UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

MSc. PRISCILA SILVA SILVEIRA CAMARGO

RECUPERAÇÃO DE LÍTIO DE *BLACK MASS* DE BATERIAS VEICULARES ÍON-LÍTIO POR PRÉ-TRATAMENTO MECÂNICO E SULFATAÇÃO TÉRMICA

Porto Alegre, 13 de março de 2026.

MSc. PRISCILA SILVA SILVEIRA CAMARGO

RECUPERAÇÃO DE LÍTIO DE *BLACK MASS* PROVENIENTE DE BATERIAS VEICULARES ÍON-LÍTIO POR PRÉ-TRATAMENTO MECÂNICO E SULFATAÇÃO TÉRMICA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação

em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)

da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,

como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre, 13 de março de 2026.

MSc. PRISCILA SILVA SILVEIRA CAMARGO

RECUPERAÇÃO DE LÍTIO DE *BLACK MASS* PROVENIENTE DE BATERIAS VEICULARES ÍON-LÍTIO POR PRÉ-TRATAMENTO MECÂNICO E SULFATAÇÃO TÉRMICA

Essa tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutora em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora:

_____

Profa. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa – PEQ - USP

_____

Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol – PPGEQ - UFSM

_____

Prof. Dr. Felipe Antonio Lucca Sánchez – DEMAT - UFRGS

_____

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit – PPGE3M – UFRGS

Porto Alegre, 13 de março de 2026.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder a vida, a energia, a inteligência, a força e a perseverança necessárias para a realização desta jornada. A Ele, o maior Cientista do universo — autor das leis que regem a física, a química, a matéria e a energia; arquiteto da natureza e da vida; mente por trás da complexidade que nos cerca — demonstro gratidão. Sua criação é fantástica, deslumbrante e infinitamente maior do que somos capazes de compreender, e é sob essa obra grandiosa que caminhamos, aprendemos e criamos.

Ao Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit, pela orientação dedicada, pela paciência e pela confiança depositada em mim ao longo de toda esta trajetória. Sou profundamente grata pelas constantes conversas e discussões que ampliaram minha perspectiva científica, pelo apoio emocional que me trouxe calma e serenidade nos momentos mais desafiadores, por me manter no rumo e por todas as oportunidades que me foram proporcionadas. Agradeço, ainda, por sua constante disponibilidade, solicitude e abertura. Suas contribuições científicas e humanas foram fundamentais para a realização desta tese.

Ao Prof. Dr. Felipe Antonio Lucca Sánchez, pela constante disponibilidade, pela atenção sempre generosa, pela paciência nas orientações e pelo profundo conhecimento técnico compartilhado. Sua contribuição foi essencial para a execução e o amadurecimento desta tese. Minha sincera gratidão por todo o apoio ao longo desta jornada.

Ao Eng. Eletr. Martin Bischoff, pela colaboração essencial e pela assistência técnica que viabilizou a execução da parte experimental. Agradeço profundamente por seu conhecimento dos equipamentos, pela orientação e execução na montagem dos experimentos, bem como por sua constante disponibilidade e generosidade em compartilhar saberes. Sua contribuição foi indispensável para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica João Vitor Carvalho Leite Bender, Nayane Marques Gräff, Alice dos Reis Bobsin Franco, Gabriel Gomes Osório Torres, João Antônio Scherer Pacheco, Maryanne Hoffmann Cardoso e Roberta dos Reis Costantin, pelo apoio dedicado ao longo deste trabalho e pela atuação direta e efetiva nas atividades experimentais. Faço uma menção especial a João Antônio, Roberta e Maryanne, cujo comprometimento exemplar, senso de *ownership*, resiliência, organização, pensamento criativo e científico se destacaram de forma notável, contribuindo de maneira decisiva para o avanço e a qualidade desta pesquisa. Esta tese é dedicada à memória de Roberta dos Reis Costantin, cuja partida precoce deixou saudade, mas também um legado de inspiração, força e significado.

À Drª Angela Cristina Kasper, ao Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi, à Profª Dra. Andréa Moura Bernardes e Profª. Dra. Jane Zoppas Ferreira pelas sugestões e troca de conhecimentos durante o desenvolvimento do trabalho. À química e Engª de Materiais Natália Malüe, bem como à técnica e Gestora Ambiental Elis Regina Beltrame, pelo carinho e disposição em ajudar.

Agradeço à empresa Globalbat pelo fornecimento das células íon-lítio, bem como à indústria Sumesa pelo apoio financeiro, e ao CNPq pelo suporte institucional.

Aos colegas da SolarCycle — Marcelo Cenci, Vicente Vielmo, Gustavo Cunha, Felippe Kerpen, Lucas Schmidt, Eduardo Fonseca, Gabriel Paiva, Mariana Guerra, Alessandra Fagundes, Egnaldo Neto, Vinicius Oliveira, Gustavo Reischl e Pablo Dias — pelo incentivo, amizade, colaboração e troca de experiências.

À minha família, meu pai José Roberto Silveira, minha mãe Luci Pereira da Silva, minha irmã Bruna Silva Silveira, e minha sogra Eliana Capel Camargo pelo incentivo constante ao estudo, e aos amigos da minha congregação, pelo apoio espiritual e amizade ao longo desta jornada.

Agradeço profundamente ao meu marido, Luiz Fernando Camargo, pelo amor, pela paciência e pelo apoio incondicional que foram fundamentais para que eu concluísse esta etapa com determinação e excelência. Fernando, o amor da minha vida, cujo abraço é meu lugar de descanso e segurança, é a pessoa que mais valorizo. Esteve ao meu lado em todos os momentos, oferecendo suporte material, emocional, intelectual e espiritual. Sua presença me fez perseverar e tornou minha vida mais leve, feliz e completa.

Por fim, dedico este trabalho a mim mesma, pelo esforço incansável e pela resiliência que me sustentou em cada etapa desta jornada. À minha capacidade de manter o foco mesmo diante das dificuldades, à coragem com que enfrentei cada desafio e à força guerreira que me moveu quando o caminho pareceu impossível. Dedico também à minha disciplina e à determinação que me permitiram transformar obstáculos em aprendizado. Este resultado é, acima de tudo, fruto da minha própria perseverança.

Sem dúvidas, a coragem não nasce da falta de medo, mas do entendimento de que algo maior nos chama a seguir adiante. Não somos movidos por genialidade, e sim pela disposição de permanecer nos desafios pelo tempo necessário. E, mesmo quando tropeçamos, seguimos caminhando, porque o verdadeiro sucesso floresce na capacidade de reerguer-se.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS 4

LISTA DE FIGURAS 11

LISTA DE TABELAS 20

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS 23

RESUMO 25

ABSTRACT 26

1 INTRODUÇÃO 27

2 OBJETIVOS DO TRABALHO 30

2.1 Objetivo geral 30

2.2 Objetivos específicos 30

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 31

3.1 Funcionamento, tipos e composição de baterias íon-lítio 31

3.2 Veículos elétricos e produção de baterias íon-lítio 36

3.3 Demanda de matérias-primas críticas 37

3.4 Geração de resíduo de *LIBs* 38

3.5 Legislação e gestão de baterias 39

3.6 Processos comerciais de reciclagem 40

3.7 Processos de tratamento 47

3.7.1 Pré-tratamento para reciclagem 47

3.7.1.1 Descarregamento 47

3.7.1.2 Pré-tratamento mecânico 48
3.7.1.3 Pré-tratamento térmico 50
3.7.2 Processos de reciclagem 50
3.7.1.4 Processos de reciclagem direta 51
3.7.1.5 Processos hidrometalúrgicos 52
3.7.1.6 Processos pirometalúrgicos 52
3.7.1.7 Processos integrados ou híbridos 54
4 MATERIAIS E MÉTODOS 58
4.1 Tipos de células utilizadas 60
4.2 Descarregamento 62
4.3 Caracterização das células íon-lítio 62
4.3.1 Análise termogravimétrica 63
4.3.2 Perda ao fogo e composição metálica 64
4.4 Pré-tratamento mecânico 67
4.4.1 Estimativa de materiais obtidos pelo pré-tratamento 69
4.4.2 Avaliação potencial da *black mass* obtida pelo pré-tratamento mecânico 70
4.4.2.1 Potencial econômico 70
4.4.2.2 Carga ambiental do potencial de aquecimento global 72
4.4.2.3 Risco de escassez 74
4.4.2.4 DRX e TG/DTG da *black mass* obtida pelo pré-tratamento 75
4.5 Recuperação do lítio 76

4.5.1 Caracterização da *black mass* usada na sulfatação térmica 76
4.5.2 Estudo preliminar de duas rotas de sulfatação térmica 77
4.5.2.1 Rota 1– Sulfatação térmica com Na_2SO_4 79
4.5.2.2 Rota 2 – Sulfatação térmica com H_2SO_4 81
4.5.2.3 Extração de metais por lixiviação aquosa e precipitação por evaporação 82
4.5.3 Ajuste de parâmetros da sulfatação térmica 84
4.5.3.1 Coeficiente de correlação Pearson (ρ) 87
4.5.3.2 Análise estatística para comparação de grupos amostrais 88
4.5.3.3 Índice de sucesso (S) 91
4.6 Proposta de rota geral e balanço de massa 92
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 93
5.1 Caracterização das células íon-lítio 93
5.1.1 Análise termogravimétrica 93
5.1.2 Perda ao fogo e composição metálica 97
5.2 Pré-tratamento mecânico 99
5.3.1 Estimativa de materiais obtidos pelo pré-tratamento 107
5.3.2 Avaliação potencial da *black mass* 110
5.3.2.1 Potencial econômico 110
5.3.2.2 Carga ambiental do potencial de aquecimento global 112
5.3.2.3 Risco de escassez 115
5.3.2.4 DRX e TG/DTG da *black mass* obtida pelo pré-tratamento 117

5.4 Recuperação do lítio 120
5.5.1 Caracterização da *black mass* usada na sulfatação térmica 120
5.5.2 Estudo preliminar de duas rotas de sulfatação térmica 121
5.5.2.1 Rota 1– Sulfatação térmica com Na_2SO_4 121
5.5.2.2 Rota 2 – Sulfatação térmica com H_2SO_4 134
5.5.3 Ajuste de parâmetros da sulfatação térmica 143
5.5.3.1 Razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95 143
5.5.3.2 Razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50 153
5.5.3.3 Razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25 161
5.5.3.4 Coeficiente de correlação Pearson 170
5.5.3.5 Análise estatística para comparação de grupos amostrais 172
5.5.3.6 Índice de sucesso (S) 174
5.6 Proposta de rota geral e balanço de massa 176
6 CONCLUSÕES 186
7 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS ESTUDOS 187
8 REFERÊNCIAS 189
9 ANEXOS 210
9.1 Materiais e Métodos 210
9.2 Amostras obtidas pelas rotas de recuperação de lítio 214
9.3 Análise estatística para comparação de grupos amostrais 220
9.3.1 Razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95 220

9.3.2 Razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50 222

9.3.3 Razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25 225

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação da densidade de energia volumétrica (Wh/L) em função da densidade de energia gravimétrica (Wh/kg) para diferentes tecnologias de baterias utilizadas ou investigadas para aplicações de armazenamento de energia em larga escala. Adaptado de CHEN et al. (2020). 31

Figura 2. (a) Formatos de células íon-lítio, (b) módulo, (c) sistema usado em veículo elétrico, e (d) estrutura de célula cilíndrica íon-lítio. Adaptado de PINTO (2018) e WAKIHARA (2001). 32

Figura 3. Diferentes materiais usados em baterias íon-lítio e reações envolvidas. Adaptado de RAJ et al. (2022). 33

Figura 4. Transporte de elétrons e de cátions durante carga e descarga. Adaptado de PINTO (2018). 34

Figura 5. Desenho esquemático mostrando a forma e os componentes de várias configurações de baterias íon-lítio. (a) cilíndrica, (b) *coin*, (c) *pouch* e (d) fina e plana. Adaptado de ARMAND (2001). 35

Figura 6. Comparação das características eletroquímicas dos tipos de baterias íon-lítio e materiais de cátodo mais amplamente utilizados. Adaptado de PINTO (2018). 35

Figura 7 Diagrama esquemático do processo de tratamento Val'Eas da Umicore. Adaptado de ZHU et al. (2023). 44

Figura 8 Planta de produção de *black mass* de baterias íon-lítio da empresa LORENE (2025). 46

Figura 9 Economia circular do processo de reciclagem direta de *LIBs* usadas. Adaptado de RAJ et al. (2022). 51

Figura 10 Relação entre ΔG e temperatura para diferentes reações, calculada pelo HSC 6.0 Adaptado de LIN et al. (2020). 55

Figura 11 Metodologia geral da pesquisa. 59

Figura 12 Células de LFP1 e LFP2 usadas nesse estudo. Adaptado de CAMARGO et al. (2024a). 60

Figura 13 Células NCM1 e NCM2 usadas nesse estudo. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b). 61

Figura 14 Células NCM3 usadas nesse estudo, na fase de recuperação do lítio. 61

Figura 15 Metodologia de caracterização das células íon-lítio estudadas, composta pelas etapas de análise termogravimétrica, perda ao fogo e análise da composição metálica. 63

Figura 16 Equipamento de análise termogravimétrica, modelo TGA Q50 TA Instruments (laboratório LAPOL/UFRGS). 64

Figura 17 (a) Moinho de facas Retsch do modelo SM300; (b) Moinho de facas Rone SRB 2305; e (c) Moinho de martelos Tigre A4R (laboratório LACOR/UFRGS). 65

Figura 18 Forno mufla da marca Sanchis, modelo N1100H (laboratório LACOR/UFRGS). 65

Figura 19 Equipamento de análise espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo 5110 da marca Agilent (laboratório LACOR/UFRGS). 66

Figura 20 Metodologia do pré-tratamento mecânico e da caracterização das frações granulométricas obtidas. 67

Figura 21 Peneiras e agitador de peneiras eletromagnético para separação granulométrica (laboratório LACOR/UFRGS). 68

Figura 22 Equipamento de análise de difração de raios X (DRX) da marca Panalytical, modelo Aeris (laboratório LACOR/UFRGS). 75

Figura 23 Metodologia da rota 1 e rota 2 de sulfatação térmica aplicada em células LFP e NCM. 78

Figura 24 Materiais usados na *sulfation* 1 (a) Na_2SO_4, (b) bolas de alumina, (c) *black mass* e (d) balança semianalítica (laboratório LACOR/UFRGS). 79

Figura 25 Cadinhos de inox com amostra sendo colocados na mufla para a sulfatação térmica (laboratório LACOR/UFRGS). 80

Figura 26 Precipitação dos sais por evaporação. 83

Figura 27 Ajuste de parâmetros da Rota 2 de sulfatação térmica. 85

Figura 28 Analisador portátil de espectrometria de fluorescência de raios X (ED-FRX), modelo Thermo Niton XL3t, marca Thermo Scientific (laboratório LACOR/UFRGS). 86

Figura 29 Testes estatísticos para comparação de 3 ou mais grupos amostrais, independentes ou não pareados, quando se analisa a a influência de apenas 1 fator, isto é, uma variável independente. Adaptado de CAMARGO (2021). 89

Figura 30 TG/DTG, sob atmosfera oxidante, dos separadores das células (a) LFP e (b) NCM. 94

Figura 31 TG/DTG do grafite, sob atmosfera oxidante. 95

Figura 32 TG/DTG, sob atmosfera oxidante, das células (a) LFP e (b) NCM. 96

Figura 33 Percentual de perda ao fogo e concentração dos principais metais presentes nas células (a) LFP e (b) NCM. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 6 amostras de cada modelo de célula estudado. Adaptado de CAMARGO et al. (2024a, 2024b). 98

Figura 34 Distribuição elementar nas frações obtidas pela aplicação do pré-tratamento mecânico em células (a) LFP1, e (b) LFP2. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração. Adaptado de CAMARGO et al. (2024a). 101

Figura 35 Distribuição elementar nas frações obtidas pela aplicação do pré-tratamento mecânico em células (a) NCM1, e (b) NCM2. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b). 103

Figura 36 Frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico de células NCM2. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b). 104

Figura 37 Estimativa da quantidade de elementos (em kg) distribuída em cada fração granulométrica do processamento de 1 tonelada de células (a) LFP1 e (b) LFP2, após pré-tratamento mecânico. Os valores estimados não consideram perdas no processo de moagem e peneiramento. 108

Figura 38 Estimativa da quantidade de elementos (em kg) distribuída em cada fração granulométrica do processamento de 1 tonelada de células (a) NCM1 e (b) NCM2, após pré-tratamento mecânico. Os valores estimados não consideram perdas no processo de moagem e peneiramento. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b). 109

Figura 39 Potencial econômico dos elementos presentes na *black mass* (n< 0,5 mm) comparado com os outros materiais de granulometria superior obtidos pelo pré-tratamento mecânico 2, em dólares por tonelada de células (a) LFP1, (b) LFP2, (c) NCM1 e (d) NCM2. A avaliação não considerou perdas de material, despesas com processos, custos de recuperação e a fabricação de matérias-primas a partir de materiais pré-tratados mecanicamente. Preços das matérias-primas foram obtidos nas bases BUSINESS ANALYTIQ (2025), DAILY METAL PRICES (2025) e INDEXMUNDI (2025). 111

Figura 40 Carga ambiental como potencial de aquecimento global dos elementos presentes na *black mass* (n< 0,5 mm) comparado com os outros materiais de granulometria superior obtidos pelo pré-tratamento mecânico, em kg CO_2-eq/tonelada de células (a) LFP1, (b) LFP2, (c) NCM1 e (d) NCM2. 113

Figura 41 Risco de escassez dos elementos presentes na *black mass* (n< 0,5 mm) comparado com os outros materiais de granulometria superior obtidos pelo pré-tratamento mecânico, em kg CO_2-eq/tonelada de células (a) LFP1, (b) LFP2, (c) NCM1 e (d) NCM2. 116

Figura 42 Análise de DRX da *black mass* de (a) LFP1 e (b) LFP2. Adaptado de CAMARGO et al. (2024a). 117

Figura 43 Análise de DRX da *black mass* de (a) NCM1 e (b) NCM2. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b). 118

Figura 44 TG/DTG, sob atmosfera oxidante, das *black mass* das células (a) LFP e (b) NCM. 119

Figura 45 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* LFP a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos. . 123

Figura 46 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* LFP a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos. 124

Figura 47 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* LFP a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos. 125

Figura 48 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* NCM a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos.129

Figura 49 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* NCM a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos... 130

Figura 50 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* NCM a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos... 132

Figura 51 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* LFP a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45 e 90 minutos. 135

Figura 52 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* LFP a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos. 136

Figura 53 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos. 141

Figura 54 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos. 142

Figura 55 Amostras de *black mass* após sulfatação térmica (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas a calcinação preliminar por 30 minutos a 550 ºC mais sulfatação térmica por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95..... 144

Figura 56 Amostras de *black mass* após sulfatação térmica (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas sulfatação térmica por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95. 145

Figura 57 Concentrações das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, obtidas por análise FRX . Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra AS..... 148

Figura 58 Concentrações das amostras de sais precipitados após a evaporação (SP), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra SP. 149

Figura 59 Concentrações das amostras de fração sólida após a filtração (FS) nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra FS. 150

Figura 60 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C , na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos. 151

Figura 61 Análise DRX das frações sólidas (FS), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos. 152

Figura 62 Concentrações das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra AS..... 155

Figura 63 Concentrações das amostras de sais precipitados após a evaporação (SP), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra SP. 156

Figura 64 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos. 157

Figura 65 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos. 158

Figura 66 Concentrações das amostras de fração sólida após a filtração (FS) nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra FS. 159

Figura 67 Análise DRX (2θ: 25-55º) das frações sólidas (FS), obtidas sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos. 160

Figura 68 Análise DRX (2θ: 25-55º) das frações sólidas (FS), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos. 160

Figura 69 Concentrações das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra AS..... 162

Figura 70 Concentrações das amostras de sais precipitados após a evaporação (SP), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra SP. 164

Figura 71 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos. 165

Figura 72 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos. 166

Figura 73 Concentrações das amostras de fração sólida após a filtração (FS) nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra FS. 167

Figura 74 Análise DRX das frações sólidas (FS), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos. 168

Figura 75 Análise DRX das frações sólidas (FS), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos. 168

Figura 76 Taxas de extração dos metais pela sulfatação térmica 2 pelos tempos de residência, nas razões molares *n*Li:*n*H_2SO_4 (a) 0,25, (b) 0,50 e (c) 0,95. 169

Figura 77 Médias marginais estimadas de extração de lítio para a razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95. As barras de erro representam os valores dentro do intervalo de confiança de 95%. 172

Figura 78 Médias marginais estimadas de extração de lítio para a razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50. As barras de erro representam os valores dentro do intervalo de confiança de 95%. 173

Figura 79 Médias marginais estimadas de extração de lítio para a razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25. As barras de erro representam os valores dentro do intervalo de confiança de 95%. 174

Figura 80 Fluxograma da proposta de rota para recuperação de lítio de células íon-lítio veiculares. 177

Figura 81 Balanço de massa do processo de moagem e peneiramento de 1000 kg de células NCM, detalhando as quantidades de alumínio, cobre e ferro em cada fração granulométrica. 179

Figura 82 Balanço de massa, desde o pré-tratamento mecânico de 1000 kg de células NCM até a precipitação de sulfatos, detalhando as quantidades de lítio, cobalto, manganês e níquel.. 181

Figura 83 Digestão ácida para análise da composição metálica (laboratório LACOR/UFRS). 210

Figura 84 Moinho de bolas usado para misturar *black mass* e Na_2SO_4 (laboratório LACAR/UFRGS). 210

Figura 85 Separação das bolas de alumina da mistura de *black mass* e Na_2SO_4 por peneira com abertura de 4,5 mm. 211

Figura 86 Adição de H_2SO_4 na *black mass* para realização da *sulfation roasting* 2..... 211

Figura 87 Extração de sulfatos metálicos por lixiviação aquosa. 211

Figura 88 Filtração após lixiviação aquosa. 212

Figura 89 Almofariz de ágata (laboratório LACOR/UFRGS). 212

Figura 90 Amostra SP depositada em porta-amostra para análise DRX. 212

Figura 91 Amostra FS depositada em porta-amostra para análise DRX. 213

Figura 92 (a) Porta-amostras com filmes para análise FRX (b) especificações do filme utilizado (laboratório LACOR/UFRGS). 213

Figura 93 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (RS), quando submetidas a calcinação preliminar por 30 minutos a 550 ºC mais *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95. 214

Figura 94 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95. 215

Figura 95 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas a calcinação preliminar por 30 minutos a 550 ºC mais *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50. 216

Figura 96 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50. 217

Figura 97 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas a calcinação preliminar por 30 minutos a 550 ºC mais *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25. 218

Figura 98 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25. 219

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Visão geral da tecnologia de processamento e da capacidade de processamento de usinas típicas de reciclagem de baterias íon-lítio usadas em vários países (EKBERG; PETRANIKOVA, 2015; LV et al., 2018; YUN et al., 2018; LIU et al., 2019; FUJITA et al., 2021; JIN et al., 2022; RAJ et al., 2022; ZHU et al., 2023; UMICORE, 2025). 40

Tabela 2 Elementos analisados com seus fatores de conversão de massa para os respectivos materiais e seus valores de mercado em USD/kg. 72

Tabela 3 Potencial de aquecimento global (em kg CO_2-eq/kg) do alumínio, cobalto, cobre, ferro, lítio, manganês, níquel e fósforo. 73

Tabela 4 Demanda (kt), recursos minerais (kt), risco de fornecimento dos elementos e materiais avaliados. 74

Tabela 5 Percentuais mássicos das frações granulométricas das células LFP1 e LFP2, após o pré-tratamento mecânico. As células LFP1 foram submetidas ao moinho de facas e as células LFP2 foram submetidas ao moinho de martelos. 99

Tabela 6 Percentuais mássicos das frações granulométricas das células NCM1 e NCM2, após o pré-tratamento mecânico. Tanto as células NCM1 quanto NCM2 foram submetidas ao moinho de facas. 99

Tabela 7 Perda ao fogo e composição metálica das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células LFP1. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração. 100

Tabela 8 Perda ao fogo e composição metálica das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células LFP2. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração. 100

Tabela 9 Perda ao fogo e composição metálica das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células NCM1. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração. 102

Tabela 10 Perda ao fogo e composição metálica das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células NCM2. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b)..... 102

Tabela 11 Concentração e desvio-padrão (%) de alumínio, cobre, ferro, lítio e fósforo das amostras de *black mass* (n < 0,5 mm) usadas na *sulfation* 1 (LFP2) e *sulfation* 2 (LFP1). Resultados obtidos por análise ICP-OES de 3 amostras de cada tipo de *black mass*. 120

Tabela 12 Concentração e desvio-padrão (%) de alumínio, cobalto, cobre, ferro, lítio, manganês e níquel das amostras de *black mass* (n < 0,5 mm) usadas na *sulfation* 1 (NCM1) e *sulfation* 2 (NCM3). Resultados obtidos por análise ICP-OES de 3 amostras de cada tipo de *black mass*. 121

Tabela 13 Variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio e ferro da sulfatação térmica 1 (*n*Li:*n*Na = 1: 1,5 e T = 750 ºC), aplicada em *black mass* de células LFP2, para cada tempo de residência estudado (30, 60 e 90 minutos). 122

Tabela 14 Variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 1 (*n*Li:*n*Na = 1: 1,5 e T = 750 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM1, para cada tempo de residência estudado (30, 60 e 90 minutos). 127

Tabela 15 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 1 (*n*Li:*n*Na = 1: 1,5 e T = 750 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM1, para cada tempo de residência estudado (30, 60 e 90 minutos). 128

Tabela 16 Variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio e ferro da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células LFP1, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos). 134

Tabela 17 Variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos). 138

Tabela 18 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos). 139

Tabela 19 Variação de massa por calcinação preliminar (550 ºC por 30 minutos, sem adição de reagentes), variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos). 146

Tabela 20 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos). 147

Tabela 21 Variação de massa por calcinação preliminar (550 ºC por 30 minutos, sem adição de reagentes), variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos). 154

Tabela 22 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos). 155

Tabela 23 Variação de massa por calcinação preliminar (550 ºC por 30 minutos, sem adição de reagentes), variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos). 161

Tabela 24 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos). 163

Tabela 25 Coeficientes de correlação de Pearson das amostras de *black mass* NCM3, submetidas à sulfatação térmica 2, obtidos pela análise de dados do Microsoft Excel 171

Tabela 26 Índices de sucesso das amostras de *black mass* NCM3, submetidas à sulfatação térmica 2. 175

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AS: Amostras de *black mass* após a sulfatação térmica

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

BM: *Black mass*

CA: Carga Ambiental

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CRM: *Critical Raw Materials*

CTF: Cadastro Técnico Federal

DRX: Difração de Raios X

ED-FRX: Espectrometria de Fluorescência de Raios X

EPA: *Environmental Protection Agency*

EPBA: *European Portable Battery Association*

FRX: Fluorescência de Raios X

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICP/OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LACOR: Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da UFRGS

LAB: *Lead-acid battery*

LAPOL: Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS

LCO: *Lithium Cobalt Oxide*

LFP: *Lithium Iron Phosphate*

LIB: *Lithium-Ion Battery*

LMO: *Lithium Manganese Oxide*

LTO: *Lithium Titanate Oxide*

MH-Ni: Níquel-hidreto metálico

MMA: Ministério de Meio Ambiente

NCA: *Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide*

NCM: *Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide*

Ni-Cd: Níquel-Cádmio

NMC: *Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide*

PAG: Potencial de Aquecimento Global

PE: Polietileno

PP: Polipropileno

PRBA: *Portable Rechargeable Battery Association*

PVDF: Fluoreto de Polivinilideno

RBRC: *Rechargeable Battery Recycling Corporation*

REEE: Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

FS: Fração sólida obtida pela filtração

SP: Sais Precipitados

TG/DTG: Termogravimetria/Termogravimetria Derivada

UE: União Europeia

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

USD: *United States dollar*

VE: Veículo Elétrico

VDF: Vinilideno

RESUMO

A necessidade de reciclagem de baterias íon-lítio (*LIBs*, do inglês *lithium-ion batteries*) decorre de sua ampla utilização e da presença de metais estratégicos, como o lítio. Esta pesquisa investigou processos para separar os diferentes materiais constituintes de células dos tipos óxido de lítio níquel cobalto manganês (NCM) e lítio ferro fosfato (LFP), com foco na recuperação de lítio, contribuindo para a economia circular e a sustentabilidade na indústria de baterias. A metodologia envolveu: (1) a caracterização das células de *LIBs*, (2) o desenvolvimento de um pré-tratamento mecânico e (3) o ajuste de parâmetros de um processo híbrido de sulfatação térmica. No pré-tratamento mecânico, aplicaram-se moagem e peneiramento para separar os diferentes materiais, identificando-se que a fração granulométrica <0,5 mm (denominada *black mass*), composta pelos componentes ativos dos cátodos e ânodos, é a mais indicada para reciclagem, devido ao risco de escassez do lítio. O valor econômico estimado da *black mass* variou de 2.470 a 3.669 USD/t para as células NCM estudadas, e de 760 a 976 USD/t para as células LFP, com emissões médias estimadas de 863 e 285 kg CO_2-eq/t, respectivamente. Para recuperar o lítio da *black mass*, foram testadas duas rotas de sulfatação térmica (com Na_2SO_4 a e com H_2SO_4), ambas seguidas de lixiviação aquosa e precipitação por evaporação. A rota com Na_2SO_4 atingiu extrações de lítio de apenas 5,7 ± 0,8% para LFP e 24,5 ± 1,8% para NCM. Já a rota com H_2SO_4 apresentou recuperação máxima de 12,6% para LFP. Por outro lado, para a *black mass* NCM, a rota com H_2SO_4, na condição otimizada (razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 de 1:0,95, sem calcinação, 45 min), alcançou recuperação de lítio superior a 90%, em relação a *black mass*. Os parâmetros de extração de lítio foram definidos visando maximizar a extração, minimizar a contaminação por outros metais, otimizar o tempo de tratamento térmico e, consequentemente, reduzir o consumo energético. Os resultados obtidos indicam que é possível reduzir em 75% o tempo de sulfatação térmica aplicada em outros estudos. Ademais, o consumo de H_2SO_4 foi 88,5% menor que o necessário para um tratamento hidrometalúrgico convencional, fornecendo subsídios para o desenvolvimento de processos industriais mais eficientes e sustentáveis.

Palavras-chave: Reciclagem de baterias íon-lítio, pré-tratamento mecânico, sulfatação térmica, extração de lítio, metais estratégicos, análise ambiental e econômica.

ABSTRACT

The need for recycling lithium-ion batteries (LIBs) arises from their widespread use and the presence of strategic metals such as lithium. This research investigated processes for separating the different constituent materials of nickel-cobalt-manganese oxide (NCM) and lithium iron phosphate (LFP) cells, with a focus on lithium recovery, contributing to circular economy and sustainability in the battery industry. The methodology involved: (1) characterization of the LIB cells, (2) development of a mechanical pre-treatment, and (3) optimization of a hybrid sulfation roasting process. In the mechanical pre-treatment, milling and sieving were applied to separate the different materials, identifying that the particle size fraction <0.5 mm (referred to as *black mass*), composed of the active components of the cathodes and anodes, is the most suitable for recycling due to the risk of lithium scarcity. The estimated economic value of the *black mass* ranged from 2,470 to 3,669 USD/t for the NCM cells studied and from 760 to 976 USD/t for the LFP cells, with average estimated emissions of 863 and 285 kg CO_2-eq/t, respectively. To recover lithium from the *black mass*, two sulfation roasting routes were tested (with Na_2SO_4 and with H_2SO_4), both followed by aqueous leaching and precipitation by evaporation. The Na_2SO_4 route achieved lithium extraction yields of 5.7 ± 0.8% for LFP and 24.5 ± 1.8% for NCM. The H_2SO_4 route, on the other hand, showed a maximum lithium recovery of 12.6% for LFP. For the NCM *black mass*, under optimized conditions (molar ratio nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0.95, without calcination, 45 min), the H_2SO_4 route achieved lithium recovery above 90% relative to the *black mass*. The lithium extraction parameters were defined to maximize extraction efficiency, minimize contamination by other metals, optimize thermal treatment time, and consequently reduce energy consumption. The results indicate that it is possible to reduce the sulfation roasting time applied in other studies by 75%. Furthermore, the H_2SO_4 consumption was 88.5% lower than that required for conventional hydrometallurgical treatment, providing valuable insights for the development of more efficient and sustainable industrial processes.

Keywords: Lithium-ion battery recycling, mechanical pre-treatment, sulfation roasting, lithium extraction, strategic metals, environmental and economic analysis.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por veículos elétricos (VEs), além dos dispositivos eletrônicos, tem impulsionado o desenvolvimento e a produção em larga escala de baterias íon-lítio (*LIBs*, do inglês *lithium-ion batteries*) (LIU et al., 2022). Devido à sua alta densidade energética, as *LIBs* se consolidaram como a principal tecnologia de armazenamento de energia para aplicações automotivas (GAO et al., 2020; LAROUCHE et al., 2020). A demanda por baterias íon-lítio tem aumentado exponencialmente devido à transição global para fontes de energia mais limpas e ao crescimento da indústria de veículos elétricos (DUNN et al., 2012; EUROPEAN COMMISSION, 2022). Na China, o número de veículos elétricos excederá 145 milhões até 2030 (DIOHA et al., 2022). De acordo com estatísticas divulgadas pela União Europeia, a fabricação de veículos elétricos deve alcançar 900 milhões de carros elétricos até 2048 (IOANNIS TSIROPOULOS; DALIUS TARVYDAS; NATALIA LEBEDEVA, 2018). No Brasil, estima-se que cerca de 700 mil veículos elétricos estarão em circulação até 2030, resultando na geração de aproximadamente 500 mil *LIBs* a serem descartadas como sucata até 2040 (CABRAL-NETO et al., 2023).

Esse crescimento também tem pressionado a indústria a buscar alternativas para mitigar a escassez de matérias-primas e reduzir os impactos ambientais da produção de novas baterias (LIU et al., 2019). A estimativa é que, até 2030, o número de *LIBs* descartadas exceda aproximadamente 11 milhões de toneladas. Atualmente, menos de 5% das *LIBs* esgotadas são recicladas globalmente, representando um desperdício de matérias-primas críticas, como lítio e cobalto (MAKUZA et al., 2021b; ZHU et al., 2022). O lítio, por exemplo, é considerado um material crítico devido à sua demanda crescente e à produção controlada por poucos países, como Austrália, Chile e China (CHEN et al., 2019b; CARRARA et al., 2023; USGS, 2023). O cobalto tem sua mineração concentrada no Congo, a qual está relacionada a conflitos civis e violações de direitos humanos (ARMAND et al., 2020; IEA, 2023; USGS, 2023).

Assim, a reciclagem eficiente das *LIBs* é fundamental não apenas para reduzir a dependência de matérias-primas virgens, mas também para mitigar os impactos ambientais e socioeconômicos decorrentes da sua extração. Para evitar o risco de fornecimento e diminuir o custo de produção, é indispensável alavancar a recuperação metalúrgica de todos os recursos possíveis (LIU et al., 2019). Diante desse cenário, a União Europeia, por exemplo, estipulou que até 18 de agosto de 2031, as baterias devem conter pelo menos 16% de cobalto reciclado, 6% de lítio reciclado e 6% de níquel reciclado, todos originados a partir de resíduos. A partir

de 18 de agosto de 2036, essas metas serão elevadas para 26% de cobalto reciclado, 12% de lítio reciclado e 15% de níquel reciclado (UE, 2023).

