira, que esteve ao meu lado durante todo o trajeto.

Ao Deputado Federal Messias Donato, pela amizade e pelo amparo em momentos difíceis.

Aos meus amigos e colegas, principalmente do “LEAB” pelo apoio e companheirismo.

Ao Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA/Ufes) pelas análises de ICP OES.

Ao Laboratório Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC/Ufes) pelas análises de DRX.

Ao Laboratório Multiusuário de difração de raios X (LDX/Ufes) pelas análises de DRX.

Ao Laboratório Multiusuário de Instrumentação – LabMInst (LabPetro-UFES, Brasil) pelas análises de Espectroscopia Raman (**Technical Cooperation Agreements N° 5900.0112399.19.9 and FAPES N° 08/2021**).

Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (Luccar/Ufes) pelas análises de MEV e EDS.

Emanuel, Deus conosco!

Quando se entende, é óbvio.  
(Autor desconhecido)

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> –	Ilustração da configuração dos módulos de LIBs em veículos elétricos.	16
<b>Figura 2</b> –	Comparação da densidade de energia de diferentes tecnologias de baterias	17
<b>Figura 3</b> –	Geometrias de células de LIBs.	18
<b>Figura 4</b> –	Processo de carga e descarga em LIBs.	19
<b>Figura 5</b> –	Diagrama de densidade de energia para os cátodos comerciais.	21
<b>Figura 6</b> –	Estrutura e mecanismo de carga e descarga de uma LFP.	22
<b>Figura 7</b> –	Fluxograma simplificado de recuperação de uma LIB.	26
<b>Figura 8</b> –	Fluxograma do processo de reciclagem mecanoquímica do cátodo LFP de LIBs exauridas.	43
<b>Figura 9</b> –	DRX do cátodo da bateria LFP exaurida.	47
<b>Figura 10</b> –	Espectro Raman do material catódico de bateria LFP.	49
<b>Figura 11</b> –	Micrografias de MEV do material catódico. (a) 500 x, (b) 500 x, (c) 5.000 x, (d) 5.000.	50
<b>Figura 12</b> –	Difratograma de raios X do resíduo de lixiviação ácida.	52
<b>Figura 13</b> –	Difratograma de raios X do material recuperado.	53
<b>Figura 14</b> –	Difratograma de raios X. (a) cátodo após processo mecânico, (b) resíduo de lixiviação.	55
<b>Figura 15</b> –	Difratograma de raios X. $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .	57
<b>Figura 16</b> –	Espectro Raman do $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .	58
<b>Figura 17</b> –	Imagens de MEV do $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .	59
<b>Figura 18</b> –	Análise de EDS do $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .	60
<b>Figura 19</b> –	Caracterização eletroquímica do $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ : (a) voltamograma cíclico ddp 3 V; (b) voltamograma cíclico ddp V; e (c) voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades.	63
<b>Figura 20</b> –	Curvas de carga/descarga do $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ na densidade de corrente de $0,7 \text{ A g}^{-1}$ .	64
<b>Figura 21</b> –	Gráfico de número de ciclos vs. capacitância específica.	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	– Propriedades eletroquímicas de alguns tipos de LIBs.	20
<b>Tabela 2</b>	– Relação das operações de reciclagem atuais: hidrometalúrgica e reciclagem direta.	38
<b>Tabela 3</b>	– Principais processos comerciais atuais para reciclagem de LIBs usados.	39
<b>Tabela 4</b>	– Resultado de ICP-OES do material catódico.	49
<b>Tabela 5</b>	– Percentual elementar na LFP exaurida.	51
<b>Tabela 6</b>	– Caracterização elementar por ICP OES do lixiviado alcalino.	55
<b>Tabela 7</b>	– Caracterização elementar do $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ por EDS.	61
<b>Tabela 8</b>	– Caracterização elementar do $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ por ICP OES.	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BPR – Relação entre Massa-Bola de Pó do Cátodo
- CFC – Estrutura cristalina cúbica de face centrada
- CTR – Redução Carbotérmica
- DEC – Carbonato de Dietila
- DMC – Carbonato de Dimetila
- DRX – Difractometria de Raios X
- EC – Carbonato de Etila
- EDS – Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
- EDX – Fluorescência de Raios X
- EEE – Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
- EMC – Carbonato de Etil-Metila
- EUA – Estados Unidos da América
- FLP-C – Fosfato de Ferro e Lítio Revestido de Carbono
- GEE – Gases do Efeito Estufa
- GO – Óxido de Grafeno
- rGO – Óxido de Grafeno Reduzido
- HCit – Ácido Cítrico ( $C_6H_8O_7$ )
- HOO – Hidroxilperóxido
- ICDD – “*International Centre for Diffraction Data*”
- ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente
- LCO – Óxido Litiado de Cobalto ( $LiCoO_2$ )
- LFP – Fosfato de Ferro e Lítio ( $LiFePO_4$ )
- LIBs – Baterias de Íons de Lítio
- LMO – Óxido de Lítio e Manganês ( $LiMn_2O_4$ )
- MM – Massa Molecular
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- NCA – Óxido de Lítio-Alumínio-Cobalto-Níquel ( $LiNiCoAlO_2$ )
- NCO – Óxido de Lítio-Níquel-Cobalto
- NMC – Óxido de Lítio-Cobalto-Manganês-Níquel ( $LiNiMnCoO_2$ )
- NMP – Metil-2-Pirrolidona
- PC – Carbonato de Propileno
- PDF – “*Powder Diffraction Files*”

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PVDF – Fluoreto de Polivinilideno

RPM – Rotação por minuto

TG-DSC – Análise Termogravimétrica

UV – Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$  – Alfa  
A – Ampere  
Å – Angstrom  
cm<sup>2</sup> – Área geométrica  
2 $\theta$  – Ângulo de difração  
 $\beta$  – Beta  
 $\lambda$  – Comprimento de onda  
 $\epsilon_0$  – Constante dielétrica  
I – Corrente Elétrica  
C – Carga Elétrica em Coulomb  
Cu-K $\alpha$  – Comprimento da onda da radiação  
J – Densidade de corrente em Joule  
G<sub>f</sub> – Energia Livre de Gibbs Padrão  
F – Faraday  
kHz – Frequência em Quilo Hertz (10<sup>3</sup> Hertz)  
 $\gamma$  – Gama  
g – Grama  
°C – Grau Celsius  
° – Graus  
h – Hora  
k – Kilo  
Kg – kilograma  
L – Litro  
> – Maior que  
m – Massa  
MJ – Mega joules (10<sup>3</sup> J)  
< – Menor que  
mg – Miligramas  
mL – Mililitros  
mm – Milímetros  
 $\mu$ L – Microlitros  
min – Minutos

nm – Nanômetros

p – Peso

cm<sup>-1</sup> – Por centímetro

% – Porcentagem

E – Potencial elétrico

pH – Potencial hidrogênioônico

rpm – Rotações por minuto

s – Segundos

t – Tempo

η – Viscosidade

V – Volt

v – Volume

W –Watts

## RESUMO

A reciclagem de baterias de íons de lítio (LIBs) é uma forma eficaz de tratamento de resíduos sólidos e fundamental para a recuperação de metais escassos, de alto valor agregado e de grande importância tecnológica. Neste trabalho, LIBs exauridas de veículos elétricos foram recicladas por meio dos processos hidrometalúrgico e pirometalúrgico, utilizando tanto a lixiviação com ácido cítrico e peróxido de hidrogênio quanto a lixiviação alcalina. O material catódico exaurido foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), sendo identificados o  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FePO}_4$  como as fases em maiores percentuais na sua composição, além das fases secundárias  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ . O processo de reciclagem hidrometalúrgica, realizado por meio da lixiviação ácida do cátodo com ácido cítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e peróxido de hidrogênio, mostrou baixa seletividade para a lixiviação do lítio e do ferro. Em contrapartida, a lixiviação alcalina demonstrou ser mais eficaz na recuperação de lítio e na preservação dos componentes estruturais do material, como o  $\text{LiFePO}_4$ , enquanto não lixivia o ferro, o que resulta em uma separação mais eficiente dos constituintes da bateria. A partir do resíduo da lixiviação alcalina, foi sintetizada a ferrita de lítio ( $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ ). As caracterizações estruturais e morfológicas da ferrita de lítio, realizadas por DRX, espectroscopia Raman e MEV, indicaram a formação de uma fase cristalina desordenada e com morfologia de grãos aglomerados, com partículas de tamanho indefinido. A avaliação eletroquímica do material reciclado como pseudocapacitor mostrou-se promissora. O material reciclado apresentou um perfil pseudocapacitivo com capacitância específica máxima de  $7,6 \text{ F g}^{-1}$  e retenção de capacitância de 82% ao longo de 250 ciclos, na densidade de corrente de  $0,7 \text{ A g}^{-1}$  de carga e descarga. O perfil pseudocapacitivo deste material incluiu a contribuição do armazenamento de carga da dupla camada elétrica e dos processos Faradaicos. Este estudo demonstra a viabilidade de reciclar materiais de baterias de íons de lítio exauridas, transformando-os em materiais de alto valor agregado com aplicações tecnológicas promissoras, contribuindo para a sustentabilidade e a economia circular.

**Palavras-chave:** Reciclagem. Bateria. Lítio. Pseudocapacitor. Energia. Sustentabilidade.

## ABSTRACT

Recycling lithium-ion batteries (LIBs) is an effective method of solid waste treatment and is crucial for the recovery of scarce, high-value metals that are of great technological importance. In this work, spent LIBs from electric vehicles were recycled through hydrometallurgical and pyrometallurgical processes, utilizing both citric acid and hydrogen peroxide leaching and alkaline leaching. The exhausted cathode material was characterized using X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), identifying  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{FePO}_4$  as the primary phases in its composition, along with the secondary phases  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  and  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ . The hydrometallurgical recycling process, performed by acidic leaching of the cathode with  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  citric acid and hydrogen peroxide, showed low selectivity for the leaching of lithium and iron. In contrast, alkaline leaching proved to be more effective in recovering lithium and preserving the structural components of the material, such as  $\text{LiFePO}_4$ , while not leaching iron, resulting in a more efficient separation of battery constituents. From the residue of alkaline leaching, lithium ferrite ( $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ ) was synthesized. Structural and morphological characterizations of lithium ferrite, performed by XRD, Raman Spectroscopy, and SEM, indicated the formation of a disordered crystalline phase with agglomerated grain morphology, with particles of undefined size. The electrochemical evaluation of the recycled material as a pseudocapacitor was promising. The recycled material exhibited a pseudocapacitive profile with a maximum specific capacitance of  $7.6 \text{ F g}^{-1}$  and capacitance retention of 82% over 250 cycles, at a charge-discharge current density of  $0.7 \text{ A g}^{-1}$ . The pseudocapacitive profile of this material included contributions from electric double-layer charge storage and Faradaic processes. This study demonstrates the feasibility of recycling spent lithium-ion battery materials, transforming them into high-value-added materials with promising technological applications, contributing to sustainability and the circular economy.

**Keyword:** Recycling. Battery. Lithium. Pseudocapacitor. Energy. Sustainability.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	16
1.1. BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO ( LIBs)	16
<b>1.1.1. Características e propriedades das LIBs</b>	16
<b>1.1.2. Tipos de cátodos de LIBs</b>	20
<b>1.1.3. Características do cátodo do tipo LFP</b>	21
1.2. ECONOMIA CIRCULAR DE LIBS EXAURIDAS	25
1.3. RECICLAGEM DE LIBS	27
<b>1.3.1. Etapa de Classificação</b>	27
<b>1.3.2. Etapa de pré tratamento</b>	28
<b>1.3.3. Reciclagem direta</b>	28
<b>1.3.4. Processos pirometalúrgico</b>	29
<b>1.3.5. Processo hidrometalúrgico</b>	31
<b>1.3.6. Recuperação seletiva</b>	35
1.4. RECICLAGEM DE LIBS EM ESCALA INDUSTRIAL	37
<b>2. OBJETIVOS</b>	40
<b>3. METODOLOGIA</b>	41
3.1. SELEÇÃO, DESCARGA, DESMANTELAMENTO E SEPARAÇÃO MECÂNICA DAS LIBs	41
3.2. RECICLAGEM HIDROMETALÚRGICA	41
<b>3.2.1. Método 1: Lixiviação ácida com ácido cítrico e peróxido de hidrogênio</b>	41
<b>3.2.2. Método 2: Lixiviação alcalina com NaOH</b>	42
3.3. SÍNTESE E APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA DE $\text{LiFe}_5\text{O}_8$	43
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	44
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	46
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO CÁTODO EXAURIDO DE LIBs DO TIPO LFP POR DRX, ESPECTROSCOPIA RAMAN, ICP-OES, MEV E EDS	46
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FORMADOS NA RECICLAGEM HIDROMETALURGICA PELO MÉTODO 1	51
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FORMADOS NA RECICLAGEM HIDROMETALURGICA PELO MÉTODO 2	54

4.4. CARACTERIZAÇÃO DE LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> POR DRX, ESPECTROSCOPIA RAMAN, ICP OES, MEV E EDS	56
4.5. APLICAÇÃO DE LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> COMO PSEUDOCAPACITOR ELETROQUÍMICO	66
<b>CONCLUSÃO</b>	66
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	67

# 1. INTRODUÇÃO

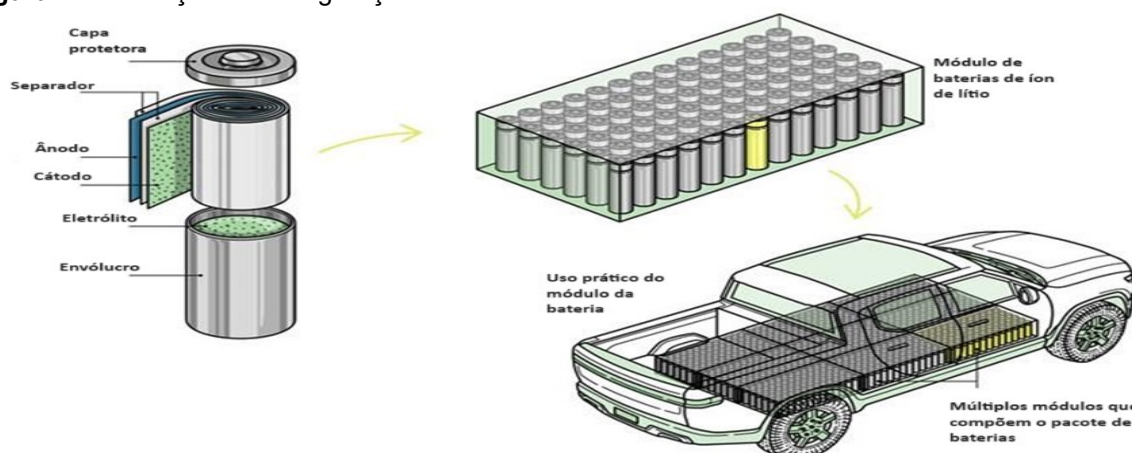
## 1.1. BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO (LIBs)

### 1.1.1. Características e propriedades das LIBs

Lançadas pela *Sony*® em 1991, as baterias recarregáveis de íons de lítio (LIBs) desempenham um papel fundamental em sistemas de armazenamento de energia e são extensivamente empregadas em uma ampla gama de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE), tais como: *laptops, smartphones, tablets, e-scooters, e-bikes* e dispositivos de energia para uso doméstico (GREY; HALL, 2020). Devido a capacidade de serem recarregadas por fontes de energia renovável, como solar e a eólica, as LIBs são a principal escolha para uso em sistemas de armazenamento de energia de alto desempenho, a exemplo dos veículos elétricos (LI, M. et al., 2018).

Pela sua versatilidade em diversas aplicações, as LIBs são classificadas de acordo com sua composição, aplicação ou geometria, podendo estar inseridas nos equipamentos elétricos em células ou em módulos. Uma célula é uma unidade de geração/armazenamento de energia que consiste em um ânodo, cátodo, separador polimérico, eletrólito e invólucro. As configurações das milhares de células de LIB necessárias para alimentar um veículo elétrico é apresentada na Figura 1. O dispositivo fica localizado no piso do carro, dentro do chassi, e devido a isso a configuração é denominada por *skate*.

**Figura 1** – Ilustração da configuração dos módulos de LIBs em veículos elétricos.

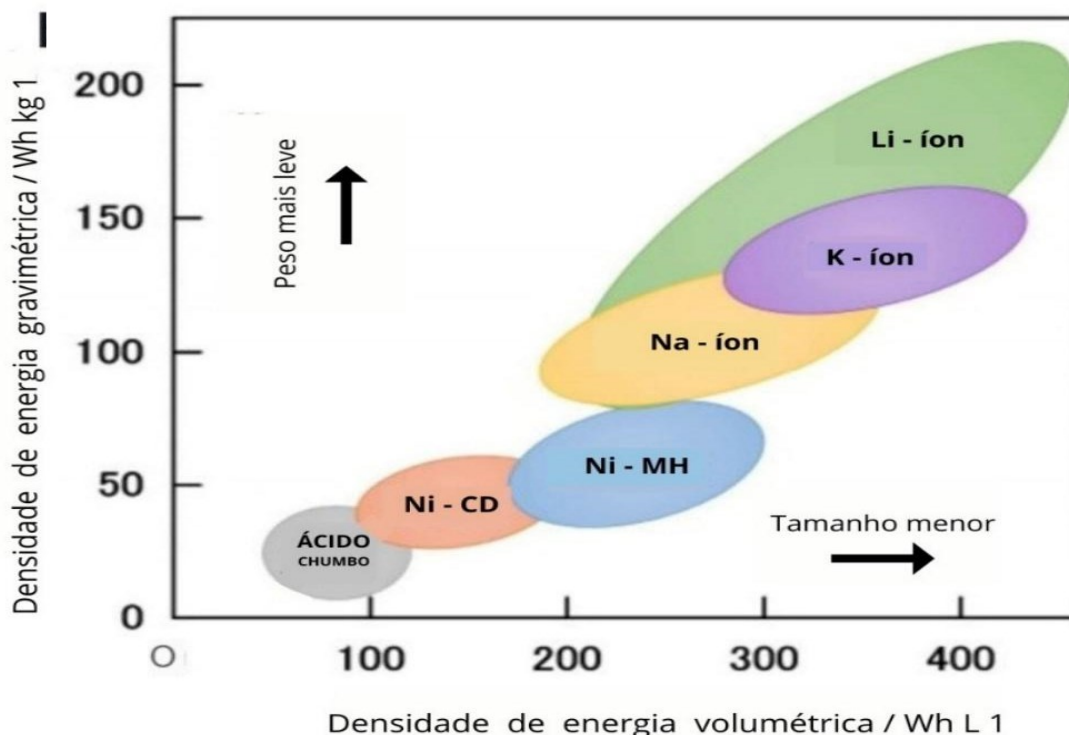


**Fonte** – adaptado de VOX, 2024. Disponível em <https://www.vox.com/recode/23027110/solid-state-lithium-battery-tesla-gm-ford>.

De acordo da demanda de energia a ser alimentada pelas LIBs, as células podem ser interconectadas em série e/ou em paralelo formando os módulos (WINDISCH-KERN et al., 2022). Nos veículos elétricos, as baterias representam aproximadamente 40% de seu valor total e são constituídas por múltiplas células unitárias agrupadas em módulos para fornecer energia. A título de exemplo, um Nissan Leaf de 24 kW h compreende 192 células e tem peso de 290 Kg, enquanto uma bateria Chevrolet Volt de 16 kWh abrange 288 células e pesa 197 Kg (YUAN et al., 2016).

Diferentes tipos de baterias são comparados na Figura 2, com ênfase na densidade de energia gravimétrica (Wh/kg) e volumétrica (Wh/L). As LIBs destacam-se por apresentarem maior densidade de energia por unidade de peso e volume, sendo mais leves e compactas em comparação às baterias de ácido-chumbo e níquel-cádmio (Ni-Cd), que possuem densidades mais baixas, tornando-se mais volumosas e pesadas. As baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH), sódio-íon (Na-íon) e potássio-íon (K-íon) mostram avanços, entretanto, as LIBs permanecem como a opção mais adequada para aplicações que demandam alta eficiência energética, além de redução de peso e tamanho (BASHIR et al., 2022; TREDENICK et al., 2024).

**Figura 2** – Comparação da densidade de energia de diferentes tecnologias de baterias.

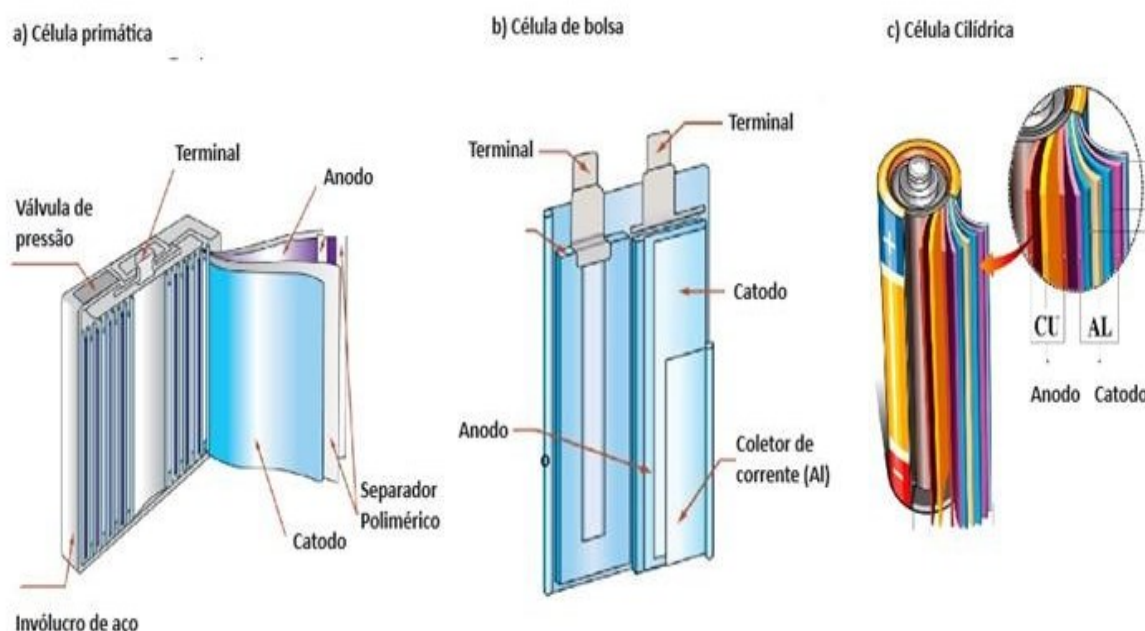


Fonte – (BASHIR et al., 2022).