A reciclagem de *LIBs* envolve diversos desafios tecnológicos, incluindo a separação eficiente dos componentes, a recuperação seletiva dos metais valiosos e a minimização dos impactos ambientais durante o processamento. Métodos tradicionais, como pirometalurgia e hidrometalurgia, têm sido amplamente estudados, porém apresentam limitações. A pirometalurgia destaca-se pelo consumo de energia por que envolve submeter as baterias a temperaturas acima de 1400 °C, além da liberação de gases tóxicos (YAZAMI; TOUZAIN, 1983; GEORGI-MASCHLER et al., 2012; CHEN et al., 2022). A hidrometalurgia, que inicia pela dissolução dos metais em soluções ácidas ou alcalinas, destaca-se pela complexidade do lixiviado e pela geração de efluentes químicos (MARINOS, 2014; CHEN et al., 2015, 2019b; LIU et al., 2019).

Novas abordagens híbridas, combinando processos mecânicos, térmicos e químicos, estão sendo desenvolvidas para aprimorar a eficiência da recuperação e reduzir os impactos ambientais associados. Esses processos apresentam vantagens, como menor consumo energético e maiores taxas de extração de lítio em comparação com a pirometalurgia, bem como menor consumo de reagentes químico e menor geração de efluentes do que a hidrometalurgia (GEORGI-MASCHLER et al., 2012; ORDOÑEZ; GAGO; GIRARD, 2016; HU et al., 2017). Dessa forma, a reciclagem híbrida surge como uma solução promissora para maximizar a eficiência do reaproveitamento dos componentes das *LIBs* e minimizar os impactos ambientais e econômicos (LIU et al., 2019; KIM et al., 2021).

Apesar dos resultados promissores da sulfatação térmica aplicada à *black mass* de baterias NCM, sua aplicabilidade a outras químicas de cátodo, como o LFP, ainda permanece pouco explorada. Além disso, comparações entre rotas baseadas em sais sulfatos e processos assistidos por ácido sulfúrico são limitadas, e muitos estudos utilizam tempos de tratamento térmico prolongados, o que pode comprometer a escalabilidade e a viabilidade econômica do processo (GAO et al., 2020; CHEN et al., 2021, 2022). Nesse contexto, este estudo investiga comparativamente duas rotas de sulfatação térmica, uma utilizando Na_2SO_4 e outra H_2SO_4, aplicadas a dois tipos de *black mass* provenientes de baterias de íon-lítio com cátodos LFP e NCM. Essa abordagem permite avaliar a versatilidade do processo em relação à composição do material catódico, bem como investigar se a separação prévia das baterias por química de cátodo é necessária para a aplicação eficaz desse processo hidro-pirometalúrgo.

Também são escassas abordagens estatísticas robustas para avaliar quantitativamente a eficiência de extração de metais sob diferentes condições operacionais. O trabalho introduz uma abordagem quantitativa baseada em dados para identificar os parâmetros operacionais que mais influenciam a recuperação de lítio e de metais de transição. Para isso, são empregadas ferramentas estatísticas, como a análise de correlação de Pearson e testes de comparação de grupos amostrais, permitindo estabelecer critérios matemáticos objetivos para selecionar condições operacionais que maximizem a recuperação metálica, reduzam o consumo de reagente e minimizem a demanda energética associada ao tratamento térmico. Adicionalmente, é apresentado um balanço de massa do processo e uma comparação com rotas hidrometalúrgicas convencionais, permitindo avaliar vantagens potenciais em termos de sustentabilidade e economia de reagentes.

Para investigar soluções viáveis para esse desafio, esta tese adotou uma metodologia baseada (1) na caracterização de diferentes tipos de *LIBs* veiculares, (2) no desenvolvimento de um pré-tratamento mecânico, (3) na avaliação econômica e ambiental da *black mass* obtida, e (3) na avaliação da aplicabilidade de duas rotas híbridas de sulfatação térmica para a recuperação de lítio como sulfato a partir da *black mass*. Ao identificar o processo mais eficaz para a produção de $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, a determinação das condições ótimas dos parâmetros estudados considerou a máxima extração de lítio associada à redução do tempo de tratamento térmico. Os resultados desta pesquisa demonstram que a sulfatação térmica apresentou eficácia na recuperação de lítio em mais de 90%, em relação ao conteúdo da *black mass*. Além disso, o estudo demonstrou que a ajuste de parâmetros dos parâmetros operacionais pôde reduzir o tempo de tratamento térmico em 75%, e reduzir o consumo de H_2SO_4 em 88,5% (em relação a um tratamento hidrometalúrgico convencional), fornecendo subsídios para o desenvolvimento de processos industriais mais eficientes e sustentáveis para a reciclagem de *LIBs*.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 Objetivo geral

Estabelecer um processo para a separação e concentração de materiais provenientes de baterias íon-lítio veiculares em fim de vida, focando na recuperação do lítio a partir da *black mass*.

2.2 Objetivos específicos

a. Avaliar a concentração de metais de diferentes tipos de células íon-lítio (LFP e NCM) para estabelecer as quantidades a serem recuperadas nas rotas estabelecidas;

b. Desenvolver um pré-tratamento mecânico, baseado em moagem e peneiramento, a fim de separar e concentrar grupos de materiais em diferentes frações granulométricas, focando na *black mass*;

c. Avaliar a *black mass* em termos econômicos, ambientais e de risco de escassez, comparando-a com outros materiais presentes nas células;

d. Caracterizar a *black mass*, a fim de estabelecer as quantidades de lítio a serem recuperadas nos posteriores tratamentos;

e. Testar e avaliar duas rotas de reciclagem híbridas para extrair o lítio da *black mass*, baseadas em processos químico-térmicos, conhecidas como sulfatação térmica;

f. Otimizar os parâmetros da rota de sulfatação térmica mais promissora, no tipo de *black mass* (LFP ou NCM) que obteve as maiores taxas de extração de lítio; e

g. Definir um fluxograma de processos de reciclagem para a máxima recuperação de lítio, a partir de células íon-lítio usadas em veículos elétricos, com o menor tempo de tratamento térmico possível.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Funcionamento, tipos e composição de baterias íon-lítio

Baterias íon-lítio (*LIBs*, em inglês *lithium-ion batteries*) têm sido amplamente utilizadas em dispositivos eletrônicos e carros elétricos devido a elevada relação energia/peso (**Figura 1**), vida útil prolongada, capacidade de trabalho em ampla temperatura, tamanho compacto, peso reduzido. Além disso, as baterias íon-lítio apresentam baixa taxa de autodescarga, baixo efeito de memória e perda lenta de carga quando não são utilizadas (GAO et al., 2020; LAROUCHE et al., 2020). A vida útil pode ser de 0,5 a 8 anos, mas a maioria das *LIBs* usadas até hoje tem uma vida útil média de 1 a 3 anos (LI; DABABNEH; ZHAO, 2018; RAJ et al., 2022).

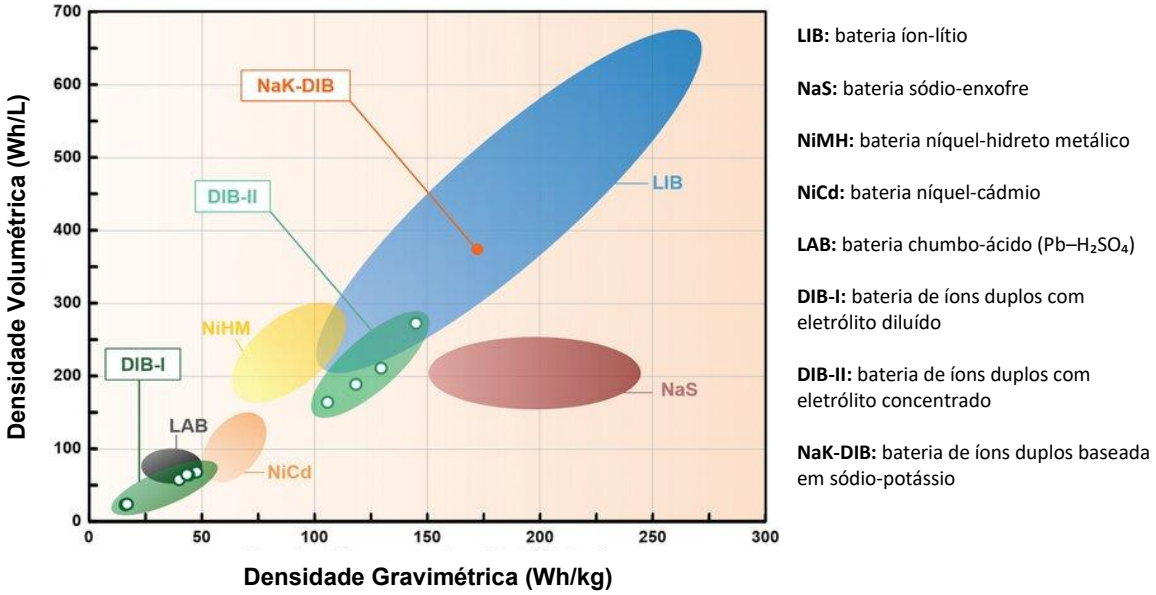


Figura 1. Comparação da densidade de energia volumétrica (Wh/L) em função da densidade de energia gravimétrica (Wh/kg) para diferentes tecnologias de baterias utilizadas ou investigadas para aplicações de armazenamento de energia em larga escala. Adaptado de CHEN et al. (2020).

O lítio tem várias vantagens, tais como uma elevada capacidade de carga de 3860 mA.h/g e um elevado potencial de eletrodo negativo de -3,04 V, o que o torna um candidato ideal a ânodo para as *LIBs* (LIU et al., 2021). A tensão nominal de uma *LIB* é cerca de 3,7 V, três vezes maior que a tensão das baterias de níquel convencionais que apresentam 1,2 V (WAKIHARA, 2001).

As *LIBs* são classificadas em células (**Figura 2a**), módulos (**Figura 2b**) e *packs* ou pacotes (**Figura 2c**). Uma célula de bateria é uma única unidade geradora de energia e consiste

em um cátodo, um ânodo, um separador embebido em um eletrólito e uma carcaça robusta, geralmente de aço ou alumínio (WAKIHARA, 2001). Um módulo de bateria é um conjunto de células interconectadas em série, em paralelo ou em uma combinação dos dois que é colocado dentro de um invólucro dielétrico, enquanto um pacote de bateria é um conjunto de módulos de bateria (WARNER, 2014; WINDISCH-KERN et al., 2022).

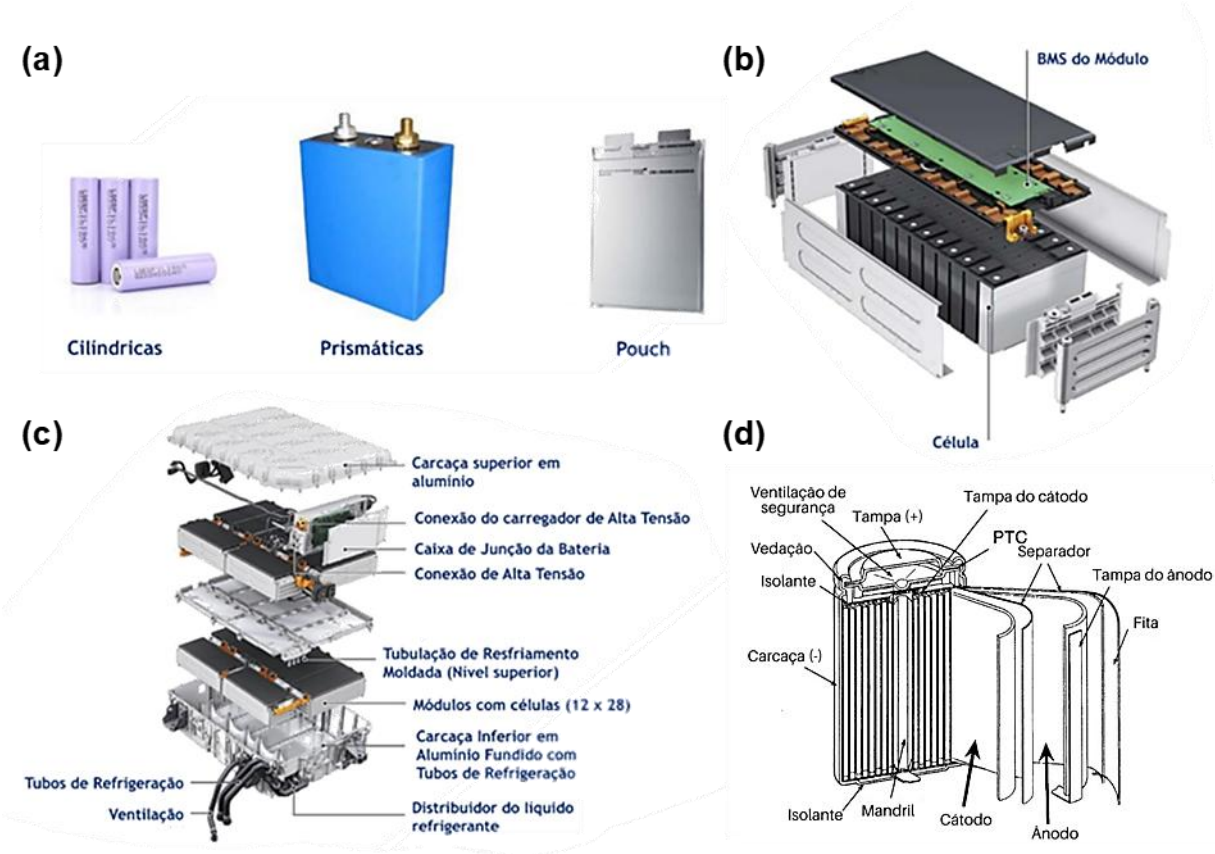


Figura 2. (a) Formatos de células íon-lítio, (b) módulo, (c) sistema usado em veículo elétrico, e (d) estrutura de célula cilíndrica íon-lítio. Adaptado de PINTO (2018) e WAKIHARA (2001).

Uma célula (**Figura 3** e **Figura 4**) é composta por um cátodo, um ânodo, um eletrólito orgânico e um separador (LAIN, 2001). Um ânodo é geralmente uma folha de cobre revestida com uma mistura de grafite, um condutor, um ligante e o eletrólito. O ligante é geralmente feito de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e o eletrólito é uma solução de sal contendo lítio (como $LiPF_6$, $LiClO_4$) dissolvido em um solvente orgânico (como carbonato de etileno, carbonato de dimetila). Da mesma forma, o cátodo é uma folha de alumínio revestida com materiais catódicos, um condutor, um ligante de PVDF e sal de flúor (ZHANG et al., 2014). Para evitar um curto-circuito entre dois eletrodos, um separador polimérico, como polipropileno (PP) e

polietileno (PE), é colocado entre o ânodo e o cátodo como uma barreira. Durante o descarregamento, os íons de lítio migram de eletrodos negativos para positivos, enquanto a corrente no circuito externo está em direção contrária (LIU et al., 2019).

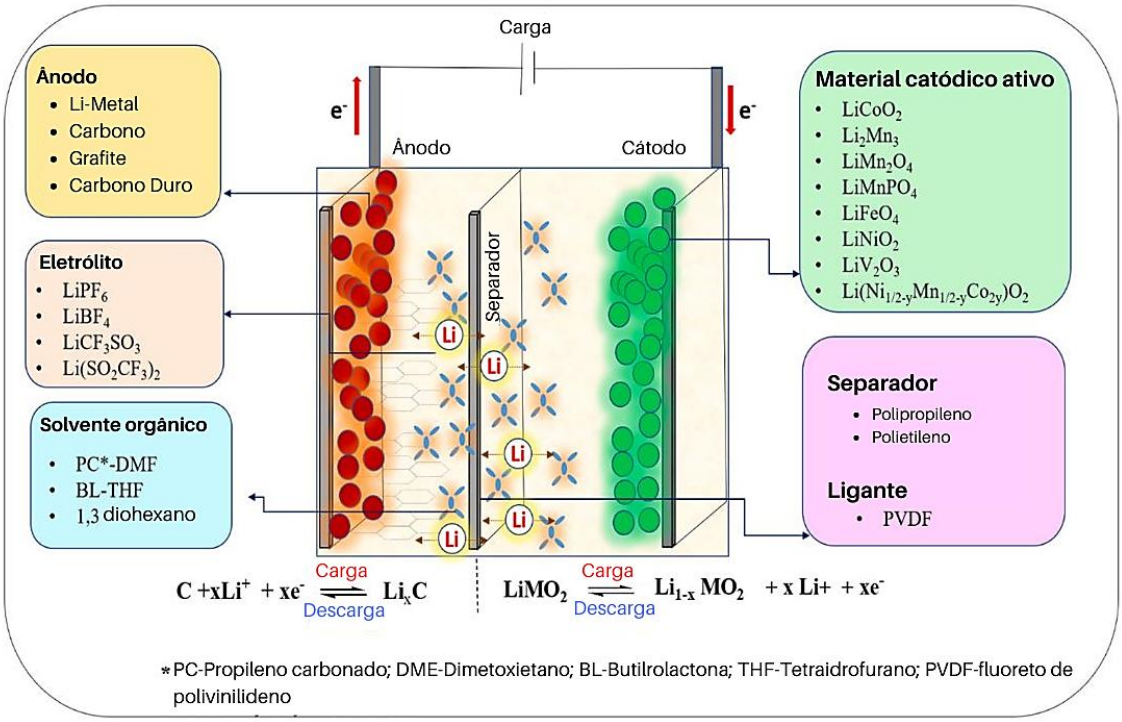


Figura 3. Diferentes materiais usados em baterias íon-lítio e reações envolvidas. Adaptado de RAJ et al. (2022).

A folha de alumínio, que é fácil de processar e resistente a um potencial oxidante, é usada como coletor de corrente para o cátodo. A folha de cobre é usada como coletor de corrente do ânodo, pois não reage com íons de lítio em baixo potencial elétrico. Os filmes finos, porosos e finos de PE/PP, usados como separadores, operam sobre uma folha do ligante (PVDF) e aditivos condutores, como grafite (WAKIHARA, 2001).

Células íon-lítio não podem funcionar em um eletrólito aquoso, pois sua tensão de fim de carga (≈ 4,5 V) é alta o suficiente para proporcionar um ambiente fortemente oxidante, resultando na decomposição do eletrólito. No entanto, líquidos orgânicos contendo sais de eletrólitos dissolvidos são estáveis à alta tensão. O eletrólito não é consumido pela reação de carga e descarga, ao contrário do que ocorre com a bateria de armazenamento de chumbo-ácido. Em vez disso, os íons de lítio são transportados entre o ânodo e o cátodo (WAKIHARA, 2001).

Durante a descarga da célula e consequente fornecimento de energia para algum dispositivo ou veículo, os cátions de lítio se movimentam do ânodo para o cátodo, e durante a recarga ocorre o movimento contrário (**Figura 4**).

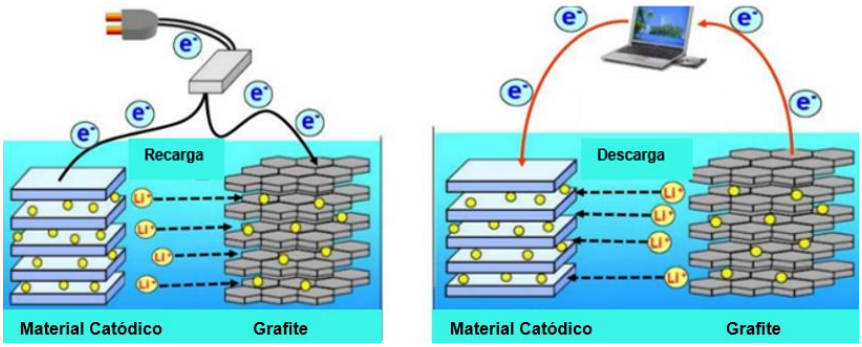


Figura 4. Transporte de elétrons e de cátions durante carga e descarga. Adaptado de PINTO (2018).

A condutividade iônica do eletrólito orgânico que contém íons de lítio é de 10^2 S/cm à temperatura ambiente, inferior à condutividade dos eletrólitos aquosos. Para minimizar a resistência interna da célula de modo a garantir corrente e capacidade de energia suficientes, os filmes separadores são processados em folhas finas com elevada área superficial. Os materiais selecionados para uso devem ter excelente estabilidade térmica. Quando a temperatura na bateria aumenta durante condições injustificadas, como um curto-circuito externo, ocorre a decomposição do eletrólito, resultando em um aumento da pressão do gás, até mesmo deformando o seu invólucro. Para garantir a segurança, um elemento PTC e uma pequena abertura para descarga de gás (**Figura 2d**) são colocados em seu interior (WAKIHARA, 2001). Alguns relatórios demonstraram que os eletrólitos orgânicos reagem rapidamente com as moléculas de água e liberam gases tóxicos, como aldeídos, cetona, HF e PF_5 (ZENG; LI; LIU, 2015; WINSLOW; LAUX; TOWNSEND, 2018)

As *LIBs* variam em forma (**Figura 2a** e **Figura 5**), como células cilíndricas, prismáticas, *coins* (formato de moeda), *pouch* (formato de carteira). Contudo, a diferença principal para distinguir os diferentes tipos de *LIBs* está no material catódico (WARNER, 2014). Os materiais catódicos desenvolvidos e aplicados apresentam fórmulas como Li_xMO_2 (onde M pode ser Co, Ni ou Mn) e $LiFePO_4$, cujas famílias de compostos ainda são usadas quase exclusivamente nas *LIBs* de hoje. Geralmente, as *LIBs* recebem o nome do material catódico (**Figura 6**), ou seja, LCO (óxido de lítio-cobalto), NCM (óxido de lítio-níquel-cobalto- manganês), NCA (óxido de

lítio-níquel-cobalto-alumínio), LFP (fosfato de lítio e ferro), para citar apenas alguns (LIU et al., 2019).

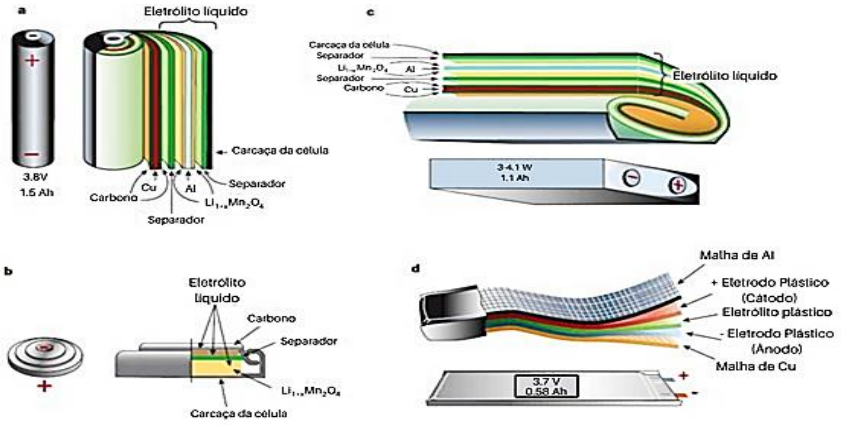


Figura 5. Desenho esquemático mostrando a forma e os componentes de várias configurações de baterias íon-lítio. (a) cilíndrica, (b) *coin*, (c) *pouch* e (d) fina e plana. Adaptado de ARMAND (2001).

Uma comparação entre os tipos de materiais ativos é apresentada na **Figura 6**.

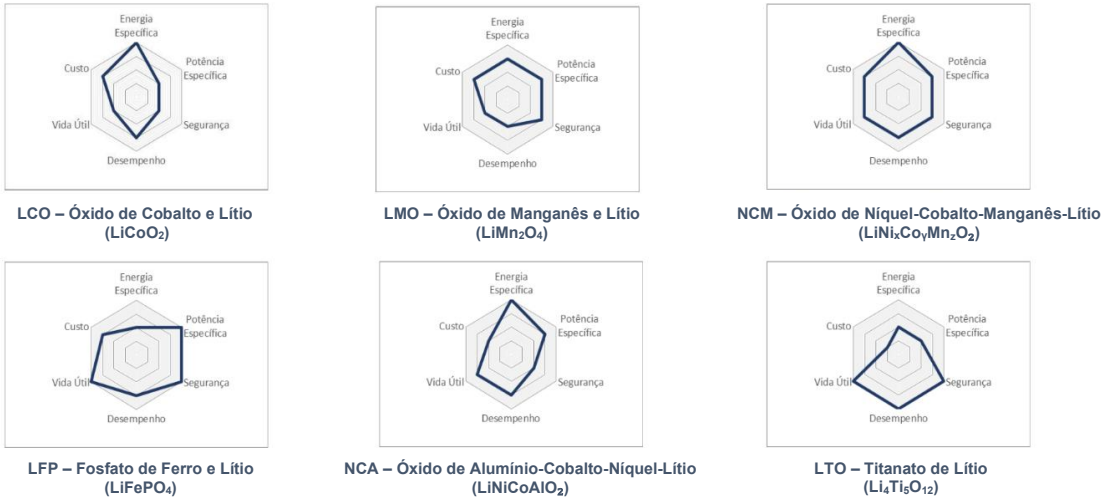


Figura 6. Comparação das características eletroquímicas dos tipos de baterias íon-lítio e materiais de cátodo mais amplamente utilizados. Adaptado de PINTO (2018).

Os tipos de *LIBs* com as maiores densidades de energia usam material catódico composto por óxido de níquel-cobalto-manganês-lítio (NCM) e óxido de alumínio-cobalto-níquel-lítio (NCA), nos quais o níquel permite o aumento da capacidade específica e da densidade de

energia e reduz seus custos (WANG et al., 2013; LI et al., 2018). Por outro lado, os materiais catódicos ricos em níquel têm uma vida útil mais curta, menor estabilidade térmica e apresentam alguns problemas técnicos menores, como queda de tensão, baixa relação Coulombiana inicial e perda de capacidade (XIANG et al., 2019; ZHAO et al., 2021).

As células com material catódico composto por óxido de cobalto e lítio (LCO) são razoavelmente fáceis de produzir e tem uma capacidade de descarga estável, mas são caras devido a quantidade de cobalto presente. As células com material catódico de óxido de níquel-cobalto-manganês-lítio, conhecidas por NCM ou NMC, são uma alternativa comum no mercado. A tendência para as próximas décadas é reduzir as quantidades de cobalto (por exemplo, NCM622 a NCM811 com uma proporção molar de Ni: Mn: Co de 6: 2: 2 e 8: 1: 1, respectivamente) ou usar tecnologias alternativas (EUROPEAN COMMISSION, 2022; WINDISCH-KERN et al., 2022).

Células com material catódico composto por fosfato de ferro e lítio (LFP) atualmente são uma alternativa mais popular às células NCM ou LCO. O material catódico LFP tem estabilidade estrutural, permitindo uma longa vida útil, além de sua produção ser mais econômica. O óxido de lítio-manganês (LMO), por outro lado, tem uma alta taxa de carga e potencial de célula a um custo e impacto ambiental relativamente baixos devido à ausência de cobalto (BHARATHRAJ et al., 2020).

As células LTO não usam grafite como material anódico, mas óxido de titanato de lítio (NITTA et al., 2015), e o seu material catódico pode ser feito de LCO, LMO, NCM ou NCA (DUBARRY; DEVIE, 2018; STROE; KNAP; STROE, 2018). NEMETH et al. (2020) descobriram que os ânodos de LTO têm vantagens em relação aos ânodos de grafite, como excelente capacidade de taxa às custas de uma densidade de energia reduzida e mais ciclos de vida. No entanto, os ânodos de LTO são 120 a 200% mais caros que *LIBs* com ânodos de grafite.

3.2 Veículos elétricos e produção de baterias íon-lítio

LIBs são amplamente usadas em veículos elétricos, desde 1990. Os carros elétricos apresentam inúmeros benefícios ambientais em comparação com os veículos de motores à combustão, uma vez que não emitem gases de efeito estufa (durante o seu uso) responsáveis pelas mudanças climáticas e prejudiciais à saúde humana (DUNN et al., 2012). Por isso, a UE aprovou uma resolução para interromper a venda de novos veículos movidos à combustão em

2035, e a taxa de penetração global de veículos elétricos deve acelerar ainda mais (LIU et al., 2022).

Até 2030, o número de veículos elétricos, na China, excederá os 145 milhões (DIOHA et al., 2022). De acordo com estatísticas divulgadas pela União Europeia (IOANNIS TSIROPOULOS; DALIUS TARVYDAS; NATALIA LEBEDEVA, 2018), espera-se que o número de veículos elétricos cresça de 4 milhões em 2018 para cerca de 50–200 milhões em 2028. A fabricação de veículos elétricos deve alcançar 900 milhões de carros elétricos até 2048 (IOANNIS TSIROPOULOS; DALIUS TARVYDAS; NATALIA LEBEDEVA, 2018). No Brasil, estima-se que cerca de 700 mil veículos elétricos circularão até 2030 (CABRAL-NETO et al., 2023).

3.3 Demanda de matérias-primas críticas

Em 2019, foram colocadas 74.900 toneladas de *LIBs* no mercado da União Europeia (UE), das quais 51% eram baterias industriais e para automóveis (USGS, 2023). As *LIBs* representam a demanda de lítio com maior valor agregado. Em 2022, por exemplo, a indústria de baterias para automóveis correspondeu a cerca de 60% da demanda de lítio. A Austrália e o Chile controlam aproximadamente 80% da produção de lítio (CHEN et al., 2019a). Em 2022, a produção mundial de lítio foi de 130.000 toneladas (um aumento de 21% em relação a 2021), enquanto o consumo foi estimado em 134.000 toneladas (um aumento de 41% em relação a 2021). Assim, a procura de lítio excedeu a oferta, apesar do aumento de 180% da produção desde 2017 (IEA, 2023). Globalmente, prevê-se que a procura de lítio para a produção de baterias aumente cerca de 18 vezes até 2030 e 90 vezes até 2050, em comparação com 2020 (CARRARA et al., 2023). No Brasil, estima-se que até 2040 cerca de 500 mil *LIBs,* provenientes de VEs, serão descartadas como sucata (CABRAL-NETO et al., 2023).

Com vista a evitar o risco de desabastecimento e a minimizar os custos de produção, é essencial alavancar a recuperação metalúrgica do lítio a partir de todos os recursos possíveis (LIU et al., 2019). As *LIBs* esgotadas são vistas como excelentes recursos secundários para a recuperação de lítio, uma matéria-prima crítica, por causa da concentração de lítio nelas (5-7 wt%) e do aumento da quantidade de baterias usadas resultante do rápido desenvolvimento da indústria dos veículos elétricos (EUROPEAN COMMISSION, 2022).

Cerca de 70% da produção mundial de cobalto provém do Congo, uma região marcada por conflitos civis e pobreza (ARMAND et al., 2020; IEA, 2023; USGS, 2023).

Aproximadamente 98% do cobalto é produzido como um subproduto da mineração de cobre e níquel (PENDER et al., 2020). O cobalto está associado a um risco de esgotamento de todas as minas até 2050 (EUROPEAN COMMISSION, 2014; OLIVETTI et al., 2017). O aumento dos preços do cobalto contribuiu para a utilização de cátodos ricos em níquel e com menor teor de cobalto. No entanto, a utilização deste tipo de cátodo provocou um aumento dos preços do níquel, que em 2022 atingiu o dobro do preço médio no período 2015-2020 (ARMAND et al., 2020; IEA, 2023; USGS, 2023).

O consumo de grafite para utilização em baterias já cresceu 250% desde 2018 (USGS, 2023), enquanto a China controlou cerca de 70% da produção de grafite (CHEN et al., 2019a). De acordo com Benchmark Mineral Intelligence, até 2030, a demanda por grafite na indústria global de baterias aumentará a uma taxa de 30% ao ano (WANG et al., 2014; ZHAO et al., 2020; ZHU et al., 2023).

Cobalto, lítio e grafite são classificados como matérias-primas críticas (CRMs, em inglês *Critical Raw Materials*) pela Comissão Europeia por causa da demanda e da elevada dependência de algumas nações (EUROPEAN COMMISSION, 2022). Para evitar o risco de fornecimento e diminuir o custo de produção, é indispensável alavancar a recuperação metalúrgica de todos os recursos possíveis (LIU et al., 2019). Os estados-membros da União Europeia devem atingir uma taxa mínima de coleta de *LIBs* de 70% até o final de 2030. Além disso, será introduzido um "passaporte de bateria" e serão definidas taxas específicas de recuperação de material para lítio, e outros materiais importantes como grafite. Para atingir uma taxa de reciclagem de 95% para níquel, cobre, cobalto, bem como 70% para lítio até 2030, as tecnologias de reciclagem eficientes precisam ser reforçadas e adaptadas em relação ao aumento previsto de *LIBs* (EUROPEAN COMMISSION, 2020).

3.4 Geração de resíduo de *LIBs*

Autodescarga, decomposição de eletrólitos, colapso da estrutura do eletrodo, declínio da estabilidade do eletrodo ocorrerão devido ao processo de carga e descarga de longo prazo das *LIBs*, o que resultaria no declínio do desempenho da bateria ou função de uso anormal e falha (VETTER et al., 2005). O ciclo de vida *LIB* é de aproximadamente 5 a 8 anos (LI et al., 2021). Quando a capacidade da *LIB* cai para 80%, ela não será capaz de atender aos requisitos de uso do veículo elétrico. A bateria íon-lítio acabará sendo descartada mesmo após a utilização em cascata. Com o crescimento explosivo de novos veículos elétricos, o número de *LIBs* esgotadas excederá aproximadamente 11 milhões de toneladas até 2030. Infelizmente, < 5% das *LIBs*

esgotadas são recicladas (MAKUZA et al., 2021b; ZHU et al., 2022). A eliminação inadequada destas baterias usadas pode causar impactos na saúde e no ambiente devido à presença de materiais tóxicos na sua composição (YUN et al., 2018; LI et al., 2024b).

3.5 Legislação e gestão de baterias

A legislação brasileira estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para a comercialização de certos tipos de baterias no território nacional (Resolução CONAMA nº 401, de 5/11/2008). No entanto, ainda não há critérios e padrões adequados para baterias íon-lítio em geral na legislação nacional (CABRAL-NETO et al., 2023).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010) trata genericamente das baterias sem distinguir as tecnologias, e exige que fabricantes, importadores, distribuidores e revendedores estruturem e implementem sistemas de logística reversa de baterias após o término da vida útil do produto (MMA, 2010). Existe o Projeto de Lei n° 2327, de 2021, que visa alterar a Lei nº 12.305/10 para incluir a adoção de logística reversa para baterias de veículos elétricos. A ideia é que a logística reversa de baterias de veículos elétricos priorizará sistemas de reciclagem dos materiais componentes, para seu reaproveitamento como insumo na fabricação de novas baterias, entretanto ainda não foi aprovado (SENADO FEDERAL, 2021, 2025).

A maioria das empresas que fornecem coleta de sucata de baterias está focada na tecnologia chumbo-ácido. Não há um mercado consolidado de logística reversa de *LIBs*, principalmente porque o Brasil é importador dessa tecnologia (NETO; SILVA; SANTOS, 2016). Os principais fabricantes são chineses, o que torna a logística reversa ainda mais difícil (CABRAL-NETO et al., 2023).

A União Europeia possui o regulamento (UE) 2023/1542 que estabelece parâmetros de desempenho e durabilidade para baterias e estabelece metas obrigatórias para a coleta de baterias. Para as baterias de veículos leves, a meta de coleta é de 61% até 31 de dezembro de 2031. Até 18 de agosto de 2031, as baterias devem conter pelo menos 16% de cobalto reciclado, 6% de lítio reciclado e 6% de níquel reciclado, todos originados a partir de resíduos. A partir de 18 de agosto de 2036, essas metas são elevadas para 26% de cobalto reciclado, 12% de lítio reciclado e 15% de níquel reciclado (UE, 2023).

3.6 Processos comerciais de reciclagem

Uma lista de diferentes empresas que reciclam baterias íon-lítio está informada na **Tabela 1**.

Tabela 1 Visão geral da tecnologia de processamento e da capacidade de processamento de usinas típicas de reciclagem de baterias íon-lítio usadas em vários países (EKBERG; PETRANIKOVA, 2015; LV et al., 2018; YUN et al., 2018; LIU et al., 2019; FUJITA et al., 2021; JIN et al., 2022; RAJ et al., 2022; ZHU et al., 2023; UMICORE, 2025).

Empresa	País	Tecnologia	Tipos de baterias usadas	Principais produtos	Característica do processo	Produção anual (t)
Recupyl S.A.	França	Hidrometalurgia	*LIBs*	$Co(OH)_2$ e Li_3PO_4 Li_2CO_3	Moído sob uma atmosfera inerte (Ar ou CO_2).	110
G&P Batteries	Reino Unido	Piro-hidrometalurgia	Vários			145
Batrec AG	Suíça	Pirometalurgia/tratamento mecânico/hidrometalurgia	*LIBs*	Sucata de bateria	Armazenado e moído sob atmosfera de CO_2	200
Euro Dieuze/SARP	França	Hidrometalurgia	*LIBs*			200
SNAM	França	Pirometalurgia/tratamento mecânico/hidrometalurgia	*LIBs*/Ni-Cd/MH-Ni		Pirólise, destilação e refino de metais	300
Duesenfeld (LithoRec)	Alemanha	Tratamento mecânico/hidrometalurgia	*LIBs*	CoO, sal de Li	Um método patenteado que combina processos mecânicos, termodinâmicos e hidrometalúrgicos	3,000
Akkuser Ltd.	Finlândia	Tratamento mecânico	*LIBs*/Ni-Cd/MH-Ni	Pó metálico	Moagem de dois estágios seguida pela unidade de separação magnética e mecânica	4,000
Accurec GmbH	Alemanha	Pirólise/tratamento mecânico/pirometalurgia	*LIBs*/Ni-Cd/MH-Ni	Liga de Co, Li_2CO_3	Forno a vácuo	6,000

Empresa	País	Tecnologia	Tipos de baterias usadas	Principais produtos	Característica do processo	Produção anual (t)
Umicore S. A	Bélgica	Piro-hidrometalurgia	*LIBs*	Sal de Co, sal de Ni, sal de Cu, mistura de óxidos metálicos	Tecnologia de temperatura ultra alta ou UHT; circuito fechado	7,000
Retriev Technologies (Toxco)	Estados Unidos/Canadá	Hidrometalurgia	*LIBs*	CoO, Li_2CO_3, óxidos metálicos mistos	Moagem sob resfriamento criogênico (uso de N_2 líquido e jato de água)	4,500
Glencore	Noruega/Suíça	Piro-hidrometalurgia	*LIBs*	Liga (Co/Ni/Cu)	Combinação de duas tecnologias metalúrgicas	7,000
Redux	Alemanha/Austrália	Tratamento mecânico/hidrometalurgia	Vários			10,000
ERAMET (Valdi)	França	Pirometalurgia	Vários			20,000
AEA Technology	Reino Unido	Hidrometalurgia	*LIBs*			
GEM	China	Piro-hidrometalurgia	*LIBs*	Co, pó de Ni, liga de Ni/Co, Co_3O_4,	Ciclo fechado, incluindo lixiviação, purificação e ressíntese	20,000
Brunp Recycling	China	Hidrometalurgia	*LIBs*	Material catódico, Co_3O_4		3,600–10,000
Sony & Sumitomo	Japão	Pirometalurgia	*LIBs*	CoO	Calcinação a alta temperatura (1000 °C)	150
JX Nippon	Japão	Pirometalurgia	*LIBs*			5,000
Inmetco	Estados Unidos	Pirometalurgia	*LIBs*	Liga de Co, Ni e Fe	Um forno de soleira rotativa com pellets redutores	6,000

A análise das empresas apresentadas na **Tabela 1** mostra que há diferenças importantes tanto nos métodos utilizados quanto nos produtos obtidos nos processos de reciclagem de baterias de íons de lítio. Entre as empresas listadas, quatro informam explicitamente a recuperação de compostos de lítio entre os principais produtos do processo. A empresa francesa Recupyl S.A., que utiliza hidrometalurgia, reporta a produção de $Co(OH)_2$, Li_3PO_4 e Li_2CO_3. A empresa alemã Duesenfeld (LithoRec) emprega tratamento mecânico seguido de hidrometalurgia e indica a obtenção de CoO e sal de lítio. A empresa alemã Accurec GmbH utiliza um processo que envolve tratamento mecânico e pirometalurgia, mencionando a produção de liga de cobalto e Li_2CO_3. Já a Retriev Technologies (Toxco) dos EUA/Canadá, baseada em hidrometalurgia, informa a obtenção de CoO, Li_2CO_3 e óxidos metálicos mistos.

Outras empresas indicam como principais produtos compostos ou ligas contendo outros metais, sem mencionar explicitamente a recuperação de lítio. A empresa belga Umicore S.A., que utiliza piro-hidrometalurgia, reporta a produção de sais de cobalto, sais de níquel, sais de cobre e mistura de óxidos metálicos. A empresa norueguesa-belga Glencore, também baseada em piro-hidrometalurgia, informa a produção de ligas contendo cobalto, níquel e cobre. A empresa chinesa GEM, que utiliza piro-hidrometalurgia, indica a obtenção de cobalto, pó de níquel, liga de níquel e cobalto e Co_3O_4. A Brunp Recycling, que emprega hidrometalurgia, reporta a produção de material catódico e Co_3O_4. Nesse caso, embora compostos de lítio não sejam mencionados diretamente entre os produtos recuperados, é possível que o lítio esteja presente no material catódico produzido, já que esse tipo de material contém lítio em sua estrutura. A parceria Sony & Sumitomo, que utiliza pirometalurgia, indica a produção de CoO, enquanto a Inmetco também utiliza pirometalurgia e informa a obtenção de liga contendo cobalto, níquel e ferro (**Tabela 1**).

Para nove empresas — G&P Batteries, Batrec AG, Euro Dieuze/SARP, SNAM, Akkuser Ltd., Redux, ERAMET (Valdi), AEA Technology e JX Nippon — os produtos obtidos não foram especificados. Considerando apenas os casos em que os produtos são informados, observa-se que quatro empresas mencionam explicitamente a recuperação de compostos de lítio, enquanto seis indicam principalmente a recuperação de outros metais ou ligas metálicas sem mencionar o lítio entre os produtos do processo (**Tabela 1**).

Essas observações indicam que, mesmo entre empresas que já operam em escala industrial, a recuperação de lítio ainda não aparece como produto principal na maioria dos processos descritos. Em diversos casos, os fluxos tecnológicos priorizam a recuperação de

cobalto e níquel, enquanto o lítio não é explicitamente mencionado entre os produtos. Isso sugere que, em alguns processos, o lítio pode permanecer em fases residuais, como escórias em rotas térmicas, ou ser recuperado apenas em etapas posteriores de rotas hidrometalúrgicas.

Nesse contexto, torna-se relevante o desenvolvimento de estratégias que priorizem a recuperação do lítio desde as primeiras etapas do processamento. A abordagem investigada neste trabalho, baseada em um processo híbrido de sulfatação térmica, propõe justamente essa mudança de lógica no fluxo de recuperação. Nesse método, o lítio é extraído de forma seletiva em uma etapa inicial do processo, antes da recuperação dos demais metais, o que pode contribuir para aumentar a eficiência da recuperação desse elemento e reduzir perdas associadas a rotas convencionais. Essa estratégia representa uma alternativa promissora para processos de reciclagem que busquem valorizar o lítio de maneira mais direta e seletiva.

O processo de recuperação combinada de piro-hidrometalurgia mais representativo é o processo de tratamento Val'Eas desenvolvido pela Umicore (**Figura 7**), localizada na Bélgica, que inclui principalmente fundição, lixiviação e extração (REN et al., 2017; ZHU et al., 2022).

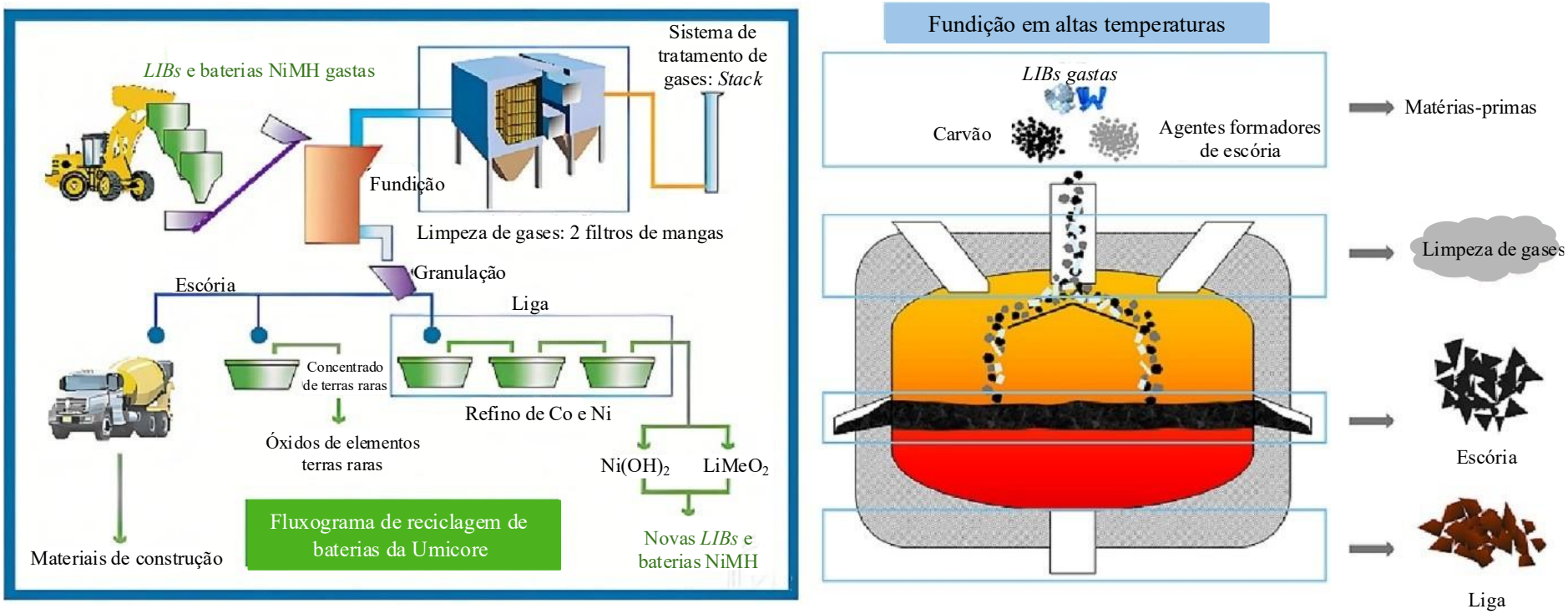


Figura 7 Diagrama esquemático do processo de tratamento Val'Eas da Umicore. Adaptado de ZHU et al. (2023).

O processo de tratamento Val'Eas ocorre principalmente em um forno poço (**Figura 7**), usando energia da combustão do grafite e matéria orgânica. Geralmente, baterias de pequeno volume não precisam ser pré-tratadas e desmontadas antes da queima, evitando riscos de explosão durante a desmontagem, e reduzindo o custo de produção. O forno poço vertical é dividido em uma zona de pré-aquecimento (300 °C), uma zona de pirólise (700 °C) e uma zona de fundição (1200-1450 °C). A área de pré-aquecimento é destinada à evaporação do eletrólito da bateria esgotada a fim de eliminar o risco de explosão. A zona de pirólise compensa a energia durante a fundição decompondo completamente a matéria orgânica e o grafite. A zona de fundição é onde ocorrem os processos primários de redução de componentes metálicos valiosos e formação de ligas metálicas. A capacidade anual de processamento deste processo de reciclagem atinge 7000/t, e o consumo de energia atinge 5000 MJ/t de baterias íon-lítio usadas (THOMPSON et al., 2020; JIN et al., 2022; ZHU et al., 2023).

A Umicore iniciou suas atividades industriais no Brasil em 2003, com a aquisição dos negócios de grupo empresarial internacional, aqui instalado há mais de 50 anos, possuindo unidades industriais nas cidades de Americana (SP), Guarulhos (SP) e Manaus (AM).A Umicore produz localmente catalisadores automotivos, compostos de metais nobres, produtos e processos para galvanoplastia e atua na recuperação, reciclagem e refino de metais (UMICORE, 2025).

Já em 1993, a empresa Toxco, anteriormente conhecida como Retriev Technologies, nos Estados Unidos, adotou os processos mecânicos e hidrometalúrgicos para recuperar metais valiosos, como cobre, níquel, cobalto e ferro, de baterias usadas para realizar a comercialização da reciclagem de baterias usada (FAN et al., 2020). Este processo de reciclagem pode recuperar 60% dos materiais dos componentes da bateria reciclados (ZHU et al., 2023). O processo de resfriamento criogênico patenteado de SMITH e SWOFFER (2014) é usado como uma etapa de pré-tratamento no processo Toxco. Nesse processo, as baterias são resfriadas entre -175 ºC e -195 ºC com nitrogênio líquido à pressão atmosférica e spray de água (WINDISCH-KERN et al., 2022).

As empresas de reciclagem conhecidas na China incluem Quzhou Huayou, GEM, Ganfeng Lithium e Bangpu Recycling Technology (YAN et al., 2020). Essas empresas utilizam a hidrometalurgia para recuperar níquel, cobalto, manganês e lítio. O processo de reciclagem mais típico é o da GEM, que inclui desmontagem, moagem, peneiramento, lixiviação, extração e outros processos. Após a descarga da bateria, é realizado um pré-tratamento, que envolve

desmontagem, moagem e separação por meio de um moinho integrado. Em seguida, os materiais misturados do cátodo e do ânodo desmontados são reduzidos e lixiviados com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, e o resíduo do filtro é tratado. Enquanto isso, o filtrado é purificado com extratante P204, após a remoção de impurezas como ferro e alumínio por neutralização. O refino separa níquel e cobalto por precipitação química e, posteriormente, esses metais passam por lixiviação ácida e redução com hidrogênio para obter elementos metálicos de alta pureza. A extração é realizada por eletrodeposição, permitindo a obtenção de subprodutos como os metais cobre e zinco (ZHU et al., 2023).

No Brasil, a empresa Lorene, inaugurada em 1997, realiza a logística, a compra, a triagem e a amostragem de catalisadores, eletrônicos, carvão ativado e baterias íon-lítio. Em 2023, a empresa instalou uma planta (**Figura 8**) para a produção de *black mass* (LORENE, 2025).



Figura 8 Planta de produção de *black mass* de baterias íon-lítio da empresa LORENE (2025).

Também no Brasil, a empresa Energy Source, fundada em 2016, se dedica ao reparo, reuso e reciclagem de baterias íon-lítio. A empresa seleciona células íon-lítio aptas para reuso e encaminha as células danificadas para a reciclagem. A empresa afirma no seu site que utilizam processos mecânicos e hidrometalúrgicos (SOURCE, 2025). Em novembro de 2024, a Tupy, uma multinacional brasileira anunciou a sua primeira planta-piloto de reciclagem de baterias. O projeto é uma parceria com a USP e a Embrapii, e utilizará uma tecnologia de hidrometalurgia

flexível, capaz de processar, no mesmo lote, diferentes químicas de baterias existentes no mercado (TUPY, 2024).

3.7 Processos de tratamento

3.7.1 Pré-tratamento para reciclagem

Etapas de tratamento preliminar são adotadas com o objetivo de melhorar a segurança e a eficiência. As tecnologias de pré-tratamento envolvem principalmente:

- Descarregamento (KIM et al., 2021);
- Métodos mecânicos: desmontagem, cominuição, classificação e separação (PAGNANELLI et al., 2017);
- Métodos térmicos (GRANATA et al., 2012);
- Métodos de dissolução (HE et al., 2015); e
- Métodos mecânico-químicos (HE et al., 2015).

3.7.1.1 Descarregamento

Se as células íon-lítio em fim de vida apresentarem carga elétrica residual, o contato entre o ânodo e o cátodo podem facilmente causar um fluxo de corrente de curto-circuito. Essa corrente pode gerar calor pelo efeito joule, e causar ignição no solvente presente no eletrólito. Esse solvente é volátil e inflamável, e uma descarga incorreta pode causar "inchaço" das células, isto é, o aumento de tamanho (KIM et al., 2021). Antes do processamento, as *LIBs* usadas precisam ser descarregadas para evitar curto-circuito e autoignição e, consequentemente, para evitar uma explosão (NIE et al., 2015) .

Para descarregar as *LIBs* esgotadas, soluções saturadas de sal, como NaCl e Na_2SO_4, são comumente usadas. Porém, quando o eletrólito entra em contato com a solução salina, o HF altamente corrosivo pode ser gerado por meio da reação:

$$LiPF_6 + H_2O \rightarrow LiF + POF_3 + 2HF\uparrow$$

Além da liberação de HF, o lítio incorporado ao eletrólito pode ser perdido na solução, o que representa um desperdício de lítio (NIE et al., 2015). LI et al. (2016a) concluíram que a

solução de NaCl a 10% em peso foi a melhor condição de descarga, mas foi necessário reutilizar o sobrenadante para extrair cobalto e lítio perdido (LI; WANG; XU, 2016a).

Também é comum a utilização de fios aterrados ou conectados a resistências. Outra abordagem estudada envolveu a descarga de uma *LIB ex-situ* usando fios de Pt conectados aos polos da bateria e submersos nas soluções eletrolíticas na extremidade oposta. Soluções de NaCl, $NaSO_4$, $FeSO_4$ e $ZnSO_4$ foram testadas, e o NaCl provou ser o eletrólito mais eficaz para a descarga do *LIB*. Enquanto o uso de NaCl incorreu na evolução do gás cloro, o uso de sais de sulfato levou à formação de precipitado metálico nos fios de Pt que impediu a reação de descarga. (OJANEN et al., 2018).

O uso de sais de cloreto, como NaCl e KCl, podem facilmente causar a corrosão da carcaça e dos polos do conector da bateria, devido aos íons cloreto e ao vazamento de eletrólito orgânico. A corrosão leva a uma descarga incompleta ou ao vazamento dos componentes internos da bateria, e é possivelmente o principal desafio prático para a descarga de *LIBs*. Nano e $MgSO_4$ mostraram uma corrosão de Fe semelhante às soluções contendo cloreto, e o $MnSO_4$ seria uma solução de descarga levando em consideração a corrosão galvânica inibida e o vazamento de eletrólitos orgânicos (XIAO et al., 2020; YAO et al., 2020).

3.7.1.2 Pré-tratamento mecânico

Os métodos de separação mecânica envolvem desmontagem, moagem (DA COSTA et al., 2015; ORDOÑEZ; GAGO; GIRARD, 2016), que pode ser seca ou úmida (ZHANG et al., 2013), peneiramento, separação magnética, separação eletrostática e separação por ar (ZHANG et al., 2014; LI; WANG; XU, 2016b).

A liberação dos materiais constituintes das células íon-lítio é essencial para segregá-los e recuperá-los de forma eficaz. Em alguns casos, são necessárias duas etapas de moagem para que isso ocorra (WUSCHKE et al., 2019; PREMATHILAKE et al., 2023). Em geral, a primeira etapa é realizada em um moinho de martelos (moagem grosseira) e a segunda em um moinho de facas (moagem mais fina) (GRANATA et al., 2012). ZHANG et al. (2013) fizeram uma comparação entre a moagem a seco e a úmido. Os autores observaram perdas em frações finas devido ao fluxo de água no processo úmido, enquanto no processo seco os materiais do eletrodo ($LiCoO_2$ e grafite) permaneceram em uma fração fina com menos impurezas e mais soltos. Portanto, a moagem a seco foi considerada mais vantajosa (ZHANG et al., 2013). Os processos mecânicos, incluindo a moagem e a separação por tamanho de partícula, foram aplicados como

pré-tratamento na reciclagem de *LIBs*, sendo demonstrado que o pré-tratamento pode influenciar a recuperação do pó do eletrodo (PAGNANELLI et al., 2017). A moagem criogênica foi usada para recuperar os materiais catódicos. A eficiência de separação dos materiais catódicos foi aprimorada de 25,03% para 87,29% (WANG et al., 2019; PREMATHILAKE et al., 2023).

Após a moagem e a separação pelo tamanho das partículas, outros métodos podem ser usados para a separação e a concentração de metais, como separação magnética, correntes parasitas (em inglês, *Eddy current)* e separação eletrostática. Na separação magnética, um ímã de terras raras remove os materiais ferrosos das carcaças de aço das *LIBs* usadas. Em escala comercial, o processo Recupyl usa um separador magnético de indução para separar os componentes magnéticos, enquanto os materiais não magnéticos são separados com base na diferença de densidades (PINEGAR; SMITH, 2019a). BI et al.(2019) propuseram o uso de correntes parasitas para a separação partículas de alumínio, cobre e $LiFePO_4$ a partir de um produto moído de uma bateria LFP esgotada (BI et al., 2019).

A separação eletrostática é usada para a separação de materiais condutores, como metais na forma reduzida, e não condutores, como polímeros e cerâmicos, por exemplo (VEIT et al., 2006; DIAS et al., 2018; CENCI et al., 2021). SILVEIRA et al. (2017) utilizou processamento mecânico e separação eletrostática em *LIBs*, obtendo uma fração condutora contendo 98,98% de metais e uma fração não condutora contendo 99,6% de polímero. A separação eletrostática aplicada a células íon-lítio pode concentrar o ferro (aço) ou alumínio proveniente da carcaça (como ferro ou alumínio), da folha de cobre (parte anódica), e da folha de alumínio (parte catódica) no compartimento dos materiais condutores. Polímeros, como polietileno e polipropileno provenientes dos separadores, são concentrados no compartimento de materiais não-condutores. Entretando, os óxidos metálicos de lítio não podem ser concentrados no compartimento dos condutores. Por isso, os compostos de lítio, que constituem o material catódico, podem ser removidos previamente por moagem e separação granulométrica, juntamente com o grafite do material anódico (SILVEIRA et al., 2017). Essa mistura de materiais ativos, também conhecida como *black mass*, tende a se concentrar nas frações com granulometria mais fina (SOMMERFELD; HOVESTADT; FRIEDRICH, 2021). A *black mass* é alvo de diversos estudos para recuperação de lítio, grafite, e outros metais como manganês, cobalto e níquel (SOMMERFELD et al., 2020; MAKUZA et al., 2021a; CAMARGO et al., 2024b, 2024a).

3.7.1.3 Pré-tratamento térmico

Processos térmicos de pré-tratamento aquecem as amostras a 150-500 °C por 1 h para separar os materiais catódicos da folha de alumínio, que comumente contamina os materiais ativos, bem como para degradar os polímeros dos separadores e ligantes. Entretanto, a decomposição química desses polímeros libera gases tóxicos e especialmente HF gasoso, gerando a necessidade de um sistema de limpeza adicional (ZENG; LI; SINGH, 2014).

A pirólise à vácuo é recentemente considerada um método alternativo de pré-tratamento. Durante a pirólise a vácuo, os materiais orgânicos (inclusive o eletrólito, o separador e os ligantes) são destruídos termicamente e se decompõem em produtos de baixo peso molecular (líquidos ou gases), que podem ser reutilizados como combustível ou matéria-prima química. Em comparação com o processo térmico tradicional, a pirólise a vácuo reduz a liberação de gases tóxicos para o ambiente aberto. Devido à atmosfera livre de oxigênio, o cobre e o alumínio evitam ser oxidados e podem ser reciclados nas formas metálicas. Mais importante ainda, os produtos de pirólise ou os voláteis de compostos orgânicos contendo lítio podem ser coletados. A pirólise a vácuo pode ser combinada com a redução carbotérmica para aumentar a eficiência da reciclagem de lítio (SUN; QIU, 2011).

3.7.2 Processos de reciclagem

Os processos de reciclagem, posteriores às etapas de pré-tratamento, podem ser classificados em:

- Reciclagem direta: processos em que o material ativo é regenerado, purificando o material catódico e reabastecendo o lítio (relitiação).
- Processos hidrometalúrgicos: processos de extração e recuperação de metais usando soluções aquosas, lixiviação, extração líquido-líquido e precipitação.
- Processos pirometalúrgicos: processos em que a redução dos materiais ativos do eletrodo ocorre com o tratamento térmico.
- Processos integrados ou híbridos: processos que integram os tratamentos hidrometalúrgicos com os pirometalúrgicos (LIU et al., 2019; KIM et al., 2021).

3.7.1.4 Processos de reciclagem direta

Os processos de reciclagem direta (**Figura 9**) se concentram na regeneração dos materiais ativos de *LIBs* com mínima intervenção no material ativo (HARPER et al., 2019; SLOOP et al., 2019; ZHAO et al., 2020; ZHOU et al., 2020).



Figura 9 Economia circular do processo de reciclagem direta de *LIBs* usadas. Adaptado de RAJ et al. (2022).

Tais processos geralmente começam com a fragmentação dos componentes da bateria usando métodos físicos, mecânicos e magnéticos, seguidos pela remoção do aglutinante PVDF por lavagem e dissolução. Tratamentos com temperaturas mais baixas que as temperaturas usadas em processos pirometalúrgicos também são aplicados a fim de limitar a desintegração química dos materiais do cátodo. Além disso, a reposição de lítio e a purificação do produto são realizadas por meio de processos de relitiação ou hidrometalurgia (SHI; CHEN; CHEN, 2018).

Apesar das vantagens do processo de reciclagem direta, como o uso imediato após regeneração e menores emissões em comparação com métodos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos, há diversos desafios. Os desafios são a necessidade de classificação rigorosa

e pré-processamento, perda de lítio devido ao espessamento da interface sólido-eletrólito e problemas com contaminação de impurezas, como alumínio, que afetam o desempenho eletroquímico (HARPER et al., 2019).

3.7.1.5 Processos hidrometalúrgicos

Os processos hidrometalúrgicos permitem a separação e concentração de metais valiosos por lixiviação, precipitação e extração por solventes, utilizando reagentes ácidos, alcalinos e orgânicos (LIU et al., 2019). Para lixiviar $LiCoO_2$, por exemplo, são utilizados HCl (ZHANG; FORSSBERG, 1998; WANG; LIN; WU, 2009), HNO_3 (MYOUNG et al., 2002; LI et al., 2011) e H_2SO_4 com H_2O_2 (NAN; HAN; ZUO, 2005; FERREIRA et al., 2009). Ácidos orgânicos fortes, como ácido cítrico (LI et al., 2013), ácido fórmico (GAO et al., 2017), ácido málico (LI et al., 2013), ácido aspártico (LI et al., 2013), ácido ascórbico (NAYAKA et al., 2016a), ácido oxálico (ZENG; LI; SHEN, 2015), e glicina (NAYAKA et al., 2016b) também são eficazes para lixiviar o material catódico.

A precipitação tem sido amplamente utilizada para extrair metais ou compostos metálicos de sistemas líquidos. Em virtude da complexidade da solução de lixiviação de *LIBs*, é um desafio precipitar um único íon metálico (CHEN et al., 2015). Além disso, um processo de purificação complexo para separar metais das soluções é caro e causa uma preocupação com a geração de efluentes. Portanto, do ponto de vista econômico, os processos hidrometalúrgicos às vezes são questionáveis devido ao custo e ao manuseio dos reagentes, especialmente se eles não forem recuperados (MARINOS, 2014).

3.7.1.6 Processos pirometalúrgicos

Em um processo pirometalúrgico dominante, a recuperação de metais de baterias usadas é obtida com a aplicação de temperaturas acima de 1000 °C. Devido a formação de dioxinas e compostos de fluoreto (HF, por exemplo), sistemas de tratamento de emissões atmosféricas mais robustos são necessários (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004; WINDISCH-KERN et al., 2022).

O processo pirometalúrgico ocorre em forno de alta temperatura. Inicialmente, produtos gasosos são produzidos a partir dos compostos orgânicos voláteis provenientes dos componentes eletrolíticos a temperaturas mais baixas (30 °C a 150 °C). Em seguida, os ligantes (ou aglutinantes) poliméricos se decompõem e queimam em temperaturas intermediárias (entre 250 °C e 450 °C, e entre 550 °C e 600 °C). E os óxidos metálicos são reduzidos a temperaturas

acima de 1000 °C a uma liga de Co, Cu, Fe e Ni. De forma geral, os produtos do processo pirometalúrgico são ligas metálicas, escórias e gases (MENG; ZHANG; DONG, 2018; KIM et al., 2021; WINDISCH-KERN et al., 2022).

As baterias são fundidas com a adição de formadores de escória a temperaturas maiores que 1400 °C (GEORGI-MASCHLER et al., 2012). O típico agente redutor é o grafite, que pode ser o material anódico ativo ou um aditivo externo. Assim, é possível que o cobalto seja reduzido a sua forma metálica por meio do grafite e do monóxido de carbono, enquanto o lítio pode ser recuperado como Li_2CO_3. Com a aplicação de temperaturas maiores que os pontos de fusão dos metais alvo, os metais correspondentes formam ligas enquanto outras impurezas movem-se para a fase de escória ou formam gases. Formadores de escória são adicionados antes ou durante a fundição para processar uma escória que carrega os resíduos (inclusive o lítio) e gases residuais. Nas indústrias pirometalúrgicas, CaO, SiO_2, Al_2O_3 e MgO são os óxidos mais usados como escorificantes. Para minimizar o fluxo de metais alvo para a escória (geralmente Co, Mn), um sistema de escória binário ou ternário simples é preferido (MENG; ZHANG; DONG, 2018; KIM et al., 2021).

O método pirometalúrgico tem a vantagem de baterias esgotadas poderem ser processadas sem a necessidade de um processo de pré-tratamento (MENG; ZHANG; DONG, 2018; KIM et al., 2021). Em geral, uma rota pirometalúrgica convencional é relativamente curta e sucinta comparada a uma rota hidrometalúrgica. Também pode ser facilmente aplicada em escala industrial e pode aceitar muitas variações de *LIBs* (HENDRICKSON et al., 2015). Geralmente, não há risco de segurança no vazamento de eletrólito. No entanto, uma desvantagem do processo de reciclagem pirometalúrgica é que o lítio não pode ser recuperado de forma eficaz (GEORGI-MASCHLER et al., 2012). Por exemplo, aproximadamente 30% do lítio migrou para a escória no processo de redução de Li/MnO_2 sob temperaturas superiores a 750 °C (KONDÁS; JANDOVÁ; NEMECKOVA, 2006). Embora alguns pesquisadores tenham investigado a reciclagem do lítio através do método hidrometalúrgico utilizando a escória gerada, o consumo de energia não compensa a extração (YAZAMI; TOUZAIN, 1983). Normalmente, a alta temperatura desencadeia a geração e emissão de CO_2, CO, SO_2, compostos orgânicos voláteis e poeira (CHEN et al., 2022).

3.7.1.7 Processos integrados ou híbridos

A terceira categoria de tratamentos integra os hidrometalúrgicos com os pirometalúrgicos a fim de reduzir ou evitar o consumo de reagentes e diminuir a temperatura utilizada. Dessa forma, os processos integrados são vantajosos por serem mais brandos. A redução carbotérmica a vácuo e a sulfatação térmica destacam-se como métodos de reciclagem híbrida (LIU et al., 2019).

a. Redução carbotérmica à vácuo

A redução carbotérmica à vácuo utiliza o grafite como agente redutor, e pode ser realizada numa faixa de temperaturas entre 500 e 1000 °C (GEORGI-MASCHLER et al., 2012; ORDOÑEZ; GAGO; GIRARD, 2016; LIU et al., 2019). O níquel e o cobalto são recuperados na forma metálica, enquanto o manganês é recuperado como MnO. O Li_2CO_3 é lixiviado dos pós calcinados pela água e, por fim, os cristais de Li_2CO_3 de foram obtidos pela evaporação do líquido filtrado. Mas a solubilidade do Li_2CO_3 na água é relativamente baixa, o que leva a uma baixa concentração de sal de lítio (<0,5 g/L) e a uma baixa eficiência de lixiviação. Para superar essa desvantagem, alguns pesquisadores aplicaram a lixiviação de água carbonatada para tratar os produtos calcinados e, em seguida, o lítio nos produtos calcinados poderia ser lixiviado como $LiHCO_3$ (HU et al., 2017).

***b.* Sulfatação térmica**

A sulfatação térmica (em inglês, *sulfation roasting*) foca em extrair primeiro o lítio e, em geral, a é composta principalmente de três estágios: sulfatação, calcinação e lixiviação aquosa. A sulfatação emprega ácido sulfúrico ou sal de sulfato. O óxido presente no material catódico é convertido em sulfatos durante o processo de sulfatação. Durante a calcinação subsequente (500-750°C), os sulfatos instáveis dos metais de transição são convertidos a óxidos. O sulfato de lítio, por outro lado, é relativamente estável durante a etapa térmica e pode ser solubilizado durante a lixiviação com água, deixando os outros óxidos na fração sólida (LIN et al., 2020; CHEN et al., 2021, 2022; CHANG et al., 2022; GAO et al., 2023) .

LIN et al. (2020) explicaram que a reação entre o ácido sulfúrico e o metal resulta na formação de sulfatos metálicos quando o material catódico se mistura com o ácido à temperatura ambiente. As reações geralmente são as seguintes:

$$4LiMO_2 + 6H_2SO_4 = 2Li_2SO_4 + 4MSO_4 + 6H_2O + O_2$$

onde M é o metal de transição (Ni, Co, Mn). Quando a temperatura é elevada a ponto de os sulfatos se decomporem, as seguintes reações podem ocorrer:

$$2Li_2SO_4 = 2Li_2O + 2SO_2 + O_2$$

$$3CoSO_4 = Co_3O_4 + 3SO_2 + O_2$$

$$3MnSO_4 = Mn_3O_4 + 3SO_2 + O_2$$

$$2NiSO_4 = 2NiO + 2SO_2 + O_2$$

Como pode ser visto na **Figura 10**, mais facilitada será a reação de decomposição do sulfato metálico em óxido metálico quanto menor a energia de Gibbs. De acordo com a **Figura 10** a estabilidade termodinâmica dos sulfatos entre 800 K (526,85 °C) e 1200 K (926,85 °C) é $NiSO_4 < MnSO_4 < CoSO_4 < Li_2SO_4$ (LIN et al., 2020).

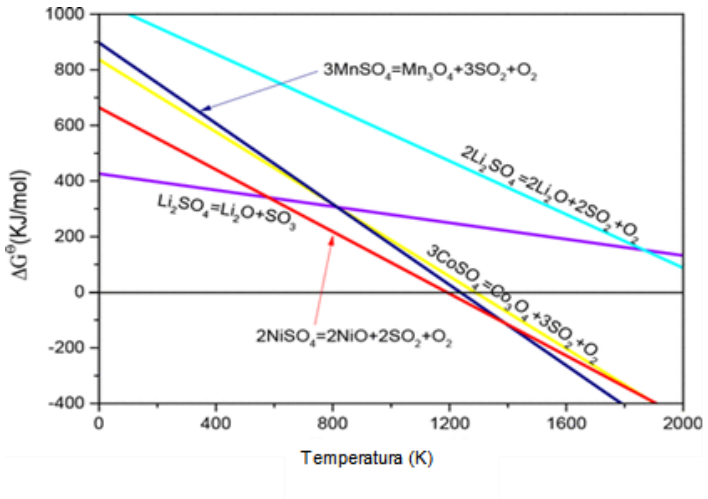


Figura 10 Relação entre ΔG e temperatura para diferentes reações, calculada pelo HSC 6.0 Adaptado de LIN et al. (2020).