As LIBs apresentam vantagens tecnológicas como alta eficiência, versatilidade, ciclos de vida prolongados (com uma variação entre 500 ciclos e 2000 ciclos de carga e descarga), baixa taxa de autodescarga e elevada densidade energética (TREDENICK et al., 2024).

As LIBs são compostas por ânodo, cátodo, eletrólito, separador polimérico e invólucro (LIU *et al.*, 2019). A composição de uma LIB depende de fatores como a geometria da célula (cilíndrica, prismática ou célula de bolsa), aplicação, capacidade, dentre outros, podendo as proporções dos componentes variar conforme o tipo de geometria e entre fabricantes (VELEV et al., 2024). As geometrias das células de LIBs comerciais são apresentadas na Figura 3.

**Figura 3** – Geometrias de células de LIBs.



**Fonte** – adaptado do site STA eletrônica.

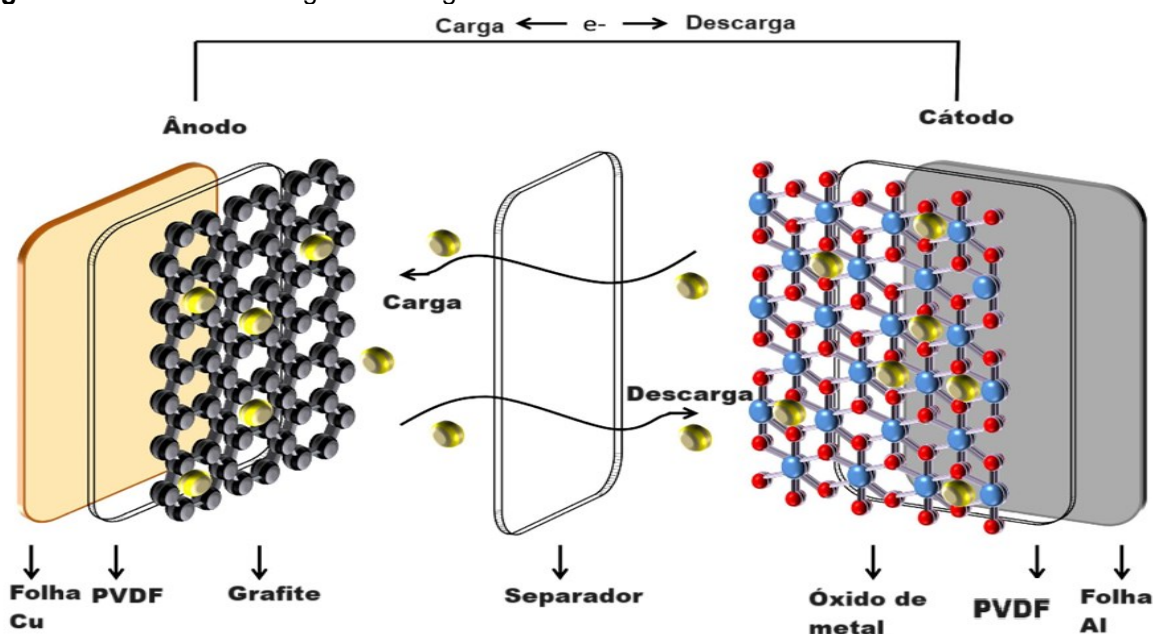
A proporção de cada componente em uma LIB pode variar, de acordo com tipo de material catódico empregado, compreendendo entre 17% e 27% para a proteção externa metálica, 26% e 41% para o material ativo do cátodo, 4% e 7% para a folha de alumínio (Al) do cátodo, 13% e 18% material ativo do ânodo, 7% e 17% folha de cobre (Cu), 3% compreende o separador e 10% e 16% de eletrólito (JUNG; SUI; ZHANG, J., 2021). Nas LIBs, o cátodo e o ânodo são compostos de intercalação, sendo materiais a base de metais de transição e lítio (Li) comumente empregados como cátodo e carbono grafite como ânodo. O separador é feito de polímero microporoso, geralmente polietileno (PE) ou polipropileno (PP), que impede curtos-

circuitos entre o cátodo e o ânodo, permitindo a migração de íons de lítio durante a carga e a descarga. O eletrólito é uma mistura de solventes orgânicos com um sal de lítio dissolvido, comumente utilizado, o hexafluorofosfato de lítio ( $\text{LiPF}_6$ ) (COSTA et al., 2021).

Os solventes orgânicos em LIBs devem atender critérios específicos, como alta constante dielétrica ( $\epsilon_0$ ), baixa viscosidade ( $\eta$ ), alto ponto de fulgor e serem ecologicamente seguros (XU, 2004), sendo os mais comuns carbonatos de etila (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de etil metila (EMC), carbonato de dimetila (DMC) e carbonato de dietila (DEC). Essas características são importantes para que se mantenha a estabilidade química das células, durante a operação da bateria (DANIELS; WANG; LAIRD, 2017).

O funcionamento de LIBs consiste na intercalação de íon  $\text{Li}^+$  durante os processos de carga e descarga. Na descarga, reação redox espontânea, os íons de Li se movem do ânodo para o cátodo através do eletrólito, enquanto os elétrons percorrem o circuito externo na mesma direção. Na carga, os íons de Li migram do cátodo para o ânodo através do eletrólito (Figura 4).

**Figura 4** – Processo de carga e descarga em LIBs.



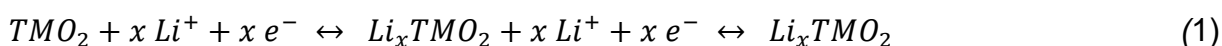
Fonte – (VASCONCELOS et al., 2023).

É essencial que a intercalação e desintercalação de íons de Li na estrutura do material ativo ocorra com pouca variação de volume, mantendo a estabilidade mecânica e eletroquímica a longo prazo. A perturbação na estrutura durante a

intercalação e desintercalação deve ser mínima, devendo a relação molar na estrutura ser de 1:1 ou 1:2 entre os íons de metais de transição e os íons de Li.

### 1.1.2. Tipos de cátodos de LIBs

As LIBs são comumente classificadas de acordo com o material catódico. Atualmente, observa-se uma diversificação no uso de materiais catódicos para LIBs, incluindo óxido de lítio-cobalto ( $\text{LiCoO}_2$  – LCO), óxido de lítio-níquel-cobalto ( $\text{LiNiCoO}_2$  – NCO), óxido de lítio-alumínio-cobalto-níquel ( $\text{LiNiCoAlO}_2$  – NCA), óxido de lítio-cobalto-manganês-níquel ( $\text{LiNiMnCoO}_2$  – NMC), óxido de lítio-manganês ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – LMO), fosfato de lítio-ferro ( $\text{LiFePO}_4$  – LFP) (NITTA et al., 2014). As estruturas cristalinas variam entre camadas (como LCO, NCA e NMC), espinélio (LMO) e olivina (LFP) (TASKOVIC et al., 2024). A estrutura empregada deve permitir a intercalação e desintercalação de íons de Li durante o processo de carga e descarga (Equação 1). As propriedades eletroquímicas das LIBs, descritas na Tabela 1, podem variar conforme o tipo de cátodo, influenciando a expansão volumétrica, capacidade de dissolução de materiais, reações de superfície e difusão iônica nos eletrodos sólidos (PENDER et al., 2020).



As propriedades eletroquímicas dos seis tipos mais importantes de baterias de íons de lítio são descritas na Tabela 1 (JULIEN et al., 2016).

**Tabela 1** – Propriedades eletroquímicas de alguns tipos de LIBs.

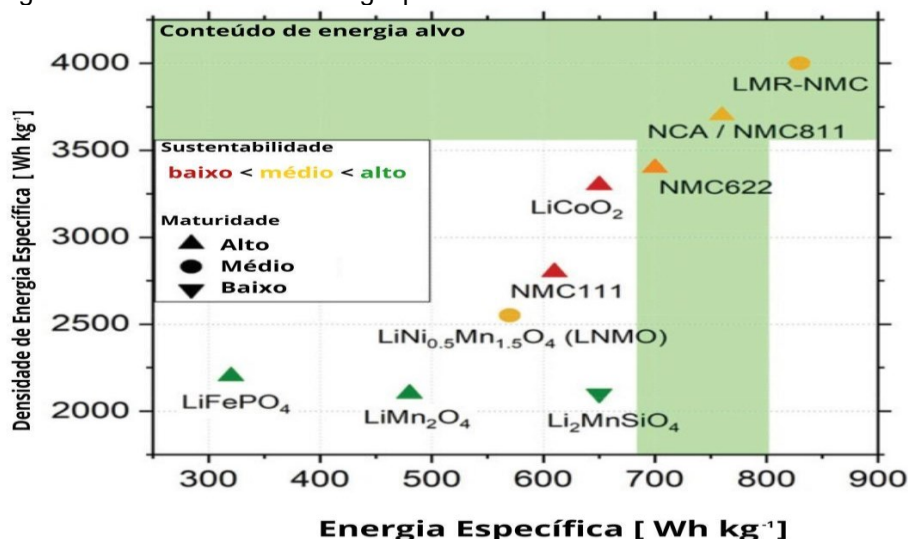
Material catódico	Unid.	LCO	NCO	NCA	NMC	LMO	LFP-C
Potencial médio	(V vs. $\text{Li}^0$ )	3,7-3,9	3,8	3,8	3,3	3,8	3,3
Capacidade de descarga primeiro ciclo	( $\text{mA h g}^{-1}$ a $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ )	140	180	180-200	170	120	155-160
Energia específica	( $\text{W h Kg}^{-1}$ )	520	675	680-760	560	455	560
Retenção da capacidade após 100 ciclos	(% da capacidade inicial)	97-98	N/D	93	95	89-93	>99

Fonte – (JULIEN et al., 2016).

Cátodos de óxido de cobalto, especialmente os de cobalto-lítio (LCO), tradicionalmente oferecem uma das maiores densidades de energia, no entanto, devido às preocupações com a sustentabilidade e a disponibilidade de cobalto (Co), há um crescente interesse em desenvolver cátodos alternativos. Cátodos de níquel-manganês-cobalto (NMC) e níquel-cobalto-alumínio (NCA) estão ganhando destaque devido à sua combinação de alta densidade de energia e melhor sustentabilidade, já que reduzem a dependência do cobalto.

Os cátodos de fosfato de ferro e lítio (LFP) são amplamente valorizados por sua estabilidade térmica e segurança elevada, embora apresentem uma energia específica inferior à maioria dos cátodos utilizados em baterias (Figura 5). Devido à sua menor densidade de energia em comparação com outros tipos de cátodos, o LFP é menos eficiente em aplicações que demandam longa duração e alta densidade energética. No entanto, sua alta sustentabilidade o torna vantajoso em baterias recarregáveis para veículos elétricos. Além disso, cátodos à base de ferro (Fe) são considerados mais favoráveis por serem compostos de um recurso abundante e menos controverso, especialmente em comparação com o cobalto (Co) e o níquel (Ni). (DÜHNEN et al., 2020).

**Figura 5** – Diagrama de densidade de energia para os cátodos comerciais.

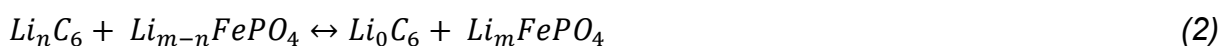


Fonte – (DÜHNEN et al., 2020).

### 1.1.3. Características do cátodo do tipo LFP

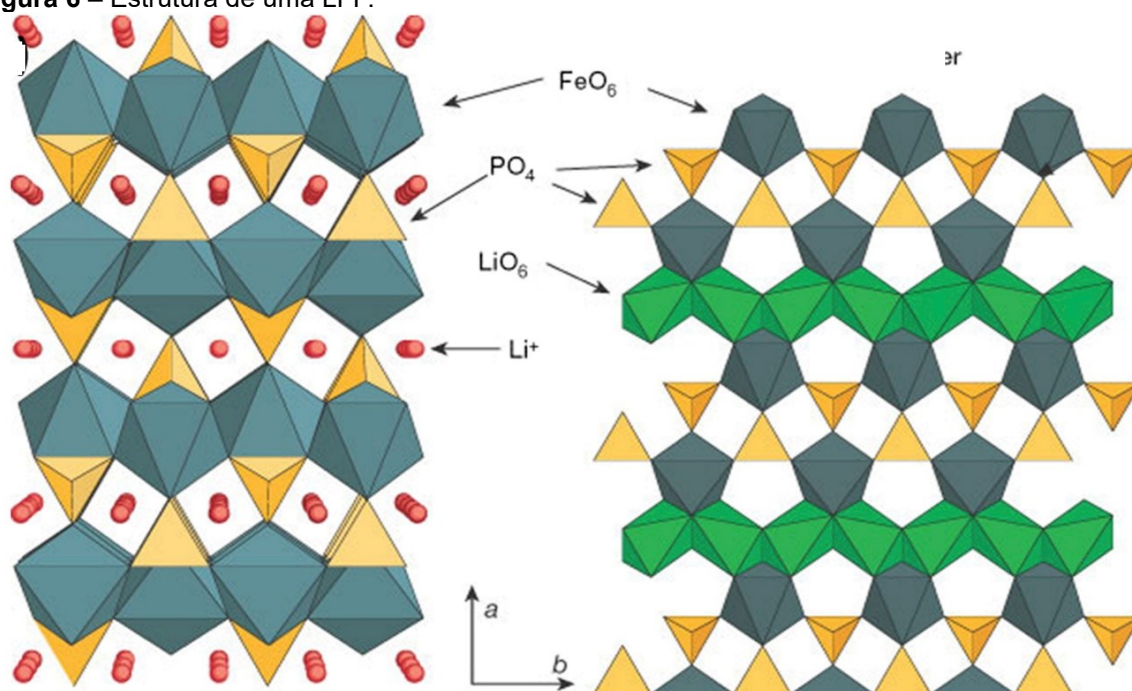
O LiFePO<sub>4</sub> (LFP) apresenta uma estrutura de olivina caracterizada por uma rede ortorrômbica dentro de um grupo espacial de prisma. A segurança do cátodo LFP

em comparação com outros materiais catódicos, decorre da capacidade do fosfato de estabilizar a estrutura, aumentar a estabilidade do eletrodo contra sobrecarga e fornecer uma maior tolerância ao calor, o que limita o descontrole térmico. A litiação bifásica do  $\text{LiFePO}_4$ , leva a um platô de tensão estável em contraste com o processo de intercalação monofásica de materiais de óxido em camadas. Na interface eletrodo/eletrólito, a reação eletroquímica representada pela Equação 2, envolve uma reação direta de equilíbrio que constitui o processo de descarga. A indicação do processo de litiação no cátodo (Equação 3) e as reações no ânodo (Equação 4) são apresentadas (FORTE et al., 2021).



A estrutura cristalina do LFP se dá por uma sub-rede de oxigênio ABAB com Li, Fe e P ocupando um subconjunto de sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos, com configuração dos átomos de oxigênio (O) em forma hexagonal ligeiramente deformada e compacta, conforme ilustrado na Figura 6.

**Figura 6** – Estrutura de uma LFP.

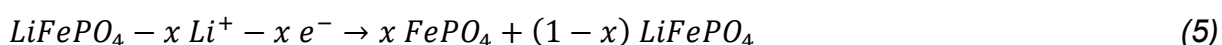


Fonte – (GONG et al., 2011).

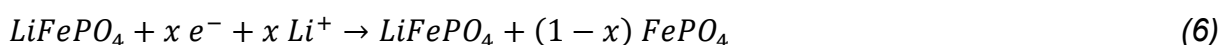
Na estrutura do material, os átomos de fósforo (P) em forma de  $PO_4$  estão dispostos em sítios tetraédricos 4c, enquanto os cátions de ferro (Fe) na forma de  $FeO_6$  e lítio (Li) na forma de  $LiO_6$  estão dispostos em sítios octaédricos 4c e 4a respectivamente, com os seguintes parâmetros de célula unitária:  $a = 6,011(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,338(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,695(1) \text{ \AA}$ . O esqueleto em ziguezague é formado por  $FeO_6$ , um octaedro compartilhado nos cantos, e  $PO_4$ , um tetraedro com um arranjo compartilhado nas arestas. Os íons de lítio estão nos canais octaédricos. Um fósforo tetraédrico ( $PO_4$ ) compartilha suas bordas com dois  $LiO_6$  e um  $FeO_6$ , enquanto os cantos do octaedro  $FeO_6$  se unem no plano BC e o  $LiO_6$  se expande como uma cadeia linear ao longo do eixo B (ZHENG, J.; YE, Y.; PAN, 2020).

A estabilidade da fase alfa durante a desintercalação de Li ocorre devido à estrutura tetraédrica  $PO_4$ , posicionado entre o  $LiO_6$  e o  $FeO_6$  octaédrico na estrutura do LFP, com apenas “orifícios” unidimensionais (1D) estreitos gerados para difusão de íons de Li, limitando a intercalação e a desintercalação durante o carregamento e processos de descarga, com os mecanismos de reação  $LiFePO_4$  no processo descritos nas Equações 5 e 6, respectivamente. O  $LiFePO_4$  absorve e libera energia como qualquer outro material da bateria extraindo e inserindo íons  $Li^+$  ao mesmo tempo.

*No processo de carga:*



*No processo de descarga:*



A reação de carga-descarga ocorre entre as duas fases,  $LiFePO_4$  e  $FePO_4$ . O íon de Li emerge do  $LiFePO_4$  e forma a fase  $FePO_4$  durante o processo de carregamento. O íon de Li incorpora ao  $FePO_4$  durante o processo de descarga, resultando na fase  $LiFePO_4$ . Com a diminuição da concentração de íons de Li, a resistência interna da bateria e a tensão do terminal aumentam rapidamente durante o carregamento. Quando a tensão terminal da bateria atinge a tensão de corte de carga, a corrente de carga é reduzida para que a tensão da bateria não exceda a tensão de corte de carga.

Uma vez que a estrutura cristalina do LFP possui apenas um caminho de difusão para íons de Li, o bom desempenho do cátodo depende dos parâmetros de

síntese. Uma preparação adequada do cátodo deve evitar impurezas, reduzir o custo do material ativo e melhorar as características eletroquímicas. O material ativo catódico pode ser produzido por uma reação de estado sólido, misturando fontes de Fe e Li como fosfato de ferro ( $\text{FePO}_4$ ) e carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), sob atmosfera inerte e altas temperaturas. Frequentemente, esse processo gerava poucas impurezas no produto final, como  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{LiPO}_4$  como subprodutos do tratamento térmico. Para obter partículas finas, evitar impurezas e melhorar as propriedades eletroquímicas, rotas de síntese úmida como precipitação, sol-gel, poliol, hidrotérmica, solvotérmica, micela reversa e spray pirólise tem sido exploradas (XU et al., 2014). A difusão de íons de Li afeta a eficiência das baterias LFP, a condutividade eletrônica pode ser melhorada através da dopagem no sítio  $\text{Li}^+$  ou  $\text{M}^{2+}$  com elementos aliovalentes<sup>1</sup> e revestimento da superfície da partícula com um condutor eletrônico, como o carbono.

O tamanho de partículas do material ativo também afeta o desempenho da LFP (YAMADA; CHUNG; HINOKUMA, 2001). O desempenho dos eletrodos pode ser melhorado com o uso de partículas nanométricas, que diminui o comprimento de transporte para íons de Li e elétrons. As nanopartículas revestidas com carbono constituem a forma mais comumente utilizada de material de eletrodo ativo, proporcionando um desempenho eletroquímico otimizado desses materiais (ELLIS et al., 2007). As baterias do tipo LFP podem atingir uma capacidade específica teórica de  $170 \text{ Ah kg}^{-1}$  e uma tensão de célula de 3,5 V contra o ânodo de grafite. Entre as desvantagens dessas baterias estão o menor potencial, limitado a 3,5 V quando comparado as baterias do tipo NCA e NMC.

As baterias do tipo LFP tem recebido destaque por parte de fabricantes renomados de veículos, tais como Tesla, VW, Daimler e Ford (HABIB, 2022), devido à ausência de Co em sua composição e às propriedades vantajosas, que incluem estabilidade estrutural, maior tolerância ao calor e boa reversibilidade (MIAO et al., 2019). Com objetivo de descarbonizar o ambiente através do uso de energia limpa e substituir as matrizes não renováveis, cresce a demanda por LIBs, principalmente as do tipo LFP, pelas suas características específicas de armazenamento, recarga e vida útil (MEDIĆ et al., 2020). A boa aceitação no mercado automotivo deve-se à elevada

---

<sup>1</sup> Elementos aliovalentes são aqueles que possuem valência diferente daquela que é típica para eles, podendo ocorrer em alguns casos devido a condições específicas de reação ou formação de íons.

segurança, boa densidade de energia, abundância de ferro na natureza, uso reduzido de Li, ausência de Co na composição e, conseqüentemente, ao menor custo de produção. O Co é um metal caro, e grande parte produzido na República Democrática do Congo (WANG et al., 2022). O uso do LFP como material ativo ganha relevância considerando a dinâmica dos preços dos metais no mercado mundial, evidenciada pelo aumento do valor do lítio em 2022, que foi 7 vezes maior que em 2021 (GEROLD; LERCHBAMMER; ANTREKOWITSCH, 2022).

## 1.2. ECONOMIA CIRCULAR DE LIBS EXAURIDAS

O crescimento na demanda por dispositivos eletrônicos e veículos elétricos intensifica a necessidade de práticas de reciclagem a fim de minimizar os impactos ambientais (QUAN et al., 2022); SANTOS; QUINTERO; FILHO, 2021). O descarte inadequado de LIBs representa um risco à segurança ambiental e da sociedade, podendo causar incêndios ou explosões devido a curtos-circuitos internos, que levam a evolução de oxigênio gasoso ( $O_{2(g)}$ ) pela decomposição do material catódico, liberação rápida de calor e ignição dos solventes orgânicos (PEREA et al., 2018). Esses incêndios são relatados tanto em instalações de gerenciamento de resíduos quanto em operações de aterros (WINSLOW; LAUX; TOWNSEND, 2018) e riscos secundários incluem a geração de calor que causa o desprendimento de gás metano (GAINES; RICHA; SPANGENBERGER, 2018). Ademais, os compostos fluorados, solventes orgânicos, nanopartículas e metais lixiviáveis presentes nas LIBs causam problemas ambientais significativos (HUANG et al., 2018).