Em comparação com o processo tradicional pirometalúrgico, a sulfatação térmica consome menos energia, mas a aplicação de enxofre provoca corrosão agressiva do forno devido à liberação de SO_2 e SO_3. Portanto, ainda é um desafio implementar tecnologias de sulfatação térmica na produção industrial (LIN et al., 2020; CHEN et al., 2021, 2022; CHANG et al., 2022; GAO et al., 2023). LIN et al. (2019) recircularam o enxofre de volta ao processo na forma de SO_4^{2-} em vez de ser emitido como SO_x para extrair seletivamente o lítio, reduzindo o impacto ambiental das emissões atmosféricas.

YUESHAN et al. (2020) recuperaram lítio e cobalto do material catódico, composto por $LiCoO_2$ (LCO) por meio de sulfatação térmica com bissulfato de sódio, sob atmosfera oxidante (ar). A mistura de $LiCoO_2$ + $NaHSO_4.H_2O$ foi levada ao forno com o objetivo de converter o dióxido de lítio e cobalto em um sal solúvel em água, testando diferentes temperaturas na faixa de 25 °C a 600 °C. Essa faixa de temperatura foi escolhida com base na perda de massa dessa mistura identificada na análise TGA/DSC. Além disso, o estudo se baseou na proporção de reagentes 1:1,4 de $LiCoO_2$:$NaHSO_4$, identificada por WANG et al.(2018), e usou 1,41 g de bissulfato de sódio para cada 1 g de material catódico a fim de garantir excesso do reagente. O estudo explicou que o aumento da temperatura causa inicialmente a perda de água do $NaHSO_4.H_2O$, formando $Na_2S_2O_7$, o qual se decompõe em Na_2SO_4 e SO_3 posteriormente. O SO_3 reage com $LiCoO_2$, gerando $LiNaSO_4$ e Co_3O_4. Os pesquisadores relataram que a conversão completa da reação $LiCoO_2$ + $NaHSO_4.H_2O$ → $LiNaSO_4$ + 1/3 Co_3O_4 + 1/12O_2 + 3/2H_2O, ocorreu a partir de 425 °C (YU et al., 2020).

CHEN et al. (2022) utilizaram sulfatação térmica em células NCM811 ($LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O_2$) para recuperar seletivamente o lítio. Após descarga e desmontagem, os pesquisadores separaram o material catódico do coletor de alumínio, e o calcinaram a 550 °C por 30 minutos para remoção do PVDF e do grafite. Em seguida, o pó NCM811 foi lavado com água deionizada para remover o ligante residual de PVDF, seguido de filtração e secagem em estufa a vácuo por 10 horas a 80 °C. O próximo passo foi a sulfatação térmica, cujas condições mais adequadas incluíram submeter a mistura do $LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O_2$ com $NaHSO_4 \cdot H_2O$ (proporção de massa de 1:1,40) a 600 °C por 30 min. Posteriormente, o material calcinado foi lixiviado em água a 60 °C por 30 min com uma proporção líquido/sólido de 25:1 (mL/g). Nas condições ideais, foram obtidas eficiências de extração de 99,3%, 0,01%, 3,69% e 3,90% para Li, Mn, Co e Ni, respectivamente (CHEN et al., 2022).

CHANG et al. (2022) atingiram a maior extração de lítio (>85% de Li) por misturarem a *black mass* NCM com Na_2SO_4 (em uma razão molar 1,5*n*Na : *n*Li) em um moinho de bolas e submeteram a mistura a 750 °C por 90 minutos. Então, um processo de lixiviação em água foi realizado para a lixiviação seletiva de Li do produto calcinado sob condições fixas com uma razão L/S de 4 mL/g a 80 °C por 120 min. CHANG et al. (2022) também informaram que C e $LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$ não reagiram abaixo de 600 °C. Ni_3S_2 foi formado a 800 °C, o qual prejudicou a reciclar em processos subsequentes. Porém, em 750 °C, o pico de difração para $LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$ desapareceu, e o ânodo de grafite reduziu os óxidos de metais de transição

para gerar $(NiO)_m(MnO)_n$ e CoO. $LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$ foi primeiro reduzido em Li_2CO_3, NiO, CoO e MnO na atmosfera redutora fornecida pelo grafite anódico. O Na_2SO_4 transformou o Li_2CO_3 pouco solúvel no $LiNaSO_4$ solúvel em água. Na_2SO_4 também inibiu efetivamente a redução de óxidos de baixa valência de Ni e Co em seus metais, o que foi propício à subsequente lixiviação ácida de Ni e Co. Os principais produtos foram $LiNaSO_4$, Li_2CO_3, $(NiO)_m(MnO)_n$, CoO, $Na_3CO_3(SO_4)_2$ e CO_2 sob as condições otimizadas, isto é, T = 750 °C; t = 90 min; e razão molar de 1,5*n*Na:*n*Li (CHANG et al., 2022). Esse processo não foi testado para células LFP.

CHEN et al. (2021) utilizaram sulfatação térmica para recuperar o lítio de células NCM. A *black mass* foi calcinada em um forno mufla a 450 °C durante 1 h para remover compostos orgânicos. Esse material calcinado foi peneirado em 100 *mesh* e o passante foi utilizado nos experimentos de sulfatação térmica. Posteriormente, o material foi tratado com ácido sulfúrico concentrado (98%), utilizando uma razão molar ótima $n H_2SO_4$:*n*Li de 0,95. Em seguida, realizou-se a calcinação, cujas condições ótimas foram 550 °C por 3 horas (CHEN et al., 2021).

CHEN et al. (2021) demonstraram, no estudo acima citado, que a eficiência de extração de lítio foi aumentada de 83% para 97% à medida que proporção *n*Li:$n H_2SO_4$ aumentou de 0,8 para 1,4. Além disso, CHEN et al. (2021) informaram que, quando a temperatura de sulfatação térmica foi aumentada de 400 °C para 550 °C, a eficiência de lixiviação de lítio aumentou de 77% para quase 90%, enquanto a extração de níquel (de 14% para 0,2%) e cobalto (de 8% para 0,7%) diminui gradualmente e a eficiência de lixiviação de manganês permaneceu em torno de 10%. Essas tendências de diminuição para as extrações de níquel e cobalto podem ser devidas à aceleração da decomposição do ácido sulfúrico em alta temperatura (T > 550 °C), de modo que pouco ácido sulfúrico reagiria com os compostos contendo níquel e cobalto para formar sulfato solúvel em água. Acima de 550 °C, as eficiências de extração de lítio e manganês também diminuíram visivelmente com apenas ~ 82% de Li e ~ 6% de Mn lixiviados a 650 °C (CHEN et al., 2021).

CHEN et al. (2021) observaram que, para a razão molar $n H_2SO_4$:*n*Li de 0,95, a ampliação do tempo de sulfatação térmica de 1,5 h para 3 h aumentou a extração de metais: o rendimento de lítio passou de cerca de 82% para quase 92%, enquanto o de manganês cresceu de aproximadamente 4% para mais de 10%. Em contraste, a extração de cobalto passou de 3% para apenas 0,1%, e a extração do níquel foi de cerca de 3% para 0,5%. Quando o tempo de torrefação foi estendido para 4 h, as extrações de Co e Ni mantiveram-se praticamente inalteradas, enquanto as eficiências de lítio e manganês apresentaram leve queda, atingindo

cerca de 90% e 8%, respectivamente. Assim, a temperatura de 550 °C e o tempo de 3 h foram definidos como as condições ideais para experimentos subsequentes, visando à aplicação em escala industrial. Todos os gases de exaustão gerados foram tratados por absorção em solução alcalina, de modo a evitar emissões tóxicas ao meio ambiente (CHEN et al., 2021). Esse processo não foi testado para células LFP.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do trabalho consistiu em (1) caracterizar as células íon-lítio usadas nesse estudo; (2) aplicar um pré-tratamento mecânico para separação de materiais, (3) avaliar o potencial econômico-ambiental da *black mass* obtida; (4) recuperar lítio da fração concentrada de materiais catódicos obtida pelo pré-tratamento mecânico por meio da técnica de sulfatação térmica; e (5) ajustar os parâmetros da sulfatação térmica focando na maximização da recuperação do lítio e minimização do consumo de energia e reagente químico. A metodologia geral da pesquisa está apresentada na **Figura 11**.



Figura 11 Metodologia geral da pesquisa.

4.1 Tipos de células utilizadas

Ao longo das diferentes etapas da pesquisa, diferentes modelos de células, disponíveis no mercado, foram usados. A execução dos testes com diferentes modelos foi útil para verificar a aplicabilidade e versatilidade dos processos estudados, mas também para atender a demanda de amostras necessária a este trabalho. No total, cinco modelos de células cilíndricas íon-lítio foram usadas, as quais estavam disponíveis no mercado local. As células foram doadas pela empresa Globalbat, localizada na Av. Francisco Silveira Bitencourt, 945, bairro Sarandi, Porto Alegre/RS. “A Globalbat comercializa baterias e acessórios complementares para as mais variadas aplicações, tais como: veículos elétricos, bicicletas e patinetes elétricos, skates, UPS (*Nobreaks*), centrais de alarmes, iluminação de emergência, sistemas de armazenamento de energia solar e eólica, telecomunicações, brinquedos, equipamentos médico-hospitalar, barcos, veículos, patinetes e bicicletas elétricas, entre outras” (GLOBALBAT, 2024).

Dois modelos de células $LiFePO_4$ (LFP) disponíveis no mercado local foram recolhidos para serem utilizados neste trabalho. As células LFP1 eram cilíndricas, tamanho/modelo 32650, com capacidade de 5500 mA.h, tensão nominal de 3,2 V e massa média de 145 g. As células LFP1 foram fabricadas na China em 2020 e foram concebidas e utilizadas em aplicações de micromobilidade. As células LFP2 eram cilíndricas, tamanho/modelo 32113, com uma capacidade de 4500 mA.h, uma tensão nominal de 3,3 V e uma massa média de 195 g. As células LFP2 foram fabricadas na China em 2020 e destinavam-se a automóveis e caminhões híbridos elétricos (CAMARGO et al., 2024a).

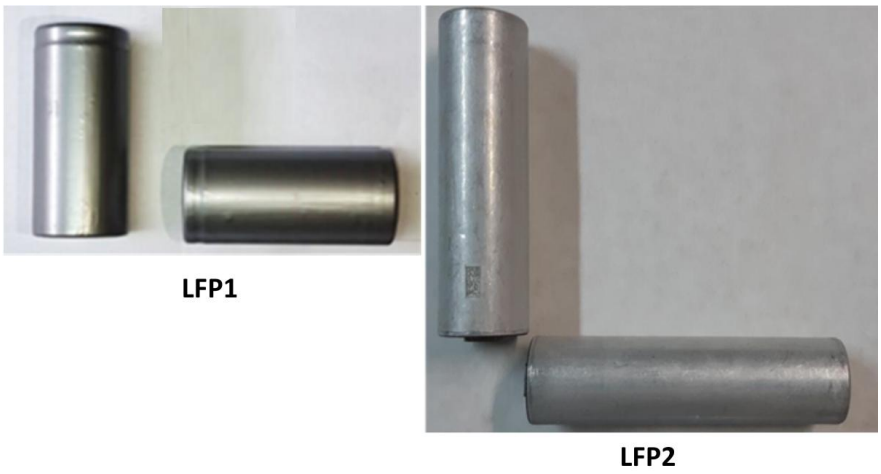


Figura 12 Células de LFP1 e LFP2 usadas nesse estudo. Adaptado de CAMARGO et al. (2024a).

Três modelos de células NCM foram utilizadas (NCM1, NCM2 e NCM3). As células NCM1 e NCM2 foram usadas anteriormente em equipamentos de micromobilidade, como patinetes e bicicletas. As células NCM1 foram fabricadas em 2021 e as células NCM2 foram fabricadas em 2023, ambas na China. Ambos os modelos eram cilíndricos e tinham material de cátodo de níquel-cobalto-manganês (NCM). Ambas as células foram do tipo 18650, com dimensões de 18,6 mm de diâmetro e 65,3 mm de comprimento, com capacidade nominal de 2200 mA.h, tensão de 3,7 V e massa de 45 g (CAMARGO et al., 2024b).



NCM1 **NCM2**

Figura 13 Células NCM1 e NCM2 usadas nesse estudo. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b).

As células NCM3, também destinadas à micromobilidade, eram cilíndricas, modelo/tamanho 26650 (26,0 mm de diâmetro e 65,0 mm de comprimento), com capacidade de 5.000 mA.h, tensão nominal de 3,6 V, massa de 95 g, fabricadas na China em 2020 (**Figura 14**). As células NCM3 foram usadas apenas para a produção de *black mass* para a etapa de recuperação do lítio.



Figura 14 Células NCM3 usadas nesse estudo, na fase de recuperação do lítio.

4.2 Descarregamento

É importante eliminar a tensão (V) residual das células íon-lítio para evitar explosões. Neste trabalho, a descarga salina em solução aquosa com sulfato de sódio foi testada, e foi inefetiva para descarregar as células. Além disso, a carcaça delas foi corroída, gerando lodo. Esses resultados não serão apresentados nesse trabalho. Consequentemente, a descarga salina não foi adotada como procedimento para evitar contaminação ou perda de materiais. Por esse motivo, as células (dispostas em série) foram descarregadas por resistores. As células foram colocadas em série em um tubo de PVC, com diâmetro próximo do diâmetro delas, com os terminais das células das pontas conectados a resistores e uma pequena lâmpada LED. Quando o LED apagava, a voltagem das células era verificada por multímetro. Às vezes, a descarga era interrompida por causa da falta de contato entre os terminais das células ou pelo fato de uma célula da série já estar totalmente descarregada. Células com valores abaixo de 1,0 V eram removidas e encaminhadas para as próximas etapas (KU et al., 2016; ZHANG et al., 2021; COLLEDANI et al., 2023; CAMARGO et al., 2024b, 2024a).

4.3 Caracterização das células íon-lítio

Este estudo caracterizou a composição das células íon-lítio a fim de obter valores de referência para avaliar a eficácia dos tratamentos estudados. A metodologia aplicada na caraterização das células íon-lítio estudadas está informada na **Figura 15**.

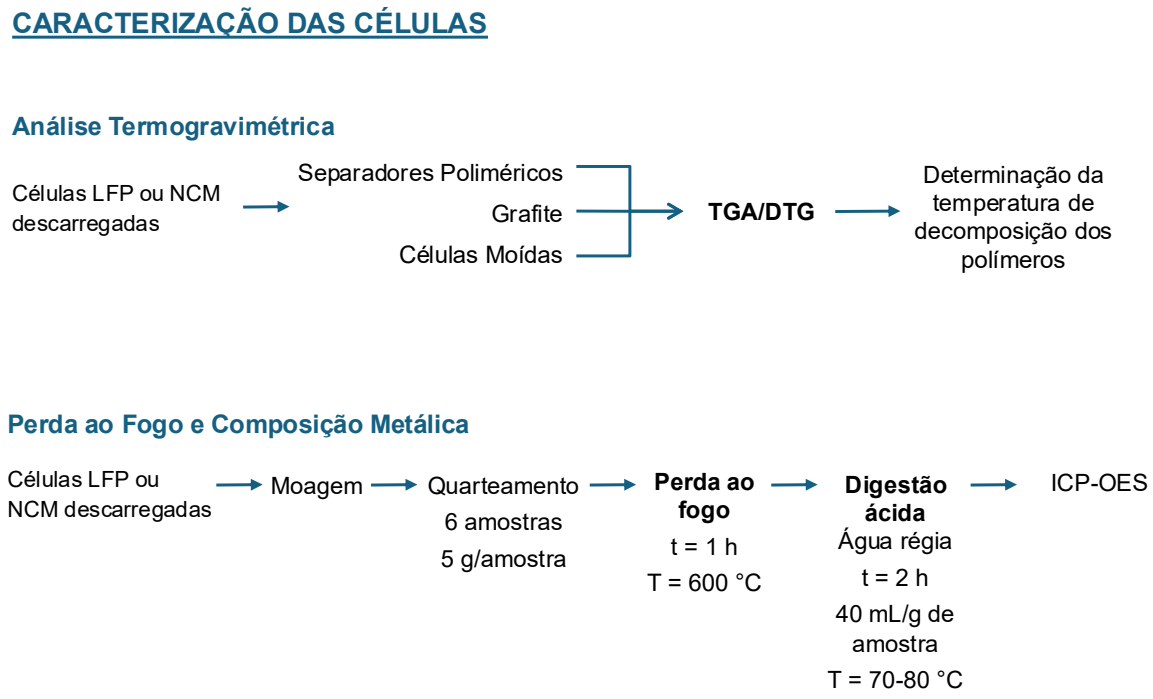


Figura 15 Metodologia de caracterização das células íon-lítio estudadas, composta pelas etapas de análise termogravimétrica, perda ao fogo e análise da composição metálica.

4.3.1 Análise termogravimétrica

Para avaliar a quantidade de polímeros presentes, como o PP e o PP usados nos separadores e o PVDF presente nos materiais ativos, foram realizados testes de perda ao fogo. Para definir a temperatura ideal de perda ao fogo, foram realizadas as seguintes análises de TG/DTG, sob atmosfera oxidante:

- TG/DTG do separador polimérico da célula, para cada modelo de célula estudada;
- TG/DTG de grafite em pó (reagente analítico); e
- TG/DTG da célula moída, para cada modelo de célula estudada.

Nessas análises, foi utilizado um equipamento modelo Q50 da TA Instruments (LAPOL, Porto Alegre, Brasil), apresentado na **Figura 16**.



Figura 16 Equipamento de análise termogravimétrica, modelo TGA Q50 TA Instruments (laboratório LAPOL/UFRGS).

A massa de cada amostra era de aproximadamente 10 mg. A TG/DTG foi realizada com um fluxo de ar sintético de 90 $mL.min^{-1}$ em um cadinho de alumina com diâmetro de 10 mm (ASTM-E473, 2014; ASTM-E1131, 2015)**.** As temperaturas variaram de 30 a 900 °C, sob uma taxa de aquecimento de 20 $°C.min^{-1}$.

Com base na análise termogravimétrica, foi definida uma temperatura para realizar perda ao fogo com o objetivo de estabelecer um parâmetro que indique a quantidade de polímeros. A caracterização do separador de células foi realizada separadamente da célula moída, a fim de verificar a melhor temperatura de degradação para esse material polimérico, auxiliando na definição da temperatura utilizada na perda por ignição. Além disso, esse TG/DTG foi realizado para correlacioná-lo com as perdas de massa que ocorreram no material moído (CAMARGO et al., 2024b, 2024a).

4.3.2 Perda ao fogo e composição metálica

Aproximadamente 500 g de células de cada modelo estudado foi moída em um moinho de facas Retsch modelo SM300 (**Figura 17a**) com uma velocidade de rotação de 1.500 rpm até atingir a granulometria de 0,5 mm. É importante informar que as células LFP1 e LFP2 foram moídas primeiramente nos moinhos maiores (**Figura 17b** e **Figura 17c**), por causa do tamanho delas, e depois no moinho de facas Retsch modelo SM300 (**Figura 17a**). As células NCM1 e

NCM2 foram moídas diretamente no moinho de facas Retsch modelo SM300 (**Figura 17a**) por serem menores.

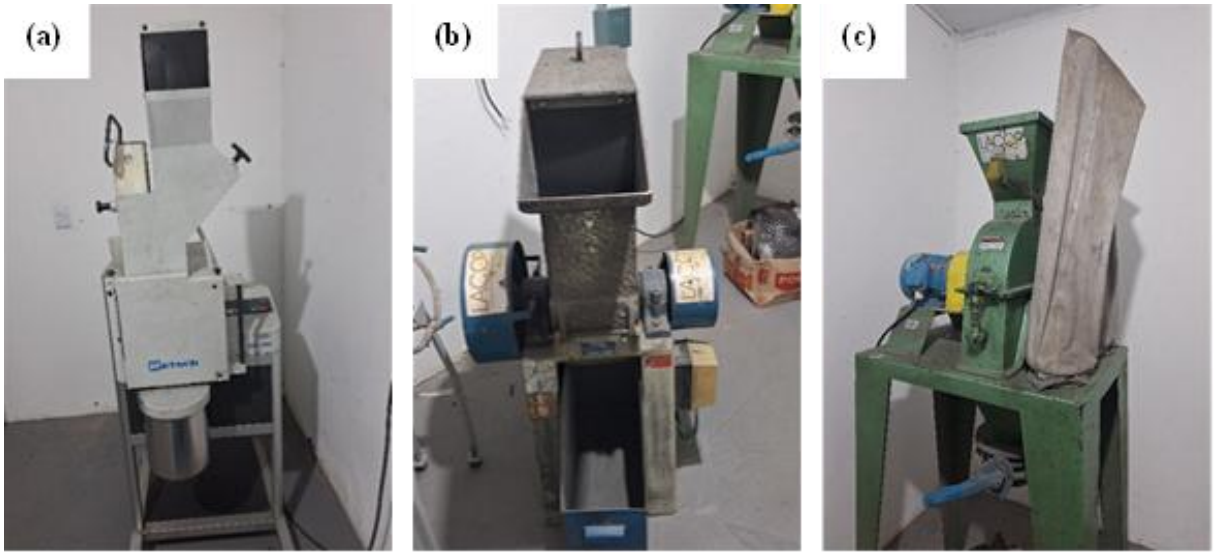


Figura 17 (a) Moinho de facas Retsch do modelo SM300; (b) Moinho de facas Rone SRB 2305; e (c) Moinho de martelos Tigre A4R (laboratório LACOR/UFRGS).

Após quarteamento, 6 amostras de aproximadamente 5 g cada foram submetidas a perda ao fogo em uma mufla (**Figura 18**) na temperatura identificada na análise termogravimétrica por 1 h sob uma atmosfera oxidante.



Figura 18 Forno mufla da marca Sanchis, modelo N1100H (laboratório LACOR/UFRGS).

Em seguida, as 6 amostras foram submetidas à digestão ácida com água régia por 2 h (**Figura 83** nos **ANEXOS)**, em uma razão líquido-sólido de 40 mL/g de amostra, na temperatura de 70-80 °C (COSTA, 2010). Após a filtração e posterior diluição em 100 vezes, a fração líquida foi analisada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) pelo modelo 5110 da Agilent (LACOR, Porto Alegre, Brasil), como pode ser visto na **Figura 19**.



Figura 19 Equipamento de análise espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo 5110 da marca Agilent (laboratório LACOR/UFRGS).

A concentração percentual do elemento (C^e), em relação a amostra sólida inicial, é dada pela

$$C^e = \frac{ICP(ppm) \times V_{bv}(L)}{m_{AS}(g) \times 10}$$

Equação 1

onde

C^e: Concentração mássica do elemento *"e"* na amostra, em %;

ICP: Resultado da análise ICP-OES, já com o ajuste do fator de diluição informado ao software, em ppm;

V_{bv}: Volume do balão volumétrico usado após a filtração do lixiviado, em L; e

m_{AS}:Massa da amostra sólida lixiviada, em g.

O procedimento acima detalhado foi adotado para os todos os modelos de células estudadas. As concentrações de metais medidas foram definidas como valores de referência para avaliar os posteriores tratamentos destinados a separar e concentrar metais (CAMARGO et al., 2024b, 2024a).

4.4 Pré-tratamento mecânico

O pré-tratamento mecânico envolveu um único ciclo de moagem e peneiramento que resultou em 6 frações granulométricas (**Figura 20**).

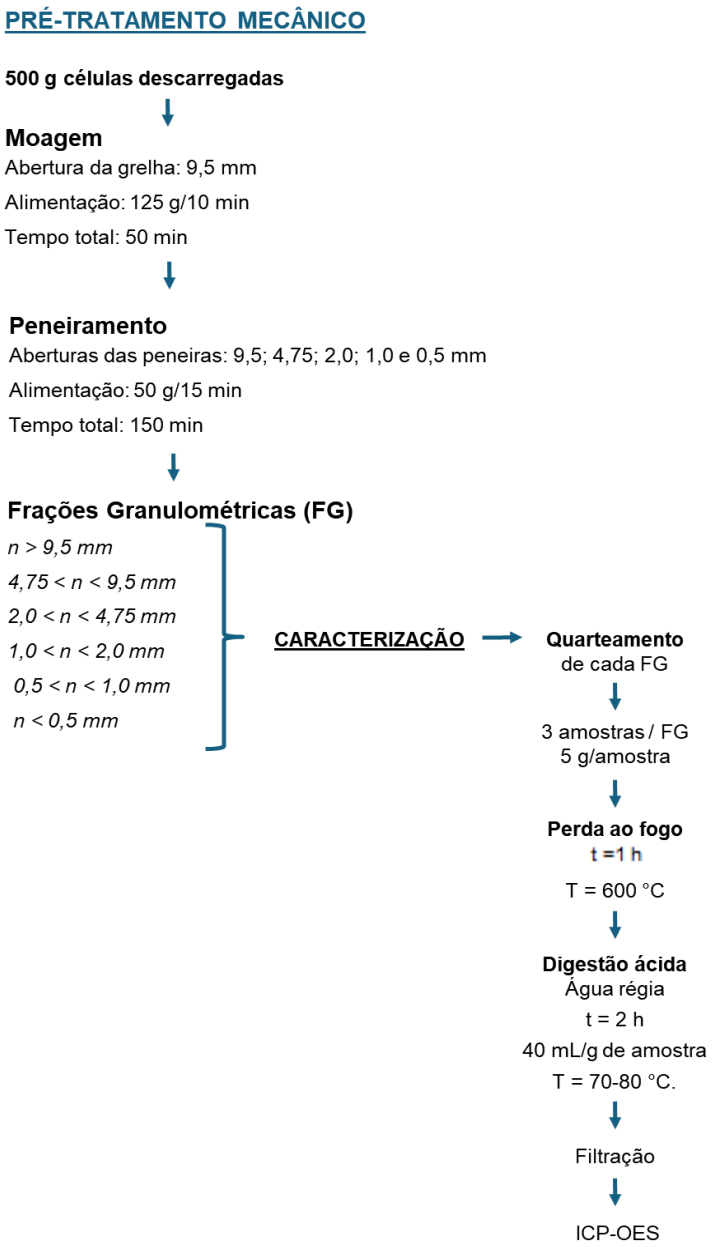


Figura 20 Metodologia do pré-tratamento mecânico e da caracterização das frações granulométricas obtidas.

Aproximadamente 500 g de células descarregadas foram adicionadas no moinho a uma taxa de alimentação de 125 g/10 min, resultando num tempo de moagem de 50 minutos e velocidade de rotação de 1500 rpm. O material moído foi recolhido e submetido a uma série de peneiras de bancada com um sistema de vibração (**Figura 21**), com aberturas de 9,5; 4,75; 2,0; 1,0 e 0,5 mm. Durante o peneiramento, 50 g de material moído foram introduzidos no sistema a cada 15 minutos. O pré-tratamento mecânico produziu seis frações de tamanho de partícula: (1) $n > 9,5$ mm, (2) $4,75 < n < 9,5$ mm, (3) $2,0 < n < 4,75$ mm, (4) $1,0 < n < 2,0$ mm, (5) $0,5 < n < 1,0$ mm e (6) $n < 0,5$ mm. O agitador de peneiras eletromagnético para separação granulométrica foi da marca Bertel. A massa de cada fração foi medida para calcular o percentual mássico (CAMARGO et al., 2024b, 2024a). Em virtude das dimensões das células, a moagem foi realizada diretamente no moinho de facas Retsch para células NCM, porém, para as células do tipo LFP uma moagem preliminar foi necessária, sendo realizada no moinho de facas Rone para as células LFP1 e no moinho de martelos Tigre A4R para as células LFP2.



Figura 21 Peneiras e agitador de peneiras eletromagnético para separação granulométrica (laboratório LACOR/UFRGS).

Após homogeneização e quarteamento das frações obtidas, três amostras (triplicata) de 5 g de cada fração foram submetidas à perda ao fogo, digestão ácida e análise por ICP-OES, seguindo os mesmos procedimentos relatados anteriormente. Amostras com granulometria $n > 2$ mm tiveram que ser previamente cominuídas para a análise. A concentração dos elementos de interesse foi calculada pela **Equação 1**.

Uma fração pode ter uma alta concentração do material de interesse, mas ter uma massa relativamente baixa em relação à quantidade total de células processadas. Por esse motivo, calcular a distribuição percentual de massa dos metais é importante para verificar se o pré-tratamento mecânico foi eficaz na separação e concentração. A distribuição da porcentagem de massa de cada elemento em cada fração foi calculada usando a **Equação 2**:

$$D_{fn}^{e}(\%) = 100 \times \frac{C_{fn}^{e}(\%) \times P_{fn}(\%)}{\sum_{n=1}^{6} C_{fn}^{e}(\%) \times P_{fn}(\%)},$$

Equação 2

onde

D_{fn}^{e}: Distribuição percentual de massa do elemento *"e"* na fração *"n"*, em %;

C_{fn}^{e}: Concentração percentual média do elemento *"e"* na fração *"n"*, identificada por ICP-OES;

P_{fn}: Porcentagem mássica da fração de tamanho de partícula *"n"* em relação à quantidade de células processadas no pré-tratamento mecânico;

$\sum_{n=1}^{6} C_{fn}^{e} x P_{fn}$:Somatório de todos os produtos da concentração do elemento 'e' em cada fração 'n' pelo percentual em massa da respectiva fração. Esse cálculo considera todas as 6 frações obtidas.

4.4.1 Estimativa de materiais obtidos pelo pré-tratamento

Para avaliar o potencial do pré-tratamento, a massa (em kg) de cada elemento de interesse (metais) contida em cada uma das diferentes frações de tamanho de partícula foi estimada se 1000 kg das células estudadas fossem processadas, usando a **Equação 3** (CAMARGO et al., 2024b).

$$M_{fn}^{e}(kg) = 1000(kg) \times \left[\frac{C_{fn}^{e}(\%)}{100}\right] \times \left[\frac{P_{fn}(\%)}{100}\right]$$

ou

$$M_{fn}^{e}(kg) = \left[\frac{C_{fn}^{e}(\%) \times P_{fn}(\%)}{10}\right]$$

Equação 3

onde

M_{fn}^{e}: Massa (kg) do elemento *"e"* na fração *"n"* se 1000 kg das células estudadas forem processadas;

C_{fn}^{e}: Concentração percentual média do elemento *"e"* na fração *"n"*, identificada por ICP-OES;

P_{fn}: Porcentagem mássica da fração de tamanho de partícula *"n"* em relação à quantidade de células processadas no pré-tratamento mecânico;

4.4.2 Avaliação potencial da *black mass* obtida pelo pré-tratamento mecânico

Em pesquisas desenvolvidas com Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE), utiliza-se o critério de importância econômica para priorizar materiais para reciclagem, conforme indicado por CENCI et al. (2020). Ademais, MANCINI et al. (2018) apresentaram um método para avaliar a criticidade em análises de ciclo de vida (ACV), considerando aspectos como escassez, risco de fornecimento, importância econômica e impacto ambiental. ORTEGO et al. (2020) elaboraram um índice estratégico de metais, baseado em fatores de risco de fornecimento, demanda e disponibilidade de recursos, com o objetivo de identificar vulnerabilidades na cadeia produtiva da indústria automotiva.

Considerando a diversidade de materiais presentes em *LIBs* e a necessidade de identificar quais são os seus materiais prioritários para a reciclagem, os materiais obtidos pelo pré-tratamento foram avaliados quanto ao seu potencial. Por isso, a *black mass* e os materiais de granulometria superior, obtidos pelo pré-tratamento mecânico, foram avaliados quanto a critérios econômicos, ambientais e de risco de escassez. Essa abordagem permitiu avaliar a relevância da *black mass* para cada tipo de célula, comparando-a com outros metais, como o ferro presente na carcaça, bem como alumínio e cobre das folhas coletoras de corrente. Além disso, essa avaliação possibilitou a comparação da *black mass* proveniente de diferentes tipos de células, como LFP e NCM. Essas avaliações foram influenciadas pela metodologia desenvolvida por CENCI et al. (2024), e foram adaptadas e desenvolvidas por CAMARGO et al. (2024b, 2024a).

4.4.2.1 Potencial econômico

O parâmetro de potencial econômico está relacionado ao valor de mercado dos materiais com base em suas quantidades dentro de cada fração granulométrica avaliada. O potencial econômico (*PE*) de cada material (*m*) é obtido pela multiplicação da massa desse material (presente na fração granulométrica) pelo seu preço de mercado, conforme expresso na **Equação 4**. A **Equação 4** foi aplicada por CAMARGO et al. (2024b, 2024a) a partir da adaptação da

equação desenvolvida por CENCI et al. (2024). Os valores foram normalizados para a base de 1.000 kg.

$$PE_{fm}^{e}(USD) = M_{fn}^{e}(kg) \times FC_{e}^{m} \times VM_{m}(\frac{USD}{kg})$$

Equação 4

onde

PE_{fn}^{e}: Potencial econômico de cada elemento *"e"* na fração *"n"* se 1000 kg das células estudadas forem processadas;

M_{fn}^{e}: Massa do elemento *"e"* na fração *"n"* se 1000 kg das células estudadas fossem processadas;

FC_{e}^{m}: Fator de conversão de massa do elemento *"e"* para o material *"m"*;

VM_{m}: Valor de mercado do material *"m"*

Para alumínio, cobalto, cobre, ferro, lítio e níquel, os valores de mercado foram obtidos no site Daily Metal Prices (DAILY METAL PRICES, 2025), cujos valores foram coletados em 19 de maio 2025. Para o lítio, os valores foram obtidos de compostos Li_2CO_3 e exigiram uma conversão de massa para uma base elementar. Para o manganês, o valor de mercado foi obtido no site da Business Analytiq (BUSINESS ANALYTIQ, 2025), cujo valor foi acessado em 19 de maio 2025. O valor foi obtido do composto Mn_2O_3 e exigiu conversão de massa para uma base elementar. Com respeito ao fósforo, a *comodity* de referência foi o fosfato diamônico (DAP), com fórmula química $(NH_4)_2HPO_4$ e fator de conversão de massa de 4,260. A cotação do $(NH_4)_2HPO_4$ usada foi obtida no site Index Mundi (INDEXMUNDI, 2025), cujo valor foi acessado em 19 de maio 2025. Todos os outros elementos assumiram 99% de pureza (CAMARGO et al., 2024b, 2024a).

Na **Tabela 2**, a lista com os elementos considerados na avaliação econômica, e os respectivos materiais de referência, fatores de conversão de massa e valores de mercado são informados. Além disso, o tipo de célula (LFP ou NCM) em que esses dados foram usados é indicado.

Tabela 2 Elementos analisados com seus fatores de conversão de massa para os respectivos materiais e seus valores de mercado em USD/kg.

Elemento	Material	Fator de conversão de massa	Valor de mercado (USD/kg)	Tipo de célula
Al	Alumínio	1	2,4392[1]	NCM e LFP
Co	Cobalto	1	33,700[1]	NCM
Cu	Cobre	1	10,190[1]	NCM e LFP
Fe	Aço (vergalhão)	1	0,4289[1]	NCM e LFP
Li	Li_2CO_3	5,322	8,8331[1]	NCM e LFP
Mn	Mn_2O_3	4,260	2,04[2]	NCM
Ni	Níquel	1	15,515[1]	NCM
P	$(NH_4)_2HPO_4$	4,260	0,67[3]	LFP

[1] Daily Metal Prices, 2025; [2] Business Analytiq, 2025; [3] Index Mundi, 2025.

Essa avaliação do potencial econômico não levou em conta as despesas associadas aos processos de reciclagem, custos de recuperação e à fabricação de matérias-primas derivadas de materiais pré-tratados mecanicamente. Além disso, esse cálculo não considerou as perdas de material. O objetivo da estimativa do potencial econômico foi identificar as frações prioritárias obtidas por meio do pré-tratamento para reciclagem com base em critérios econômicos (CAMARGO et al., 2024b, 2024a).

4.4.2.2 Carga ambiental do potencial de aquecimento global

Cada material carrega uma carga ambiental (CA_m) ao longo de seu ciclo de vida. O modelo "do berço ao portão" é uma avaliação parcial do ciclo de vida que começa com a extração da matéria-prima (o berço) e termina quando o produto sai da fábrica (o portão). Inclui etapas como o tratamento primário de minérios, o processamento, refino e a fabricação do material bruto, mas exclui a distribuição, o uso e o descarte.