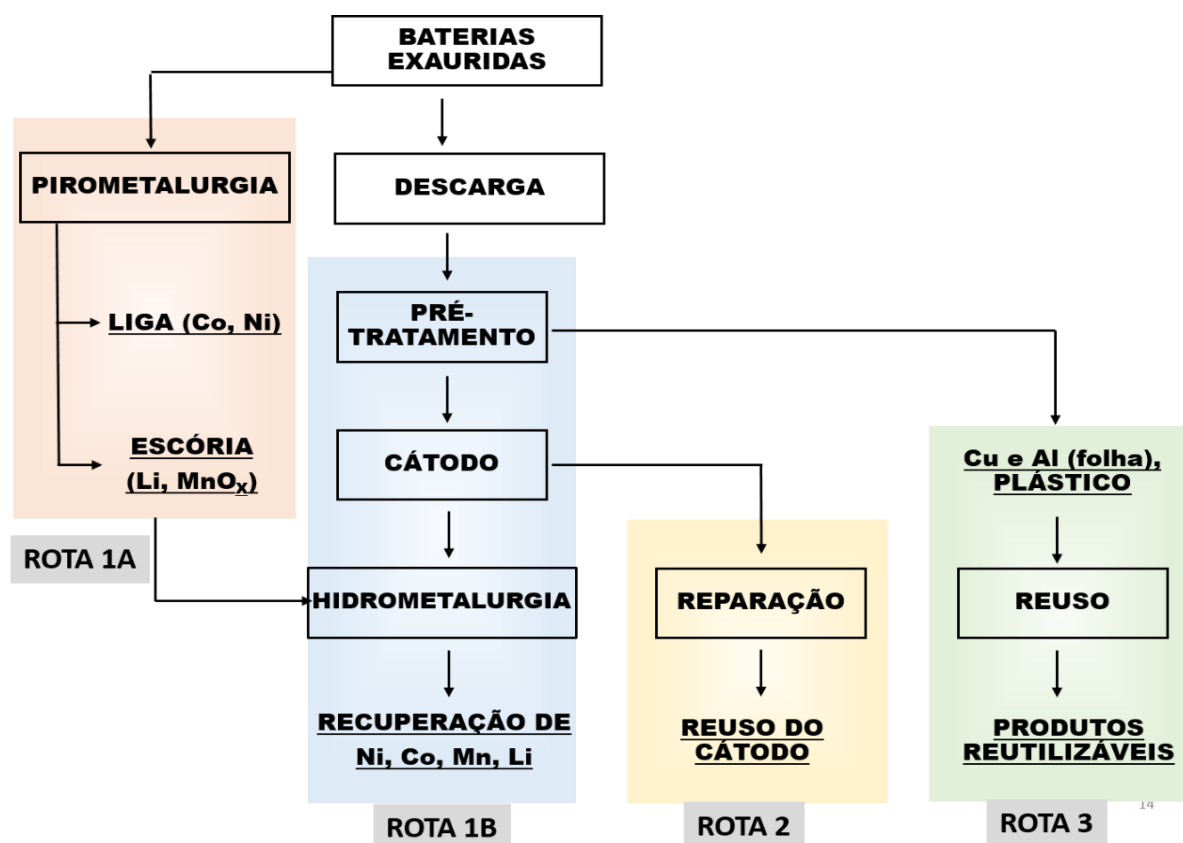
A gestão apropriada desses resíduos, aliada a processos de reciclagem que evitem a liberação de substâncias nocivas é fundamental para a consolidação de uma economia circular efetiva (LIU et al., 2019). O Brasil, como o quinto maior produtor de lixo eletrônico do mundo e o segundo na América (SANTOS; QUINTERO; FILHO, 2021) enfrenta desafios significativos já que apenas 3% do lixo eletrônico passa por processo de reciclagem, com a maior parte descartada de forma inadequada, causando prejuízos ambientais (PEREIRA et al., 2022).

Na Europa, há uma proposta para atingir uma eficiência de recuperação de 70% de Li das LIBs até 2030 (DOOSE et al., 2021). A fabricação de LIBs consome 35% da produção global de Li e 25% de Co (GOLMOHAMMADZADEH; FARAJI; RASHCHI, 2025). A produção de material catódico pode representar 20% do total de

energia consumida na fabricação e corresponder a 40% de CO<sub>2</sub> liberado por um veículo elétrico durante sua vida útil. Por isso, a reciclagem é essencial para reduzir a demanda por matéria-prima e preservar o meio ambiente (ANKATHI; BOUCHARD; HE, 2024).

As principais rotas de reciclagem, descritas na Figura 7, tem a aplicação definida por critérios como: impacto ambiental, consumo de energia, fatores de saúde e segurança, custo de mão de obra, material de interesse a ser recuperado e investimento inicial nas instalações (COSTA et al., 2021). Ao final do processo, o metal de interesse pode ser recuperado ou o material obtido pode ser usado para ressíntese de novas LIBs (MEDIĆ *et al*, 2018).

**Figura 7** – Fluxograma simplificado de recuperação de uma LIB.



Fonte – o próprio autor.

A reciclagem de LIBs apresenta desafios significativos, o que ressalta a urgente necessidade de desenvolver métodos de tratamento de forma econômica e ambientalmente viáveis, dada a escassez desse elemento. A Recupyl iniciou os primeiros esforços em reciclagem de LIBs em uma fase piloto em 1995, com enfoque inicial na recuperação de cobalto (Co), níquel (Ni) e manganês (Mn), dedicando-se à

exploração de métodos sustentáveis e eficientes para converter o material reciclado em insumos valiosos (ZHANG et al., 1998). A recuperação eficaz de Li, em particular, demanda a investigação e implementação de métodos tanto sustentáveis quanto eficientes (GOLMOHAMMADZADEH et al., 2022). Os métodos predominantes de reciclagem incluem os processos pirometalúrgico, de recuperação direta e hidrometalúrgico, sendo essencial a gestão apropriada de fontes secundárias de poluição, como a emissão de gases tóxicos e a produção de resíduos sólidos (WARCZAK et al., 2024).

A recuperação da estrutura e das propriedades eletroquímicas das LIBs tem sido proposta através de diferentes métodos, incluindo a regeneração eletroquímica, técnicas de lixiviação-sinterização e método hidrométrico; porém, esses métodos não podem ser aplicados a todos os tipos de LFP gastos. A reconstrução por oxidação em alta temperatura seguido de um processo de redução com adição de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), resulta em uma capacidade de descarga inicial de  $167,8 \text{ mAh g}^{-1}$ , medidas a  $0,2 \text{ C}$  (onde  $1,0 \text{ C}$  equivale a  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ ), valor próximo da capacidade específica teórica do material LFP de  $170 \text{ mAh g}^{-1}$  e demonstrando ainda estabilidade de ciclagem em baixa densidade de corrente após 50 ciclos (ZENG et al., 2023).

### 1.3. RECICLAGEM DE LIBS

#### 1.3.1. Etapa de Classificação

A classificação das LIBs é uma importante etapa nos processos metalúrgicos de reciclagem e pode ser realizada de forma manual ou mecânica. Baterias grandes tem a identificação discriminada no invólucro, sendo mais fácil para classificá-las. Não existe um sistema de classificação único que cubra todos os tipos de LIBs, dada a ampla variedade na composição do material ativo. O uso de classificadores automáticos, que incluem técnicas como a caracterização do material por ressonância magnética, classificação óptica e raios X, eleva o custo da reciclagem.

Os classificadores podem não ser precisos, principalmente nas baterias de LFP, pois o material ativo pode apresentar variação na composição intrínseca devido a dopagem, ao uso de aglutinantes e eletrólitos e materiais anódicos, interferindo assim no processo de tratamento, que requer um fluxograma complexo para produzir produtos de alta qualidade (LATINI et al., 2022).

### 1.3.2. Etapa de pré tratamento

Antes da reciclagem, a LIB deve ser completamente descarregada, desmontada e os componentes separados. O pré-tratamento, como esmagamento, trituração e tratamento térmico, pode ser necessário. O pré-tratamento visa maximizar a recuperação de metais valiosos, reduzir o fluxo de material, descartar com segurança componentes perigosos e mitigar os riscos de explosão e incêndio. Nesta etapa podem ser recuperados componentes como invólucro de Al, fios elétricos de Cu, placa de circuito impresso, plásticos, o cátodo (folha de Al e material ativo), ânodo (folha de Cu e grafite) e separador (ZHANG, Tao et al., 2013).

Os processos de pré-tratamento podem ser agrupados em três categorias: físico, químico e térmico, podendo incluir a triagem, classificação química, desmontagem, descarga, trituração, separação de materiais, lavagem e o tratamento térmico (YANG, Y. et al., 2018). Os processos mecânicos são empregados para diminuir o tamanho das partículas e alterar a morfologia do material. Para isto ocorrer, utilizam-se métodos como: britagem úmida ou seca, por impacto ou por cisalhamento usando trituradores e moinhos de bolas. A triagem é importante devido a diferenças nas baterias, podendo ser usadas classificação manual ou automática, através de técnicas como separação magnética, fluorescência de raios X, classificação eletromagnética e ultravioleta (UV). A Descarga completa evita riscos de curto-circuito e vazamentos de líquidos, evitando explosão ou incêndio (ROY; CAO, B.; MADHAVI, 2021).

### 1.3.3. Reciclagem direta

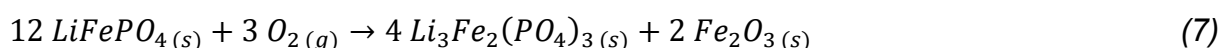
O processo de reciclagem direta visa recuperar a capacidade ou propriedade do material ativo, perdida durante os ciclos de carga-descarga. No geral, a reciclagem direta pode envolver: a separação física do material ativo, lavagem do aglutinante de fluoreto de polivinilideno (PVDF), tratamento térmico e reposição do Li do material ativo, finalizando com uma etapa de tratamento térmico adicional. Em comparação com o processo hidrometalúrgico, a reciclagem direta pode ser menos dispendiosa, embora isso dependa do número de etapas envolvidas na recuperação do material resintetizado. A reaplicação do material depende da análise de sua capacidade (JOSEPH JEGAN ROY *et al.*, 2024).

Pode existir uma lixiviação prévia para separação de componentes. A lixiviação seletiva de contaminantes adsorvidos na superfície do material ativo usando água de amônia (NH<sub>3</sub>), seguida de tratamento térmico entre 600 °C e 700 °C e recuperação dos óxidos tem patente registrada por Nihon Kagaku Sangyo Co. Ltd. (Tóquio, Japão). Outra patente da Toyota®, descreve a limpeza de compostos de P, provenientes da dissociação do eletrólito (LiPF<sub>6</sub>) e adsorvidos na superfície do material ativo do cátodo, com a aplicação de ultrassom de alta frequência (> 900 kHz) por até 30 minutos, seguido de remoção do filme fino que cobre o eletrodo positivo (PETZL; DANZER, 2014).

O teste de resistência do material recuperado classifica seu uso potencial, seja em veículos elétricos, para uso estacionário ou para descarte. No entanto, essa classificação não é a única indicação da degradação das células. Além disso, o processo não é suficiente para renovar completamente o material ativo catódico, limpar os coletores de corrente oxidados ou regenerar o lítio ciclável fixado no material anódico (LAROUCHE *et al.*, 2020).

A decomposição térmica de cátodo de LFP em atmosfera de O<sub>2</sub> mostrada na Equação 7, pode ser estudada por análise termogravimétrica (TG-DSC), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

Na decomposição térmica, a oxidação de fosfato de ferro ocorre entre 476 °C e 487 °C. A 600 °C ocorre a decomposição completa do aglutinante polimérico e a oxidação do revestimento de Fe e C, sem a degradação da folha de Al. O produto de sinterização é facilmente separado do coletor de corrente Al.



#### 1.3.4. Processos Pirometalúrgico

O processo pirometalúrgico consiste na recuperação de metais com uso de temperaturas, podendo ser usadas técnicas de fundição, torrefação/calцинаção, incineração, pirólise, redução carbotérmica assistida por micro-ondas e torrefação assistida por sal (MAKUZA *et al.*, 2021).

As baterias são aquecidas acima do ponto de fusão dos metais e seus óxidos (até 1.400 °C), formando uma liga fundida líquida e escória. A decomposição dos

compostos orgânicos fornece energia para elevar a temperatura e formar as camadas fundidas. O carbono (C) e alumínio (Al) atuam como agentes redutores. Os metais podem ser encontrados na fase da liga fundida. As etapas de pré-tratamento como classificação e desmontagem são primordiais neste processo (SOMMERVILLE et al., 2020).

A técnica de torrefação é uma redução sólido-gás em temperaturas acima de 600 °C. Ao contrário da fundição, a reação é conduzida abaixo da temperatura do ponto de fusão, e o objetivo é reduzir os metais a um estágio de menor valência para melhorar a eficiência da lixiviação. Um exemplo de torrefação é a redução carbotérmica (CTR), que é usada para reparar a estrutura do  $\text{LiFePO}_4$ . Na CTR, os materiais carbonáceos redutores são misturados com o material do cátodo e aquecidos a 650 °C – 1000 °C. Os principais produtos das técnicas de fundição e torrefação são ligas metálicas, escórias, gases e precursores para a rota hidrometalúrgica (TIAN et al., 2022).

A incineração envolve a queima de células ou módulos de baterias sob atmosfera controlada. Esse processo, aplicado como pré-tratamento para módulos de baterias, libera células, reduz o volume de resíduos e remove plásticos. Aplicada em células desmontadas, é capaz de queimar grafite, polímeros de PE e PP, PVDF e compostos orgânicos em temperaturas acima de 800 °C.

A pirólise, que é a queima do material sob atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) ou não (Ar), oferece uma alternativa mais ecologicamente correta à incineração, considerando os compostos químicos das LIBs. Por exemplo, a pirólise do PE fornece alcanos e alcenos, enquanto o PP fornece uma quantidade muito pequena de seu monômero durante a pirólise (ZEVENHOVEN et al., 1997).

No tratamento térmico, o ligante PDVF se decompõe a 475 °C, liberando gases ácidos como ácido fluorídrico (HF) e hidrocarbonetos de cadeia curta. É necessária uma quantidade significativa de energia para manter as altas temperaturas, que liberam gases de efeito estufa. O processo pirometalúrgico da Umicore demanda 5.000 MJ por tonelada de baterias processadas, principalmente para manter a temperatura nos fornos (WANG et al., 2022).

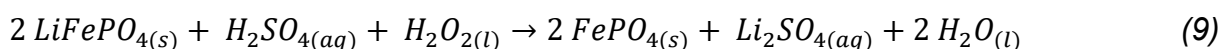
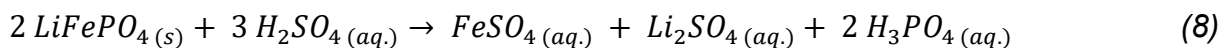
Uma das principais desvantagens da pirometalurgia na reciclagem de LIBs é a dificuldade de recuperar o Li, que acaba na fase de escória, complicando sua recuperação, inclusive por lixiviação ácida. Acima de 1650 °C, o Li forma espécies voláteis, aumentando sua perda na poeira da chaminé. Os principais produtos são as

ligas metálicas, menos rentáveis do que os produtos altamente puros obtidos no processamento hidrometalúrgico (HU, X.; MOUSA; YE, G., 2021). Os sistemas de controle de gás são essenciais nos processos de reciclagem para minimizar a emissão de flúor e compostos orgânicos voláteis (ZHENG, X. et al., 2018), com custos de sistema de limpeza de gás sendo particularmente altos no processo pirometalúrgico (GAINES; RICHA; SPANGENBERGER, 2018). Dependendo do pré-tratamento, nanopartículas do pó catódico podem ser liberadas no ar, exigindo cuidados devido aos seus efeitos ecotoxicológicos (S. OLAPIRIYAKUL; R. J. CAUDILL, 2008). Nos processos hidrometalúrgicos, é crucial tratar os efluentes residuais para ser tratados para evitar a dispersão de nanopartículas e compostos solúveis tóxicos. A disposição em aterros pode contaminar o solo e águas subterrâneas com metais pesados (WINSLOW; LAUX; TOWNSEND, 2018).

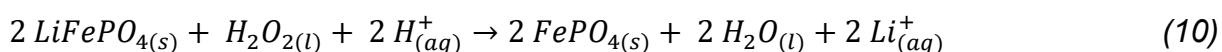
### **1.3.5. Processo Hidrometalúrgico**

A hidrometalurgia seletiva demanda menos energia e produz emissões de gases do efeito estufa (GEE) menores em comparação a pirometalurgia. Os compostos orgânicos como PVDF e aditivos são geralmente removidos por extração com solventes ou solução ácida, evitando a contaminação ambiental com poluentes e vapores orgânicos tóxicos. Os produtos finais da hidrometalurgia são obtidos na forma de sais de metal puro, tais como fosfato de ferro ( $\text{FePO}_4$ ), carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , geralmente mais valiosos que as ligas metálicas (HARPER et al., 2019). A etapa de lixiviação no processo hidrometalúrgico consiste na dissolução dos metais de interesse, utilizando um ácido como lixiviante, com ou sem emprego de um agente redutor. A eficiência da lixiviação depende da concentração do ácido, presença de oxidante, relação sólido/líquido (s/l), tempo de lixiviação e temperatura do processo (LI, H. et al., 2017).

Embora o uso de ácido inorgânico seja menos custoso e ofereça maior rendimento, ele gera águas residuais que requerem tratamento adequado ao passo que a lixiviação com ácido orgânico é considerada mais sustentável. Na lixiviação sem agente oxidante (Equação 8), o Li e o Fe permanecem em solução e precisam ser separados em etapa subsequente. O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como agente oxidante (Equação 9) atua na oxidação do Fe fazendo com que forme precipitado no processo. Esse processo é utilizado pelas empresas Umicore e Rockwood.



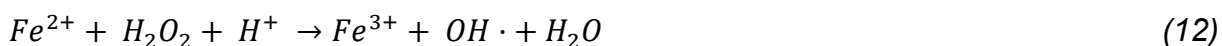
Um estudo utilizando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como lixiviante (Equação 10) identificou as condições ótimas de lixiviação: concentração de ácido de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ , concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $0,02\%$  (v), tempo de 240 min, relação sólido/líquido de  $100 \text{ g L}^{-1}$  e temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . O uso de agente oxidante promove a formação de fosfato de ferro (III) que tem baixa solubilidade. Após a filtração adequada e o ajuste do pH da solução para 7, ainda é possível detectar qualitativamente a presença de Fe (GEROLD; LERCHBAMMER; ANTREKOWITSCH, 2022).



O Fe, ao contrário do Li, exerce influência catalítica na decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , especialmente quando está em uma forma neutra. Altas quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  levam a baixo rendimento na lixiviação de Li e aumentam a quantidade de Fe dissolvido na solução, pois o  $\text{H}_2\text{O}_2$  atua parcialmente como um agente redutor para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  presente no  $\text{FePO}_4$ . Em temperatura ambiente, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão presentes sob a forma de  $\text{FePO}_4$  enquanto os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Li}^+$  permanecem em solução. Em temperaturas mais altas, ocorre mudança na faixa de estabilidade. A decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$  (Equação 11) segue o mecanismo de Haber-Weiss, em meio ácido sulfúrico.



A oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre com a presença adicional de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 12), formando  $\text{OH} \cdot$ , que reage novamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formando o radical hidroxilperóxido ( $\text{HOO} \cdot$ ) (Equação 13).



Ambos os radicais contribuem para a decomposição catalítica, o que explica a alta taxa de conversão. A reação é continuada resultando na formação de  $Fe^{2+}$ ,  $H^+$  e  $O_2$  (Equação 14) através do excesso de  $Fe^{3+}$  no material do cátodo. Essa última reação pode ser vista como uma reação concorrente à lixiviação associada.



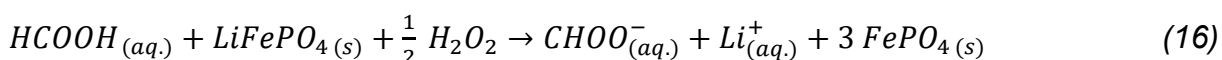
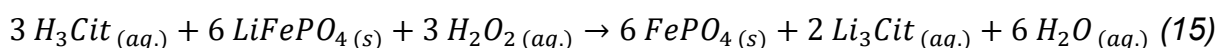
Um processo de pré-tratamento com o aquecimento da folha do cátodo entre 450 °C e 650 °C pode ser adicionado ao processo para degradar o ligante PVDF e C. A separação do Al metálico do pó catódico pode ser realizada por uma peneira oscilante. Uma eficiência de lixiviação de 98% para Li foi alcançada por ZHU *et al.* (2023), tendo como condições ótimas o uso de  $H_2SO_4$  a 2,5 mol  $L^{-1}$ , ausência de  $H_2O_2$ , tempo de 4 h, a 60 °C e relação s  $L^{-1}$  de 10 g  $mL^{-1}$ .

Uma eficiência de lixiviação de 96% para Li é alcançada por lixiviação com  $H_2SO_4$  a 2 mol  $L^{-1}$ , relação s/l de 20:1 a 70 °C por 2 h usando  $H_2O_2$  como agente oxidante, promovendo a reação redox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  e precipitação de  $FePO_4$ . A lixiviação com a mistura de cátodo com coletor de corrente triturada, alcança uma eficiência de 92% para Li a 20 °C, AMR (grau analítico de  $H_2SO_4$  volume por massa de material ativo) de 0,35:1, tempo de lixiviação de 90 min, relação s/l de 5:1 e velocidade de agitação de 800 rpm (LOU *et al.*, 2021).

A maioria dos trabalhos realiza a recuperação não seletiva, sendo necessária uma grande quantidade de agente de lixiviação a concentração superior a 2 mol  $L^{-1}$ , para destruir a estrutura da olivina. Sucessivas etapas de purificação para a separação de metais da solução e neutralização do pH aumentam o consumo de reagentes para e resultam em uma grande quantidade de água residual (LI *et al.*, 2017).