A **Equação 5** avaliou a CA_m na abordagem "do berço ao portão" multiplicando o potencial de aquecimento global (PAG, neste estudo) pela fração de massa. A **Equação 5** foi aplicada para *LIBs* por CAMARGO et al. (2024b, 2024a) a partir da equação desenvolvida por CENCI et al. (2024), a qual foi destinada a smartphones. O PAG (em inglês, *Global Warming Potential* ou *GWP*) também foi usado por KOSAI e YAMASUE (2019) em um estudo mais abrangente para diferentes metais. Todos os estudos acima mencionados usaram os valores de *GWP* (ou PAG) do estudo de NUSS e ECKELMAN (2014).

$$CA(PAG)_m = PAG_m \left(\frac{kgCO_2eq}{kg}\right) \times M_{fn}^{e}(kg)$$

Equação 5

onde
$CA(PAG)_m$: Carga ambiental do material "m"
PAG_m: Potencial de aquecimento global do material "m"
M_{fn}^{e}: Massa do elemento *"e"* na fração *"n"* se 1000 kg das células estudadas fossem processadas;

Essa abordagem destaca o ônus ambiental associado ao tratamento primário do minério, tornando-os atraentes para a reciclagem. Outras categorias de impacto ambiental podem ser consideradas, como uso da terra, acidificação e ecotoxicidade. O cálculo usou os valores em kg CO_2-eq/kg apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3 Potencial de aquecimento global (em kg CO_2-eq/kg) do alumínio, cobalto, cobre, ferro, lítio, manganês, níquel e fósforo.

Elemento	Material	kg CO_2-eq/kg	Tipo de célula
Al	Alumínio	8,2	NCM e LFP
Co	Cobalto	8,3	NCM
Cu	Cobre	2,8	NCM e LFP
Fe	Aço (vergalhão)	1,5	NCM e LFP
Li	Li_2CO_3	7,1	NCM e LFP
Mn	Mn_2O_3	1	NCM
Ni	Níquel	6,5	NCM
P	$(NH_4)_2HPO_4$	0,68	LFP

Os valores foram ajustados em relação à porcentagem de massa de cada fração para informar os quilogramas de CO_2-eq por tonelada de células processadas. O objetivo da carga ambiental como estimativa do potencial de aquecimento global foi identificar as frações prioritárias obtidas por meio do pré-tratamento para reciclagem com base em critérios ambientais. Essa análise desconsidera o impacto ambiental dos processos de reciclagem, mas foca no impacto da mineração relacionado às emissões de carbono para obtenção das matérias-primas (CAMARGO et al., 2024b, 2024a).

4.4.2.3 Risco de escassez

A **Equação 6** avaliou a escassez de material integrando fatores associados à escassez de matéria-prima, à escassez de mercado relacionada aos riscos de fornecimento e à importância da sucata. As variáveis α, β e γ denotam os pesos atribuídos a cada critério. Neste estudo , foram atribuídos pesos de 1 a α e γ, enquanto β recebeu um peso de 3 para destacar a importância do risco de suprimento (CAMARGO et al., 2024b, 2024a). A **Equação 6** foi anteriormente usada por CENCI et al. (2024) com todos os pesos iguais a 1, baseado no trabalho de MANCINI et al. (2018), que usou os expoentes 1, 3 e 6. Valores de peso alternativos podem ser empregados conforme necessário.

$$RE_m = 10^4 \times \left(\frac{D_m(kt)}{RM_m(kt)}\right)^{\propto} \times (RF_m)^{\beta} \times \left(\frac{M_{fn}^{e}(\%)}{D_m(kt)}\right)^{\gamma}$$

Equação 6

onde
RE_m: Índice de risco de escassez do material *"m"*;
D_m: Demanda do material *"m"*;
RM_m: Recursos minerais do material *"m"*;
RF_m: Risco de fornecimento do material *"m"*;
M_{fn}^{e}: Massa do elemento *"e"* na fração *"n"* se 1000 kg das células estudadas fossem processadas.

Os valores aplicados na **Equação 6** estão informados na **Tabela 4**.

Tabela 4 Demanda (kt), recursos minerais (kt), risco de fornecimento dos elementos e materiais avaliados.

Elemento	Material	D_m(kt)	RM_m (kt)	RF_m	Tipo de célula
Al	Alumínio	10.130.136	75.000.000	1,2	NCM e LFP
Co	Cobalto	9.161	145.000	2,5	NCM
Cu	Cobre	767.264	6.350.000	0,1	NCM e LFP
Fe	Aço (vergalhão)	85.365.412	800.000.000	0,5	NCM e LFP
Li	Li_2CO_3	26.798	40.000	1,9	NCM e LFP
Mn	Mn_2O_3	646.186	1.030.000	0,9	NCM
Ni	Níquel	121.495	130.000	0,5	NCM
P	$(NH_4)_2HPO_4$	11.577.001	72.000.000	3,3	LFP

A equação avaliou a parte dos recursos minerais acessíveis necessários para as próximas aplicações, integrando dados de pesquisas sobre a demanda futura que abrangem os anos de

2016 a 2050 (VALERO et al., 2018; ORTEGO et al., 2020). Devido às diferenças geopolíticas, foram considerados os valores de risco de fornecimento específicos da União Europeia.

4.4.2.4 DRX e TG/DTG da *black mass* obtida pelo pré-tratamento

Com o objetivo de identificar as fases que compõem a *black mass* obtida pelo pré-tratamento, preparou-se uma amostra de *black mass* de cada um dos modelos (LFP1, LFP2, NCM1 e NCM2) para a análise de difração de raios X (DRX). A preparação envolveu macerar cada amostra em um almofariz de ágata para que todo o material passasse pela peneira de 325 *mesh* (abertura de 0,045 mm). A análise DRX foi realizada no equipamento Panalytical, modelo Aeris (**Figura 22**), usando uma fonte de Cu (com fonte de radiação Cu-Kα com λ = 1,54 Å), com o detector refinado para a faixa PHD de 8-11,27 kV, um tamanho de passo de 0,022° e um intervalo angular de 2θ de 5° a 85°.



Figura 22 Equipamento de análise de difração de raios X (DRX) da marca Panalytical, modelo Aeris (laboratório LACOR/UFRGS).

As fases foram identificadas utilizando o software HighScore Plus, versão 5.3, com auxílio das bases de dados PDF2 (*International Centre for Diffraction Data*) e COD-2024 (*Crystallography Open Database*) e os difratogramas gerados foram plotados nos softwares Microsoft Excel (na fase de caracterização da *black mass*) e OriginPro 2015 (nos produtos obtidos nos processos de sulfatação térmica). Todas as fases identificadas são apresentadas nos gráficos plotados, embora alguns picos não fiquem evidentes na transposição e plotagem dos

gráficos. A elevada intensidade do grafite ofuscou os picos de outros compostos. Alguns difratogramas foram apresentados em faixas de varredura menores do que de fato foram medidos para efeito de melhorar a visualização das fases. O DRX foi utilizado como técnica auxiliar para a compreensão das reações envolvidas. No entanto, reconhece-se sua limitação analítica, especialmente quando se trata de produtos derivados de uma matéria-prima degradada, fases com baixas concentrações ou compostos que perderam sua cristalinidade pela degradação. (CAMARGO et al., 2024b, 2024a).

Além disso, cada *black mass* (BM) foi submetida a uma análise TG/DTG sob atmosfera oxidante, usando o equipamento Q50 da TA Instruments (LACOR, Porto Alegre, Brasil). As temperaturas variaram de 0 a 900 °C sob uma taxa de aquecimento de 20 °C.min^{-1}. O ensaio foi realizado com um fluxo de 90 mL.min^{-1} em um cadinho de alumina com diâmetro de 10 mm (CAMARGO et al., 2024b, 2024a).

4.5 Recuperação do lítio

Nesse estágio, a recuperação do lítio foi estudada e otimizada. A fração granulométrica rica em lítio, obtida pelo pré-tratamento mecânico, foi destinada aos experimentos. Essa fração, conhecida como *black mass*, foi caracterizada quimicamente para se obter valores de referência necessários para o cálculo de extração de metais. A recuperação do lítio envolveu sulfatação térmica, lixiviação aquosa e precipitação dos sulfatos por evaporação da água.

4.5.1 Caracterização da *black mass* usada na sulfatação térmica

O ideal para avaliar os dados precisamente era usar os mesmos tipos de célula LFP e NCM para as duas rotas de sulfatação térmica. Infelizmente, modelos diferentes foram usados por causa da falta de amostras. Na rota 1 de sulfatação térmica, usou-se as células LFP2 (**Figura 12**) e NCM1 (**Figura 13**). Na rota 2 de sulfatação térmica, usou-se as células LFP1 (**Figura 12**) e NCM3 (**Figura 14**). A fim de avaliar a recuperação de lítio, calculou-se a taxa de recuperação de lítio que é em função da composição da *black mass* usada.

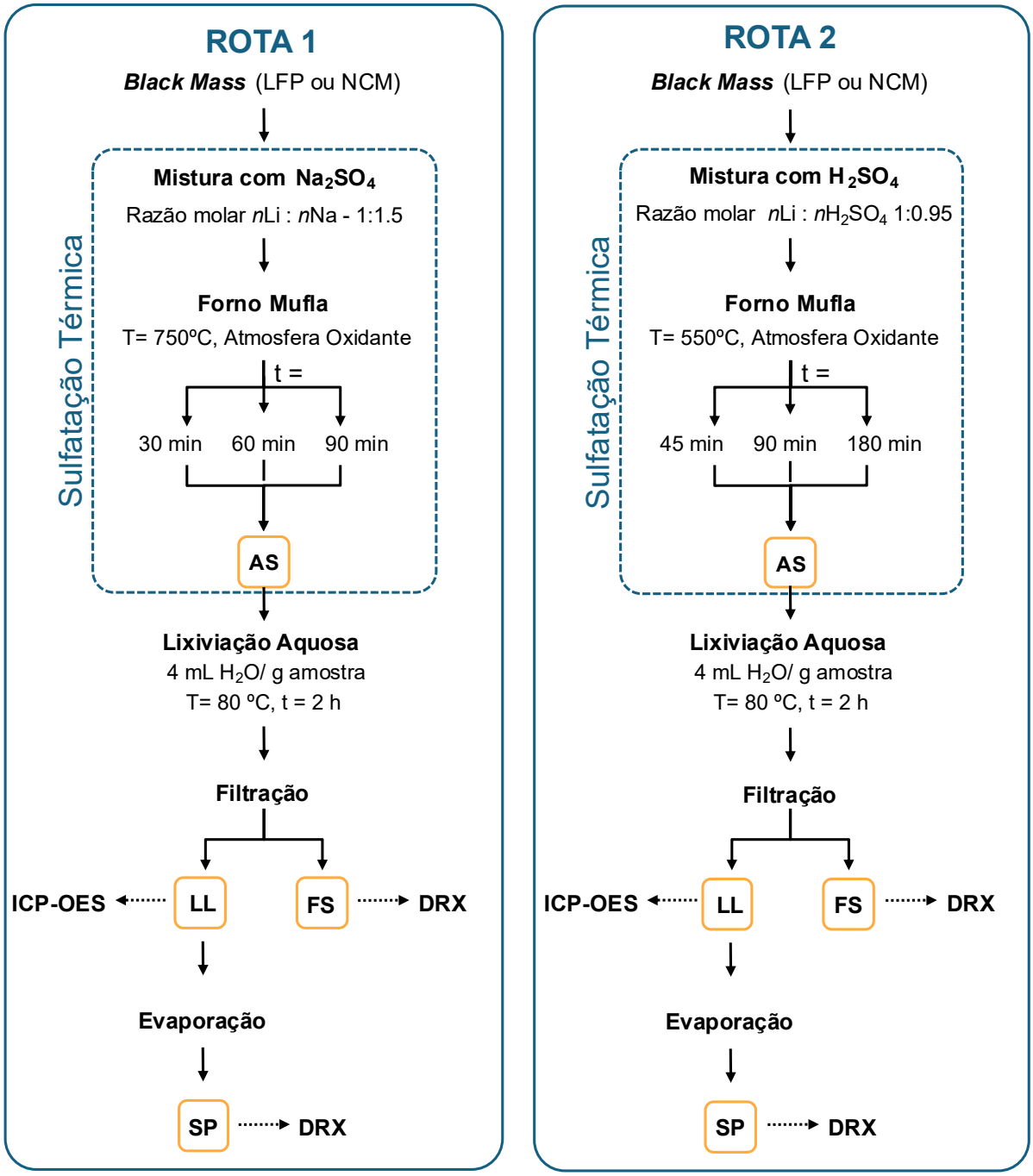
Essas células foram descarregadas e moídas em moinhos de facas com uma abertura da grelha de 9,5 mm. Todo o material moído foi peneirado e a fração com um tamanho de partícula de n < 0,5 mm foi destinada aos experimentos de sulfatação térmica. Essa fração, conhecida como *black mass*, era constituída de materiais catódicos e anódicos. A *black mass* foi quarteada e 6 amostras de cada tipo de célula (LFP e NCM) de aproximadamente 5 g cada foram

submetidas à digestão ácida com água régia por 2 horas, com aquecimento (temperatura de 70-80 ºC) e uma proporção sólido-líquido de 1 g/40 mL (**Figura 83** em **ANEXOS**). Após a filtração, a fração líquida contendo os metais solubilizados foi analisada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), no equipamento Agilent modelo 5110 (**Figura 19**).

O objetivo dessa análise foi medir a composição metálica da *black mass* (BM), fornecendo valores de referência para verificar as taxas de recuperação de metais por sulfatação térmica. Duas rotas de sulfatação térmica foram testadas nos dois modelos de células. A rota que recuperou maiores quantidades de lítio foi otimizada, usando apenas o modelo de célula que apresentou melhores resultados.

4.5.2 Estudo preliminar de duas rotas de sulfatação térmica

Os testes preliminares de duas rotas de sulfatação térmica estão informados no fluxograma da **Figura 23**.



AS - *Black mass* após *sulfation roasting*;
LL – Licor lixiviante após filtração;
FS – Fração sólida após filtração;
SP – Sais precipitados após evaporação.

Figura 23 Metodologia da rota 1 e rota 2 de sulfatação térmica aplicada em células LFP e NCM.

4.5.2.1 Rota 1– Sulfatação térmica com Na_2SO_4

A metodologia adotada para a rota 1 foi influenciada pelo estudo de CHANG et al. (2022) (veja **3.7.1.7 Processos integrados ou híbridos)**.

No estudo de CHANG et al. (2022), a temperatura de 750 °C foi escolhida por ter proporcionado a maior extração de lítio (>85%) sem formação de fases indesejadas. Abaixo de 600 °C, o grafite e o material catódico não reagiram, enquanto a 800 °C formou-se Ni_3S_2**,** que comprometeu as etapas seguintes. Assim, 750 °C representou a condição ideal de conversão do $LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$ em Li_2CO_3, NiO, CoO e MnO sob a atmosfera redutora gerada pelo grafite.

Além disso, CHANG et al. (2022) explicaram que o aumento da dosagem de Na_2SO_4 de 0 para 1,5 (*n*Li: *n*Na) elevou a eficiência de lixiviação de Li para cerca de 82%, com apenas 1% em peso de Li remanescente nos resíduos. Acima dessa proporção, observou-se um platô, indicando que 1,5 foi a dosagem ótima. CHANG et al. (2022) conduziram testes apenas em *black mass* NCM. Por isso, neste trabalho avaliou-se se esse método seria aplicável também a *black mass* de células LFP. Nos testes deste estudo, a temperatura de 750 °C e a razão molar foram mantidas, mas testou-se a redução do tempo de 90 minutos identificado por CHANG et al. (2022) e a aplicação em *black mass* LFP. Na rota 1, *black mass* de cada tipo de célula (LFP e NCM) foi misturada com Na_2SO_4 (**Figura 24**) em uma razão molar de 1,5*n*Na:*n*Li.

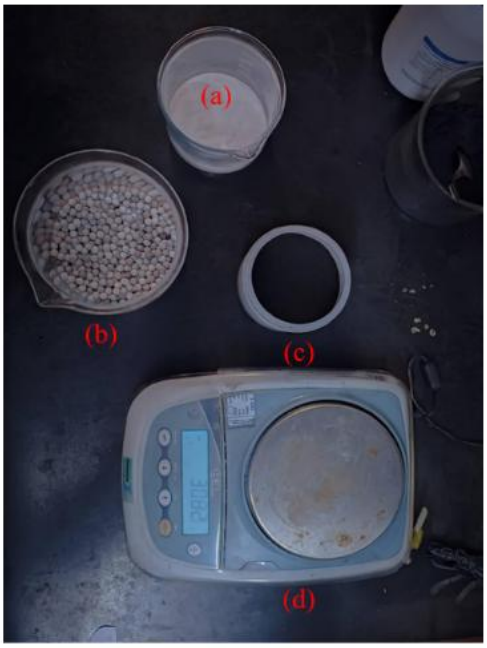


Figura 24 Materiais usados na *sulfation* 1 (a) Na_2SO_4, (b) bolas de alumina, (c) *black mass* e (d) balança semianalítica (laboratório LACOR/UFRGS).

A *black mass* (BM), as bolas de alumina de 6 mm de diâmetro, e o Na_2SO_4 foram colocados em pote cilíndrico polimérico de 2 L. A massa de bolas de alumina foi 2,4 vezes a massa da mistura de *black mass* com Na_2SO_4 (**Figura 24**). O pote foi introduzido em um cilindro de papelão de volume maior, e foi envolto em espuma polimérica e plástico bolha para preencher os espaços vazios e manter a estabilidade. A mistura foi realizada em um moinho de bolas por 60 minutos a uma rotação de 60 rpm (**Figura 84** em **ANEXOS**). Em seguida, o material foi peneirado (peneira de 4,5 mm) para remover apenas as bolas de alumina e enviado para o forno mufla já informado anteriormente (**Figura 85** em **ANEXOS**).

Para cada tempo de residência testado (30, 60 e 90 minutos), quatro amostras da mistura pesando 5 g cada, em cadinhos de aço inoxidável cobertos, foram enviadas para a mufla a 750 °C, sob atmosfera de ar ambiente. A quantidade de oxigênio era limitada ao conteúdo disponível no cadinho. Os cadinhos de aço inoxidável foram usados porque a amostra ficava grudada em cadinhos de cerâmica.



Figura 25 Cadinhos de inox com amostra sendo colocados na mufla para a sulfatação térmica (laboratório LACOR/UFRGS).

Depois de atingir a temperatura ambiente, as perdas de massa (%) das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS) em relação às amostras originais (BM) foram calculadas. Três amostras AS do lote foram destinadas a lixiviação aquosa, filtração e precipitação de sais de sulfato por evaporação (Veja **4.5.2.3 Extração de metais por lixiviação aquosa e precipitação por evaporação**).

4.5.2.2 Rota 2 – Sulfatação térmica com H_2SO_4

A metodologia da rota 2 foi adaptada a partir das propostas de CHEN et al. (2021) (veja **3.7.1.7 Processos integrados ou híbridos**). CHEN et al. (2021) definiram as condições ótimas de sulfatação térmica para *black mass* NCM em 550 °C, *n*Li:*n*H_2SO_4: = 1:0,95 e 3 h, por proporcionarem extração de lítio de 92% e seletividade em relação aos metais de transição.

CHEN et al. (2021) identificaram em seus testes que a eficiência de extração de Li foi aumentada de 83% para 97% ao aumentar a razão molar de 0,8 para 1,4. Porém, a eficiência de extração de Mn foi maior (>19%) quando a razão molar era *n*H_2SO_4: *n*Li: ≥ 1. Por isso, foi elaborada uma relação de dosagem teórica de *n*Li:*n*H_2SO_4: = 1:0,95 (CHEN et al., 2021).

Na razão molar de *n*Li:*n*H_2SO_4: = 1:0,95, o estudo informou que, ao aumentar a temperatura de sulfatação térmica de 400 °C para 550 °C, a lixiviação de Li subiu de 77% para quase 90%, enquanto a extração de Ni e Co caiu de 14% para 0,2% e de 8% para 0,7%, respectivamente, e a lixiviação de Mn permaneceu em cerca de 10%. Por outro lado, temperaturas acima de 550 °C reduziram a extração de Li e Mn, atingindo aproximadamente 82% de Li e 6% de Mn a 650 °C, possivelmente devido à decomposição acelerada do ácido sulfúrico, que limitou a formação de sulfatos. Portanto, a temperatura de 550 °C foi selecionada por proporcionar a extração de lítio de quase 90% enquanto mantinha a extração de níquel em 0,2% e de cobalto em 0,7% (CHEN et al., 2021).

CHEN et al. (2021) verificaram que, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95 e a 550 °C, o aumento do tempo de calcinação de 1,5 h para 3 h elevou a extração de Li de 82% para quase 92% e a de Mn de 4% para mais de 10%, enquanto as de Co e Ni diminuíram de cerca de 3% para 0,1% e 0,5%, respectivamente. Quando o tempo foi estendido para 4 h, as extrações de Co e Ni permaneceram praticamente constantes, mas as de Li e Mn apresentaram ligeira redução (aproximadamente 90% e 8%). Assim, o tempo ideal definido para o processo foi de 3 horas (180 minutos).

Nos testes deste estudo, a temperatura de 550 °C e a razão molar de *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95 foram mantidas, mas testou-se a aplicação em *black mass* LFP e a redução do tempo de 180 minutos identificado por CHEN et al. (2021). Neste trabalho, para cada tempo de sulfatação térmica testado (45, 90 e 180 min), quatro amostras de *black mass* (BM) de 5 g de cada tipo de célula (LFP e NCM) foram misturadas com H_2SO_4 (98%) em uma proporção molar de *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95 (**Figura 86** em **ANEXOS**). As amostras, em cadinhos de aço inoxidável

cobertos, foram enviadas para a mufla a 550 °C, sob atmosfera de ar ambiente (**Figura 25**). A quantidade de oxigênio era limitada ao conteúdo disponível no cadinho. Depois de atingir a temperatura ambiente, as perdas de massa (%) das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS) em relação às amostras originais (BM) foram calculadas.

4.5.2.3 Extração de metais por lixiviação aquosa e precipitação por evaporação

As três amostras restantes de AS (de cada uma das rotas e condições testadas) foram lixiviadas com água deionizada (**Figura 87** em **ANEXOS**) em uma relação L/S de 4 mL/g a 80 °C por 120 minutos, assim como realizado por CHANG et al. (2022). Após a lixiviação aquosa, todo o conteúdo foi filtrado (**Figura 88** em **ANEXOS**). O licor lixiviante após filtração (LL) foi analisada por ICP-OES (**Figura 19**) para verificar a concentração de lítio extraído (C_{Li}LL), cujo valor foi calculado em relação a massa da amostra de *black mass* original (a massa colocada no cadinho antes de ir ao forno).

A taxa de extração de lítio por sulfatação térmica foi calculada usando a **Equação 7**.

$$E_{Li} = 100\frac{(C_{Li}LL_1 + C_{Li}LL_2 + C_{Li}LL_3)}{3(C_{Li}BM)}$$

Equação 7

onde
E_{Li}: Extração de lítio, em %;
$C_{Li}LL$: Concentração na amostra LL (licor lixiviante após filtração), obtida por sulfatação térmica e lixiviação aquosa, em %;
$C_{Li}BM$: Concentração média do lítio na respectiva *black mass*, obtida por digestão com água régia, em %.

Na *black mass* de células LFP avaliou-se a extração do ferro, ao passo que na *black mass* de células NCM se avaliou a extração do cobalto, manganês e níquel, usando a **Equação 8**.

$$E_m = 100\frac{(C_mLL_1 + C_mLL_2 + C_mLL_3)}{3(C_mBM)}$$

Equação 8

onde
E_m: Extração do metal (Fe, Co, Mn e Ni), em %;

C_mLL: Concentração do metal na amostra LL (licor lixiviante após filtração), obtida por sulfatação térmica e lixiviação aquosa, em %;
C_mBM: Concentração média do metal na respectiva *black mass*, obtida por digestão com água régia, em %.

Além disso, as três amostras de fração sólida obtidas pela filtração (FS) foram secas a 60 °C em uma estufa e, após atingir a temperatura ambiente em dessecador, foram pesadas para calcular o percentual mássico em relação a amostra de *black mass* original antes da sulfatação térmica (BM). Posteriormente, a triplicata de FS foi misturada e macerada (veja **Figura 89** e **Figura 91** em **ANEXOS**) e analisada por DRX (**Figura 22**) sob os mesmos parâmetros já mencionados.

O conteúdo restante das três amostras LL, o qual não foi usado na análise ICP-OES, foi misturado e evaporado (**Figura 26**) para precipitar os sais solúveis (SP).



Figura 26 Precipitação dos sais por evaporação.

As amostras de sais precipitados (SP) foram maceradas (**Figura 89** em **ANEXOS**) e analisadas por DRX (**Figura 22**). Assim como as outras análises DRX da *black mass* (Veja **4.4.2.4 DRX e TG/DTG da *black mass* obtida pelo pré-tratamento**), as análises de DRX das amostras SP foram realizadas com uma fonte de Cu, com o detector refinado para a faixa de PHD de 8-11,27 kV, tamanho de passo de 0,02173º e intervalo angular de 2θ de 15º a 85º. Para essa análise, todos os materiais em pó foram peneirados em uma malha de 0,048 mm (*mesh* nº 325) antes de serem colocados no suporte de amostra de raios X para evitar a orientação

preferencial ou a textura cristalográfica de compostos cristalinos (veja **Figura 90** em **ANEXOS**).

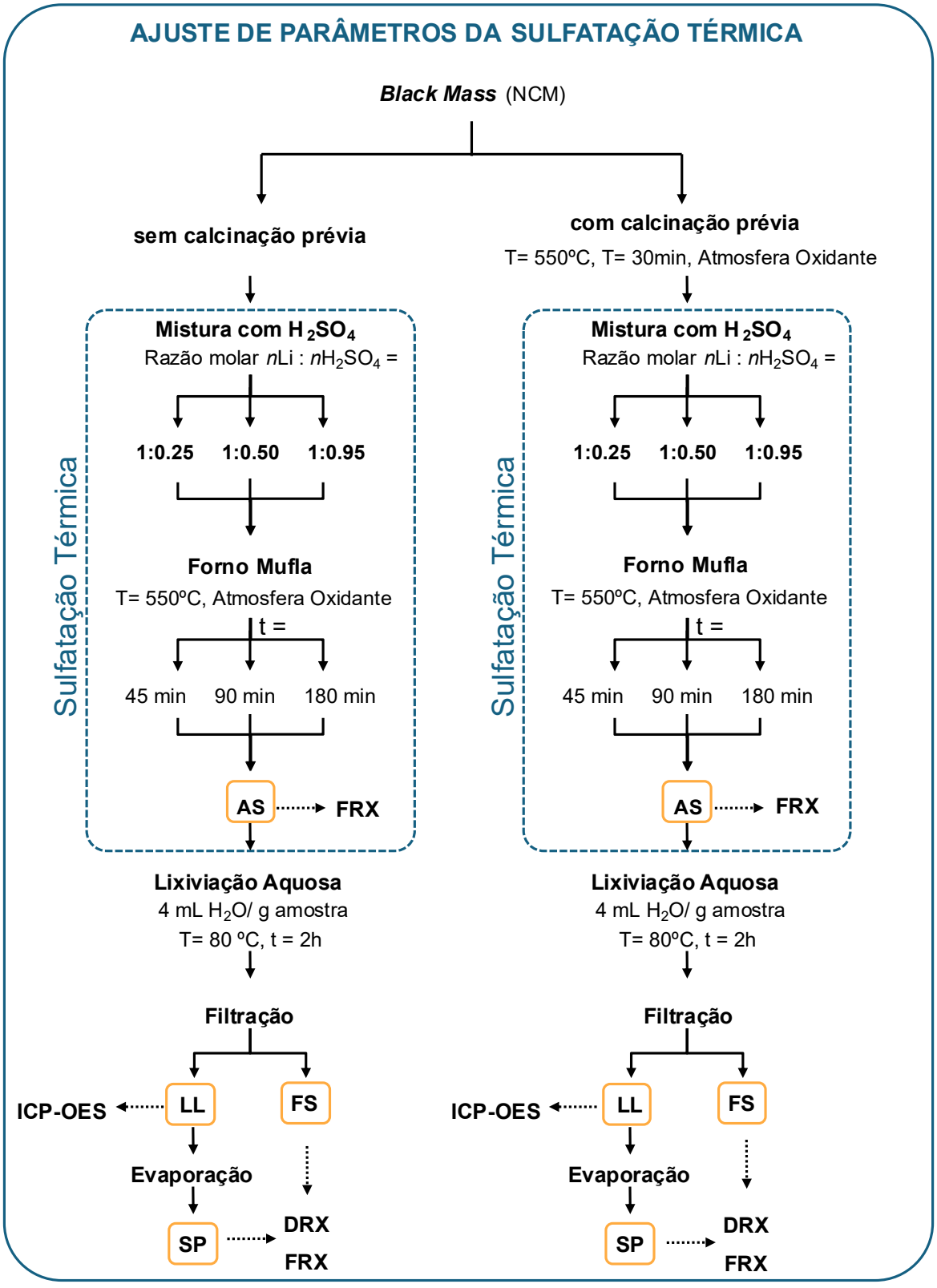
4.5.3 Ajuste de parâmetros da sulfatação térmica

Com base nos resultados obtidos no **4.5.2 Estudo preliminar de duas rotas de sulfatação térmica**, decidiu-se aprofundar o estudo da **4.5.2.2 Rota 2 – Sulfatação térmica com H2SO4 em *black mass* de células NCM**.

Visto que CHEN et al. (2022) calcinaram o material catódico a 550 °C por 30 minutos para remoção do PVDF e do grafite, essa etapa foi considerada no estudo. Assim, uma rota considerou o uso da calcinação e outra não usou a fim de verificar se essa etapa melhoraria a extração do lítio ou se o gasto energético e de tempo seria desnecessário. Em seguida foram testadas relações molares entre o lítio e o ácido sulfúrico menores para (1) reduzir a conversão do níquel, cobalto e manganês para sulfatos, e (2) reduzir o consumo de reagente químico e consequentemente o custo econômico e impacto ambiental. Em cada combinação de parâmetros, foram testados os tempos de residência de 45, 90 e 180 minutos na mesma temperatura de 550 °C. As combinações de parâmetros foram:

- Calcinação preliminar por 30 min a 550 °C: não ou sim;
- Relação molar nLi:$n$$H_2SO_4$: 0,25 ou 0,50 ou 0,95; e
- Tempo de residência a 550 °C: 45 ou 90 ou 180 minutos.

O fluxograma da metodologia adotada pode ser visto na **Figura 27**.



AS - *Black mass* após *sulfation roasting*;
LL – Licor lixiviante após filtração;
FS – Fração sólida após filtração;
SP – Sais precipitados após evaporação.

Figura 27 Ajuste de parâmetros da Rota 2 de sulfatação térmica.

Em cada combinação, foram colocadas 4 amostras de 5 g, assim como informado em **4.5.2.2 Rota 2 – Sulfatação térmica com H2SO4.** As amostras, em cadinhos de aço inoxidável cobertos, foram enviadas para a mufla a 550 °C, sob atmosfera de ar ambiente. A quantidade de oxigênio era limitada ao conteúdo disponível no cadinho. Depois de atingir a temperatura ambiente, a massa das quatro amostras AS em relação à respectiva amostra BM foi mensurada. Posteriormente, uma amostra AS de cada lote foi analisada no laboratório LACOR por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (ED-FRX), em um analisador portátil Thermo Niton XL3t (Thermo Scientific, EUA), no modo *Test All Geo* (**Figura 28**), no qual elementos com número atômico até 12, como o oxigênio e carbono, não são identificados, mas são mantidos no balanço de massa.



Figura 28 Analisador portátil de espectrometria de fluorescência de raios X (ED-FRX), modelo Thermo Niton XL3t, marca Thermo Scientific (laboratório LACOR/UFRGS).

Após serem maceradas e uniformizadas, cada amostra AS (sem compactação e na forma de pó solto) foi depositada de maneira uniforme ao longo de toda a superfície do porta-amostra, preenchendo-o completamente. Os porta-amostras utilizados eram filme fino de polipropileno, modelo TF-240-255, 2,5” (63,5 mm) de diâmetro, 4,0 μ de espessura, da marca Premier Lab Supply (veja **Figura 92** em **ANEXOS**).

Os resultados de FRX foram utilizados como ferramenta complementar para apoiar a interpretação da distribuição dos elementos nas diferentes frações obtidas após a etapa de sulfatação. No entanto, é importante destacar que, nesta aplicação, a técnica apresenta limitações para a quantificação absoluta das espécies presentes. Assim, os dados de FRX devem ser interpretados predominantemente com caráter comparativo ou semiquantitativo, sendo mais

adequados para identificar tendências relativas de enriquecimento ou depleção elementar entre as diferentes frações do processo do que para determinar concentrações absolutas com alta precisão. Dessa forma, a técnica contribui principalmente para a compreensão da redistribuição dos elementos ao longo da sulfatação, quando analisada em conjunto com os demais resultados experimentais.

As três amostras AS restantes do lote passaram pelo mesmo processo informado em **4.5.2.3 Extração de metais por lixiviação aquosa e precipitação por evaporação**. As amostras LL foram analisadas por ICP-OES para verificar as extrações de lítio, cobalto, manganês e níquel. As amostras FS foram pesadas para calcular o percentual mássico em relação à amostra BM original. As amostras SP e FS foram também maceradas e analisadas por FRX e DRX, conforme detalhado anteriormente.

4.5.3.1 Coeficiente de correlação Pearson (ρ)

TAS et al. (2024) aplicaram o coeficiente de correlação de Pearson (ρ) para avaliar a relação entre a circularidade de materiais (grafite, cobalto, manganês e cobre) e as variações nos impactos ambientais durante a reciclagem de *LIBs* (TAS; KLEMETTINEN; SERNA-GUERRERO, 2024). BISCHOFF et al. (2023) aplicaram o coeficiente de correlação de Pearson para analisar a relação entre as variações ocorridas durante a reciclagem de *LIBs* e a composição da *black mass* (BISCHOFF et al., 2023). XING et al. (2021) utilizaram correlação de Pearson para verificar a relação da extração de lítio, cobalto, manganês e níquel de *LIBs* com os diferentes ácidos estudados (XING et al., 2021).

O significado da correlação de Pearson está em medir a força e a direção da relação linear entre duas variáveis numéricas. O coeficiente de correlação de Pearson ajuda a identificar se elas são variáveis diretas ou inversamente proporcionais e se existe uma correlação estatisticamente relevante. O coeficiente de correlação de Pearson ajuda a entender se uma variável influencia ou acompanha a outra — mas sem afirmar que uma causa a outra (TAS; KLEMETTINEN; SERNA-GUERRERO, 2024).

Calcula-se o coeficiente de correlação de Pearson (ρ) segundo a seguinte fórmula (TAS; KLEMETTINEN; SERNA-GUERRERO, 2024):

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x}).(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}}$$

Equação 9

onde
$x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n$ e $y_1, y_2, y_3, \ldots, y_n$: valores medidos de ambas as variáveis
$\bar{x}$ e $\bar{y}$: médias aritméticas das duas variáveis analisadas

Os resultados de extração de lítio, cobalto, manganês e níquel de todas as 54 amostras foram analisados em relação aos seus coeficientes de correlação de Pearson. Dessa forma, foi possível identificar quais variáveis teriam correlação forte. As variáveis avaliadas foram:

- Calcinação preliminar (C_P): 1 para amostra com calcinação, e 0 para amostra sem calcinação;
- Relação molar (R_M) nLi:$n$$H_2SO_4$: 0,25 ou 0,50 ou 0,95; e
- Tempo de residência (T_R) a 550 °C: 45 ou 90 ou 180 minutos.