A lixiviação com  $H_2SO_4$  estequiométrico com o teor de Li e usando agente oxidante para extração seletiva de Li foi estudada. O cátodo foi imerso em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,4 mol  $L^{-1}$  para remoção do Al. Depois, 5 g de material ativo foi lixiviado com  $H_2SO_4$  a 0,3 mol  $L^{-1}$ , razão molar  $H_2O_2/Li$  de 2,07, razão molar de  $H_2SO_4/Li$  de 0,57, temperatura de 60 °C e 120 min, com rendimento de 96,85% para Li. Apesar da seletividade aumentada com agentes oxidantes, impurezas contendo Fe e  $PO_4^{3-}$  permanecem na solução de lixiviação. A lixiviação seletiva tem sido melhor explorada com ácidos orgânicos (VASCONCELOS *et al.*, 2023). Ácido

cítrico (HCit – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e ácido málico (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>) são comumente usados devido à sua não contaminação do meio ambiente. Podem ser produzidos pela secreção das raízes das plantas, metabolismo de microorganismos e decomposição da matéria orgânica. Ácidos orgânicos têm boa seletividade e são normalmente empregados para lixiviar Li de cátodos gastos com LiFePO<sub>4</sub> (KUMAR et al., 2020). Estudos relatam o uso de ácidos orgânicos para a lixiviação seletiva de Li, onde FePO<sub>4</sub> permanece no estado sólido. As Equações 15 e 16 representam a lixiviação de Li e a formação de FePO<sub>4</sub> sólido, usando ácido cítrico e fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como agentes de lixiviação (KUMAR et al., 2020).



O ácido acético (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) foi explorado como agente lixiviante na extração seletiva de Li, onde as baterias, após serem descarregadas em uma solução de NaCl a 5% m/m, foram desmontadas e desmanteladas. Este processo resultou em uma eficiência de extração de Li de 95,05%, evidenciando alta seletividade, como demonstrado pela proporção de Li para Fe de 94,8%. O estudo, realizado por YANG et al. (2018) foi efetuado sob condições otimizadas com tempo de 30 min, uso de ácido acético a 0,8 mol L<sup>-1</sup>, 6% v/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, relação s/l de 120 g L<sup>-1</sup> e 50 °C.

Em um processo distinto, após a descarga das baterias em solução de NaCl a 1,0 mol L<sup>-1</sup> e subsequente desmontagem, o pó do cátodo foi separado das folhas de Al, utilizando-se solução de NaOH a 1,5% m/m e aplicando ultrassom por 30 min. Após a lavagem com água deionizada e secagem a 60 °C por 48 h, o material catódico foi submetido a lixiviação sob condições ótimas previamente definidas, com a relação s/l de 10% (p/v), razão molar ácido fórmico/Li de 3,23 e uso de uma solução de 10% (v/v) de 50% em peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a 30 °C e 30 min. Essa abordagem permitiu alcançar uma lixiviação de alta seletividade, obtendo-se 90% de recuperação de Li e apenas 0,5% de Fe (MAHANDRA; GHAHREMAN, 2021).

Um aspecto notável dos estudos é a ênfase na seletividade da lixiviação, com a utilização de ácidos orgânicos como o ácido cítrico, oxálico e málico, tendo desempenho similar aos ácidos minerais, mas com melhor compatibilidade ambiental. Estes ácidos são produzidos naturalmente por plantas, microorganismos e pela

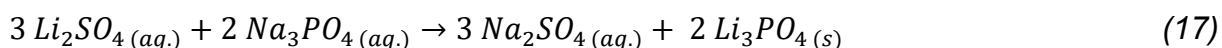
decomposição da matéria orgânica. A escolha desses ácidos se justifica pela separação eficiente de  $\text{FePO}_4$ , além de gerar menos resíduos secundários e contaminação da água, alinhando-se a práticas sustentáveis. O processo de lixiviação é considerado ecologicamente correto quando atende a essas características principais (ROSAL *et al.*, 2012).

As pesquisas também destacam a eficiência da lixiviação usando fontes naturais de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , como sucos de maçã, laranja e limão. O processo otimizado utilizando suco de limão puro conseguiu recuperar 97,82% de Li e 3,86% de Fe, refletindo uma abordagem ecológica para lixiviação de materiais de baterias exauridas. As condições ótimas foram a lixiviação proporcional de massa de ácido cítrico e LFP de 20 g/g, a relação bola-pó (BPR) de 25 BPR, o volume de 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v, o tempo de moagem de 8 h e a velocidade de rotação de 300 rpm. As eficiências de extração de Li e Fe foram de 97,82% e 3,86%, respectivamente (LI *et al.*, 2019).

### 1.3.6. Recuperação Seletiva

Essa etapa envolve a purificação e separação de metais por meio da remoção de íons metálicos da solução usando produtos químicos. Fatores como pH, potencial redox, atividades iônicas e temperatura afetam a formação de espécies insolúveis. A precipitação em meio aquoso é governada pela variação da energia livre de Gibbs padrão ( $G_f$ ).

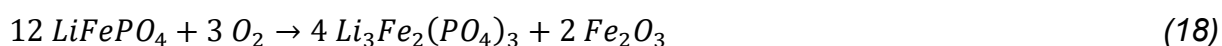
O pH pode ser aumentado pela adição de álcalis, enquanto o potencial pode ser ajustado mediante a adição de agentes oxidantes apropriados. O Fe é preferencialmente precipitado a pH 2 na forma de  $\text{FePO}_4$  ou como hidróxido de ferro (III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) a pH 7. Espécies insolúveis de Li, como carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e fosfato de lítio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), podem precipitar com a adição dos reagentes carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ou fosfato de sódio ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) (CAI *et al.*, 2014). A precipitação de íons Li, na forma de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , pode ser estudada adicionando-se  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ao licor lixiviado (Equação 17), durante 2 h a 250 rpm e 65 °C, alcançando uma eficiência de recuperação de 95,6% de Li (LI *et al.*, 2017).



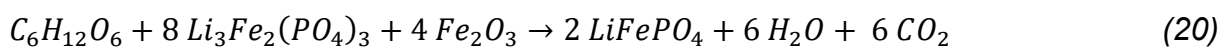
Um processo de precipitação usando NaOH e Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como agentes precipitantes foi estudado, com a adição de 7,5 mL de NaOH a 2,0 mol L<sup>-1</sup> ao licor de lixiviação, precipitando FePO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Após a evaporação da solução restante, foi adicionado Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com o lítio recuperado na forma de Li<sub>3</sub>PO<sub>4(s)</sub> com taxa de recuperação de 97,6% para Fe e 96,9% para Li (CAI et al., 2014). O íon Al<sup>3+</sup>, comumente presente em soluções de lixiviação de LIBs tratadas com folha de Al, é precipitado na forma de Al(OH)<sub>3</sub>, com a elevação do pH para 5 (SEO et al., 2017).

A reconstrução da estrutura reticular do LFP, com processo de oxidação realizado em 500 °C (Equação 18/Equação 19) seguido de um processo de redução com adição de glicose (Equação 20), para contribuir na transição do LFP - III/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi eficaz em diversos tipos de LFP. A carbonização da glicose resulta na formação de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), que pode agir na transformação dos produtos da Equação 20 em LFP através de um processo de oxidação/redução. Realizadas em condições otimizadas, a capacidade de 137 mAh g<sup>-1</sup> a 2,0 C com uma taxa de recuperação de 92% após 300 ciclos, mostrou que o material tem um grande potencial de aplicação como fonte de energia para lâmpada LED ou transformados em novos materiais de alto valor agregado (ZENG et al., 2023).

*Processo de oxidação:*



*Processo de redução:*



Compostos do tipo LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub> e LiFePO<sub>4</sub> são regenerados a partir de diferentes métodos de pré-tratamento e processos sintéticos, mantendo eficiência semelhante ao material de origem. O estudo obteve como produto de co-precipitação o composto LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> com capacidade de descarga igual a 158 mAh g<sup>-1</sup>, sendo um potencial material para cátodos de bateria íon-Li (RIBEIRO, 2019). A reciclagem do grafite que compõe o ânodo apresenta vantagens eletrônicas quando o material de partida é transformado em óxido de grafite (GO) pelo método de Hummers e posterior obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO), que é viável para aplicações eletrônicas (RIBEIRO; FREITAS, M. B. J. G.; FREITAS, J. C. C., 2021).

O estudo de desempenho eletroquímico para avaliar a aplicação prática do LFP regenerado foi estudado. A regeneração foi realizada com o tratamento prévio do material catódico com DMC para remover o eletrólito residual, seguida da adição de N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) e sonificação por 20 min para remoção do aglutinante e negro de fumo do coletor de corrente. Após a centrifugação a 3.500 rpm por 5 min, o pó de cátodo foi separado e seco. Uma nova litiação foi realizada com 80 mL de solução de hidróxido de lítio (LiOH) a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e HCit a  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ , seguida de um processo de recozimento por 2 h em atmosfera inerte e subsequente lavagem com água deionizada, finalizando com a secagem. Após, o material foi misturado com excesso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a 4%. Os eletrodos, preparados com uma carga de massa de aproximadamente  $19 \text{ mg cm}^{-2}$  de LFP regenerado em sistema de meias células, usando Li como contra-eletródo e grafite como ânodo. A capacidade inicial do sistema foi de  $156 \text{ mAh g}^{-1}$ , e após 100 ciclos a 0,5 C, manteve-se em  $155 \text{ mAh g}^{-1}$ . A célula poderia fornecer uma capacidade de  $28,6 \text{ mAh}$  ( $3,17 \text{ mAh cm}^{-2}$  e  $167 \text{ mAh g}^{-1}$ ) à taxa de 0,1 C. Com estes resultados, o LFP regenerado pode ser aplicado em novas células (XU et al., 2020).

#### 1.4. RECICLAGEM DE LIBS EM ESCALA INDUSTRIAL

O objetivo da reciclagem é a produção de materiais de alto valor econômico e com menor impacto ambiental. O processo de reciclagem inclui o pré-tratamento e etapas adicionais de purificação, para a aumentar a qualidade do produto. A etapa de purificação do material reciclado é dispendiosa. No processo pirometalúrgico, ocorre a formação de ligas, e o Li é perdido na escória, associado a impurezas. No processo hidrometalúrgico, o pré-tratamento é necessário para remoção de compostos orgânicos halogenados e voláteis e aglutinantes, com o Li recuperado seletivamente (HOLZER et al., 2021).

O processo pirometalúrgico é o mais utilizado na indústria de reciclagem e geralmente é complementado por etapas hidrometalúrgicas para extração de metais valiosos. Os processos industriais hidrometalúrgicos para a reciclagem de Li são raros. Alguns dos processos hidrometalúrgicos diretos (desde a sucata de baterias até os materiais finais) estão listados em ordem cronológica na Tabela 2 (MAYYAS; STEWARD; MANN, 2019).

**Tabela 2** – Relação das operações de reciclagem atuais: hidrometalúrgica e reciclagem direta.

Empresa	País	Início	Método usado para acessar os materiais ativos	Método usado para recuperar os componentes valiosos
Recupyl	França	02/1996	Tratamento mecânico a seco sob atmosfera inerte	Lixiviação de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Redução de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Precipitação seletiva
Tecnologia OnTo	EUA	11/2005 06/2010 11/2016	CO <sub>2</sub> supercrítico Desmontagem / Corte -	Aquecimento a 400-900 °C Solução alcalina de LiOH
Retriev	Canadá	12/2013	Tratamento mecânico úmido	Flotação e tratamento alcalino
Brunp	China	08/2018	Pirólise/Hidrometalurgia	Lixiviação de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Redução de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S ou NaHS Sem recuperação de metal

**Fonte** – Adaptado de (LAROUCHE *et al.*, 2020).

Nos processos pirometalúrgicos, o carbono e a fração grafitica são perdidos devido à combustão ou reações químicas. Somente o processo da Recupyl recupera o Li. Há processos hidrometalúrgicos para recuperação de carbono, que pode ser reciclado e utilizado na fabricação de novos ânodos, substituindo a necessidade de novas fontes primárias de carbono (MA; AZHARI; WANG, 2021).

A reciclagem direta do material ativo das LIBs é particularmente sensível ao estado de degradação das baterias, pois defeitos e impurezas acumulados durante a ciclagem ou causados por descarga excessiva e armazenamento inadequado de LIBs podem afetar a qualidade do material ativo recondicionado. A reciclagem direta não restaura completamente as propriedades iniciais dos materiais ativos. Um pré-tratamento mais complexo é necessário, para evitar contaminação cruzada de componentes de outros tipos de LIBs. A reciclagem direta utiliza menos energia e reagentes e simplifica o processo (WANG; ZHANG; ZHANG, 2016).

A pirometalurgia envolve processos de baixo benefício ambiental. A empresa Retrieve Technologies adota este processo, onde as LIBs são esmagadas em ambiente inerte e o Li é recuperado na fase líquida e enviado a outro local para posterior tratamento. A pasta sólida, rica em metais de transição, é comercializada para empresas como a Glencore (Sudbury, ON, Canadá), visando à recuperação de Co e Ni. Os produtos finais reciclados não servem como material para novas baterias e pareciam ser novamente purificados.

As principais empresas de reciclagem, resumidas na Tabela 3, operam na China, Europa, Japão e EUA. A pirometalurgia é o processo mais usados atualmente, com a hidrometalurgia fazendo parte de algumas etapas nos processos de reciclagem.

Para empresas, como SNAM e Glencore-Xstrata, o tratamento de LIBs é uma expansão de suas operações iniciais de reciclagem de baterias à base de Ni (Ni-Cd e Ni-MH) (MESHARAM; PANDEY; MANKHAND, 2014).

**Tabela 3** – Principais processos comerciais atuais para reciclagem de LIBs usados.

<b>Empresa</b>	<b>País</b>	<b>Processo utilizado</b>	<b>Produtos</b>
Xstrata (Glencore)	Suíça	Piro Domin.	Liga de Co
Inmetco	EUA	Piro Domin.	Liga Co-Ni-Fe
JX Nippon Mineração e Metais	Japão	Piro Domin.	Liga de Co
Retriev	Canadá	Crio-hidrometalurgia	Li
Umicore	Bélgica	Piro-hidrometalurgia	Co, Ni, Mn
Sumimoto	Japão	Piro-hidrometalurgia	Cu e Ni
Recupyl	França	Hidrometalurgia	Li, Co, Ni, Mn, Cu, Al
Snam	França	Pirometalurgia	Cd, Ni, Co, Fe
Accurec	Alemanha	Pirometalurgia	Al, Cu, Co, Ni e Fe
Glencore	Canadá	Piro-hidrometalurgia	Ni e Co
Batrec	Suíça	Piro-hidrometalurgia	Zn, Co, Ni, Mn e Hg
AkkuSer Ou	Finlândia	Mecânico	Materiais ativos
Tecnologia OnTo	EUA	Reciclagem direta	Materiais ativos
Dowa	Japão	Pirometalurgia	Co, Ni e Mn
Nickelhütte Aue GmbH	Alemanha	Pirometalurgia	Co, Ni e Mn
Brunp	China	Piro-hidrometalurgia	Li, Co, Ni, Mn, Cu e Al

**Fonte** – Adaptado de (LAROUCHE et al., 2020).

O processo hidrometalúrgico visa regenerar precursores de alta qualidade para síntese de novas LIBs, fechando o ciclo da economia circular. Nesse processo, há um alto consumo de reagentes e energia e a necessidade de etapas adicionais e complexas para purificação do material, aumentando o custo do processo. A empresa Umicore usa processos combinados para obter sais de Co, Mn e Ni de alta qualidade destinado à fabricação de novas LIBs, o Li é recuperado e utilizado como um aditivo de cimento de baixo valor.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa é o desenvolvimento de metodologia hidrometalúrgica para reciclagem do cátodo de LIBs de veículo elétrico e a aplicação do material reciclado no campo de geração e armazenamento de energia como pseudocapacitor.

Os objetivos específicos são:

- Caracterização do material do cátodo de LIBs exauridas de veículos elétricos, por meio de Difração de Raios X, Espectrometria de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia;
- Recuperação hidrometalúrgica do cátodo LFP das LIBs a partir de lixiviação alcalina e de lixiviação ácida;
- Síntese de ferrita de lítio ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) a partir da recuperação de ferro do cátodo das LIBs exauridas;
- Caracterização do material  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  por DRX, ICP OES, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia;
- Avaliação das propriedades eletroquímicas do material  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  para aplicação como pseudocapacitor.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. SELEÇÃO, DESCARGA, DESMANTELAMENTO E SEPARAÇÃO MECÂNICA DAS LIBs

A bateria de íons de lítio do tipo LFP (fosfato de ferro e lítio –  $\text{LiFePO}_4$ ) utilizada na pesquisa é empregada na parte elétrica de motos, sendo obtida no descarte de uma oficina mecânica. A composição química é a mesma utilizada em veículos elétricos, e apresentavam seguintes características: 14 Ah de capacidade, 12 V, peso bruto de 750 g,  $\text{CA}^2$  (23°C) de 490 A e  $\text{CCA}^3$  (-18°C) de 245 A. A descarga foi realizada conectando eletrodos de grafite ao polo negativo e positivo e mergulhando-os em uma solução de NaCl a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , até não constatar a passagem de corrente entre os terminais da bateria. O desmantelamento ocorreu de forma manual, preservando as partes internas, sendo verificado 8 células ligadas em série, e cada célula composta de involucro, cátodo, coletor de corrente do cátodo (Al), separador polimérico, ânodo, coletor de corrente do ânodo (Cu) e fiações. A célula foi desmantelada, e separados o cátodo e o ânodo, com seus respectivos coletores de corrente e material ativo. O material ativo do cátodo ( $\text{LiFePO}_4$ ) foi separado do coletor de corrente de alumínio por dois métodos: 1) raspagem mecânica com auxílio de uma espátula seguido de lixiviação com ácido cítrico e peróxido de hidrogênio e 2) trituração mecânica seguida de lixiviação com NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 3.2. RECICLAGEM HIDROMETALÚRGICA

##### 3.2.1. Método 1: Lixiviação ácida com ácido cítrico e peróxido de hidrogênio

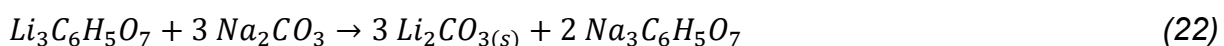
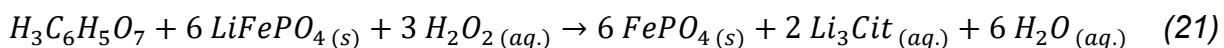
Inicialmente realizou-se a etapa de pré-tratamento. Esse pré-tratamento tem como objetivo a eliminação dos solventes e do aglomerante de fluoreto de polivinilideno (PVDF) do material do cátodo separado do coletor de corrente. Na etapa de pré tratamento, o cátodo da LFP foi calcinado a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h, em mufla sob

---

<sup>2</sup> corrente da bateria à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

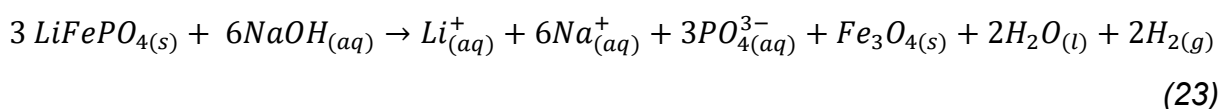
<sup>3</sup> quantidade de corrente que uma bateria pode fornecer a uma temperatura de  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ .

atmosfera. Em seguida, foi realizada a etapa de lixiviação ácida do cátodo previamente calcinado na etapa de pré-tratamento, usando-se 13,4 g de material, ativo, 134 mL de ácido cítrico (HCit) na concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> e 10 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) concentração 35% v/v como agente oxidante. A razão sólido/líquido empregada foi de 93 g L<sup>-1</sup>, à temperatura laboratorial (de 25 °C), sob agitação magnética constante e tempo de lixiviação igual a 1,5h. A reação é descrita na Equação 21. Em seguida o licor de lixiviação foi filtrado a vácuo e com uso de NaOH 10 mol L<sup>-1</sup> elevou-se o pH para 7, realizando em seguida uma centrifugação. Após, elevou-se o pH para 9 e adicionado 7 mL de solução de carbonato de sódio a 6,0 mol L<sup>-1</sup> a 95°C, onde esperava-se formar o material sólido de acordo com a Equação 22, após a solução permanecer por 4 h a 95 °C .

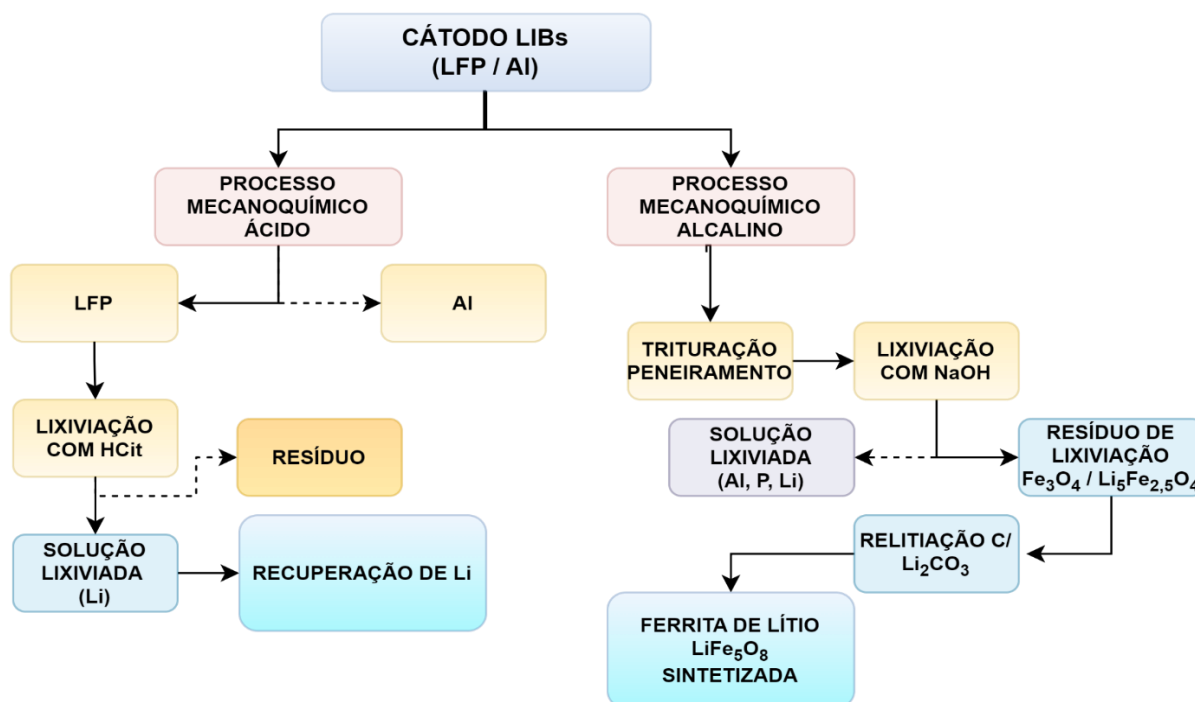


### 3.2.2. Método 2: Lixiviação alcalina com NaOH

Na etapa de pré-tratamento, realizou-se a calcinação como no método 1 e depois fez-se a trituração mecânica do material do cátodo com o coletor de corrente de Al. A massa de 15 g do cátodo da LFP exaurida (material ativo com coletor de corrente), foi triturada em almofariz e com pistilo, em seguida, lixiviada com 0,5 L de NaOH 10 mol L<sup>-1</sup> sob agitação a temperatura de 25 °C (Equação 23). Após, a mistura foi filtrada e o material sólido lavado com água deionizada e seco a 60 °C. O processo de reciclagem hidrometalúrgica está resumido na Figura 8.



**Figura 8** – Fluxograma do processo de reciclagem mecanoquímica do cátodo LFP de LIBs exauridas.



Fonte – o próprio autor.

### 3.3. SÍNTESE E APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA DE $\text{LiFe}_5\text{O}_8$

Para a síntese da ferrita  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , foi realizada uma etapa de litição térmica do material precursor obtido a partir do método 2. Uma mistura contendo 3,0 g do resíduo de lixiviação no método 2 e 0,43 g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  foi calcinada a 800 °C por 5 h sob atmosfera de oxigênio, com formação de 2,4127 g de material sintetizado.

Para os testes eletroquímicos preparou-se um compósito contendo o material eletroativo  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  e *carbon black* na proporção m/m de 90:10. A massa de 9,00 mg de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  e 1 mg de *carbon black* foi dispersa em 400  $\mu\text{L}$  de álcool isopropílico e 100  $\mu\text{L}$  de *nafion*, resultando na relação s/l de 10 mg / 500  $\mu\text{L}$ . Em seguida, submeteu-se o sistema a sonicação por 1 h.

Para o preparo do eletrodo de trabalho utilizou-se um substrato de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro (área geométrica de 0,19  $\text{cm}^2$ ). Sobre o substrato de carbono vítreo adicionou-se 7  $\mu\text{L}$  do compósito por meio de duas adições de 3,5  $\mu\text{L}$ , equivalente a massa 0,126 mg. O eletrodo foi seco na temperatura de 60 °C em uma estufa durante o período 24 h. Para os testes eletroquímicos empregou-se o sistema convencional de três eletrodos: eletrodo compósito de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  como eletrodo de trabalho, grafite como contra eletrodo e eletrodo de  $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$  1,0  $\text{mol L}^{-1}$  como

eletrodo de referência. Todas as medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito.

Os testes de voltametria cíclica de varredura potencioestática foram realizados a partir do potencial de circuito e nos intervalos de potencial de (1,5 a -1,5) V e de (0,5 a -1,75) V. As medidas foram iniciadas no potencial de circuito aberto com varredura direta no sentido anódico até o potencial de 0,5 V com retorno sentido catódico até -1,75 V. Foi realizado um estudo da velocidade de varredura empregando os valores de 125, 100, 75, 50, 25, 10,5 e 1 mV s<sup>-1</sup>.

Os testes de carga e descarga foram realizados pelo método de galvanostático. No processo de carga foi aplicada a corrente constante de  $9 \cdot 10^{-5}$  A (0,7 A g<sup>-1</sup>) até o potencial de 0,5 V. Em seguida foi aplicada a corrente de  $-9 \cdot 10^{-5}$  A (0,7 A g<sup>-1</sup>) até o potencial de -1,75 V (descarga), sendo monitorado os tempos de carga e de descarga.

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O material catódico exaurido foi seco e caracterizado por difração de raio X (DRX), espectroscopia Raman, espectrometria com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX). A caracterização do material reciclado foi realizada por DRX e ICP-OES.

As medidas de DRX foram realizadas no difratômetro da Brucker equipado com sistema de difração básico, software de análise, arquivos PDF, suporte para amostras, filtro, monocromador, sistema ótico que permite trabalhar com feixe focado ou em paralelo, radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418$  Å) e ângulo de difração  $2\theta$  variado de 5 ° a 80 ° em intervalos de 0,02 °.

As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas com um microscópio confocal Alpha 300R (Witec), usando-se como fonte de excitação um laser de Nd:YAG (comprimento de onda = 532 nm) e uma lente Nikon com aumento de 100 vezes (NA = 0,90).

As análises por ICP-OES foram realizadas no equipamento Perkin Elmer Optima 7000DV, utilizando argônio de pureza 99,999% para gás do plasma e nitrogênio pureza 99,999% para gás nebulizador. Para a análise do material catódico da bateria, foram dissolvidos 2,0 g de material em 100,0 mL de água régia, e diluído

em 10 vezes.

A caracterização dos materiais por MEV e EDS realizou-se no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM, modelo 840A equipado com detector de energia dispersiva de raios X (EDS).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

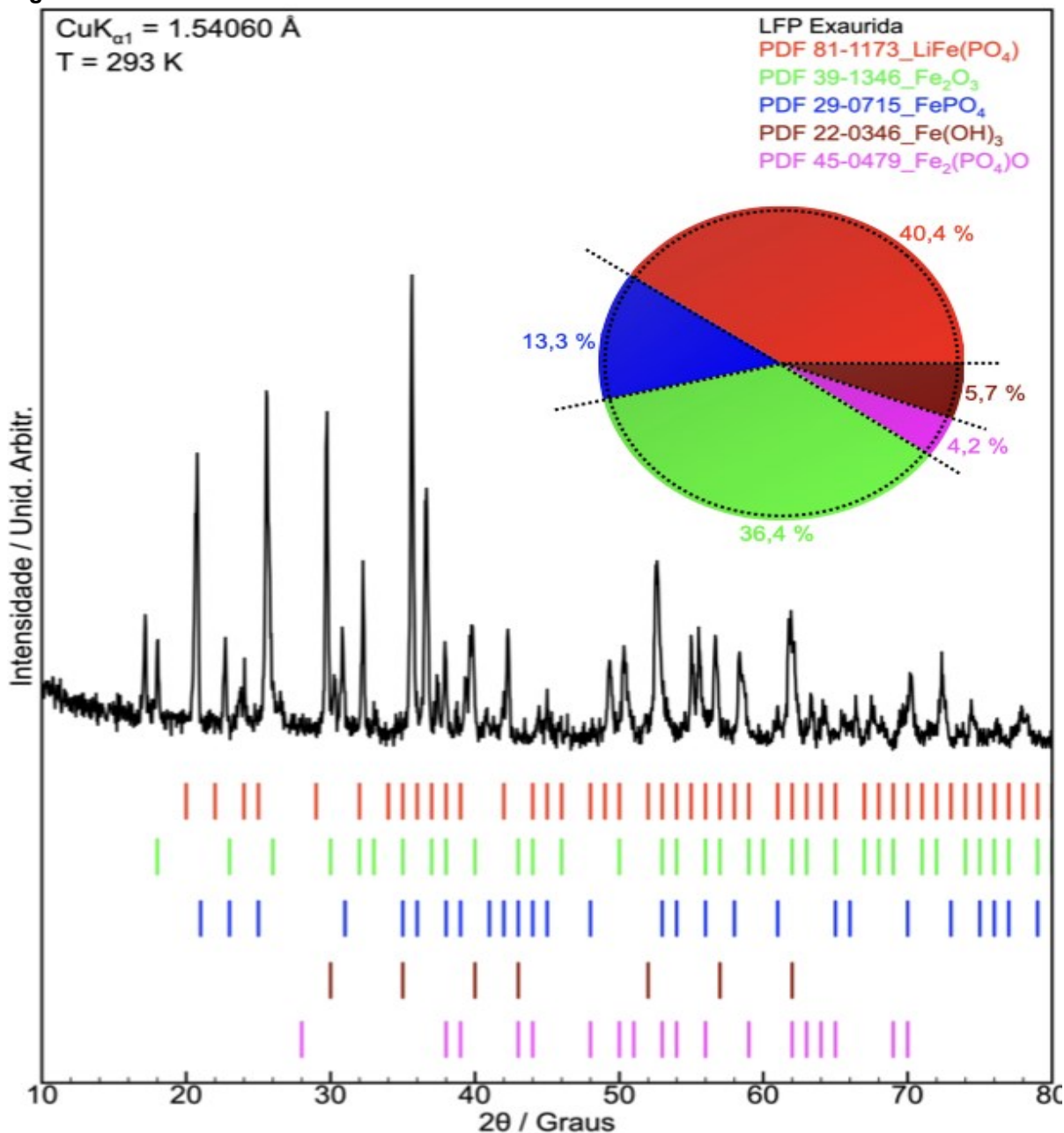
### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO CÁTODO EXAURIDO DE LIBs DO TIPO LFP POR DRX, ESPECTROSCOPIA RAMAN, ICP-OES, MEV E EDS

A caracterização do material catódico exaurido da bateria LFP foi realizada por DRX, Espectroscopia Raman, ICP-OES e MEV . O difratograma típico está representado na Figura 9. As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio das fichas “*Powder Diffraction Files*” (PDF), através do banco de dados do “*International Centre for Diffraction Data*” (ICDD). O cálculo das proporções das fases foi realizado pelo método semiquantitativo por meio do Software DiffractEVA 4.3 da Bruker. A presença de cinco fases distintas pôde ser identificada. A fase  $\text{LiFePO}_4$  (PDF 81-1173) com um sistema de rede cristalina ortorrômbico e um grupo espacial do tipo Pmna, apresentando um percentual de fase de 40,4%. Uma outra fase determinada foi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF 39-1346) que apresenta uma rede cristalina cúbica e um grupo espacial P4132, com um percentual de fase de 36,4%. A fase  $\text{FePO}_4$  (PDF 29-0715) com rede cristalina hexagonal e grupo espacial P321, apresenta um percentual de fase de 13,3%. A fase  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  foi indexado pelo PDF 22-0346 onde possui um sistema cristalino do tipo cúbico e com um percentual de 5,7%. Por fim foi determinada a fase  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  (óxido de bis fosfato de ferro (III)) pelo PDF 45-0479 com sistema cristalino tetragonal e grupo espacial I41/amd e com um percentual de fase de 4,2%.

Durante a descarga (inserção de íons lítio), o  $\text{FePO}_4$  é convertido de volta em  $\text{LiFePO}_4$ , restaurando a estrutura original. No entanto, em alguns casos, intermediários como  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  podem aparecer devido a reações secundárias, possíveis degradações ou alterações na estrutura cristalina do material. Esses compostos podem surgir como subprodutos de ciclos profundos ou em condições operacionais específicas, e tendem a afetar negativamente o desempenho eletroquímico da bateria, especialmente em termos de capacidade de ciclagem e estabilidade. Os padrões de DRX caracterizados indicam uma transformação do cátodo da bateria LFP em outros compostos após as ciclagens ocorridas ao longo da vida útil da mesma. A transformação da estrutura do fosfato de ferro e lítio provoca perda de integridade da estrutura e a formação de rachaduras, o que prejudica o mecanismo de intercalação/desintercalação de  $\text{Li}^+$  e afeta a capacidade das células

de armazenar energia, e leva ao fim da sua vida útil (BIRKL et al., 2017)(KASSEM; DELACOURT, 2013).

Figura 9 – DRX do cátodo da bateria LFP exaurida.



Fonte – o próprio autor.

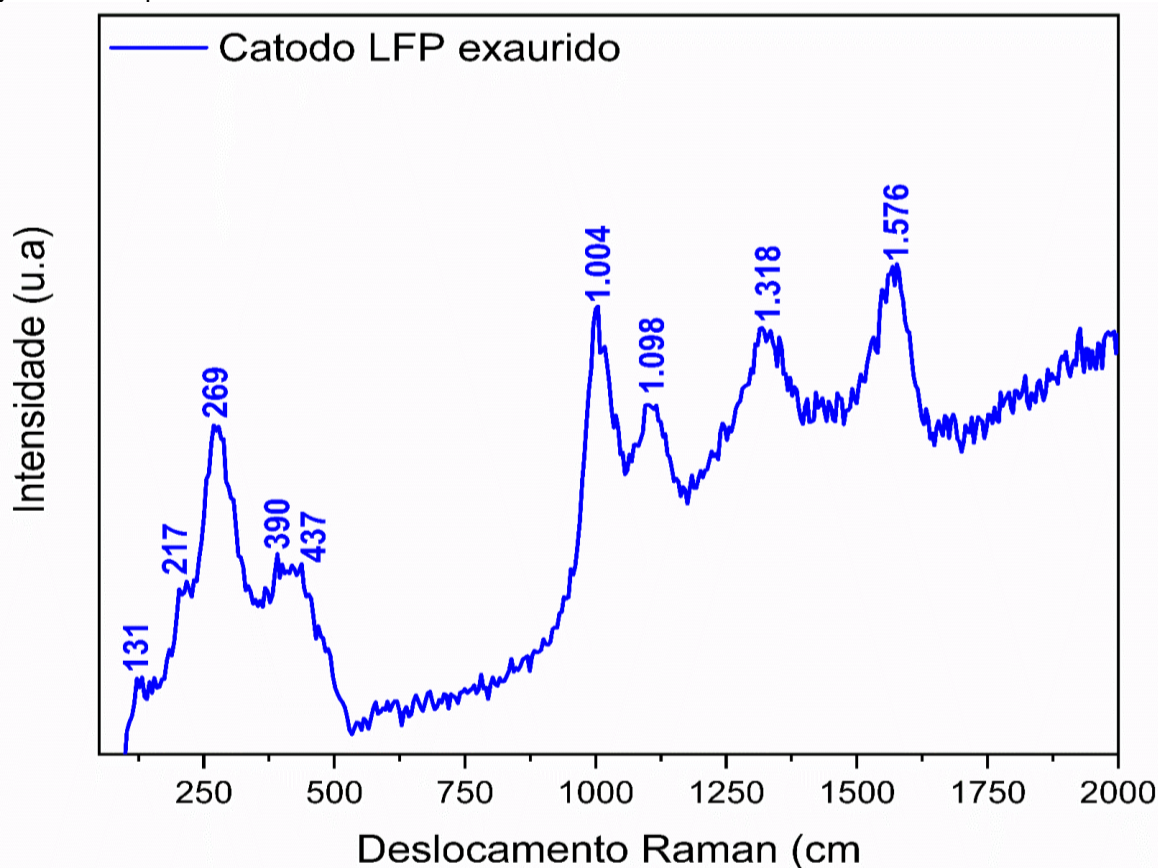
A Figura 10 apresenta o espectro Raman do material do cátodo da bateria LFP exaurida. O espectro apresenta um pico característico em  $437\text{ cm}^{-1}$ , associado ao modo vibracional da rede cristalina de  $\text{LiFePO}_4$ . A região associada ao comprimento de onda aproximado de  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos modos vibracionais de estiramento interno do íon fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) em  $\gamma\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , podendo variar

dependendo das condições de medição e composição da amostra. Segundo MARKEVICH (2011), pode ocorrer uma interpretação errônea do gráfico de Raman de  $\text{LiFePO}_4$ . Segundo o autor, as bandas do espectro referente às vibrações de  $\text{PO}_4^{3-}$  podem ser deslocadas em função da potência do laser. Este fato atribuído a “decomposição induzida por laser oxidativo de pó de olivina de  $\text{LiFePO}_4$  revestida com carbono”, altera de três bandas em  $950\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$  para uma banda larga com dois máximos entre  $990\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ . As bandas observadas entre  $950\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$  podem corresponder ao aquecimento de  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  monoclinico (forma  $\alpha$ ) causado pela incidência do laser, formando uma fase ortorrômbica de  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  com uma simetria maior que a forma  $\alpha$ , ocorrendo um número menor de picos. A formação de  $\gamma$  de  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  é resultante da oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo este o motivo da não formação de  $\text{FePO}_4$  com bandas características em  $437\text{ cm}^{-1}$ ,  $1004\text{ cm}^{-1}$  e  $1098\text{ cm}^{-1}$ . A fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com bandas em  $217\text{ cm}^{-1}$  e  $269\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações  $A_{1g}$  e  $E_g$  em  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , presente na estrutura do  $\text{LiFePO}_4$  e  $390\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibrações de flexão (*bending band*) O-Fe-O de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (MARKEVICH et al., 2011).

As bandas entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao carbono, as bandas D (Desordem) e G (Grafitica) do carbono, sendo a banda D, em  $1318\text{ cm}^{-1}$ ., atribuída a defeitos como desordem do ângulo de ligação, desordem do comprimento da ligação, vagas e defeitos de borda. A banda G em  $1536\text{ cm}^{-1}$ , corresponde ao espelhamento de primeira ordem do modo  $E_{2g}$  referente ao alongamento da ligação de todos os pares de átomos  $sp^2$  em ambos os anéis e cadeias. A banda D pode ser atribuída a um mecanismo de dupla ressonância, podendo ser representadas como banda 2D e G' onde a banda 2D é sensível à ordem de empilhamento do carbono grafitico ao longo do eixo c (MARKEVICH et al., 2011).

As baterias comerciais de LFP possui revestimento de carbono no cátodo, mostrando uma ampla banda 2D, sendo que o tamanho das fases e a natureza da fonte de carbono influenciam na largura e intensidade das bandas D e G (SWAIN et al., 2015).

**Figura 10** – Espectro Raman do material catódico de bateria LFP.



**Fonte** – o próprio autor.

Para determinar a caracterização elementar do material do cátodo da bateria exaurida do tipo LFP foi realizada a medida por ICP-OES. Os resultados estão descritos na Tabela 4, onde pode ser verificado elementos compatíveis com fosfato de ferro, lítio e alumínio e traços de Mn, Ni e Co. O material do cátodo contém  $1,48 \text{ mol kg}^{-1}$  de Li,  $4,36 \text{ mol kg}^{-1}$  de P e  $3,71 \text{ mol kg}^{-1}$  de Fe, que estão de acordo com as fases indexadas no DRX. O material catódico contém traços de alumínio ( $0,08 \text{ mol kg}^{-1}$ ) e de cobre ( $0,07 \text{ mol kg}^{-1}$ ) provenientes dos coletores de corrente da LIBs.

**Tabela 4** – Resultado de ICP-OES do material catódico.

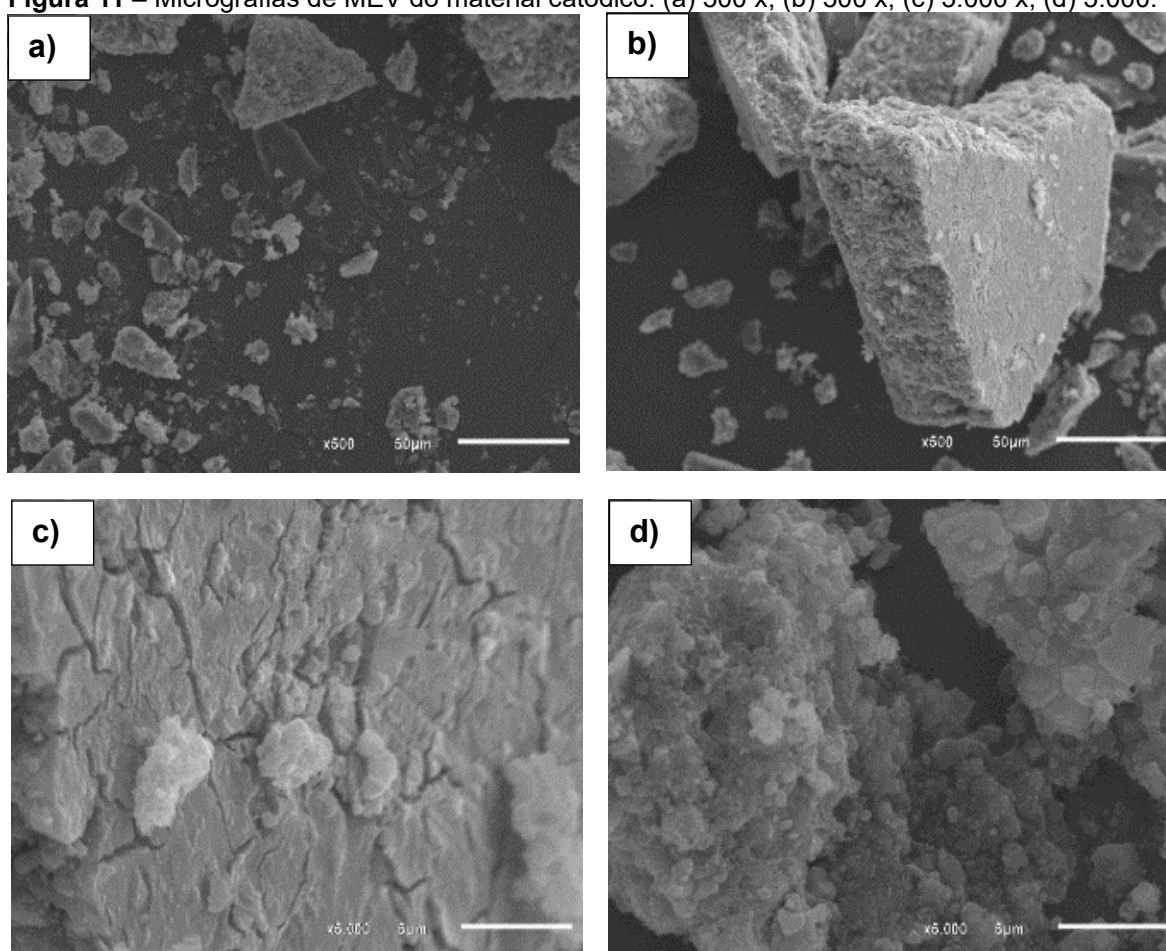
AM 01	Unid.	Al	Cu	Fe	P	Li	Mn	Ni	Co
MM	$\text{g mol}^{-1}$	26,982	63,546	55,845	30,974	6,941	54,938	58,693	58,933
RES.	$\text{mg Kg}^{-1}$	21.781	4.493	207.180	135.114	10.263	84,2	<218	70,3
	$\text{mol Kg}^{-1}$	0,0807	0,0707	3,7099	4,3622	1,4786	0,0015	-	0,0012

MM: Massa molecular; LQ: Limite de quantificação; RSD: Desvio padrão relativo; RES: Resultado.

**Fonte** – o próprio autor.

A Figura 11, correspondentes a micrografia do cátodo da bateria LFP exaurida, onde são observados aglomerados de partículas sem morfologia definida. A superfície porosa é característica do material, com geometria irregular e aglomerada (SAHU; DEVI, 2023), pois garante uma boa condutividade iônica e eficiência no transporte de carga. Os aglomerados sem uniformidade no tamanho das partículas, como o apresentado pode ocorrer durante o processo de fabricação da LIB ou como resultado do ciclo de carga-descarga. A morfologia do material ativo da bateria vai depender de fatores como: design da bateria, método de fabricação e as condições de operação.