Sabe-se que valores de correlação positivos indicam correlação positiva, e negativos indicam correlações negativas (BECKERT; BARROS, 2022). Além disso, valores (em módulo) de:

- 0,9: indicam correlação muito forte;
- 0,7 a 0,9: indicam uma correlação forte;
- 0,5 a 0,7: indicam uma correlação moderada;
- 0,3 a 0,5: indicam uma correlação fraca; e
- 0 a 0,3: indicam uma correlação desprezível.

4.5.3.2 Análise estatística para comparação de grupos amostrais

A fim de verificar se existe diferença estatística nos resultados de extração de lítio obtidos para os grupos amostrais, é indicada a análise estatística para comparação. Os testes de análise de variância ou One-Way ANOVA (condição paramétrica) e de Kruskal-Wallis (condição não-paramétrica) são os indicados para comparação entre grupos amostrais, considerando variáveis

quantitativas, dados independentes ou não pareados, e três ou mais grupos amostrais. Como pode ser visto na **Figura 29**, as condições especiais para realizar o teste One Way-ANOVA são: distribuição normal dos dados e homogeneidade entre as variâncias dos grupos amostrais. Se essas condições forem satisfeitas pelos testes de Shapiro-Wilk (verificação da normalidade) e de Levene (verificação da homogeneidade das variâncias), o teste One Way-ANOVA pode ser efetuado. Do contrário, a comparação entre grupos amostrais deve ser realizada pelo método não-paramétrico de Kruskal-Wallis (CALLEGARI-JACQUES, 2003; SCHEFF, 2016; HOFFMAN, 2019).

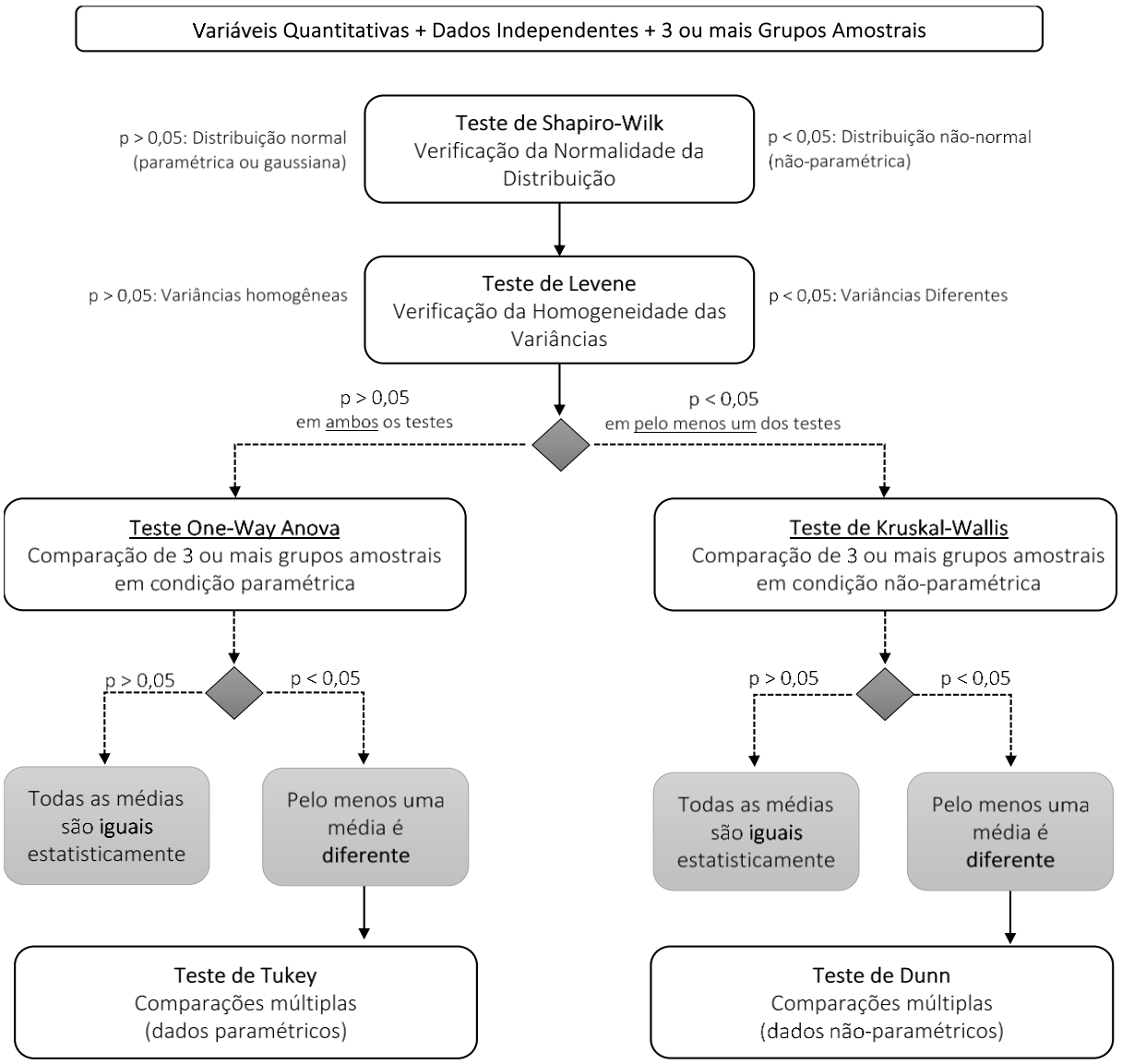


Figura 29 Testes estatísticos para comparação de 3 ou mais grupos amostrais, independentes ou não pareados, quando se analisa a a influência de apenas 1 fator, isto é, uma variável independente. Adaptado de CAMARGO (2021).

Conforme indicado na **Figura 29**, testes de comparações múltiplas devem ser efetuados para a definição de qual grupo amostral é significativamente diferente dos demais, e se é considerado maior ou menor, uma vez que os testes de ANOVA e de Kruskal-Wallis resultem em não-semelhança entre os grupos amostrais analisados. O teste múltiplo de Tukey é o indicado, de acordo com os autores citados, para a condição de dados paramétricos, e o teste múltiplo de Dunn para a condição não-paramétrica (CALLEGARI-JACQUES, 2003; SCHEFF, 2016; HOFFMAN, 2019).

Contudo, os testes One Way-ANOVA e Kruskal-Wallis podem avaliar apenas um fator ou uma variável independente (CALLEGARI-JACQUES, 2003; SCHEFF, 2016; HOFFMAN, 2019). Nesse estudo, porém, uma sequência de testes foi realizada para cada razão molar, sendo que a calcinação preliminar e o tempo de sulfatação térmica foram consideradas variáveis independentes (dois fatores), enquanto a extração de lítio foi definida como a variável dependente. Visto que, nesse estudo, não será analisado apenas um fator, conforme mostrado na **Figura 29**, mas dois fatores ou duas variáveis independentes, empregou-se a análise de ANOVA de dois fatores, a qual permite avaliar simultaneamente se as diferenças observadas nas médias da extração de lítio são estatisticamente significativas em função de duas variáveis independentes (calcinação preliminar e o tempo de sulfatação térmica), bem como identificar possíveis efeitos combinados entre os fatores analisados. Dessa forma, o teste ANOVA de dois fatores possibilita identificar a contribuição individual e conjunta da calcinação e do tempo de sulfatação térmica sobre a eficiência de extração de lítio. Nesse caso do teste ANOVA de dois fatores, o p avaliado é 0,001 em vez de 0,05, de forma que $p > 0,001$ indica que todas as médias são iguais estatisticamente, e $p < 0,001$ indica que pelo menos uma média é diferente estatisticamente (GELMAN et al., 2005; KIM, 2014; CRAMER et al., 2016; ANANDA; DAG; WEERAHANDI, 2023).

Não existe um método de de Kruskal-Wallis para dois fatores, de forma que cada variável independente deve ser analisada isoladamente. A ANOVA de dois fatores pode ser usada também quando a condição de homogeneidade das variâncias não é atingida, em vez do teste de Kruskal-Wallis, devido ser um teste robusto. Nesse caso, a normalidade deve ser confirmada pelo teste Shapiro-Wilk e os tamanhos dos grupos amostrais devem ser iguais ou muito semelhantes (GELMAN et al., 2005; KIM, 2014; CRAMER et al., 2016; ANANDA; DAG; WEERAHANDI, 2023).

Após a aplicação do teste ANOVA de dois fatores, ao identificar que pelo menos uma média era diferente estatisticamente pelo $p < 0,001$, testes Post Hoc de comparação entre duas médias foram realizados, usando o teste múltiplo de Tukey. Os testes foram realizados em nível de confiança de 95%, onde as condições de p-valor menor que 0,001 indicaram que as médias eram diferentes estatisticamente (GELMAN et al., 2005; KIM, 2014; CRAMER et al., 2016; ANANDA; DAG; WEERAHANDI, 2023). Todas as análises estatísticas foram realizadas no software Jamovi, versão 2.6.44.0 (JAMOVI, 2024).

4.5.3.3 Índice de sucesso (S)

A fim de identificar o grupo de parâmetros que causou os melhores resultados, gerou-se um índice de sucesso (S) de cada amostra, o qual teria o maior valor médio de S. Esse índice foi calculado pela equação:

$$S = E_{Li}^2 - 10(E_{Co} + E_{Mn} + E_{Ni}) - 30C_P - 100R_M - T_R$$

Equação 10

onde

E_{Li}: Extração de lítio, em %;
E_{Co}: Extração de cobalto, em %;
E_{Mn}: Extração de manganês, em %;
E_{Ni}: Extração de níquel, em %;
C_P: Calcinação preliminar, 1 ou 0;
R_M: Razão molar, cujos valores foram 0,25, 0,5 ou 0,95;
T_R: Tempo de residência, cujos valores foram 45, 90 e 180.

A taxa de extração de lítio (E_{Li}) foi elevada ao quadrado por ter sido considerada o parâmetro mais importante. Dessa forma, uma extração de 100% geraria um valor de 10.000. A soma das taxas de extração do cobalto (E_{Co}), manganês (E_{Mn}) e níquel (E_{Ni}) foi considerada negativa porque o objetivo é ter menos contaminantes no produto. Visto que o valor máximo desse somatório deu aproximadamente 100, adicionou-se um peso de 100 para que a máxima contaminação desses metais anulasse a máxima extração de lítio. O uso de calcinação (C_P) e o tempo de residência (T_R) foram considerados como valores negativos para direcionar os resultados para o menor consumo energético e tempo de operação. C_P foi multiplicado por 30 porque o uso da calcinação adicionaria em 30 minutos no tempo de residência. E a razão molar (R_M) foi multiplicada por 100 para que o consumo de reagente tivesse a mesma escala do tempo de residência e da calcinação, de forma que o menor consumo de reagentes fosse dado um peso

importante. O objetivo dessa equação foi usar uma forma objetiva de identificar o conjunto de parâmetros capaz de maximizar a extração de lítio, ao passo que a presença de contaminantes, o consumo de reagentes, o consumo energético e o tempo de operação fossem minimizados.

4.6 Proposta de rota geral e balanço de massa

A metodologia adotada consistiu na integração dos resultados experimentais das etapas mecânica e químico-térmica, com base no processamento de 1000 kg de células NCM, visto que sulfatação térmica da *black mass* LFP não ter atingido a recuperação de lítio esperada. As etapas unitárias foram definidas a partir do desempenho e da eficiência de separação observados. O balanço de massa foi construído com base nos dados experimentais obtidos nas fases de moagem, peneiramento e tratamento híbrido via sulfatação térmica. As proporções mássicas e as perdas identificadas experimentalmente foram empregadas para o escalonamento do processo. Alternativas tecnológicas complementares também foram discutidas como forma de melhorar a recuperação dos metais.

O balanço de massa foi realizado considerando as seguintes condições de contorno:

- Foram introduzidos 1000 kg de células NCM no sistema de moagem e peneiramento.
- As perdas mássicas percentuais para o ambiente foram assumidas iguais às observadas nas medições laboratoriais.
- A distribuição dos elementos em cada fração granulométrica foi determinada com base nos percentuais mássicos de cada fração e nas concentrações elementares medidas por ICP-OES.
- A fração de *black mass* (BM) submetida ao sulfatação térmica correspondeu à fração com granulometria n < 0,5 mm.
- O consumo de ácido sulfúrico foi considerado proporcional ao número de mols de lítio, nas condições otimizadas identificadas neste estudo.
- A massa da *black mass* após a sulfatação térmica (AS) foi obtida a partir da variação de massa entre AS e BM, conforme os ensaios laboratoriais na condição ideal.

- Admitiu-se ausência de perdas de metais durante o sulfatação térmica, ou seja, a massa de cada metal em AS foi igual à presente em BM.
- A quantidade de água utilizada na lixiviação aquosa foi fixada em 4 mL por grama de AS.
- A massa da fração sólida após a filtração (FS) foi calculada conforme o percentual mássico observado em laboratório, em relação à BM.
- A massa do licor lixiviante (LL) após filtração correspondeu à soma da água adicionada na lixiviação aquosa com a massa de AS, menos a massa de FS.
- A massa de cada metal em LL foi calculada considerando a massa de metal presente em BM e a eficiência de extração determinada por ICP-OES.
- A massa de cada metal em FS correspondeu à massa do metal em BM menos a massa do metal recuperado em LL.
- A água evaporada de LL foi considerada levando em conta que parte da água permanece combinada nos sulfatos formados.
- A massa total da fração de sais precipitados foi estimada pela massa de AS subtraída da massa de FS, somada à massa da água retida nos sulfatos.

Para facilitar a compreensão, foram elaborados dois fluxogramas de balanço de massa:

- Um fluxograma destacando os elementos/alvos de diminuição — Al, Cu, Fe e outros constituintes (grafite, separadores poliméricos, eletrólito, solvente orgânico, oxigênio dos óxidos);
- Um segundo fluxograma focado nas quantidades de Li, Co, Mn e Ni, com ênfase na etapa de sulfatação térmica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das células íon-lítio

5.1.1 Análise termogravimétrica

As análises TG/DTG, sob atmosfera oxidante, dos separadores poliméricos das células estudadas estão apresentadas na **Figura 30**.

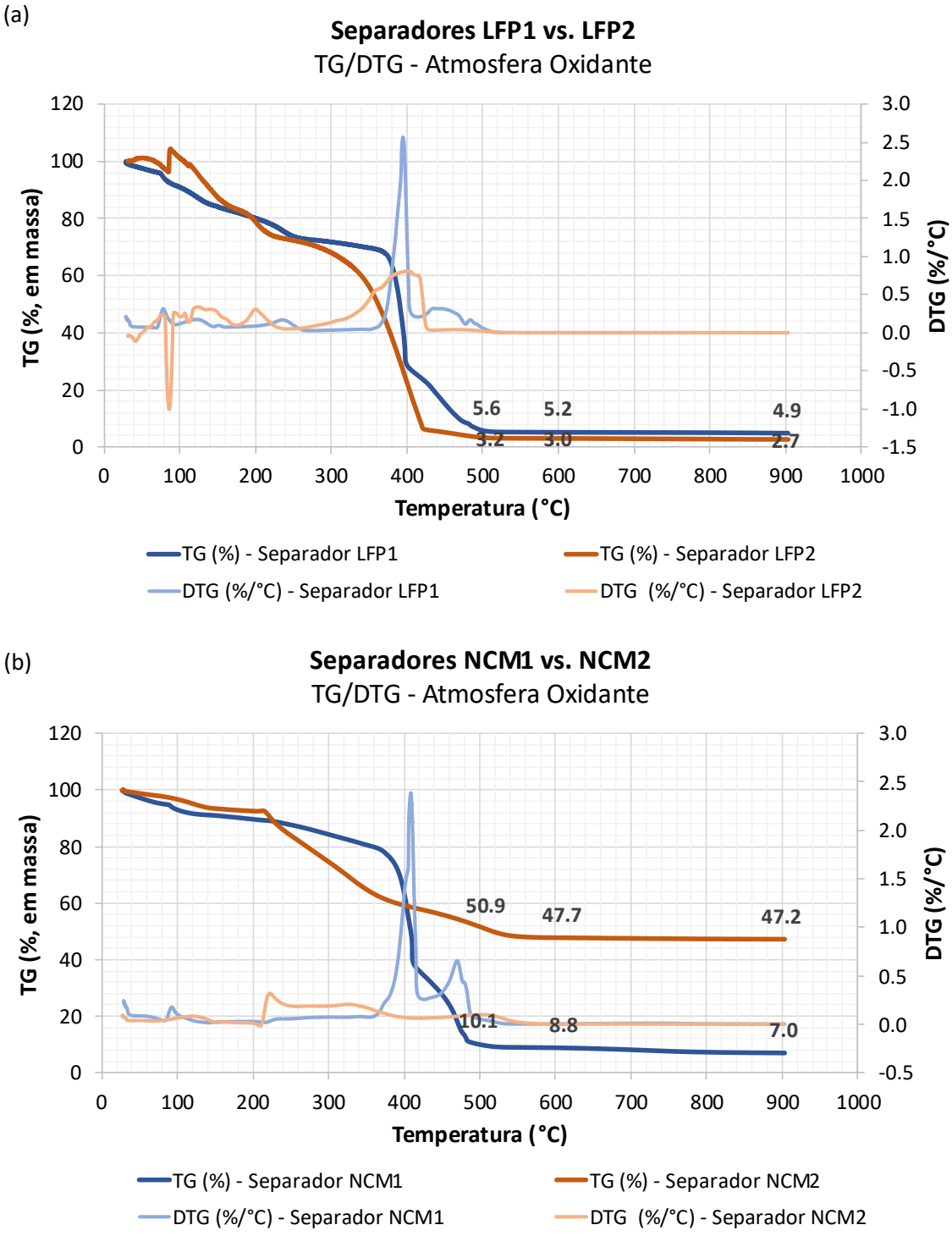


Figura 30 TG/DTG, sob atmosfera oxidante, dos separadores das células (a) LFP e (b) NCM.

Como pode ser visto na **Figura 30**, os separadores das células LFP1, LFP2 e NCM1 apresentaram teores de cinzas de 4,9%, 2,7% e 7,0%, respectivamente. Em contraste, o separador do NCM2 apresentou teor de cinzas de 47,2%, que pode ser atribuído à presença de material inorgânico no separador. Nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) ou sílica (SiO_2), por exemplo, são usadas em alguns tipos de separadores para melhorar algumas de suas propriedades (FINEGAN et al., 2016; HEIDARI; MAHDAVI, 2020). As análises DTG dos separadores revelaram os maiores picos no intervalo de temperatura de 350 a 500 °C, as quais são as temperaturas típicas de degradação dos polímeros de PE e PP utilizados nos separadores (NATARAJAN et al., 2015; MARTINEZ-CISNEROS et al., 2016; COSTA; LIZUNDIA; LANCEROS-MÉNDEZ, 2020).

A análise TG/DTG do grafite, sob atmosfera oxidante, está apresentada na **Figura 31**.

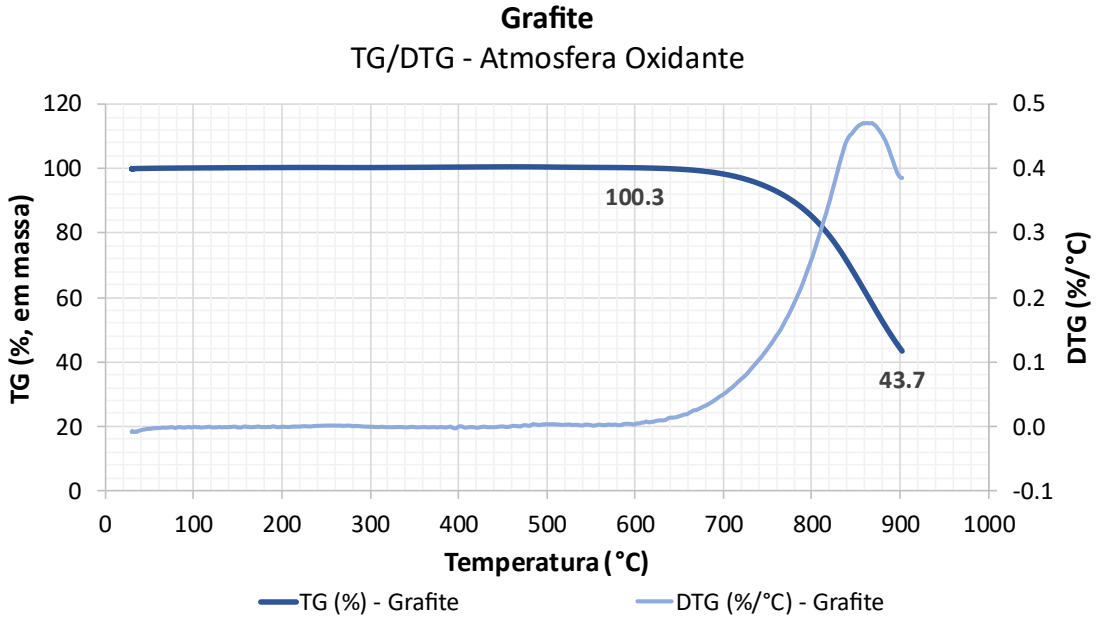


Figura 31 TG/DTG do grafite, sob atmosfera oxidante.

Como pode ser visto na **Figura 31**, a TG e DTG do grafite se mantém constante até 600 °C. Acima dessa temperatura, o grafite é convertido gradativamente a CO_2 (NAZAROV et al., 2023; SLOUGH, 2025), atingindo a massa de 43,7% a 900 °C.

As análises TG/DTG, sob atmosfera oxidante, das células moídas estão apresentadas na **Figura 32**.

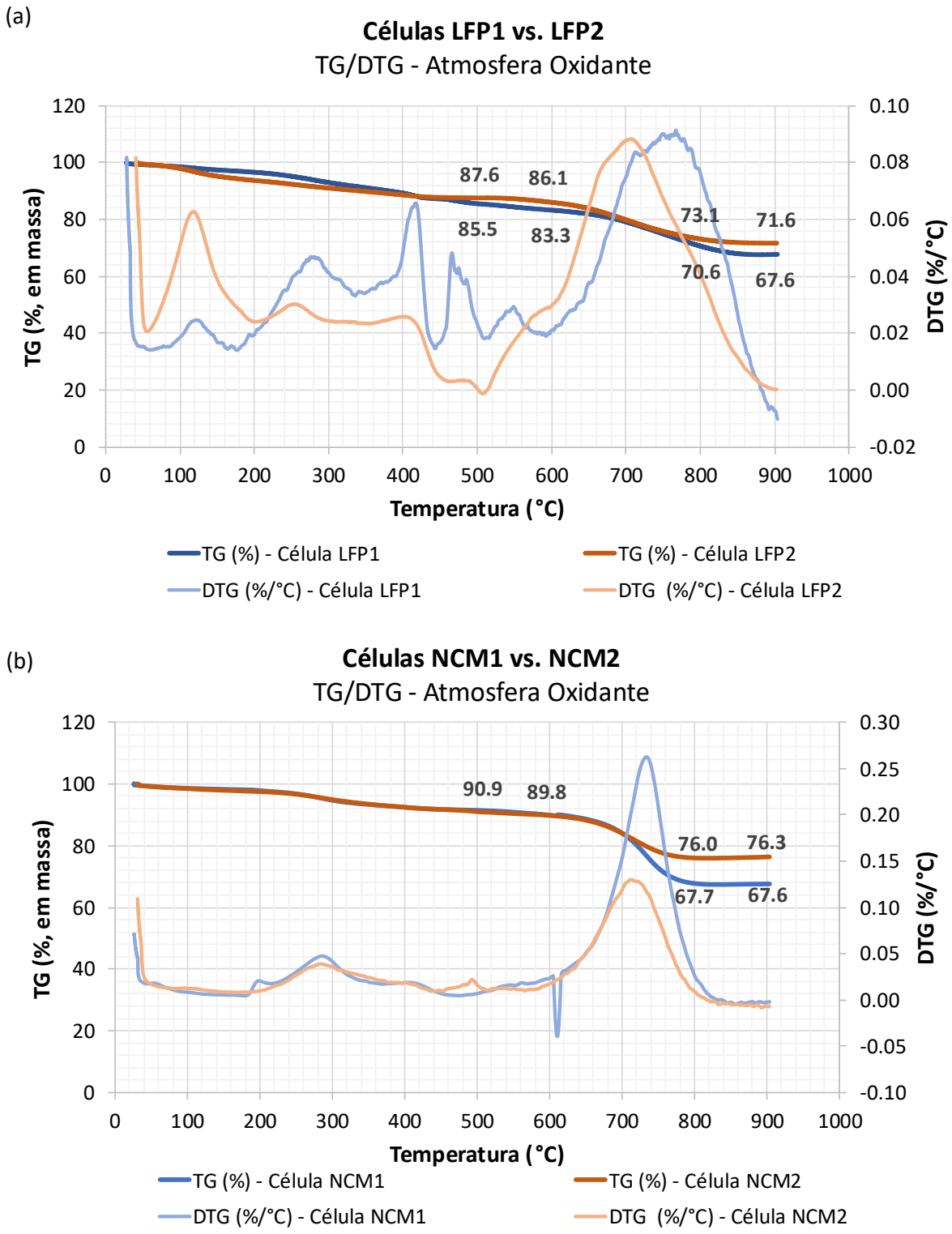


Figura 32 TG/DTG, sob atmosfera oxidante, das células (a) LFP e (b) NCM.

Pela análise TG/DTG das células moídas (**Figura 32**), o início do processo de decomposição térmica foi observado com uma leve perda de massa abaixo de 200 ºC, que pode ser atribuída ao eletrólito residual (NIU et al., 2023). Uma segunda perda de massa, mais acentuada, foi observada entre 200-600 ºC e foi atribuída à decomposição de materiais poliméricos, PE, PP e PVDF (MIANDAD et al., 2019; PARK; KIM, 2023). A degradação do PVDF, presente nos materiais anódicos e catódicos ativos, é finalizada a 600 °C (**Figura 32**), mas a DTG do grafite se mantém nula até 600 °C (**Figura 31**). Por isso, a temperatura de 600 °C foi escolhida para realizar os testes de perda ao fogo para quantificar os polímeros presentes nos separadores (PP e PE) e no material ativo (PVDF). Na **Figura 32**, a terceira perda de massa foi observada entre 600-800 ºC e pode ser atribuída à oxidação do grafite (NAZAROV et al., 2023; SLOUGH, 2025). Ademais, o material não decomposto pode ser atribuído à fração inorgânica ou ao material metálico na amostra.

5.1.2 Perda ao fogo e composição metálica

Na **Figura 33**, é possível observar a porcentagem em massa e seus desvios padrão dos metais presentes nas células, além da massa de perda ao fogo realizada a 600 °C. A perda ao fogo é um indicativo da quantidade de polímeros (PP, PE e PVDF) bem como da decomposição do eletrólito.

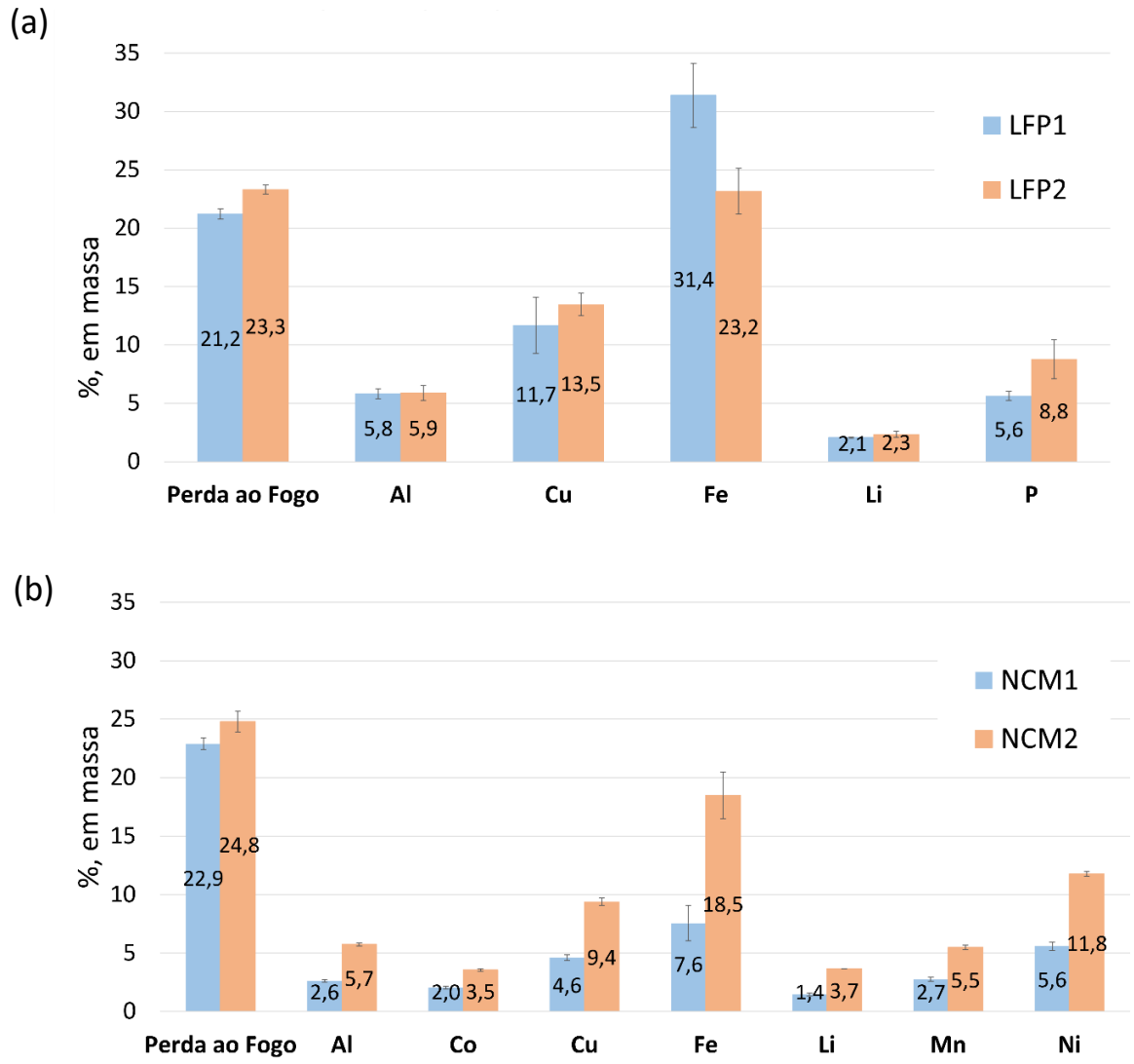


Figura 33 Percentual de perda ao fogo e concentração dos principais metais presentes nas células (a) LFP e (b) NCM. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 6 amostras de cada modelo de célula estudado. Adaptado de CAMARGO et al. (2024a, 2024b).

Os valores de perda ao fogo foram semelhantes e superiores a 20% para todos os tipos de células estudadas. Embora a LFP2 tivesse concentrações mais elevadas de cobre e fósforo, e a LFP1 tivesse concentração mais elevada de ferro, a composição de ambos os modelos foi semelhante (**Figura 33a**). As análises ICP-OES (**Figura 33b**) indicaram que as células NCM2 tiveram uma quantidade mais elevada de alumínio, cobalto, cobre, ferro, lítio, manganês e níquel do que as células NCM1, apesar de o NCM2 ter um teor mais elevado de cinzas provenientes dos separadores poliméricos. Os teores de Li obtidas neste estudo foram próximos dos teores reportados por DAI et al. (2020), WANG et al. (2019), e WANG e WU (2017).

5.2 Pré-tratamento mecânico

Após o pré-tratamento mecânico, as células LFP (**Tabela 5**) e as células NCM (**Tabela 6**) apresentaram valores de percentuais mássicos das frações granulométricas consistentes, indicando a repetibilidade do processo realizado.

Tabela 5 Percentuais mássicos das frações granulométricas das células LFP1 e LFP2, após o pré-tratamento mecânico. As células LFP1 foram submetidas ao moinho de facas e as células LFP2 foram submetidas ao moinho de martelos.

Células LFP (%, em massa)		
Fração Granulométrica	**LFP1**	**LFP2**
n < 0,5 mm	32,6	30,2
0,5 < n < 1,0 mm	8,5	3,5
1,0 < n > 2,0 mm	7,7	5,2
2,0 < n > 4,75 mm	16,1	19,4
4,75 < n > 9,5 mm	13,3	17,7
n > 9,5 mm	21,8	24,1

Tabela 6 Percentuais mássicos das frações granulométricas das células NCM1 e NCM2, após o pré-tratamento mecânico. Tanto as células NCM1 quanto NCM2 foram submetidas ao moinho de facas.

Células NCM (%, em massa)		
Fração Granulométrica	**NCM1**	**NCM2**
n < 0,5 mm	36,6	40,4
0,5 < n < 1,0 mm	6,1	1,3
1,0 < n > 2,0 mm	5,8	3,3
2,0 < n > 4,75 mm	21,0	12,5
4,75 < n > 9,5 mm	19,7	27,4
n > 9,5 mm	10,8	15,2

A composição das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células LFP1 é apresentada na **Tabela 7**.

Tabela 7 Perda ao fogo e composição metálica das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células LFP1. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração.

Concentração das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células LFP1 (%, em massa)						
	n > 9,5 mm	**4,75 < n < 9,5 mm**	**2 < n < 4,75 mm**	**1 < n < 2 mm**	**0,5 < n < 1 mm**	**n < 0,5 mm**
Perda ao Fogo	35,2 ± 4,5	15,5 ± 0,2	17,6 ± 0,2	16,4 ± 0,2	18,8 ± 0,3	44,6 ± 1,0
Al	1,7 ± 2,5	8,7 ± 1,7	9,7 ± 1,6	6,5 ± 0,9	1,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Cu	1,6 ± 2,0	8,9 ± 3,6	22,3 ± 4,6	17,2 ± 0,8	2,4 ± 0,8	0,6 ± 0,1
Fe	58,3 ± 2,4	48,1 ± 5,5	21,5 ± 4,4	20,5 ± 2,2	27,3 ± 0,5	16,3 ± 1,3
Li	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,36	1,1 ± 0,3	1,6 ± 0,3	3,0 ± 0,4	3,2 ± 0,8
P	0,6 ± 1,2	4,4 ± 2,7	8,6 ± 1,5	8,9 ± 2,4	15,0 ± 1,2	8,5 ± 0,5

Como pode ser visto na **Tabela 7**, a fração n > 9,5 de LFP1 apresentou 58,3% de ferro e 35,2% de polímeros (perda ao fogo). As maiores concentrações de ferro estiveram em n > 4,75 mm, e as maiores concentrações de alumínio e cobre estiveram nas frações 1,0 < n < 9,5 mm. Embora as frações n < 0,5 mm e 0,5 < n < 1,0 mm das células LFP1 apresentassem concentrações de lítio semelhantes, a fração n < 0,5 mm apresentou menor contaminação por alumínio, cobre e ferro do que a fração 0,5 < n < 1,0 mm (**Tabela 7**).

A composição das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células LFP2 é apresentada na **Tabela 8**.

Tabela 8 Perda ao fogo e composição metálica das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células LFP2. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração.