**Figura 11** – Micrografias de MEV do material catódico. (a) 500 x, (b) 500 x, (c) 5.000 x, (d) 5.000.



**Fonte** – o próprio autor.

A caracterização do cátodo exaurido por EDS corrobora com os resultados obtidos por ICP OES. A Tabela 5 apresenta o percentual dos elementos presentes na amostra, sendo observado elevado percentual de P, Fe e O associados ao LFP. A amostra apresentou o percentual atômico de 0,06 de Mg devido o emprego do elemento como dopante e 46,15% de C devido a adição de grafite no material ativo

para aumentar a condutividade elétrica e estabilidade do cátodo (ZHOU et al., 2022). Foi identificado Al do coletor de corrente catódico e F do eletrólito em concentração traço.

**Tabela 5** – Percentual elementar na LFP exaurida.

E	Z	Atom (%)
<b>Carbono (C)</b>	6	46,15
<b>Oxigênio (O)</b>	8	32,68
<b>Flúor (F)</b>	9	13,91
<b>Ferro (Fe)</b>	26	2,58
<b>Ouro (Au)</b>	79	0,37
<b>Fósforo (P)</b>	15	2,31
<b>Alumínio (Al)</b>	13	1,95
<b>Magnésio (Mg)</b>	12	0,06
SOMA		100,00

**Fonte** – o próprio autor.

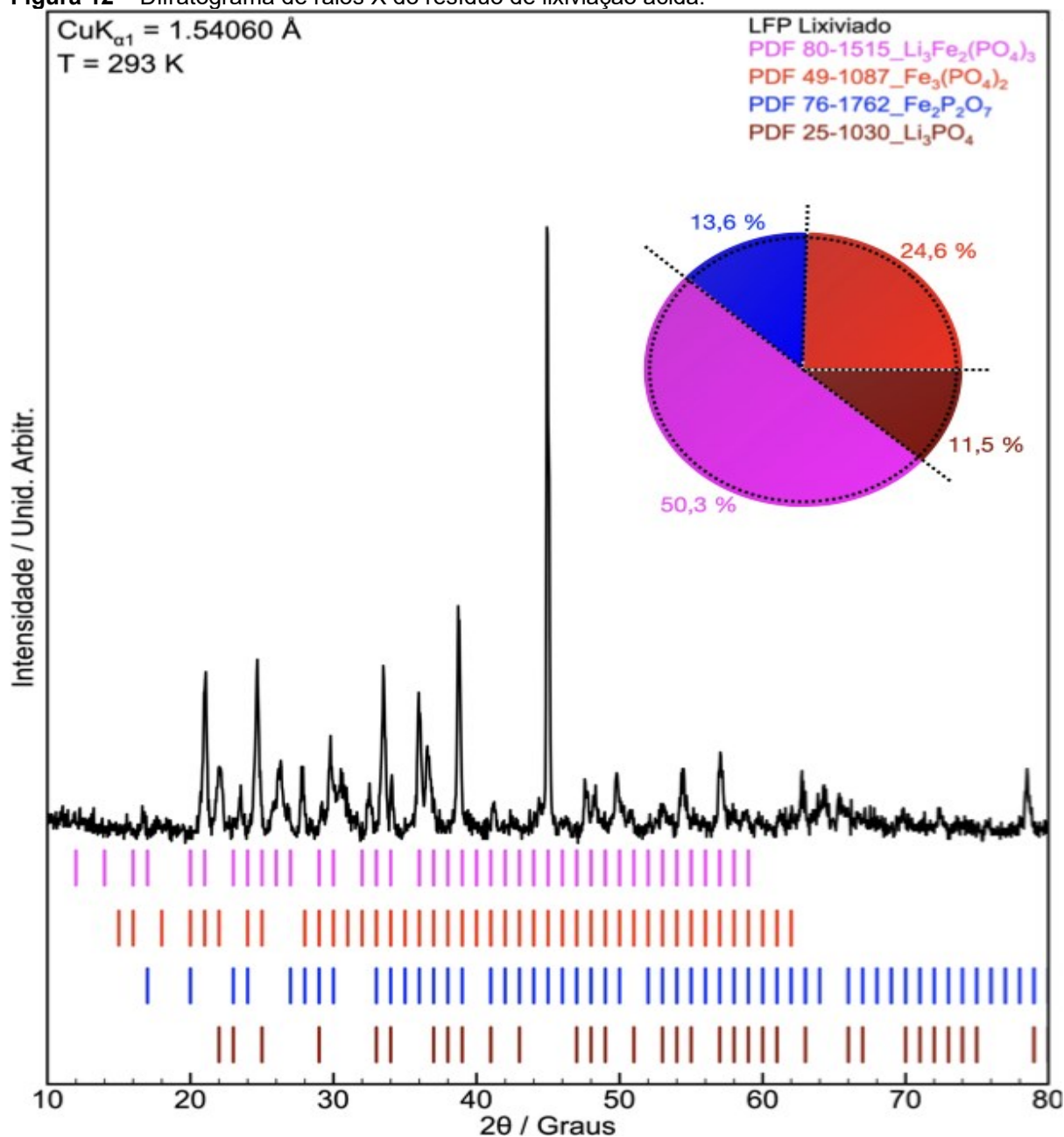
Em síntese, os dados obtidos confirmam que o material investigado é proveniente de uma bateria exaurida do tipo LFP. O espectro de DRX identificou, além de  $\text{FePO}_4$  e  $\text{LiFePO}_4$ , compostos resultantes de reações secundárias ao longo do ciclo de vida da bateria de íons de lítio, que contribuem para o seu desgaste e perda de eficiência, com esses achados sendo validados também pela análise espectroscópica de Raman. As imagens obtidas por MEV reforçam essa conclusão, ao revelarem grãos de tamanho irregular, característicos de baterias degradadas. Além disso, a análise por ICP-OES não identificou quantidades significativas de metais estranhos à composição original da LIB, sugerindo que a presença desses elementos pode estar relacionada à dopagem ou a resíduos do minério utilizado na síntese do  $\text{LiFePO}_4$ .

#### 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FORMADOS NA RECICLAGEM HIDROMETALURGICA PELO MÉTODO 1

O difratograma apresentado na Figura 12 é do resíduo de lixiviação do cátodo da bateria LFP, tendo o ácido cítrico (HCit) como agente lixiviante e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio das fichas “*Powder Diffraction Files*” (PDF), através do banco de dados do “*International Centre*

for Diffraction Data” (ICDD). O cálculo das estimativas das fases foi realizado pelo método semiquantitativo por meio do Software DiffractEVA 4.3 da Bruker. Podem ser identificadas quatro fases distintas. Pelo PDF 80-1515 identifica-se o  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  com um sistema de rede cristalina monoclinico e um grupo espacial do tipo P21/n e com um percentual de fase de 50,3%.

Figura 12 – Difratoograma de raios X do resíduo de lixiviação ácida.



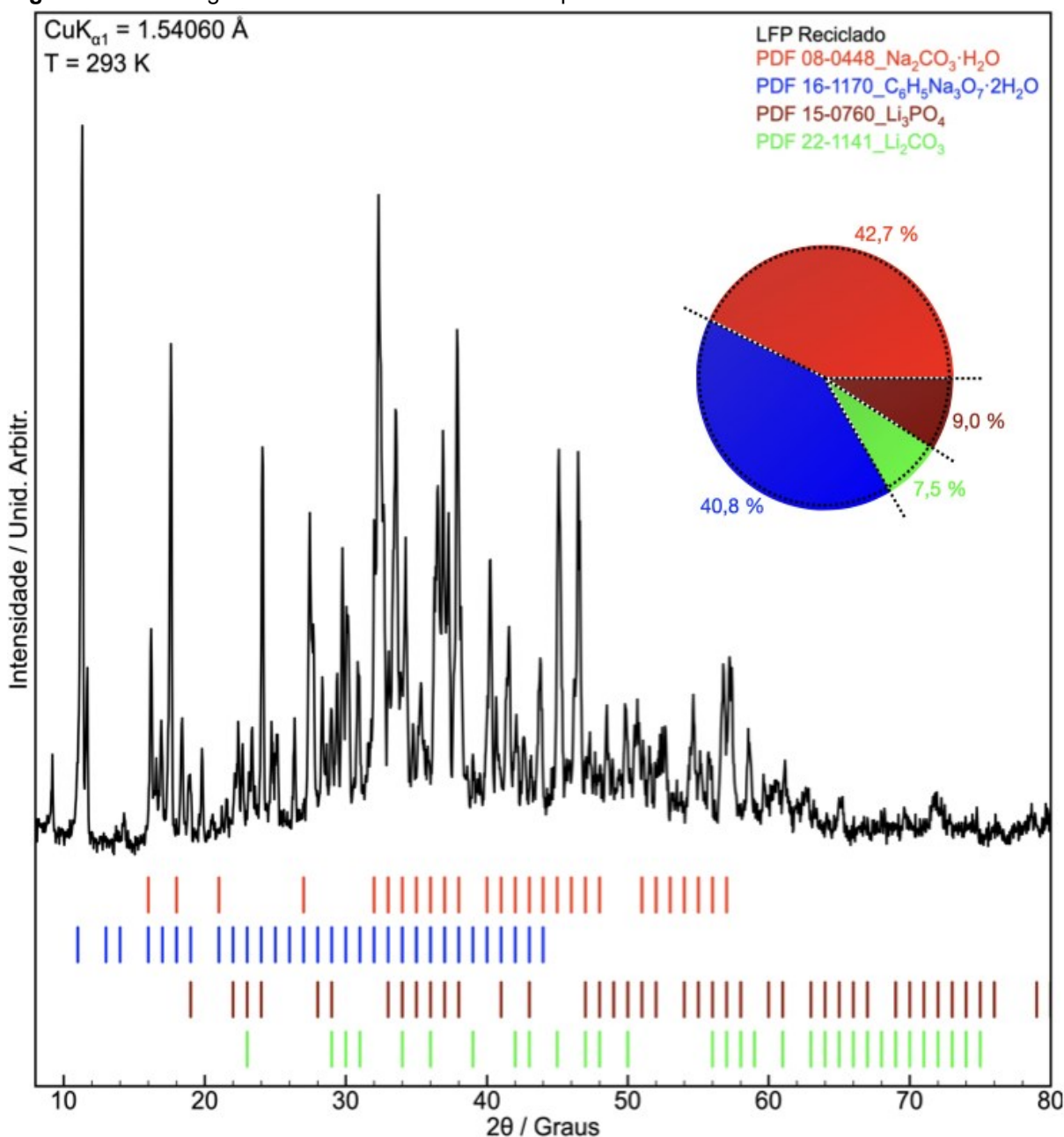
Fonte – o próprio autor.

Uma outra fase determinada, conforme Figura 12 foi o  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  com PDF 49-1087, onde apresenta uma rede cristalina monoclinico e um grupo espacial P21/c e

com um percentual de 24,6%. A fase  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  com PDF 76-1762 com rede cristalina triclínica e grupo espacial C-1 e um percentual de fase de 13,6%. Mais uma fase foi indexada com fórmula  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (PDF 25-1030) onde possui um sistema cristalino do tipo ortorrômbica e com grupo espacial Pmn21 e assim com um percentual de 11,5%.

O material reciclado a partir da fase líquida e precipitada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi caracterizado por DRX, conforme a Figura 13, onde as fases cristalinas foram identificadas com o auxílio das fichas “*Powder Diffraction Files*” (PDF), através do banco de dados do “*International Centre for Diffraction Data*” (ICDD).

**Figura 13** – Difratoograma de raios X do material recuperado.



Fonte – o próprio autor.

O cálculo das estimativas das fases foi realizado pelo método semiquantitativo por meio do Software DiffractEVA 4.3 da Bruker, onde puderam ser indexadas as fases distintas:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PDF 08-0448) com um sistema de rede cristalina ortorrômbica e grupo espacial do tipo Pca21, com um percentual de fase de 42,7%;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF 16-1170) com uma rede cristalina monoclinica e grupo espacial C2/c, com um percentual de 40,8%;  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (PDF 15-0760) onde possui um sistema cristalino do tipo ortorrômbica e grupo espacial Pmnb, com um percentual de 9,0%;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (PDF 22-1141) com um sistema cristalino do tipo monoclinica e grupo espacial C2/c, com um percentual de 7,5%.

A reciclagem hidrometalúrgica do cátodo da bateria LFP pelo método 1 resultou na formação de vários subprodutos, através de reações paralelas, juntamente com o produto final esperado. Para melhorar o processo de reciclagem foi desenvolvido um outro processo para viabilizar a utilização do material reciclado na síntese de um novo material e este com possível aplicação tecnológica. Desta necessidade foi aplicada a reciclagem hidrometalúrgica pelo método 2.

#### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FORMADOS NA RECICLAGEM HIDROMETALURGICA PELO MÉTODO 2

A Figura 14.a apresenta o difratograma de raios X da amostra do cátodo LFP exaurido, após a etapa de trituração e peneiramento (processo mecânico). Após a trituração e peneiramento as fases cristalinas indexadas são: alumínio, proveniente do coletor de corrente catódico (PDF 00-004-0787), fosfato de ferro e lítio –  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (PDF 010801515), óxido de ferro e lítio (PDF 96 100 8562) e carbono (PDF 010800017). A lixiviação alcalina de cátodos de baterias de íon-lítio (LIBs), especificamente do tipo LFP com coletor de corrente de alumínio, foi realizada utilizando NaOH como agente lixiviante.

A Tabela 6 apresenta os resultados da caracterização do lixiviado por ICP OES. O resultado do processo químico com NaOH é eficiente para remoção do alumínio proveniente do coletor de corrente e da lixiviação seletiva de Li e P. O NaOH é um agente lixiviante eficaz para a recuperação de Li, P e Al dos cátodos de  $\text{LiFePO}_4$  com baixa lixiviação de Fe, sendo um processo de maior seletividade (YANG, W. et al., 2024). A baixa taxa de lixiviação do Fe pode ser considerada vantajosa para o

processo de recuperação de outros metais, pois simplifica a separação dos componentes lixiviados, permanecendo o ferro na forma de óxidos de ferro insolúvel.

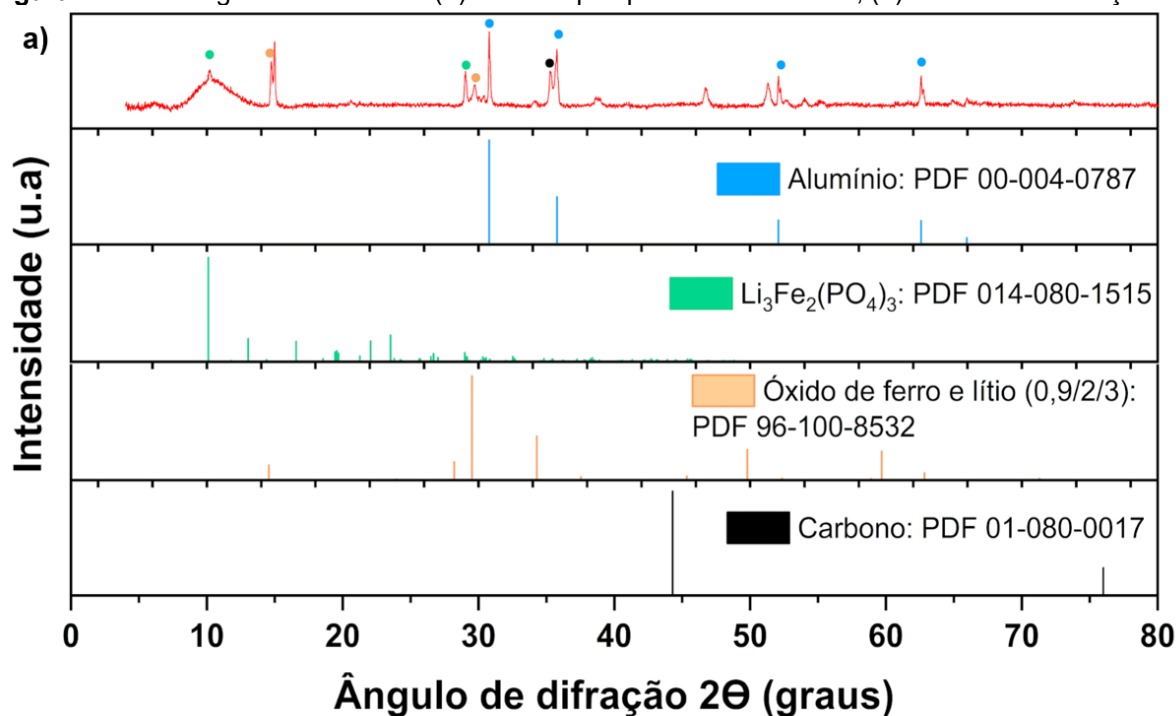
**Tabela 6** – Caracterização elemental por ICP OES do lixiviado alcalino.

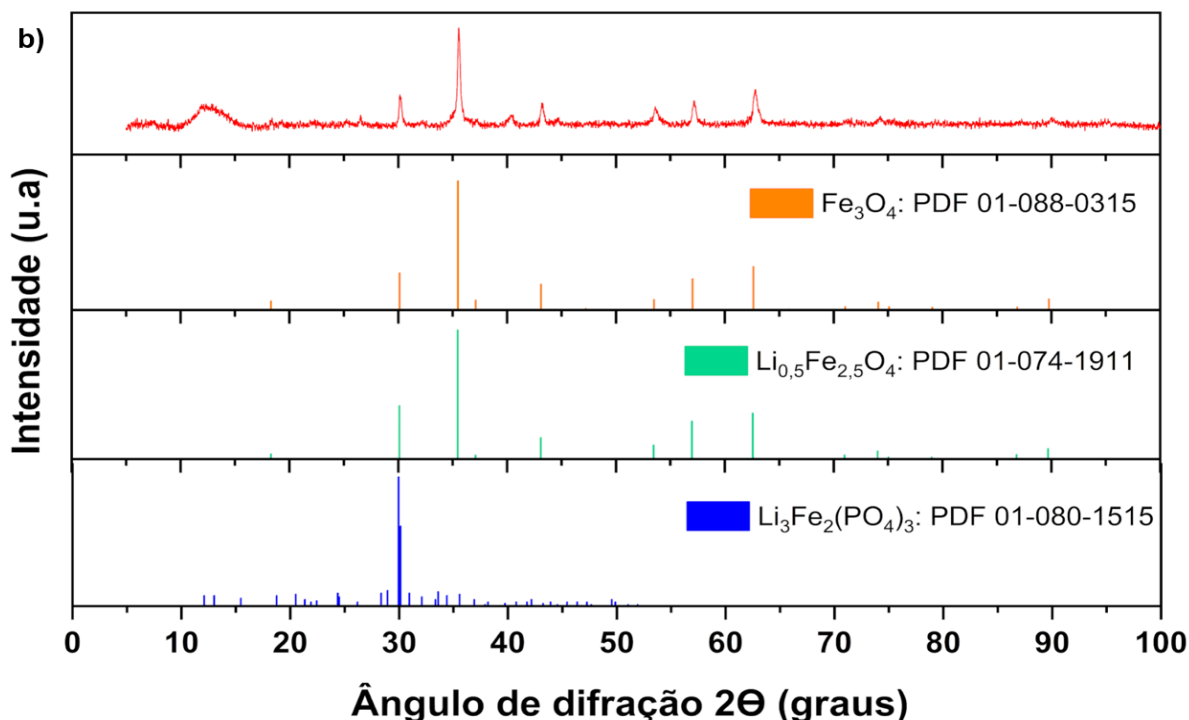
	Al	Fe	Li	P
Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	3.919	13,5	216	922
Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	0,1452	0,0002	0,0311	0,0298

Fonte – o próprio autor

A Figura 14.b apresenta o difratograma de raios X do resíduo de lixiviação alcalina. A presença de Al não é indexada na amostra, indicando que a lixiviação alcalina é eficiente para remoção do coletor de corrente. Após a lixiviação é possível observar mudanças estruturais do material catódico sendo indexado as fases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, óxido de ferro e lítio, Li<sub>5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub>, e fosfato de ferro Fe<sub>7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, indicando que a lixiviação do LFP não foi completa, restando Li e P no resíduo. O Li<sup>+</sup> no filtrado foi estocado para recuperação e purificação. Neste estágio, o resíduo foi utilizado como material de partida junto com o Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comercial na síntese de ferrita de lítio (LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>).

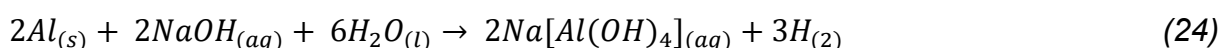
**Figura 14** – Difratograma de raios X. (a) cátodo após processo mecânico, (b) resíduo de lixiviação.





Fonte – o próprio autor.

O primeiro trabalho que aborda a lixiviação alcalina de cátodos LFP foi publicado em 2024 por Yang e colaboradores (YANG, W. et al., 2024). No atual trabalho, estudou-se a lixiviação alcalina do cátodo LFP e a eliminação da etapa de pré-tratamento empregada para separação do cátodo do coletor de corrente de alumínio, sendo realizada a lixiviação do coletor, concomitante a lixiviação do cátodo, sendo o processo descrito na Equação 24.



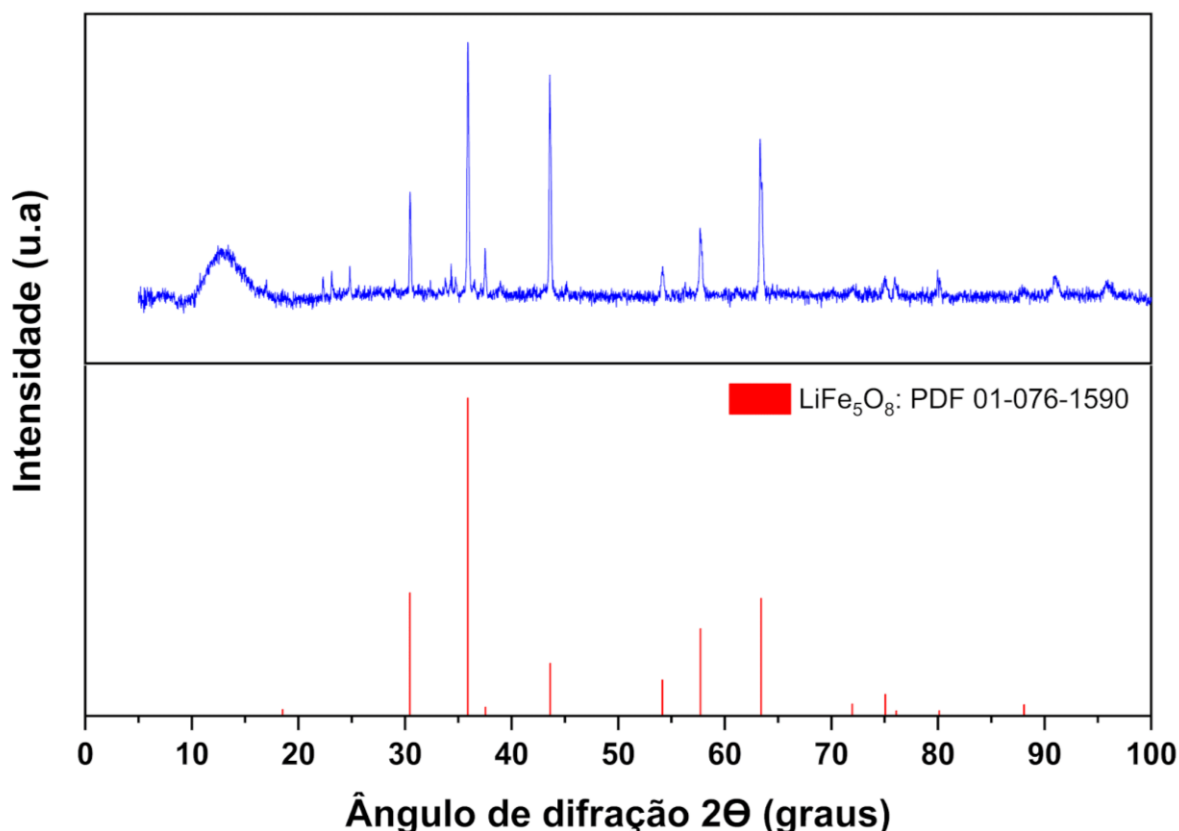
#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DE LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> POR DRX, ESPECTROSCOPIA RAMAN, ICP OES, MEV E EDS

A partir do resíduo de lixiviação alcalina foi sintetizada a ferrita de lítio pelo método de litiação em estado sólido. A análise de DRX, mostrado na Figura 15, revelou picos bem definidos que foram indexados a ferrita de lítio, LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, de acordo padrão de difração do *International Centre For Diffraction Data (ICDD Reference Code: 01-076-1590)*. A formação da ferrita de lítio a partir da decomposição térmica de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é descrito na literatura em duas etapas, sendo a etapa i) a decomposição térmica do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na presença de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e a etapa ii) a síntese de estado sólido

e reordenamento cristalino para a formação de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (COOK; MANLEY, 2010). A ferrita de lítio pode existir com estruturas ordenadas ( $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ ) ou desordenadas ( $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ ), dependendo das condições de síntese (COOK; MANLEY, 2010).

A fase ordenada de  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  é caracterizada por uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), em que os íons de lítio  $\text{Li}^+$  e ferro  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos da estrutura do tipo espinélio na razão molar de 1:3 e a fase desordenada de  $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  é formada em temperaturas mais baixas ou em atmosferas controladas que promovem a redução química ou a introdução de desordens estruturais (VERMA et al., 2005). Nesta configuração, os átomos de lítio e ferro podem ocupar posições aleatórias nos sítios cristalinos, resultando em uma estrutura menos organizada (WANG, X. et al., 2005). A presença de desordens estruturais na fase desordenada é evidenciada por uma ampla distribuição de picos de difração de raios X, muitas vezes com uma sobreposição de planos de cristal que indicam variações na disposição atômica. Os padrões de difração experimental revelaram picos bem definidos nos ângulos de  $2\theta$  de  $35,8^\circ$ ,  $43,6^\circ$ ,  $54,1^\circ$ ,  $57,8^\circ$  e  $63,1^\circ$  que correspondem aos planos de cristal da estrutura espinélio cúbica do  $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  desordenada (JULIEN et al., 2006).

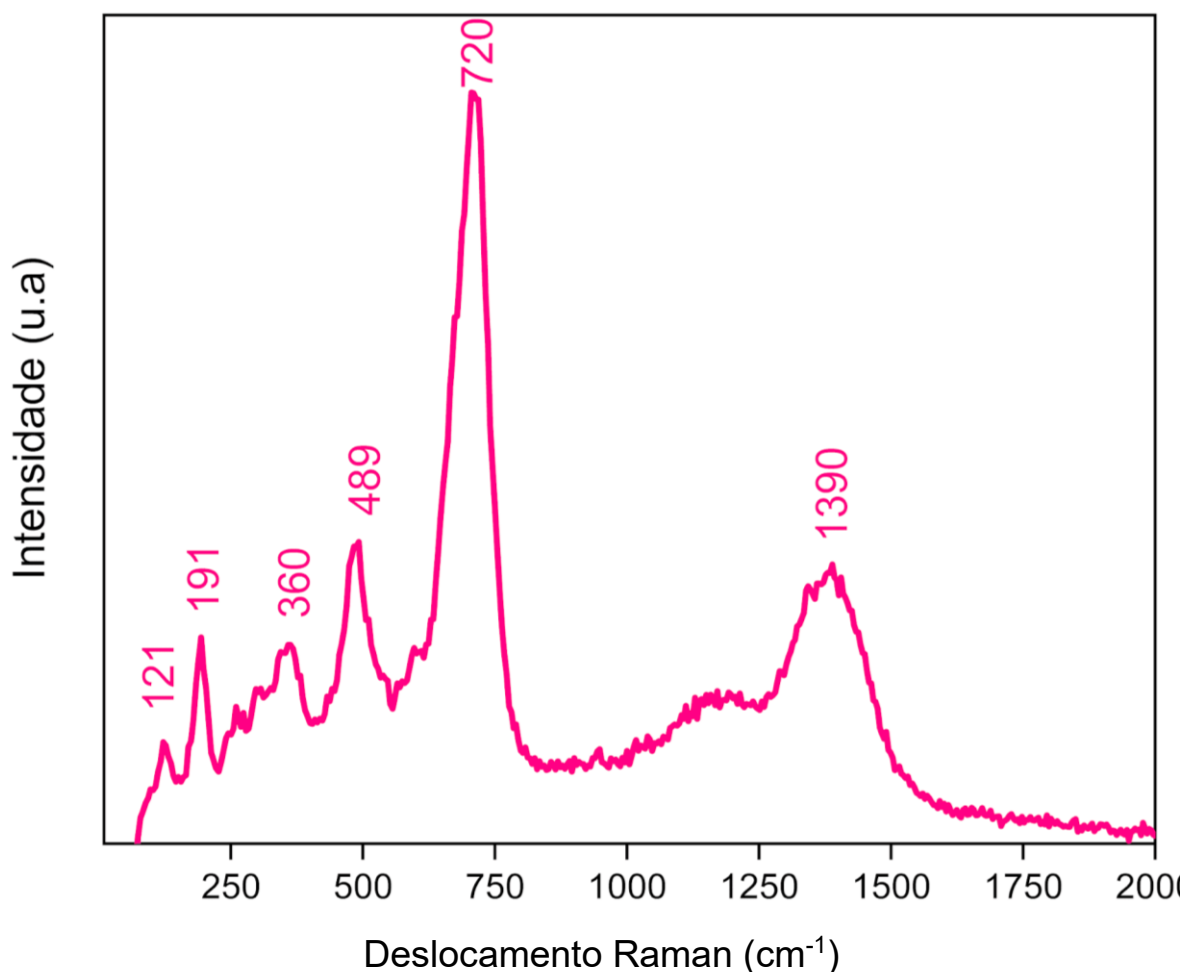
Figura 15 – Difratoograma de raios X do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .



Fonte – o próprio autor.

Para complementar a caracterização estrutural da ferrita de lítio realizada por DRX e identificar as fases presentes, se  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  e/ou  $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ , fez-se a análise por espectroscopia Raman. O espectro Raman obtido apresenta picos bem definidos na região de  $720\text{ cm}^{-1}$ ,  $360\text{ cm}^{-1}$  e  $489\text{ cm}^{-1}$  associadas a vibrações da rede cristalina do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , observadas para ambas as fases ( $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  e  $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ ). A fase  $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  é confirmada na amostra. A fase  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  não foi identificada devido à ausência de picos bem definidos na região de  $201\text{ cm}^{-1}$  e  $610\text{ cm}^{-1}$ , que são característicos desta fase (COOK; MANLEY, 2010). A caracterização identificou ainda segregações de fases cristalinas no material. O pico na região de  $111\text{ cm}^{-1}$  é característico de  $\alpha\text{-Li}_2\text{FeO}_3$  e o pico em  $291\text{ cm}^{-1}$  da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (MAHSHID CHIREH; MAHMOUD NASERI, 2019; BASAVEGOWDA; MISHRA; LEE, 2017). O pico largo na região  $1300\text{ cm}^{-1}$  é característico da  $\alpha\text{-Li}_2\text{FeO}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (MAHSHID CHIREH; MAHMOUD NASERI, 2019) indicando que o material formado é um óxido misto de  $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8/\alpha\text{-Li}_2\text{FeO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

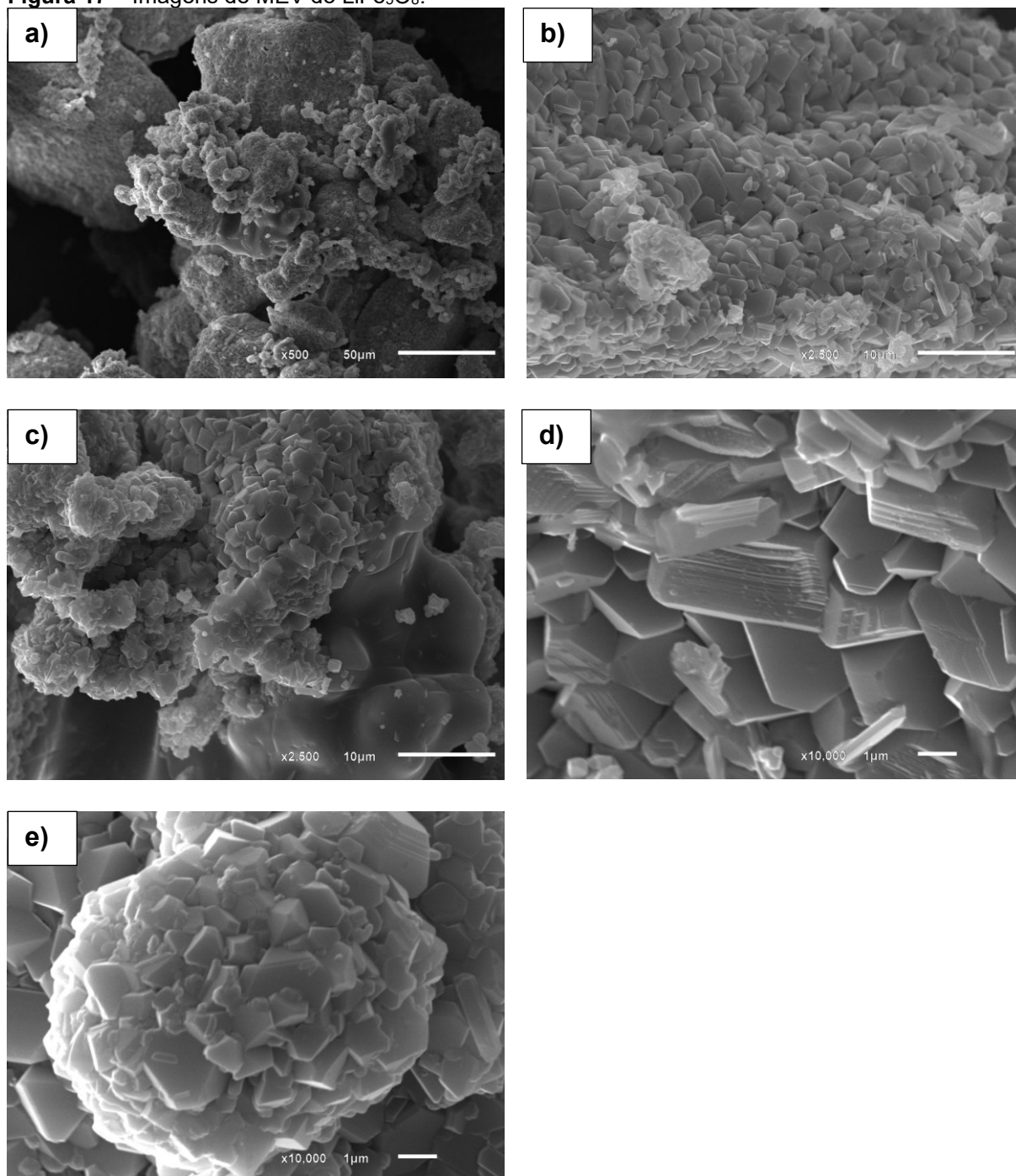
**Figura 16** – Espectro Raman do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .



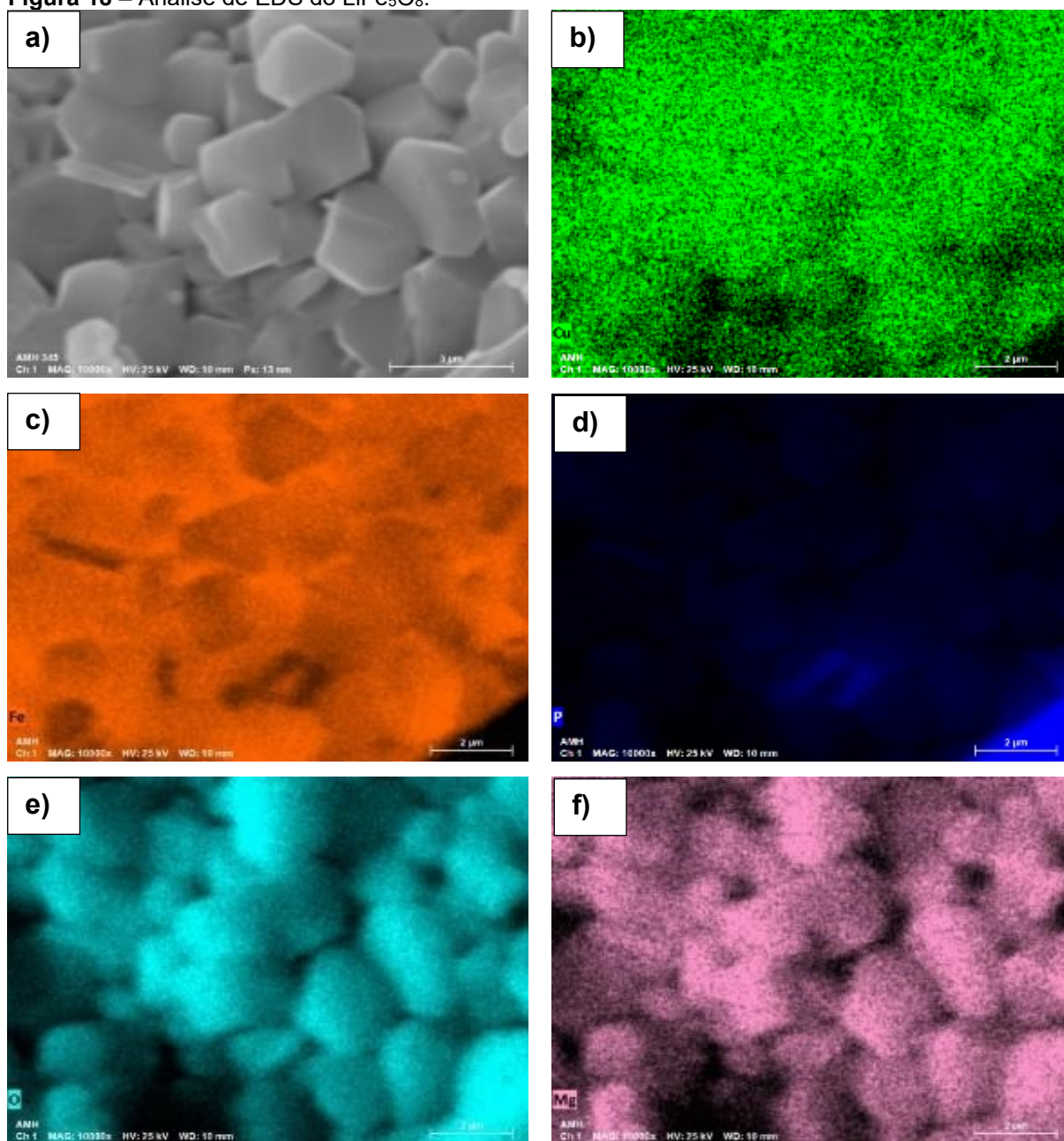
Fonte – o próprio autor.

A Figura 17 apresenta as imagens de MEV do material sintetizado e a Figura 18 as imagens por EDS. A análise por MEV permitiu a observação detalhada da morfologia superficial do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . As imagens obtidas mostraram uma morfologia granular com aglomerados de partículas com distribuição heterogênea e grãos definidos, característicos do material (SURZHIKOV et al., 2017).

**Figura 17** – Imagens de MEV do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .



Fonte – o próprio autor.

**Figura 18** – Análise de EDS do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

Fonte – o próprio autor.

A caracterização elementar da superfície por EDS revelou a presença significativa Fe e O na amostra, sendo consistente com as fases presente no DRX (Tabela 7).

**Tabela 7** – Caracterização elemental do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  por EDS.

<b>E</b>	<b>Z</b>	<b>Atom (%)</b>
<b>Oxigênio</b>	8	81,07
<b>Ferro</b>	26	15,08
<b>Ouro</b>	79	1,18
<b>Cobre</b>	29	0,62
<b>Alumínio</b>	13	0,68
<b>Sódio</b>	11	0,59
<b>Fósforo</b>	15	0,42
<b>Magnésio</b>	12	0,35
<b>SOMA</b>		<b>100,00</b>

**Fonte** – o próprio autor.

Para complementar a caracterização elemental, a técnica de ICP-OES foi empregada para realizar uma análise quantitativa da composição química do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  com os dados apresentados na Tabela 8, podendo ser verificada a presença de Al e P como impurezas no material reciclado.

**Tabela 8** – Caracterização elemental do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  por ICP OES.

	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Li</b>	<b>P</b>
<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	38	464	70,2	85,3
<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	0,0015	0,009	0,0105	0,0026

**Fonte** – o próprio autor.

Após a caracterização do material reciclado investigou-se a sua aplicação como pseudocapacitor eletroquímico

#### 4.5. APLICAÇÃO DE $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ COMO PSEUDOCAPACITOR ELETROQUÍMICO

A ferrita de lítio ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) apresenta propriedades eletroquímicas, sendo avaliada em dispositivos de armazenamento de energia, ânodo de baterias de íons de lítio (HU, Y., 2023) e supercapacitores (DONG et al., 2019), devido as reações Faradaicas (reações que possibilitam o armazenamento de energia) que ocorrem na interface material/solução quando o eletrodo é polarizado em um intervalo de potencial. A Figura 19.a apresenta a caracterização eletroquímica do material  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$

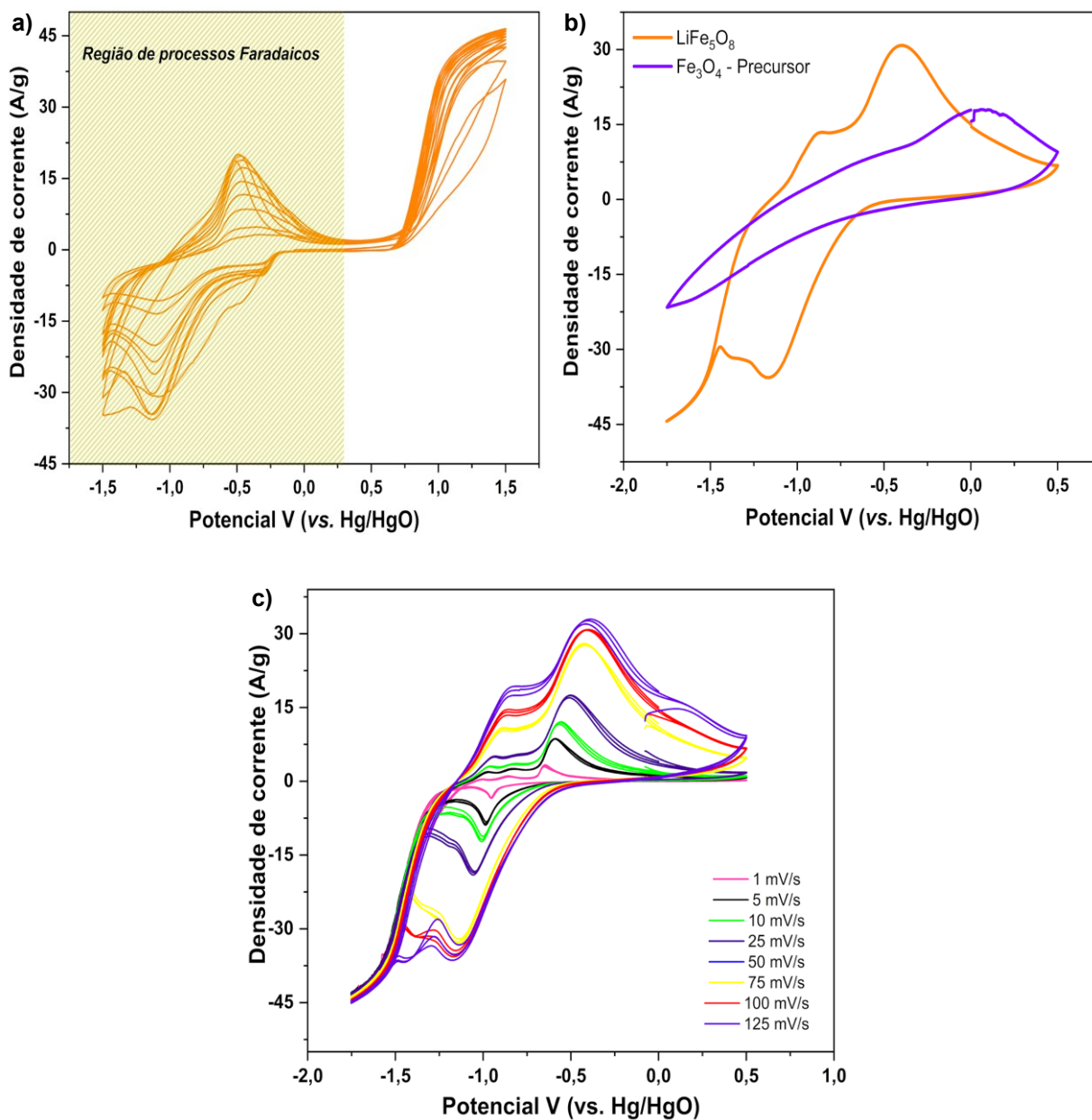
pela técnica de voltametria cíclica de varredura potencioestática em um intervalo de potencial de (1,5 a -1,5) V vs. Hg/HgO. O material apresenta uma região entre (-1,5 a 0,25) V vs. Hg/HgO em que os processos de oxirredução são predominantes. Em potenciais superiores a 0,75 V vs. Hg/HgO é observado um aumento de corrente associado a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) a partir da oxidação das moléculas de OH<sup>-</sup> presentes no eletrólito.