Concentração das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células LFP2 (%, em massa)						
	n > 9,5 mm	**4,75 < n < 9,5 mm**	**2 < n < 4,75 mm**	**1 < n < 2 mm**	**0,5 < n < 1 mm**	**n < 0,5 mm**
Perda ao Fogo	37,4 ± 1,5	10,5 ± 5,3	8,8 ± 2,7	12,5 ± 0,5	35,8 ± 0,2	41,2 ± 6,0
Al	5,7 ± 1,2	58,1 ± 1,8	22,9 ± 4,6	28,1 ± 7,6	13,6 ± 1,8	5,0 ± 0,8
Cu	4,8 ± 4,1	25,6 ± 1,5	62,1 ± 5,1	50,4 ± 5,6	14,2 ± 2,6	5,3 ± 0,9
Fe	52,4 ± 10,1	4,1 ± 2,5	4,3 ± 4,0	7,3 ± 1,7	10,5 ± 5,5	25,5 ± 3,7
Li	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,5	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,2	1,2 ± 0,5	3,5 ± 0,6
P	1,1 ± 0,2	1,3 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	5,8 ± 2,1	14,6 ± 2,2

Semelhantemente a LFP1 (**Tabela 7**), as maiores concentrações de alumínio e cobre de LFP2 estiveram nas frações 1,0 < n < 9,5 mm. Por outro lado, as maiores concentrações de ferro de LFP2 estiveram em n > 9,5 mm, uma faixa granulométrica mais restrita que em LFP1. No caso de LFP2, o lítio esteve mais concentrado em n < 0,5 mm (**Tabela 8**), diferentemente de

LFP1 que teve concentrações semelhantes tanto em termos de n <0,5 mm quanto 0,5 < n < 1,0 mm (**Tabela 7**).

A distribuição de alumínio, cobre, ferro, lítio e fósforo nas células LFP1 e LFP2, quando submetidas ao pré-tratamento é mostrada nas **Figura 34a** e **Figura 34b** respectivamente. A porcentagem informada nesses gráficos denota a concentração de cada elemento em relação ao seu conteúdo global na célula que se concentrou numa determinada fração e foi calculada de acordo com a **Equação 2.**

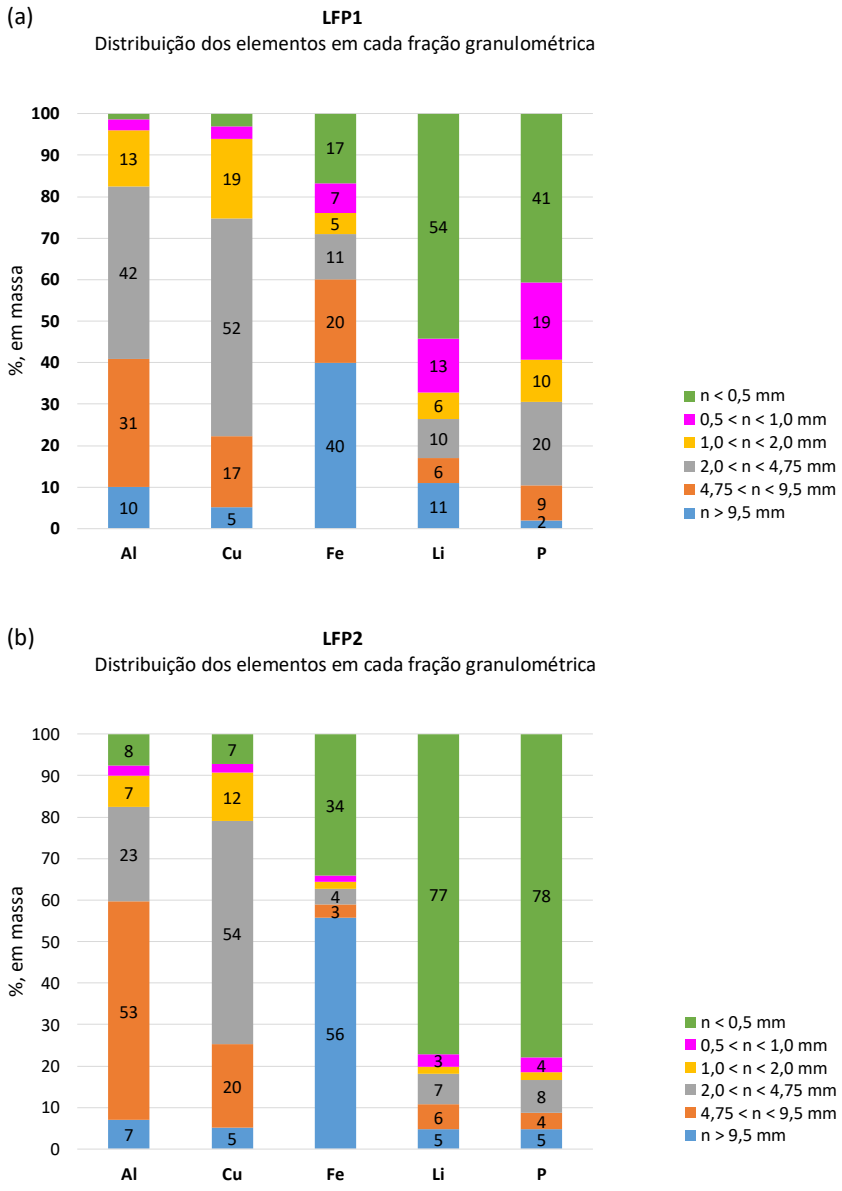


Figura 34 Distribuição elementar nas frações obtidas pela aplicação do pré-tratamento mecânico em células (a) LFP1, e (b) LFP2. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração. Adaptado de CAMARGO et al. (2024a).

As composições das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico estão expostas na **Tabela 9** para NCM1 e na **Tabela 10** para NCM2.

Tabela 9 Perda ao fogo e composição metálica das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células NCM1. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração.

Concentração das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células NCM1 (%, em massa)						
	n > 9,5 mm	**4,75 < n < 9,5 mm**	**2 < n < 4,75 mm**	**1 < n < 2 mm**	**0,5 < n < 1 mm**	**n < 0,5 mm**
Perda ao Fogo	39,0 ± 5,8	11,4 ± 1,7	6,1 ± 0,9	8,4 ± 1,2	21,0 ± 1,5	47,9 ± 3,4
Al	3,6 ± 1,1	5,4 ± 1,4	11,5 ± 1,9	10,1 ± 1,1	2,9 ± 0,9	0,5 ± 0,2
Co	1,0 ± 0,3	0,3 ± 0,1	1,8 ± 0,8	1,6 ± 0,2	3,5 ± 1,6	4,8 ± 2,4
Cu	7,3 ± 1,2	15,6 ± 5,9	25,8 ± 2,2	16,6 ± 0,7	4,3 ± 0,5	1,6 ± 1,2
Fe	42,6 ± 5,6	65,6 ± 12,7	12,6 ± 5,9	17,1 ± 3,3	16,1 ± 2,5	5,3 ± 5,1
Li	0,5 ± 0,4	0,5 ± 0,2	1,8 ± 0,6	0,9 ± 0,3	2,9 ± 0,8	4,1 ± 3,2
Mn	1,7 ± 0,4	0,6 ± 0,2	4,2 ± 1,8	2,5 ± 0,3	5,3 ± 2,4	7,3 ± 3,6
Ni	4,3 ± 0,9	2,8 ± 0,6	8,9 ± 3,7	5,2 ± 0,7	10,8 ± 4,7	14,6 ± 7,4

Tabela 10 Perda ao fogo e composição metálica das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células NCM2. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b).

Concentração das frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico em células NCM2 (%, em massa)						
	n > 9.5 mm	**4.75 < n < 9.5 mm**	**2 < n < 4.75 mm**	**1 < n < 2 mm**	**0.5 < n < 1 mm**	**n < 0.5 mm**
Perda ao Fogo	37,8 ± 5,6	12,2 ±0,6	9,2 ± 0,8	9,8 ± 1,6	22,3 ± 1,6	39,2 ± 1,8
Al	4,3 ± 1,3	21,1 ± 1,4	11,3 ± 1,4	11,7 ± 1,4	6,1 ± 0,9	0,5 ± 0,0
Co	1,0 ± 0,3	0,0 ± 1,3	3,9 ± 0,6	3,3 ± 0,5	5,0 ± 0,8	6,8 ± 1,6
Cu	6,4 ± 1,1	15,2 ± 10,6	17,5 ± 2,3	23,4 ± 2,4	7,7 ± 1,8	0,7 ± 0,2
Fe	23,7 ± 1,7	47,9 ± 5,4	17,1 ± 2,6	9,1 ± 0,8	4,8 ± 0,3	1,7 ± 0,9
Li	< LD	< LD	1,9 ±0,3	2,4 ± 1,0	3,4 ± 0,6	5,0 ± 1,1
Mn	1,2 ± 0,3	0,6 ± 0,2	4,6 ± 0,3	4,8 ± 0,3	8,7 ± 1,4	8,8 ± 1,8
Ni	6,1 ± 1,2	2,0 ± 0,2	16,4 ± 1,2	15,1 ± 1,5	16,7 ± 1,7	22,7 ± 1,1

<LD: concentração abaixo do limite de detecção (LD: 0,1 ppm na curva de calibração).

Como pode ser visto nas **Tabela 9** e **Tabela 10**, os materiais catódicos ativos estiveram mais concentrados na fração n < 1,0 mm, contudo a fração n < 0,5 mm apresentou menor concentração de alumínio, cobre e ferro, assim como aconteceu nas células LFP. Por estar relativamente menos contaminada, a fração n < 0,5 m foi escolhida para a recuperação do lítio em processos posteriores. Considerando as concentrações informadas na **Tabela 9** e **Tabela 10**, o material catódico tanto da célula NCM1 quanto da célula NCM2 foi $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ ou NCM523 (LIN et al., 2020; HUA et al., 2022).

A distribuição de alumínio, cobalto, cobre, ferro, lítio, manganês e níquel nas células NCM1 e NCM2, quando submetidas ao pré-tratamento mecânico, é mostrada na **Figura 35a** e na **Figura 35b** respectivamente.

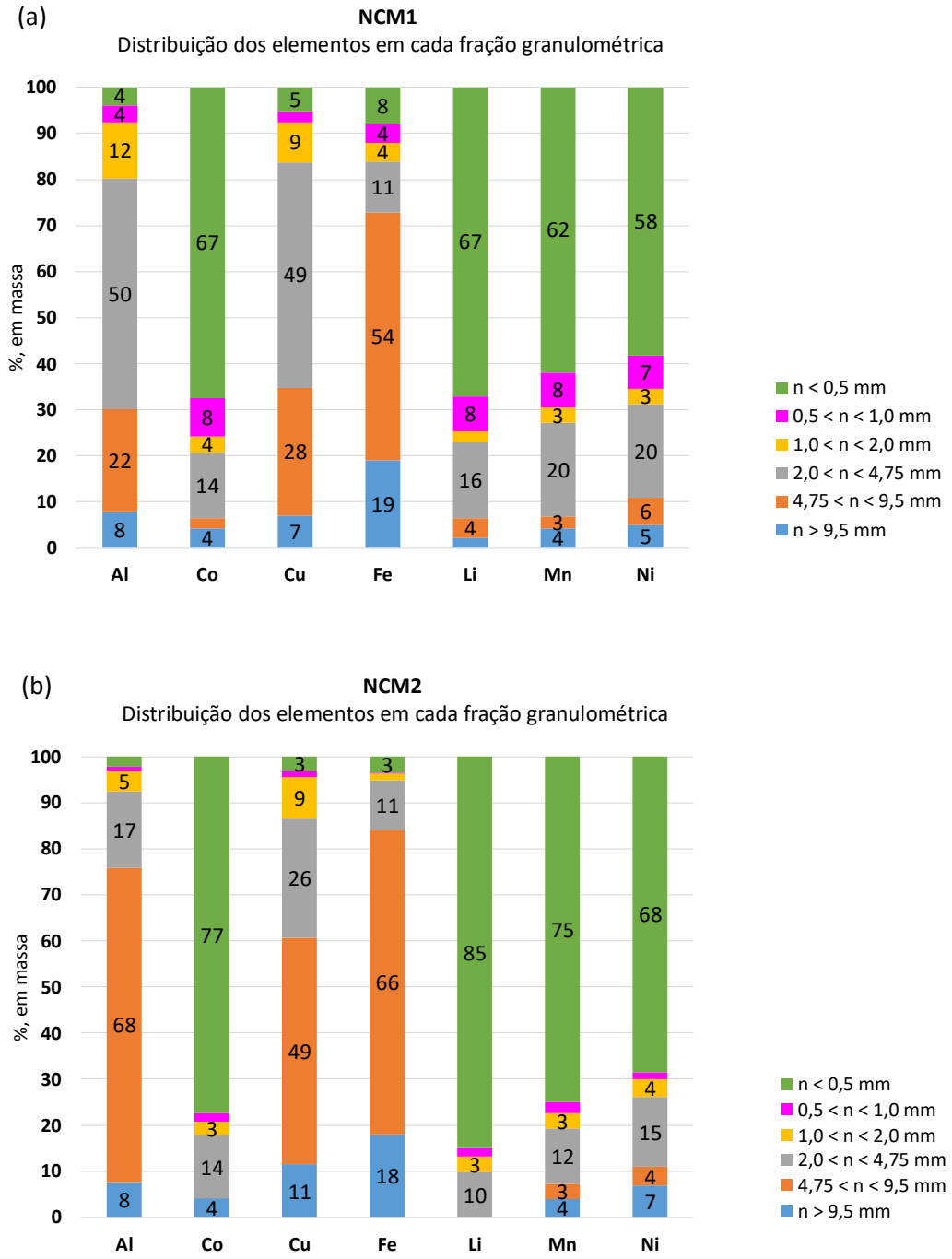


Figura 35 Distribuição elementar nas frações obtidas pela aplicação do pré-tratamento mecânico em células (a) NCM1, e (b) NCM2. Concentração elementar obtida por análise ICP-OES de 3 amostras de cada fração. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b).

Como pode ser visto na **Figura 35b**, a fração 1 < n < 9,5 mm das células NCM2 tinha 89% da quantidade total de alumínio na célula e 84% de todo o cobre. Além disso, 95% de todo o ferro permaneceu na fração de n > 2 mm, e 5% foi perdido em outras frações (**Figura 35b**). Como pode ser visto na **Figura 35b**, 85% de todo o lítio na célula NCM2 foi concentrado na fração com tamanho de partícula n < 0,5 mm, e os 15% restantes de lítio foram perdidos em frações > 0,5 mm. Além disso, 77,4% do cobalto, 75,1% do manganês e 68,5% do níquel de toda a célula estavam concentrados na fração n < 0,5 mm. Essa fração apresentou contaminação de alumínio (2,2%), cobre (3,2%) e ferro (3,4%), cujas porcentagens estão relacionadas ao conteúdo total de elementos de toda a célula. A fração n < 0,5, que pode ser chamada de *black mass*, representou 40,4% da massa de todas as células processadas.

As frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico aplicado às células NCM2 estão apresentadas na **Figura 36**.

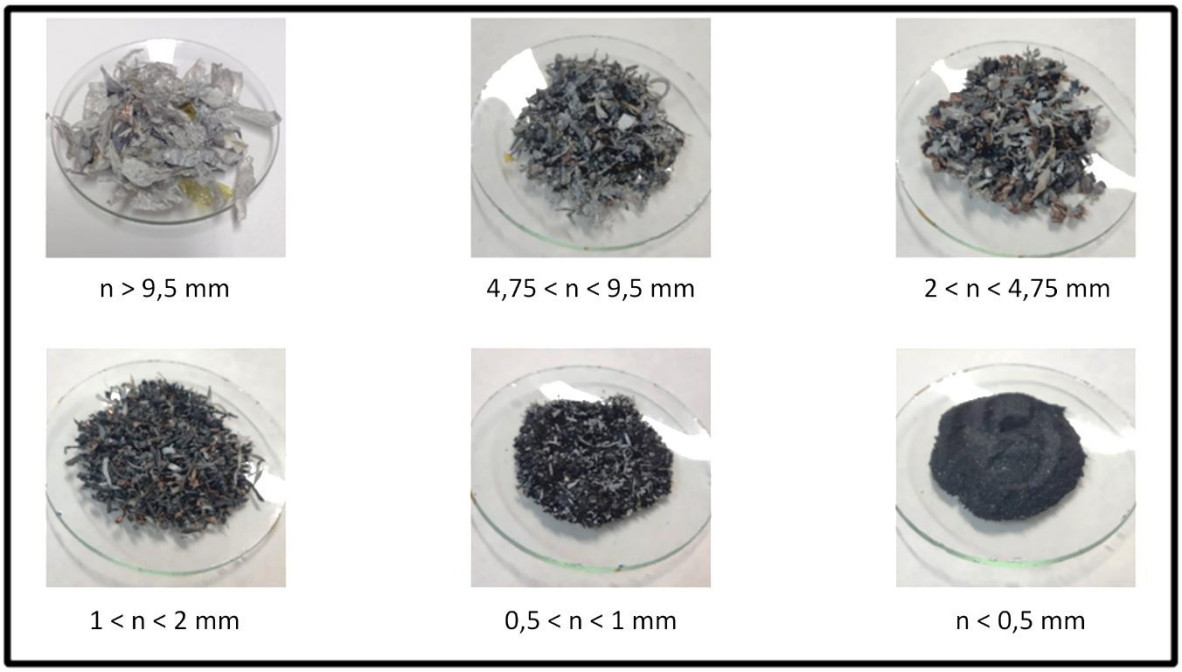


Figura 36 Frações granulométricas obtidas pelo pré-tratamento mecânico de células NCM2. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b).

Na fração n > 9,5 mm, havia uma quantidade notável de pedaços de polímero (cor branca) provenientes dos separadores, como pode ser visto na **Figura 36**. Observou-se que o conteúdo de material branco (separadores poliméricos) diminuía à medida que o tamanho da partícula diminuía, indicando uma tendência de concentração desses polímeros nas frações mais grossas.

A ductilidade dos separadores poliméricos, uma propriedade inerente aos materiais termoplásticos, levou a uma redução da eficiência da moagem e da redução do tamanho das partículas durante o processo do moinho de facas.

Como pode ser visto na **Tabela 9** e na **Figura 36**, a fração n > 9,5 mm foi composta majoritariamente pela mistura de polímeros (39,0 ± 5,8% de perda ao fogo) e ferro (42,6 ± 5,6%) proveniente da carcaça. A fração 4,75 < n < 9,5 mm teve a maior concentração de ferro (65,6 ± 12,7%), mas também cobre (15,6 ± 5,9%) e alumínio (5,4 ± 1,4%) estavam presentes. O ferro esteve presente em todas as frações, mas se concentrou mais em n > 4,75 mm. Cobre e alumínio se concentraram especialmente 2 < n < 4,75 mm. A fração n < 1 mm teve a maior concentração de lítio, níquel, manganês e cobalto, representando 42,7% das células processadas.

A fração n < 0,5 mm teve 39,2 ± 1,8 % de perda ao fogo, o que estava associado à quantidade de PVDF e eletrólito residual (**5.1.1 Análise termogravimétrica**). Por outro lado, a fração n > 9,5 mm teve 37,8 ± 5,6 de perda ao fogo, que estava associada ao separador polimérico (**Figura 36**). A fração 1 < n < 9,5 mm apresentou a maior concentração de alumínio e cobre. E a fração n > 4,75 mm teve a maior concentração de ferro (**Figura 35b** e **Tabela 10**).

A fração n < 0,5 mm teve 22,7% de níquel, 8,8% de manganês, 6,8% de cobalto, 5,0% de lítio, 0,7% de cobre, 0,5% de alumínio e 39,2% de perda ao fogo (**Figura 35b** e **Tabela 10**). DADÉ et al., (2022) analisaram por ICP-OES a composição da *black mass* produzida por tratamentos como pirólise, moagem a seco e peneiramento e identificaram 21,4% de níquel, 7,5% de manganês, 7,3% de cobalto, 9,8% de lítio, 2,0% de cobre, 8,0% de alumínio e 40,80% de carbono. Os resultados foram semelhantes, mas a fração n < 0,5 mm teve uma concentração menor de lítio e estava menos contaminada com alumínio e cobre (DADÉ; WALLMACH; LAUGIER, 2022).

No estudo de MOUSA et al. (2023), dois tipos de materiais de bateria (BM1 e BM2) foram coletados de uma instalação de reciclagem que processa baterias íon-lítio usadas por meio de métodos mecânicos secos, incluindo moagem, peneiramento e separação magnética. BM1 e BM2 representaram as frações subdimensionadas (n < 4,0 mm) do peneiramento, concentrando materiais catódicos (LiMeOx) e materiais anódicos (grafite). A análise ICP-OES indicou que a BM1 tinha uma composição química com 5,1% de níquel, 3,0% de manganês, 17,5% de cobalto e 3,9% de lítio, entre outros componentes. A análise química do BM2 revelou

12,5% de níquel, 10,9% de manganês, 5,4% de cobalto e 2,6% de lítio, entre outros componentes (MOUSA et al., 2023).

Com respeito às perdas de particulados, o material fino pode escapar dos moinhos e ser arrastado para o sistema de exaustão. O processo mecânico adotado nas células NCM, realizado no moinho de facas Retsch (**Figura 17**), apresentou 3,9% de perdas na forma de poeira para o ambiente por apresentar menos aberturas para o ambiente externo. Em contrapartida, a perda observada nas células LFP foi de 10% por causa dos moinhos usados (**Figura 17b** e **Figura 17c**), que permitiam mais que o material escapasse facilmente. Portanto, é fundamental que os moinhos sejam projetados para minimizar as perdas. Algum material ativo catódico pode ser perdido nas frações mais grossas, no entanto, esse material geralmente tende a se acumular em frações mais finas.

Este estudo se concentrou no processamento mecânico de células cilíndricas, mas as células prismáticas e *pouch* têm diferentes materiais de revestimento que afetam a composição da fração mais grossa, onde se concentram materiais como aço, alumínio e polímeros. Os processos de reciclagem podem variar com esses tipos de células devido às diferenças no tamanho e na composição do invólucro, o que leva a diferenças na distribuição do tamanho das partículas nas frações do produto. As células prismáticas com invólucro de aço requerem mais energia do que as células prismáticas com invólucro de alumínio. As células cilíndricas requerem uma energia de esmagamento semelhante à das células prismáticas, e as células *pouch* têm um consumo de energia comparativamente menor. A distribuição do tamanho das partículas varia bastante entre os diferentes tipos de células, principalmente devido à quantidade de material n < 1 mm que está sendo criado. Isso é causado por diferenças na decapagem dos diferentes tipos de células, especialmente dos cátodos (PINEGAR; SMITH, 2019b; BLANKEMEYER et al., 2021; COLLEDANI et al., 2023; WILKE; KAAS; PEUKER, 2023, 2024).

A quantidade de eletrólito e ligante não foi medida ou determinada. No entanto, a literatura relata que esses compostos estão originalmente associados aos materiais ativos do cátodo e do ânodo (YI et al., 2021). Consequentemente, espera-se que o eletrólito e o ligante estejam juntos na *black mass*. Visto que a fração n < 0,5 mm estava rica em material catódico e anódico, pode-se concluir que o ligante e o eletrólito orgânico residual estavam presentes nela.

Durante a moagem, o eletrólito não reagiu nem danificou os moinhos. A maior parte do eletrólito foi evaporada e capturada pelo sistema de exaustão. Em escala laboratorial, a quantificação e a avaliação ambiental e econômica do eletrólito não foram contempladas devido à sua alta volatilidade e consequente rápida evaporação durante o processo de moagem. O eletrólito residual que permaneceu nas frações não estava na forma líquida, e as frações obtidas por pré-tratamento estavam secas e inalteradas. Em escala laboratorial, não foi necessário um lavador de gases, mas ele é essencial em escala industrial. O objetivo deste estudo não foi propor a recuperação do eletrólito, mas a coleta e a condensação desses vapores durante a moagem em escala industrial são importantes para sua recuperação. Centros de moagem industrial estão começando a fazer uso de controles de emissão, como sistemas aprimorados de manuseio e sucção de ar, como ciclones, depuradores e filtros de manga (WANG; GAUSTAD; BABBITT, 2016).

Visto que alumínio, cobre e ferro estiveram misturados entre si e dispersos em uma ampla faixa granulométrica, após o pré-tratamento mecânico, outros processos são necessários para separar esses metais. Separação magnética pode ser usada para coletar o ferro, separação eletrostática pode separar os polímeros dos condutores, e a flotação pode ser usada para separar os polímeros, cobre e alumínio entre si em dois estágios (VEIT; BERNARDES, 2015; CENCI et al., 2021; SANEIE et al., 2022; QIAN et al., 2025).

5.3.1 Estimativa de materiais obtidos pelo pré-tratamento

A estimativa (em kg) de metais separados pelo pré-tratamento mecânico após o processamento de 1 tonelada de células LFP está apresentada na **Figura 37**. Os resultados foram calculados a partir da **Equação 3** e desconsideram perdas do processo de moagem e peneiramento.

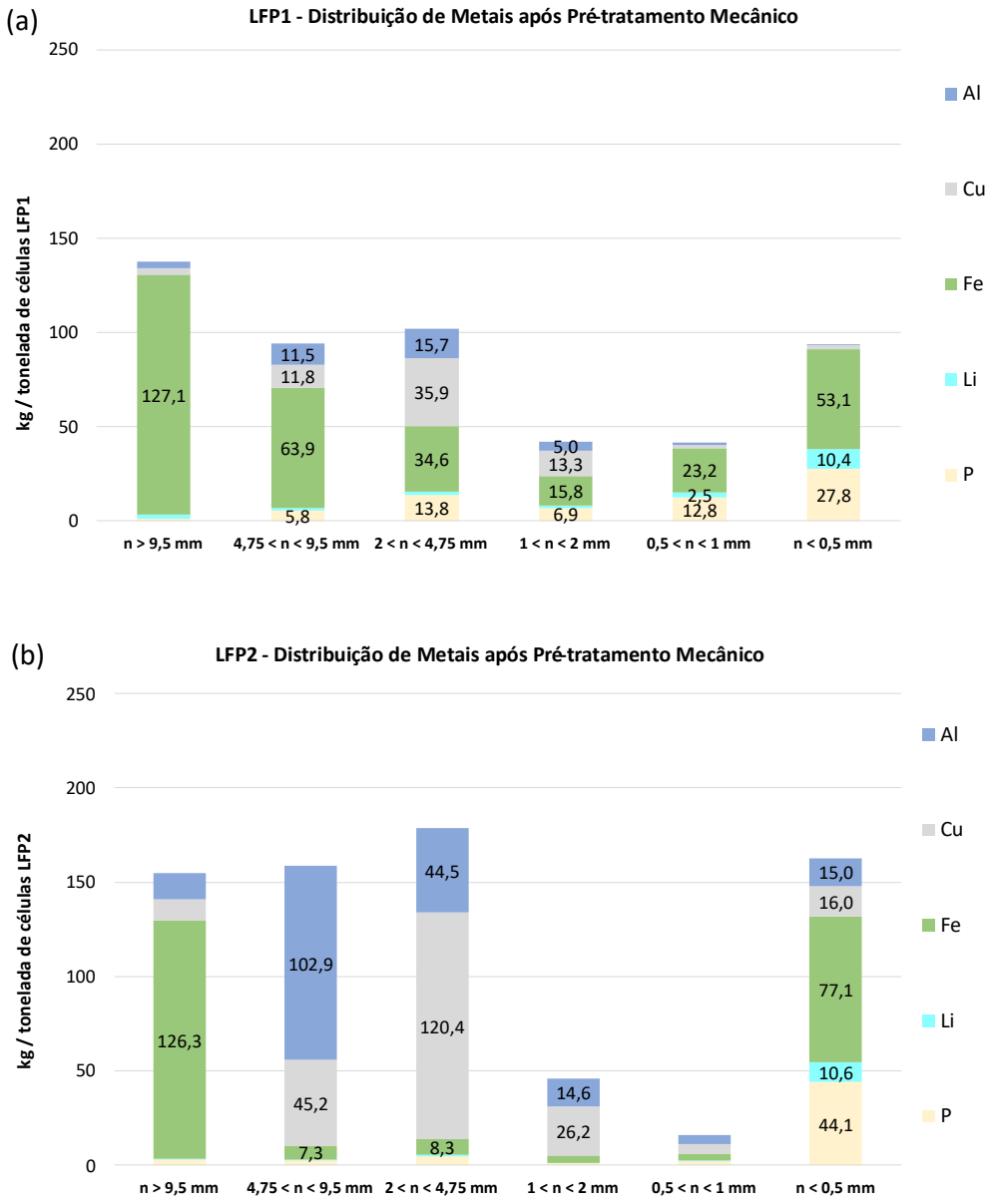


Figura 37 Estimativa da quantidade de elementos (em kg) distribuída em cada fração granulométrica do processamento de 1 tonelada de células (a) LFP1 e (b) LFP2, após pré-tratamento mecânico. Os valores estimados não consideram perdas no processo de moagem e peneiramento.

A quantidade total de metais estimada foi de 511,7 kg para células LFP1 e 711,4 kg de células LFP2. Em uma projeção para 1 tonelada de células, a quantidade de ferro estimada para a fração n > 9,5 mm foi semelhante para os dois modelos de células, 127,1 kg para LFP1 e 126,3 kg para LFP2. Também, a quantidade de lítio projetada para a fração n < 0,5 mm foi

semelhante nos dois casos (10,4 kg para LFP1 e 10,6 kg para LFP2), porém 2,5 kg de lítio estariam presentes na fração 0,5 < n < 1 mm no processamento de LFP1 com o moinho.

A estimativa (em kg) de metais separados pelo pré-tratamento mecânico após o processamento de 1 tonelada de células NCM está apresentada na **Figura 38**. Os resultados foram calculados a partir da **Equação 3** e desconsideram perdas do processo de moagem e peneiramento.

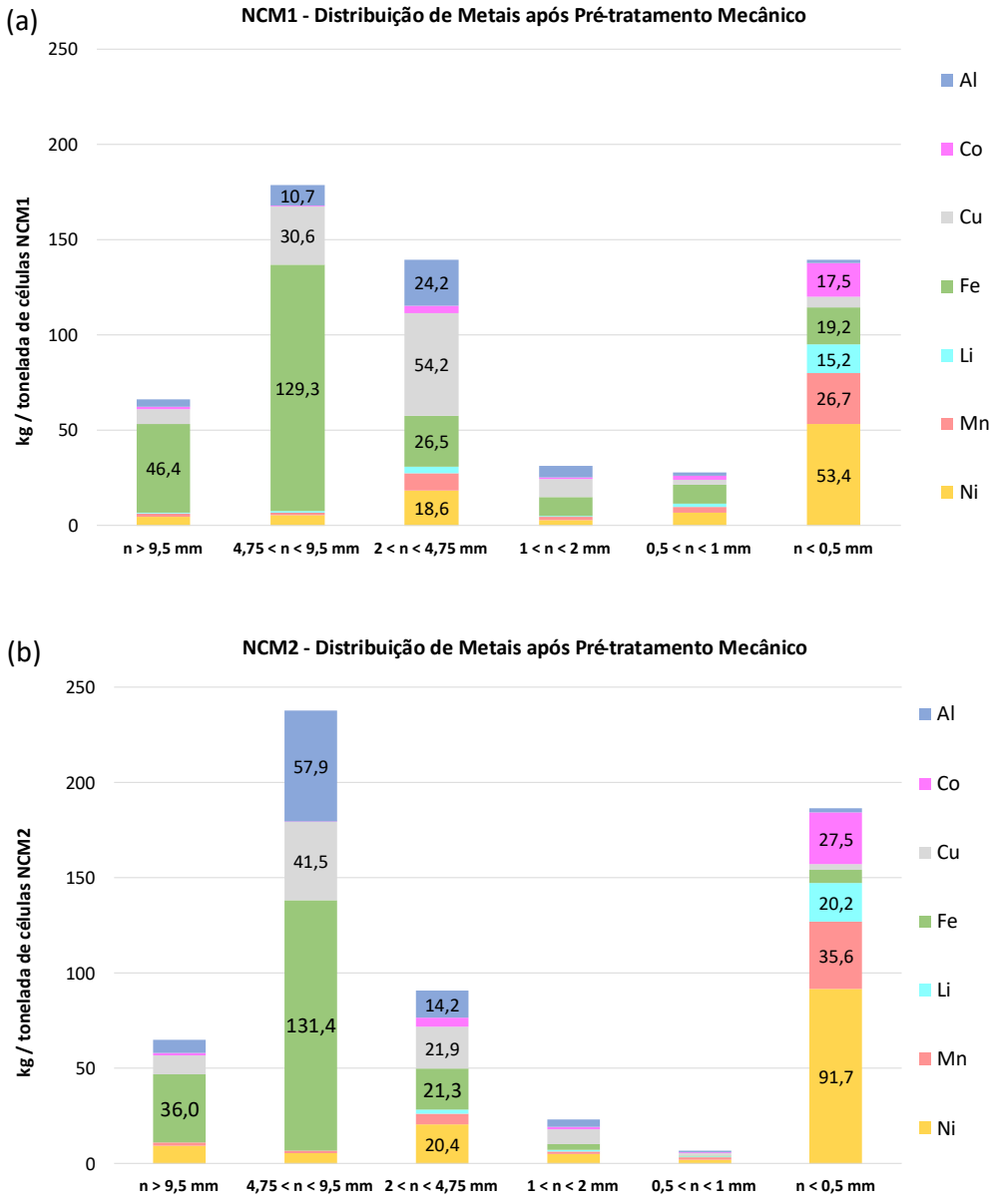


Figura 38 Estimativa da quantidade de elementos (em kg) distribuída em cada fração granulométrica do processamento de 1 tonelada de células (a) NCM1 e (b) NCM2, após pré-tratamento mecânico. Os valores estimados não consideram perdas no processo de moagem e peneiramento. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b).

A quantidade total de metais estimada foi de 583,2 kg para células NCM1 e 609,8 kg de células NCM2, considerando 1 tonelada de células processadas. A estimativa indica que é possível separar aproximadamente 170 kg de ferro na fração superior a 4,75 mm. Após o pré-tratamento mecânico, seriam necessários passos adicionais para descontaminar o ferro dos polímeros e de outros metais presentes nesta fração. Aproximadamente 35 kg e 72 kg de alumínio, bem como 85 kg e 65 kg de cobre, puderam ser encontrados na fração 2,0 < n < 9,5 mm para NCM1 e NCM2, respetivamente.

Por cada tonelada de NCM1 processado, aproximadamente 17 kg de cobalto, 15 kg de lítio, 27 kg de manganês e 53 kg de níquel estariam presentes na fração n < 0,5 mm. Este material também apresentaria um teor de grafite e ferro, juntamente com contaminação de alumínio e cobre. Por cada tonelada de NCM2 processado, aproximadamente 27 kg de cobalto, 20 kg de lítio, 36 kg de manganês e 92 kg de níquel estariam presentes na fração n < 0,5 mm. Este material apresentaria também um teor de grafite, juntamente com contaminação de ferro, alumínio e cobre. Evidentemente não seria possível extrair 100% desses metais em processos posteriores (via hidrometalurgia e pirometalurgia, por exemplo), pois sempre há perdas. No entanto, este estudo serve como indicação da fração granulométrica mais rica em determinados metais.

5.3.2 Avaliação potencial da *black mass*

5.3.2.1 Potencial econômico

Com o objetivo de estimar o potencial econômico da *black mass* obtida pelo pré-tratamento mecânico 2, os valores em USD/ tonelada de células foram calculados pela aplicação da **Equação 4**, descrita em **4.4.2.1 Potencial econômico**. Os cálculos foram realizados para comparar a *black mass* (n < 0,5 mm) com ou outros materiais com granulometria superior (n > 0,5 mm). A avaliação não considerou perdas de material, despesas com processos, custos de recuperação e a fabricação de matérias-primas a partir de materiais pré-tratados mecanicamente. Os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 39**.