As reações de transferência de carga do LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> envolvem processos *redox*, característicos de materiais pseudocapacitores, que ocorrem nos eletrodos durante a carga e descarga. Na carga é observado um pico de anódico em -0,45 V vs. Hg/HgO associado a oxidação do material concomitante a desintercalação de Li<sup>+</sup> da estrutura cristalina, conforme Equação 25 (WU et al., 2021). Na descarga é observado um pico catódico em -1,1 V vs. Hg/HgO associado a redução do Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>, contudo o processo de intercalação de Li<sup>+</sup> não reversível devido o meio concentrado de KOH, podendo ocorrer intercalação de íons monovalentes na vacância do óxido Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> como já relatado para demais óxidos de metais de transição litiado (MAIYALAGAN et al., 2014).



A presença de picos bem definidos, nas faixas de potencial apresentadas, sugere que a ferrita de lítio realiza reações de oxirredução, o que é uma característica desejada em pseudocapacitores, pois indica que o material pode contribuir para o armazenamento de carga não apenas de maneira eletrostática (como em capacitores de dupla camada) mas também Faradaica. Para avaliação do desempenho do material como pseudocapacitor eletroquímico, o intervalo de potencial foi restringido entre (-1,75 a 0,5) V vs. Hg/HgO. A partir da análise de carga e descarga galvanostática na densidade de corrente de 0,7 A g<sup>-1</sup> (Figura 20), observa-se um comportamento cíclico e simétrico, sugerindo uma estabilidade eletroquímica nos ciclos finais de operação, indicando que o material pode manter um ciclo de carga e descarga estável e sem degradação significativa do material.

**Figura 19** – Caracterização eletroquímica do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ : (a) voltamograma cíclico ddp 3 V; (b) voltamograma cíclico ddp 2,25 V; e (c) voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades.



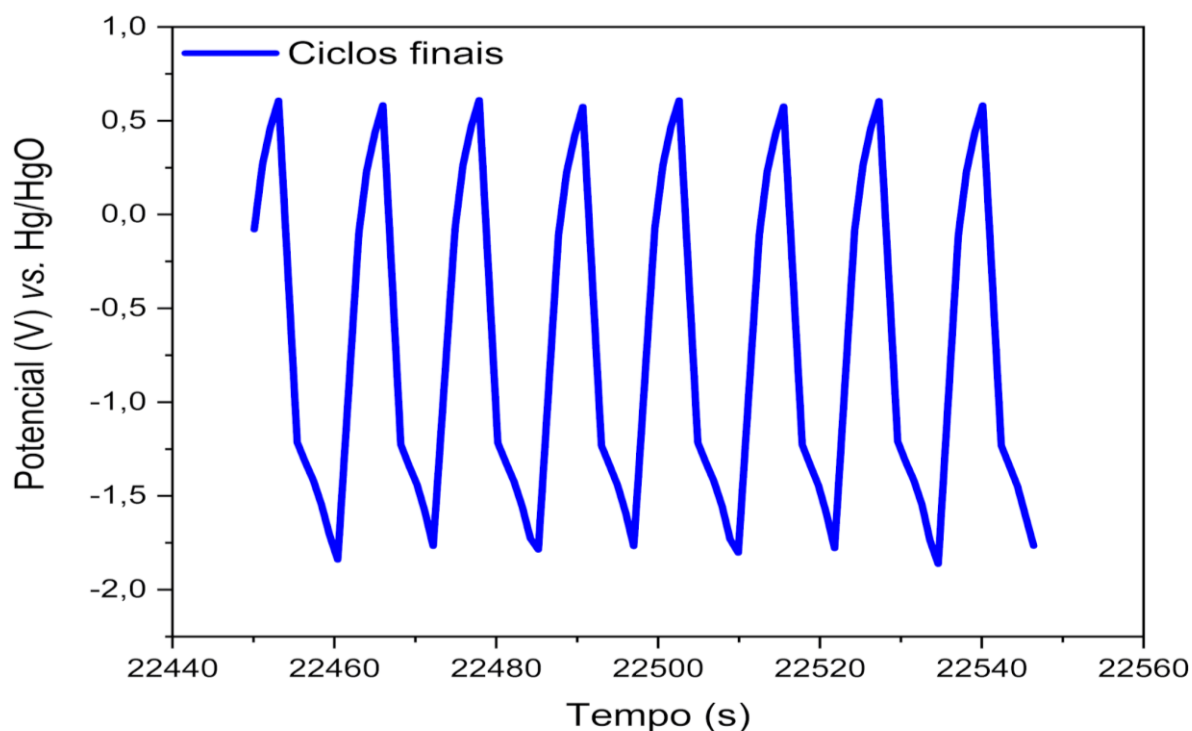
Fonte – o próprio autor.

A capacitância do material foi calculada a partir das Equações 26 e 27.

$$\text{Capacitância (F g}^{-1}\text{)} = \frac{i \times t}{m \times \Delta E} \quad (26)$$

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (27)$$

**Figura 20** – Curvas de carga/descarga do  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  na densidade de corrente de  $0,7 \text{ A g}^{-1}$ .

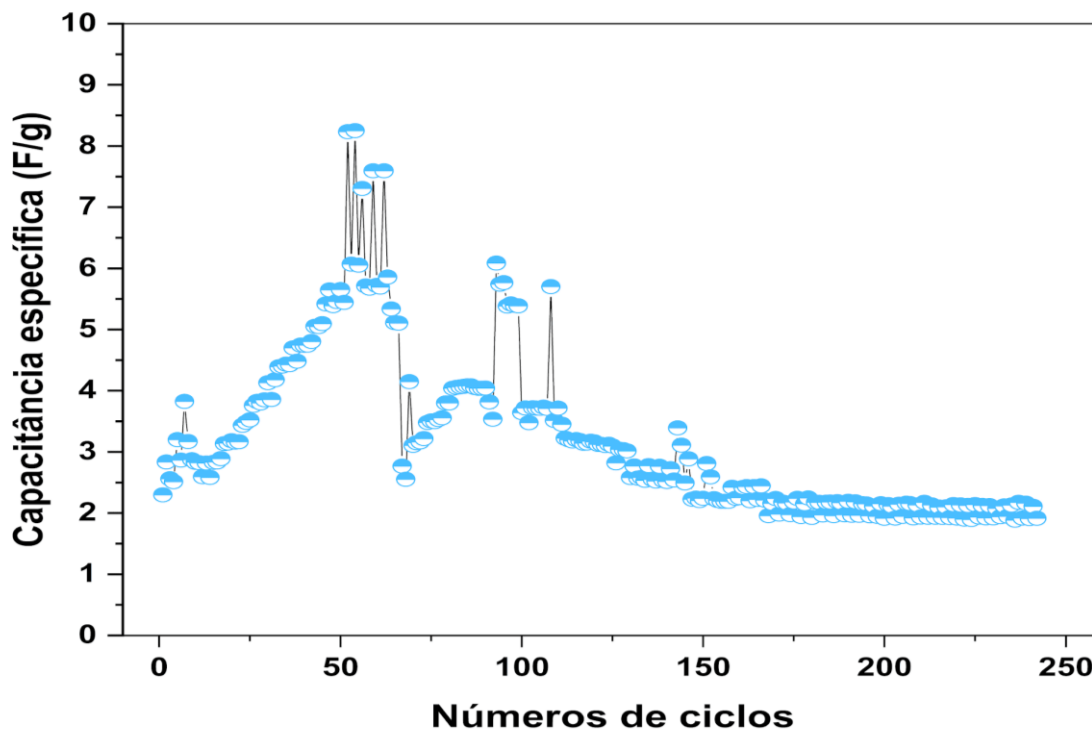


**Fonte** – o próprio autor.

A capacitância específica em função do número de ciclos é apresentado na Figura 21, mostrando inicialmente um aumento na capacitância, seguido de flutuações e uma estabilização. As flutuações observadas no início das medições pode estar associadas ao processo de ativação do material ou à estabilização das interfaces eletroquímicas. A estabilidade da capacitância específica indica que o material pode sustentar sua capacidade ao longo do tempo, o que é um critério positivo para um pseudocapacitor.

O material apresentou uma capacitância inicial de  $2,3 \text{ F g}^{-1}$ . Devido ao processo de ativação do eletrodo, ocorreu um aumento da capacitância, atingindo o valor  $7,6 \text{ F g}^{-1}$  no ciclo 67. Por seguinte é observado uma diminuição da capacitância do eletrodo, atingindo o valor de  $1,9 \text{ F g}^{-1}$  no último ciclo, representando uma retenção de 82% da capacitância inicial (Figura 21).

Figura 21 – Gráfico de número de ciclos vs. capacitância específica.



Fonte – o próprio autor.

Portanto, com base nesses resultados, a ferrita de lítio apresenta características promissoras para aplicação em pseudocapacitores, combinando estabilidade cíclica, manutenção da capacitância específica e presença de processos redox essenciais para o desempenho deste tipo de dispositivo.

## CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida para sintetizar novos materiais, como as ferritas de lítio, a partir da reciclagem de cátodos exauridos de baterias de íons de lítio, do tipo LFP provenientes de veículos elétricos leves mostrou-se promissora. A recuperação dos metais foi realizada por meio de processos de lixiviação ácida e alcalina. A lixiviação ácida demonstrou eficiência na dissolução dos metais presentes no cátodo exaurido, porém com baixa seletividade. A lixiviação alcalina apresentou maior seletividade, resultando em um rejeito rico em ferro que foi empregado na síntese de ferrita de lítio ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ). O material apresentou estrutura cristalina ordenada, confirmada por DRX e Espectroscopia Raman. A ferrita de lítio sintetizada foi testada como pseudocapacitor eletroquímico, apresentando desempenho promissor em dispositivos de armazenamento de energia devido aos processos redox reversíveis.

A reciclagem de cátodos de baterias de íons de Li contribui para a sustentabilidade e para a economia circular

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANKATHI, S. K.; BOUCHARD, J.; HE, X. Beyond Tailpipe Emissions: Life Cycle Assessment Unravels Battery's Carbon Footprint in Electric Vehicles. **World Electric Vehicle Journal**, v. 15, n. 6, p. 245, 1 jun. 2024.

BASAVEGOWDA, N.; MISHRA, K.; LEE, Y. R. Synthesis, characterization, and catalytic applications of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles as reusable nanocatalyst. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 2, p. 025017, 2017.

BASHIR, T. et al. A review of the energy storage aspects of chemical elements for lithium-ion based batteries. **Energy Materials**, 2022. v. 1, n. 2, p. 100019.

BIRKL, C. R. et al. Degradation diagnostics for lithium ion cells. **Journal of Power Sources**, 2017. v. 341, p. 373–386.

CAI, G. et al. Process development for the recycle of spent lithium ion batteries by chemical precipitation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2014. v. 53, n. 47, p. 18245–18259.

COOK, W.; MANLEY, M. Raman characterization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> prepared through a solid-state reaction pathway. **Journal of Solid State Chemistry**, 2010. v. 183, n. 2, p. 322–326.

COSTA, C. M. et al. Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities. **Energy Storage Materials**, 2021. v. 37, n. January, p. 433–465.

DANIELS, I. N.; WANG, Z.; LAIRD, B. B. Dielectric Properties of Organic Solvents in an Electric Field. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 2, p. 1025–1031, 6 jan. 2017.

DONG, J. et al. Applied Surface Science Hierarchical LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> @ PPy core-shell nanocomposites as electrode materials for supercapacitors. 2019. v. 470, n. August 2018, p. 1043–1052.

DÜHNEN, S. et al. Toward Green Battery Cells: Perspective on Materials and Technologies. **Small Methods**, 2020. v. 4, n. 7.

ELLIS, B. et al. Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO<sub>4</sub>. **Journal of Materials Chemistry**, 2007. v. 17, n. 30, p. 3248–3254.

FORTE, F. et al. Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 2021. v. 51, n. 19, p. 2232–2259.

GAINES, L.; RICHA, K.; SPANGENBERGER, J. Key issues for Li-ion battery recycling. **MRS Energy and Sustainability**, 2018. v. 5, n. 1, p. 1–14.

GEROLD, E.; LERCHBAMMER, R.; ANTREKOWITSCH, H. Parameter Study on the Recycling of LFP Cathode Material Using Hydrometallurgical Methods. 2022.

GOLMOHAMMADZADEH, R.; FARAJI, F.; RASHCHI, F. Resources , Conservation & Recycling Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries ( LIBs ) using organic acids as leaching reagents: A review. 2025. v. 136, n. April 2018, p. 418–435.

GONG, C. et al. Advanced carbon materials/olivine LiFePO<sub>4</sub> composites cathode for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, 2016. v. 318, p. 93-112.

GREY, C. P.; HALL, D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond - a 2030 vision. **Nature Communications**, 2020. v. 11, n. 1, p. 2–5.

HOLZER, A. et al. A novel pyrometallurgical recycling process for lithium-ion batteries and its application to the recycling of LCO and LFP. **Metals**, 2021. v. 11, n. 1, p. 1–22.

HU, X.; MOUSA, E.; YE, G. Recovery of Co, Ni, Mn, and Li from Li-ion batteries by smelting reduction - Part II: A pilot-scale demonstration. **Journal of Power Sources**, 2021. v. 483, n. September 2020.

HU, Y. Materials Science & Engineering B  $\alpha$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>: A promising iron-based anode material for lithium-ion batteries. 2023. v. 297, n. August, p. 1–8.

JOSEPH JEGAN ROY *et al.* Direct recycling of Li-ion batteries from cell to pack level: Challenges and prospects on technology, scalability, sustainability, and economics. **Carbon energy**, 29 fev. 2024.

JULIEN, C. M. et al. Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries . VI : Ordered spinels. 2006. v. 130, p. 41–48.

JUNG, J. C. Y.; SUI, P. C.; ZHANG, J. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. **Journal of Energy Storage**, 2021. v. 35, n. December 2020.

KASSEM, M.; DELACOURT, C. Postmortem analysis of calendar-aged graphite / LiFePO<sub>4</sub> cells. 2013. v. 235, p. 159–171.

KUMAR, J. et al. Selective recovery of Li and FePO<sub>4</sub> from spent LiFePO<sub>4</sub> cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO<sub>4</sub>. **Waste Management**, 2020. v. 113, p. 32–40.

KUMAWAT, S.; SINGH, D.; SAINI, A. Recycling of spent lithium-iron phosphate batteries: toward closing the loop. **Materials and Manufacturing Processes**, 2023. v. 38, n. 2, p. 135–150.

LAROUCHE, F. et al. Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-Ion batteries and beyond. **Materials**, 2020. v. 13, n. 3.

LATINI, D. et al. A comprehensive review and classification of unit operations with

assessment of outputs quality in lithium-ion battery recycling. **Journal of Power Sources**, v. 546, p. 231979, 30 out. 2022.

LI, H. et al. Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent  $\text{LiFePO}_4$  Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. 2017.

LI, M. et al. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. **Advanced Materials**, 2018. v. 30, n. 33, p. 1–24.

LOU, W. Bo et al. Leaching performance of Al-bearing spent  $\text{LiFePO}_4$  cathode powder in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, 2021. v. 31, n. 3, p. 817–831.

MA, X.; AZHARI, L.; WANG, Y. Li-ion battery recycling challenges. **Chem**, v. 7, n. 11, p. 2843–2847, nov. 2021.

MAHSHID CHIREH; MAHMOUD NASERI. Effect of calcination temperature on the physical properties of  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  nanostructures. **Advanced powder technology**, v. 30, n. 5, p. 952–960, 1 2019.

MAHANDRA, H.; GHAREMAN, A. A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries. **Resources, Conservation and Recycling**, 2021. v. 175, n. August, p. 1–11.

MAIYALAGAN, T. *et al.* Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, 27 maio 2014.

MARKEVICH, E. et al. Raman spectroscopy of carbon-coated  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiFePO}_4$  olivines. **Journal of Power Sources**, 2011. v. 196, n. 15, p. 6433–6439.

MEDIĆ, D. V. et al. Classification of spent Li-ion batteries based on ICP-OES/X-ray characterization of the cathode materials. **Hemijska Industrija**, 2020. v. 74, n. 3, p. 221–230.

MIAO, Y. et al. Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. **Energies**, 2019. v. 12, n. 6, p. 1–20.

NITTA, N. et al. Li-ion battery materials present and future. **Elsevier Enhanced Reader**. Materials Today, 2015, v. 18, p. 252-264.

PENDER, J. P. et al. Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries. **ACS Nano**, 2020. v. 14, n. 2, p. 1243–1295.

PEREA, A. et al. State of charge influence on thermal reactions and abuse tests in commercial lithium-ion cells. **Journal of Power Sources**, 2018. v. 399, n. March, p. 392–397.

PETZL, M.; DANZER, M. A. Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries. **Journal of Power**

**Sources**, 2014. v. 254, p. 80–87.

QUAN, J. et al. Comparative life cycle assessment of LFP and NCM batteries including the secondary use and different recycling technologies. **Science of the Total Environment**, 2022. v. 819.

RIBEIRO, J. S.; FREITAS, M. B. J. G.; FREITAS, J. C. C. Recycling of graphite and metals from spent Li-ion batteries aiming the production of graphene/CoO-based electrochemical sensors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2021. v. 9, n. 1.

ROSAL, A. et al. Use of organic acids in the composting of municipal solid waste: a pilot-scale study. **Environmental Technology**, v. 33, n. 18, p. 2149–2158, set. 2012.

ROY, J. J.; CAO, B.; MADHAVI, S. A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) by the bioleaching approach. **Chemosphere**, 2021. v. 282, n. January 2021.

SAHU, S.; DEVI, N. Effective leaching of spent lithium-ion batteries using DL-lactic acid as lixiviant and selective separation of metals through precipitation and solvent extraction. **Environmental Science and Pollution Research**, 2023. v. 30, n. 39, p. 90152–90167.

SEO, E. Y. et al. Recovery of Fe, Al and Mn in acid coal mine drainage by sequential selective precipitation with control of pH. **Catena**, 2017. v. 148, p. 11–16.

SOMMERVILLE, R. et al. A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries. **Sustainable Materials and Technologies**, 2020. v. 25.

SURZHIKOV, A. P. et al. Structural, electromagnetic, and dielectric properties of lithium-zinc ferrite ceramics sintered by pulsed electron beam heating. 2017. v. 43, n. April, p. 9778–9782.

SWAIN, P. et al. Carbon coating on the current collector and LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles - Influence of sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup>-like disordered carbon on the electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, 2015. v. 293, p. 613–625.

T. TASKOVIC et al. An Investigation of Li-Ion Cell Degradation Caused by Simulated Autoclave Cycles. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 171, n. 6, p. 060520–060520, 3 jun. 2024.

TIAN, G. et al. Recycling of spent Lithium-ion Batteries: A comprehensive review for identification of main challenges and future research trends. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, 2022. v. 53, n. March.

TREDENICK, E. *et al.* A Multilayer Doyle-Fuller-Newman Model to Optimise the Rate Performance of Bilayer Cathodes in Li Ion Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, 12 jun. 2024.

VASCONCELOS, D. Da S. et al. Circular Recycling Strategies for LFP Batteries: A

Review Focusing on Hydrometallurgy Sustainable Processing. **Metals**, 2023. v. 13, n. 3.

VELEV, B. *et al.* Comparative Analysis of Lithium-Ion Batteries for Urban Electric/Hybrid Electric Vehicles. **Batteries**, v. 10, n. 6, p. 186, 1 jun. 2024.

VERMA, S. *et al.* Low-temperature synthesis of nanocrystalline powders of lithium ferrite by an autocombustion method using citric acid and glycine. **Materials Letters**, 2005. v. 59, n. 21, p. 2630–2633.

VOX. *Solid-state lithium batteries, explained*. Disponível em: <https://www.vox.com/recode/23027110/solid-state-lithium-battery-tesla-gm-ford>. Acesso em 18 mar 2024.

WARCZAK, M. *et al.* Insights Into the High Catalytic Activity of Li-ion Battery Waste Toward Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide. **ChemElectroChem**, 27 jun. 2024.

WANG, R. *et al.* Controversy on necessity of cobalt in nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries. v. 110, p. 120–130, 1 jun. 2022.

WANG, X. *et al.* Low temperature synthesis of metastable lithium ferrite: Magnetic and electrochemical properties. **Nanotechnology**, 2005. v. 16, n. 11, p. 2677–2680.

WINDISCH-KERN, S. *et al.* Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies. **Waste Management**, 2022. v. 138, p. 125–139.

WINSLOW, K. M.; LAUX, S. J.; TOWNSEND, T. G. A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. **Resources, Conservation and Recycling**, 2018. v. 129, n. October 2017, p. 263–277.

WU, J. *et al.* Low temperature hydrothermal stripping synthesis and electrochemical properties of  $\beta$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> nanoparticles. **Inorganic chemistry communications/Inorganic chemistry communications (Online)**, v. 125, p. 108431–108431, 1 mar. 2021.

YANG, W. *et al.* Mechanism of selective lithium extraction from spent LiFePO<sub>4</sub> cathodes in oxidizing alkaline leaching system. 2024. v. 329, n. August 2023.

YANG, Y. *et al.* Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process. **Green Chemistry**, 2018. v. 20, n. 13, p. 3121–3133.

ZEVENHOVEN, R. *et al.* **Combustion and Gasification Properties of Plastics Particles**. **Journal of the Air and Waste Management Association**.

ZHANG, Tao *et al.* Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 2013. v. 240, p. 766–771.

ZHENG, J.; YE, Y.; PAN, F. “Structure units” as material genes in cathode materials for

lithium-ion batteries. **National Science Review**, 2020. v. 7, n. 2, p. 242–245.

ZHENG, X. et al. A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. **Engineering**, 2018. v. 4, n. 3, p. 361–370.

ZHOU, L. et al. Carbon-Based Modification Materials for Lithium-ion Battery Cathodes: Advances and Perspectives. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, 8 jun. 2022.