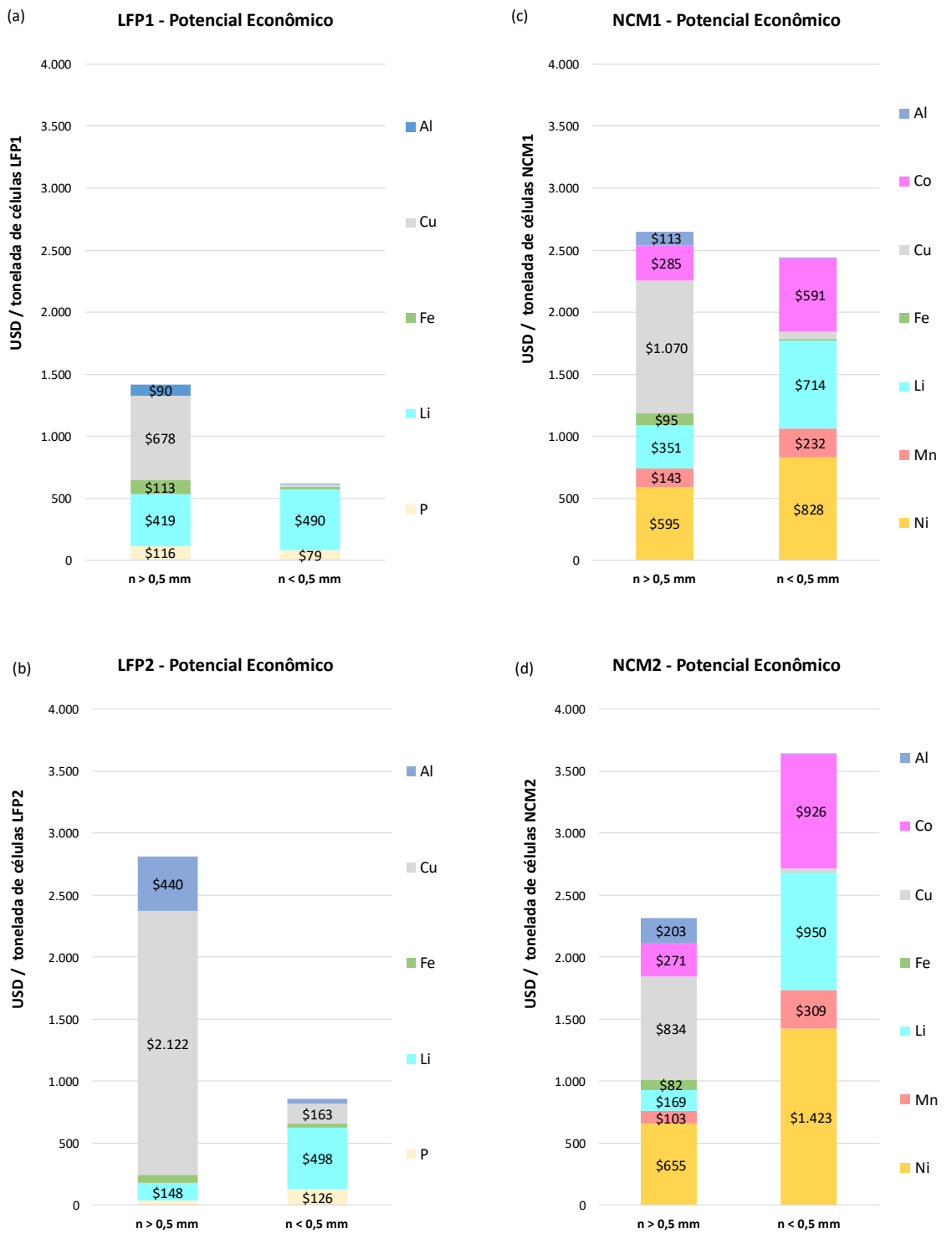


Figura 39 Potencial econômico dos elementos presentes na *black mass* (n< 0,5 mm) comparado com os outros materiais de granulometria superior obtidos pelo pré-tratamento mecânico 2, em dólares por tonelada de células (a) LFP1, (b) LFP2, (c) NCM1 e (d) NCM2. A avaliação não considerou perdas de material, despesas com processos, custos de recuperação e a fabricação de matérias-primas a partir de materiais pré-tratados mecanicamente. Preços das matérias-primas foram obtidos nas bases BUSINESS ANALYTIQ (2025), DAILY METAL PRICES (2025) e INDEXMUNDI (2025).

A estimativa total foi de 2.032 USD/tonelada de células LFP1 e 3.666 USD/ tonelada de células LFP2, bem como 5.089 USD/tonelada de células NCM1 e 5.961 USD/tonelada de células NCM2. O potencial econômico médio das células NCM foi de 5.525 USD/tonelada, ao passo que potencial médio das células LFP foi de 2.849 USD/tonelada (**Figura 39**). As células NCM apresentaram potencial econômico total 1,9 vezes maior que as células LFP.

A fração de *black mass* (n < 0,5 mm) obtida a partir de células LFP variou de 615 USD a 856 USD. A fração de *black mass* (n < 0,5 mm) obtida pelo mesmo processo mecânico, mas a partir de células NCM, variou de 2.437 USD a 3.644 USD. O potencial econômico médio 3,5 vezes maior da *black mass* das células NCM, em relação à *black mass* LFP, deve-se especialmente ao valor de mercado do cobalto (USD 33,70/kg), mas também ao carbonato de lítio (USD 8,83/kg), os quais são matérias-primas críticas, além do níquel (USD 15,52/kg), cujos valores foram informados na **Tabela 2**.

A *black mass* (n < 0,5 mm) das células LFP2 apresentou potencial econômico 3,3 vezes menor que os outros materiais (n >0,5 mm). Em contrapartida, a *black mass* (n < 0,5 mm) das células NCM2 teve potencial econômico 1,6 vezes maior que o restante dos materiais (n >0,5 mm), apesar de representar 40,4% da massa total das células (**Tabela 6**). Esses resultados, os quais não consideram os custos do processo de reciclagem, indicam que a *black mass* das células NCM tem maior potencial econômico do que a *black mass* das células LFP. Consequentemente, processos de reciclagem mais caros podem ser usados em células NCM do que em células LFP. Considerando que células LFP são populares no mercado, é fundamental desenvolver processos de extração de lítio a partir do $LiFePO_4$ que sejam mais baratos que os aplicados na *black mass* de NCM para viabilizar a reciclagem delas. Sem dúvida, a recuperação do cobre de células LFP é importante para garantir que essas *LIBs* não sejam descartadas, mas voltem como matéria-prima, dentro da economia circular (**Figura 39**).

5.3.2.2 Carga ambiental do potencial de aquecimento global

A carga ambiental como potencial de aquecimento global, em kg CO_2-eq/tonelada das células estudadas, calculada a partir da **Equação 5** e dos valores da **Tabela 3**, estão apresentadas na **Figura 40**.

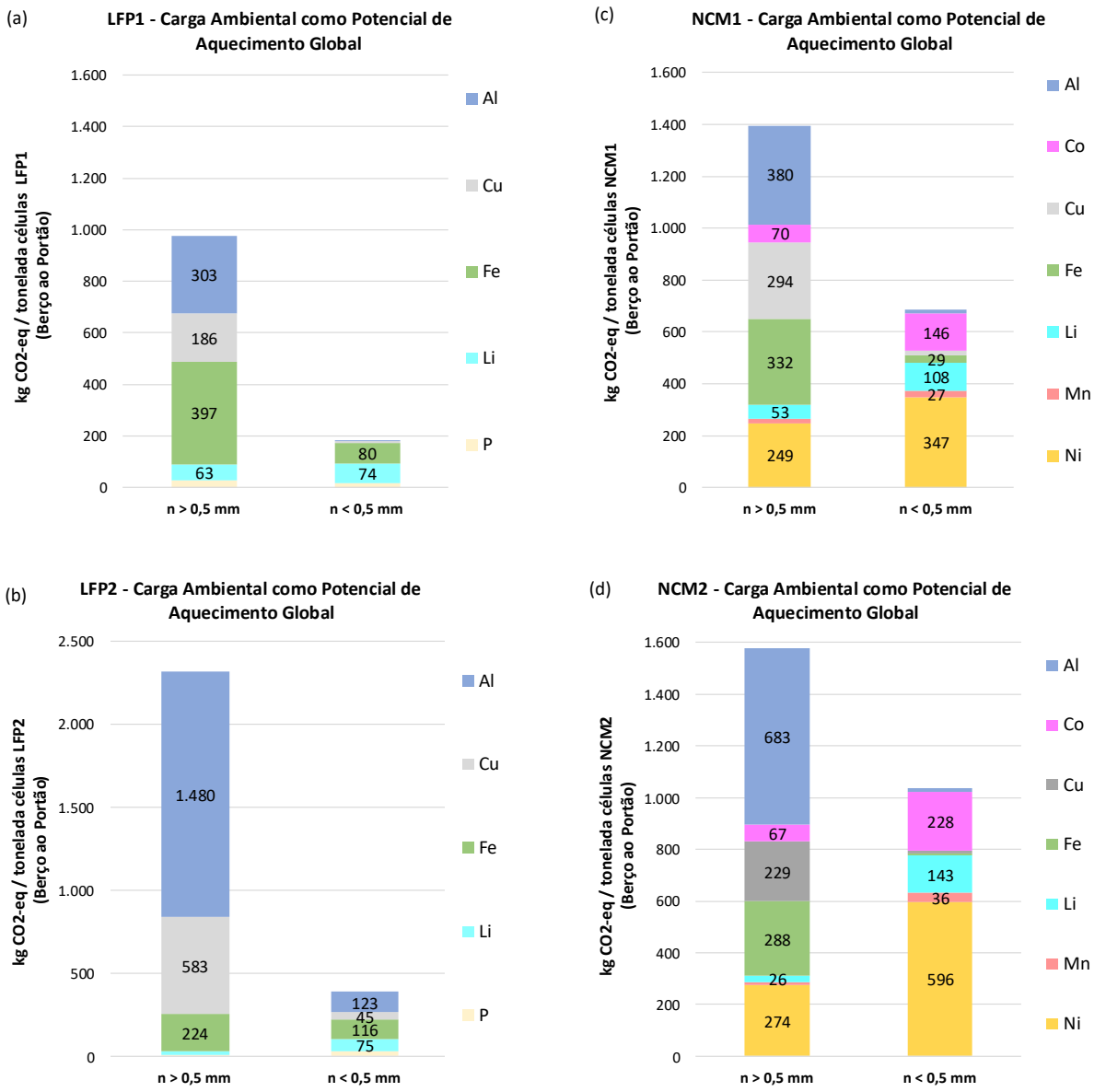


Figura 40 Carga ambiental como potencial de aquecimento global dos elementos presentes na *black mass* (n< 0,5 mm) comparado com os outros materiais de granulometria superior obtidos pelo pré-tratamento mecânico, em kg CO_2-eq/tonelada de células (a) LFP1, (b) LFP2, (c) NCM1 e (d) NCM2.

Para a fabricação de uma tonelada de células LFP, a produção dos metais constituintes — alumínio, cobre, ferro, lítio e fósforo — gera 1.160 kg CO_2-eq no caso de LFP1 e 2.706 kg CO_2-eq no caso de LFP2, considerando o ciclo "do berço ao portão". Para células NCM, a produção de uma tonelada requer alumínio, cobalto, cobre, ferro, lítio, manganês e níquel, resultando em 2.082 kg CO_2-eq para NCM1 e 2.617 kg CO_2-eq para NCM2. Esses dados evidenciam que a composição química das células influencia diretamente a carga ambiental associada à produção

de seus metais constituintes. Nesse contexto, o regulamento (UE) 2023/1542 introduz o "passaporte de bateria", documento que fornece informações sobre a pegada de carbono e a origem dos materiais das LIBs, promovendo a responsabilidade dos fabricantes e permitindo aos consumidores avaliar de forma transparente os impactos ambientais das baterias que utilizam. (Veja **3.5 Legislação e gestão de baterias**).

Para a fração *black mass* (n < 0,5 mm), as emissões associadas à produção primária de lítio foram semelhantes entre LFP1 e LFP2, já que a concentração desse elemento é equivalente em ambos os casos. Embora o lítio apresente a segunda maior emissão específica entre os elementos analisados (7,1 kg CO_2-eq/kg, atrás apenas do alumínio, com 8,2 kg CO_2-eq/kg), sua concentração nas células LFP faz com que seu impacto ambiental total seja menor: 137 kg CO_2-eq por tonelada de LFP1 e 98 kg CO_2-eq por tonelada de LFP2. Esses valores são inferiores aos dos impactos do alumínio (307 e 1.602 kg CO_2-eq/t para LFP1 e LFP2, respectivamente), do cobre (192 e 628 kg CO_2-eq/t) e do ferro (477 e 340 kg CO_2-eq/t).

O alumínio é o metal foco da reciclagem de células LFP ao considerar o impacto ambiental (**Figura 40a** e **Figura 40b**), e o cobre é o metal foco com base no potencial econômico (**Figura 39a** e **Figura 39b**). Alumínio e cobre estão associados nas mesmas frações granulométricas (**Figura 37**) e, portanto, recomenda-se a reciclagem da fração 1 < n < 9,5 mm. Porém, a reciclagem desses metais a partir de células íon-lítio é menos atrativa do que de outras fontes secundárias, devido estarem misturados e contaminados com outros materiais.

A viabilização da reciclagem de alumínio e cobre a partir de baterias íon-lítio depende de um conjunto de fatores tecnológicos, econômicos e regulatórios. Do ponto de vista técnico, o avanço em processos de separação (por exemplo, separação mecânica, magnética, eletrostática e flotação) é essencial para aumentar a eficiência na recuperação desses metais, reduzindo as contaminações decorrentes da mistura com outros constituintes da célula. No âmbito econômico, políticas públicas de incentivo, como metas obrigatórias de reciclagem (como as definidas pelo regulamento UE 2023/1542), créditos de carbono ou subsídios, podem compensar a menor atratividade em comparação a fontes secundárias mais limpas e abundantes, como latas de alumínio e cabos de cobre. Além disso, o aumento da disponibilidade de baterias em fim de vida tende a gerar ganhos de escala e melhorar a logística de coleta e triagem, criando condições mais favoráveis para a reciclagem desses metais no contexto das baterias íon-lítio.

No caso das células NCM (**Figura 40c** e **Figura 40d**), o níquel é o metal mais responsável pelas emissões de CO_2, sendo de 596 kg CO_2-eq/tonelada de células NCM1 e 871 kg CO_2-eq/tonelada de células NCM2. O alumínio, em segundo lugar, é responsável por 395 kg CO_2-eq/tonelada de células NCM1 e 699 kg CO_2-eq/tonelada de células NCM2.

É importante destacar que n < 0,5 mm de LFP tem valor médio (considerando LFP1 e LFP2) de 285 kg CO_2-eq/tonelada, e a mesma fração de NCM tem valor médio (considerando NCM1 e NCM2) de 863 kg CO_2-eq/tonelada, 3 vezes maior que LFP. Por isso, a reciclagem da *black mass* de NCM é mais prioritária que a reciclagem da *black mass* de LFP, além de ter potencial econômico 3,5 vezes maior. Por outro lado, a produção primária da matéria-prima para fabricar o material catódico de $LiFePO_4$ tem menor custo econômico e menos emissões de carbono do que para fabricar óxido de lítio, níquel, cobalto e manganês (veja **5.3.2.1 Potencial econômico**).

O impacto ambiental associado ao níquel produzido via mineração (**Figura 40c** e **Figura 40d**) e o custo econômico são elevados (**Figura 39c** e **Figura 39d**). Além disso, os materiais catódicos ricos em níquel têm uma vida útil mais curta e menor estabilidade térmica (XIANG et al., 2019; ZHAO et al., 2021) (veja **3.1 Funcionamento, tipos e composição de baterias íon-lítio**). Esses resultados apontam sobre a necessidade de se reduzir o níquel na fabricação de células íon-lítio, mas o aumento do níquel tem ocorrido com o objetivo de se reduzir o conteúdo de cobalto (ARMAND et al., 2020; IEA, 2023; USGS, 2023), cuja mineração está associada a conflitos civis (ARMAND et al., 2020; IEA, 2023; USGS, 2023) (veja **3.3 Demanda de matérias-primas críticas**).

5.3.2.3 Risco de escassez

O risco de escassez das células LFP e NCM estudadas, calculado a partir da **Equação 6** e dos valores da **Tabela 4**, estão apresentadas na **Figura 41**.

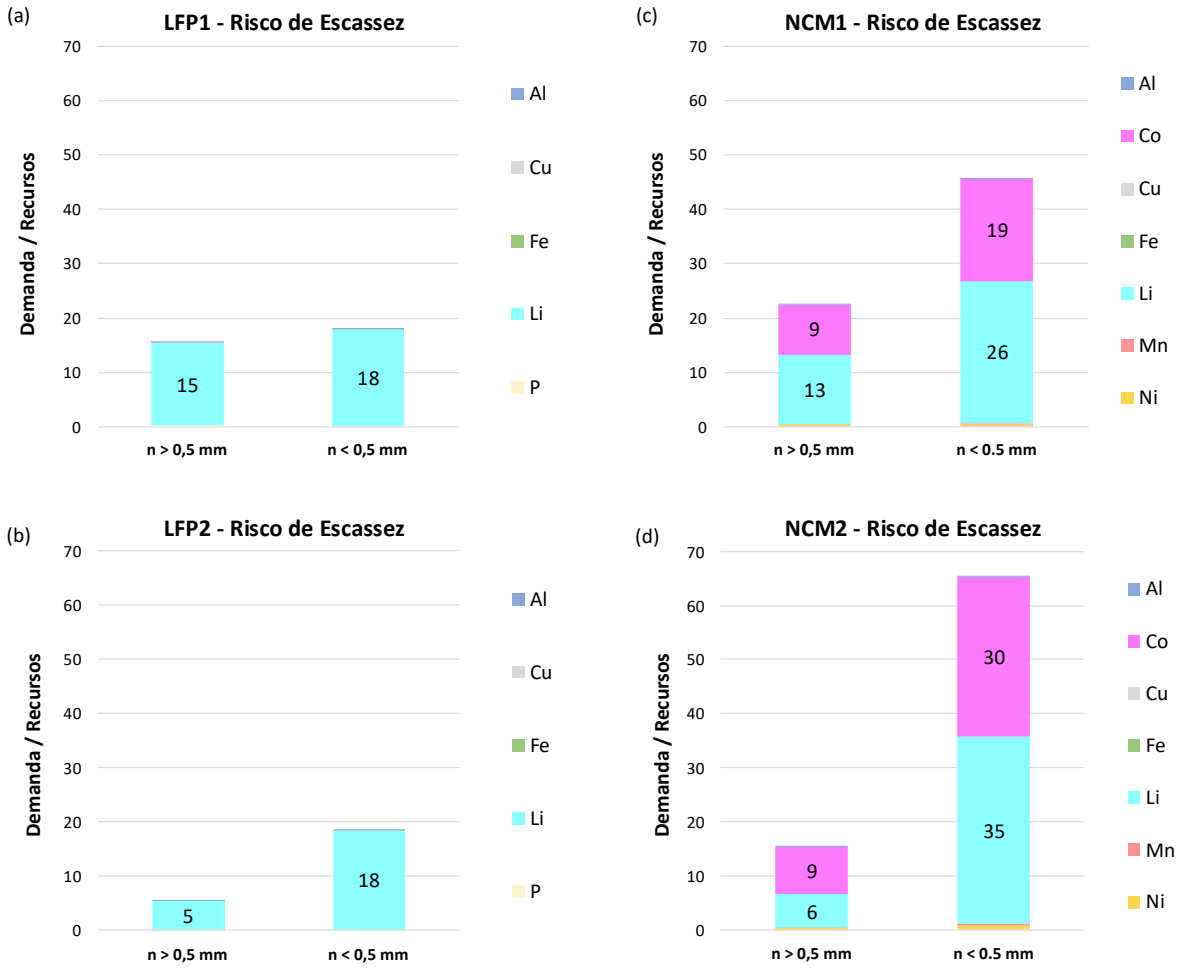


Figura 41 Risco de escassez dos elementos presentes na *black mass* (n< 0,5 mm) comparado com os outros materiais de granulometria superior obtidos pelo pré-tratamento mecânico, em kg CO_2-eq/tonelada de células (a) LFP1, (b) LFP2, (c) NCM1 e (d) NCM2.

Nas células LFP, o risco de escassez esteve associado apenas ao lítio (veja **3.3 Demanda de matérias-primas críticas**), e a fração prioritária para reciclagem foi a n < 0,5 mm, a qual apresentou risco de 18 tanto para LFP1 e LFP2. Nas células NCM, o risco de escassez não esteve associado apenas ao lítio, mas também ao cobalto (veja **3.3 Demanda de matérias-primas críticas**). A fração prioritária para reciclagem foi a n < 0,5 mm, cujo índice foi de 46 para NCM1 e 64 para NCM2. O risco médio da *black mass* das células NCM foi 51, 3 vezes maior que o risco médio das células LFP, que foi 18. Esses resultados mais uma vez indicam a prioridade da reciclagem da *black mass* de células NCM em relação a *black mass* de células LFP.

5.3.2.4 DRX e TG/DTG da *black mass* obtida pelo pré-tratamento

A fração granulométrica n < 0,5 mm obtida pelo pré-tratamento mecânico aplicada nas células LFP1, LFP2, NCM1 e NCM2 foi analisada. A análise DRX foi realizada para confirmar as fases presentes na *black mass*, como o material catódico e o grafite anódico. As fases presentes nas amostras de *black mass* das células LFP estudadas, obtidas pelo pré-tratamento mecânico, estão apresentadas na **Figura 42**.

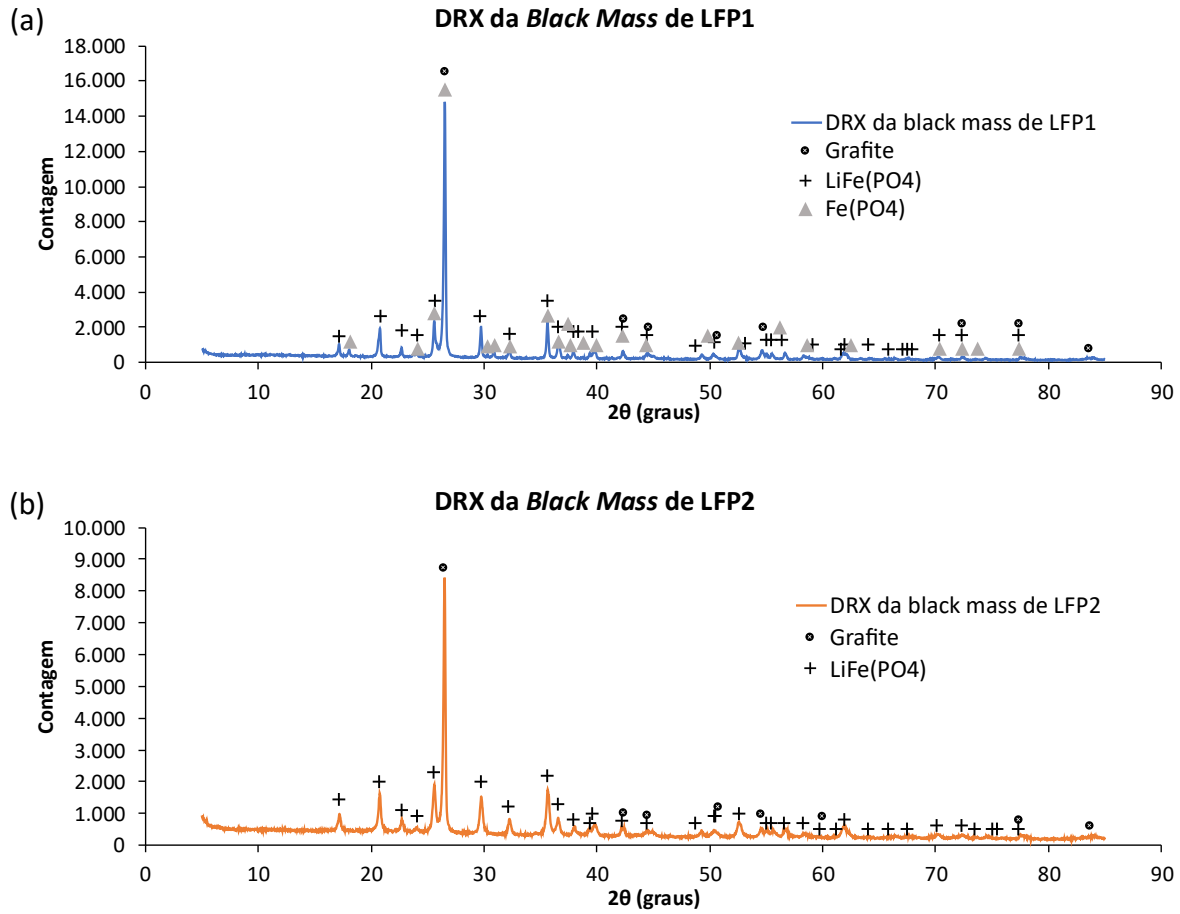


Figura 42 Análise de DRX da *black mass* de (a) LFP1 e (b) LFP2. Adaptado de CAMARGO et al. (2024a).

As fases compostas de grafite e $LiFePO_4$ (ICDD 00-047-0107) foram identificadas nos difratogramas da *black mass* das células LFP1 (**Figura 42a**) e LFP2 (**Figura 42b**). Entretanto, a *black mass* de LFP1 (**Figura 42a**) também exibiu a presença de fosfato de ferro (ICDD 96-152-5577). Essa fase de fosfato de ferro pode resultar de problemas durante a carga/descarga

cíclica. Se a célula for submetida a ciclos de carga e descarga em condições extremas ou inadequadas, isso pode levar a transformações nas fases do material, resultando em uma fase de fosfato de ferro mais dominante. As células LFP1 eram mais antigas e tinham carga residual menor do que as células LFP2 (veja **4.1 Tipos de células utilizadas**).

A avaliação das fases presentes nas amostras de *black mass* das células NCM estudadas, obtidas pelo pré-tratamento mecânico, estão apresentadas na **Figura 43**.

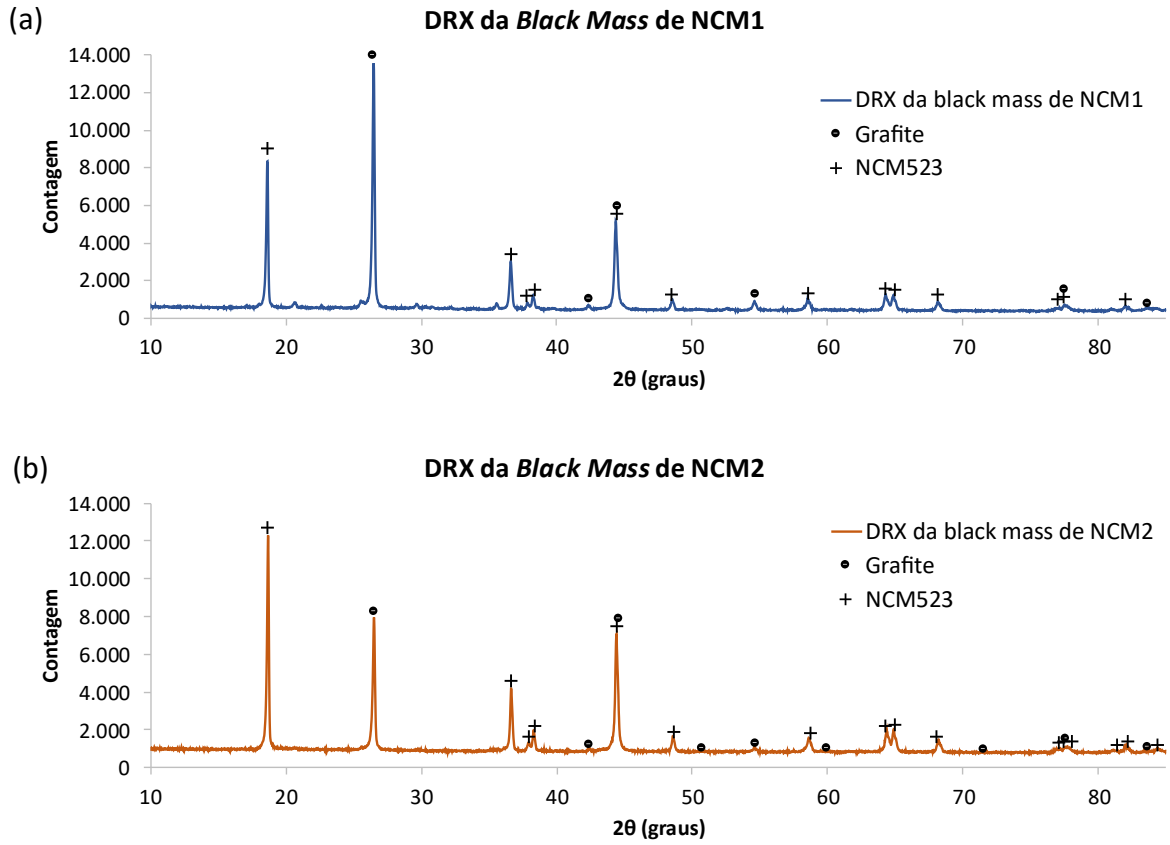


Figura 43 Análise de DRX da *black mass* de (a) NCM1 e (b) NCM2. Adaptado de CAMARGO et al. (2024b).

Os resultados apresentados na **Figura 43** revelaram a presença de duas fases cristalinas. Foi identificada o grafite, caracterizado pelo padrão cristalográfico ICDD 00-041-1487, e o óxido de lítio-níquel-cobalto-manganês, identificado pelo padrão cristalográfico ICDD 01-070-4314.

As análises TG/DTG, sob atmosfera oxidante, das amostras de *black mass* estão apresentadas na **Figura 44**.

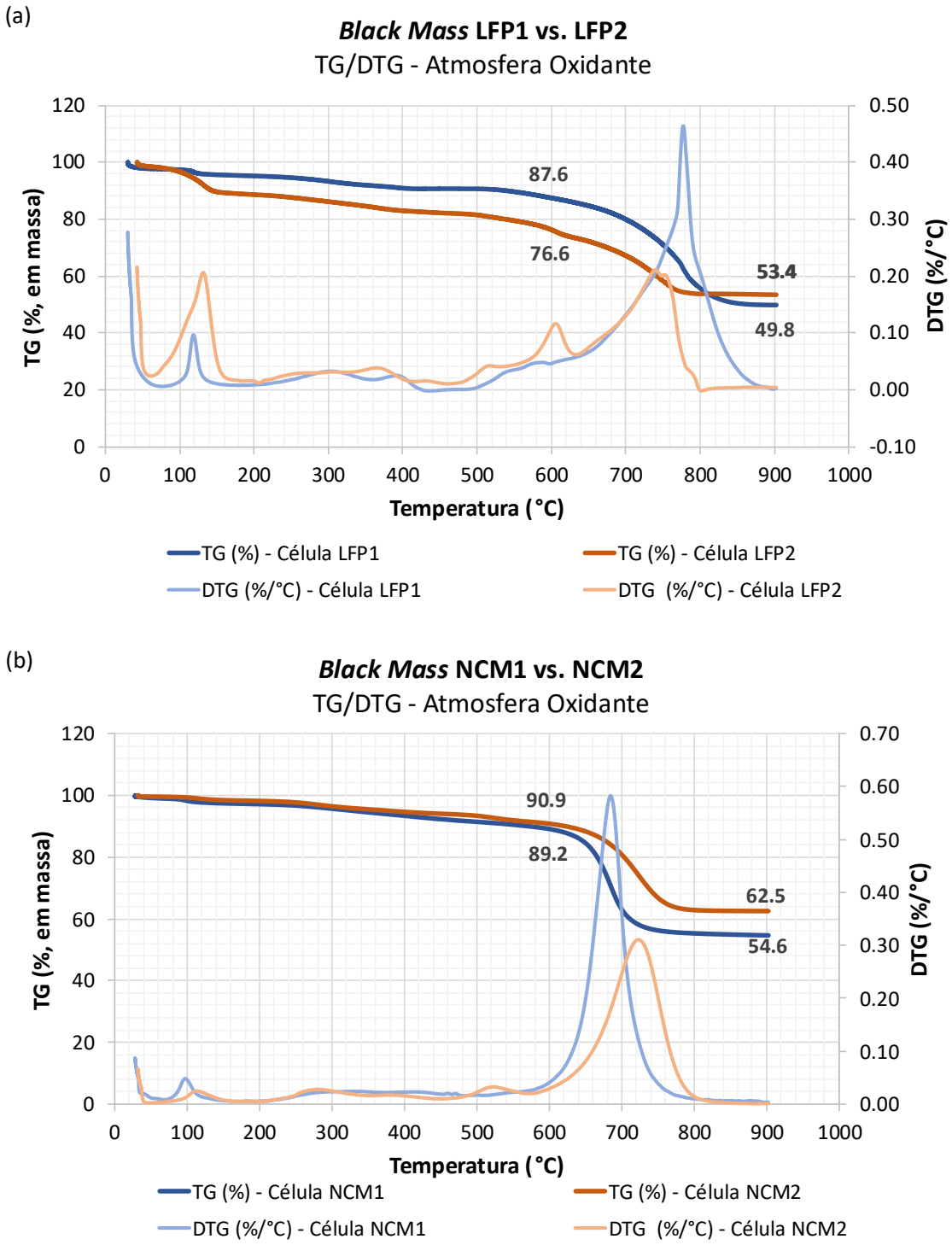


Figura 44 TG/DTG, sob atmosfera oxidante, das *black mass* das células (a) LFP e (b) NCM.

Conforme pode ser visto na **Figura 44**, o primeiro pico da DTG, próximo de 100 °C, correspondeu à evaporação e decomposição de umidade, eletrólitos e outros compostos orgânicos voláteis. A maior perda de massa, entre 600 °C e 800 °C, ocorreu devido a perda do

grafite, assim como observado na TG/DTG do grafite exposta na **Figura 31** (POURMOHAMMAD et al., 2025).

5.4 Recuperação do lítio

A fração rica em lítio (n < 0,5 mm) obtida pelo pré-tratamento mecânico foi usada para a recuperação dessa matéria-prima crítica. Tanto *black mass* de células LFP quanto de células NCM foram submetidas ao tratamento conhecido como sulfatação térmica. A sulfatação térmica é um processo híbrido que utiliza menos reagentes químicos que um processo hidrometalúrgico e temperaturas menores que um processo pirometalúrgico. O objetivo dela é converter o lítio ferro fosfato de células LFP e óxido de lítio, níquel, cobalto e manganês de células NCM a sulfato de lítio permitindo na sequência uma lixiviação aquosa deste sulfato.

5.5.1 Caracterização da *black mass* usada na sulfatação térmica

A *black mass* (n < 0,5mm), fração escolhida para ser usada no processo de sulfatação térmica, foi previamente caracterizada quimicamente para termos os valores de referência para cada elemento químico. A concentração de alumínio, cobre, ferro, lítio e fósforo nas amostras de *black mass* (n < 0,5 mm) usadas na sulfatação térmica 1 e 2 (**Figura 12**) para as células do tipo LFP, estão informadas na **Tabela 11**.

Tabela 11 Concentração e desvio-padrão (%) de alumínio, cobre, ferro, lítio e fósforo das amostras de *black mass* (n < 0,5 mm) usadas na *sulfation* 1 (LFP2) e *sulfation* 2 (LFP1). Resultados obtidos por análise ICP-OES de 3 amostras de cada tipo de *black mass*.

Elemento (%)	**Sulfatação térmica 1** *black mass* de LFP2	**Sulfatação térmica 2** *black mass* de LFP1
Al	5,0 ± 0,8	0,2 ± 0,1
Cu	5,3 ± 0,9	0,6 ± 0,1
Fe	25,5 ± 3,7	16,3 ± 1,3
Li	3,5 ± 0,6	3,2 ± 0,8
P	14,6 ± 2,2	8,5 ± 0,5

A concentração de alumínio, cobalto, cobre, ferro, lítio, manganês e níquel nas amostras de *black mass* (n < 0,5 mm) usadas na sulfatação térmica 1 (**Figura 13**) e sulfatação térmica 2 (**Figura 14**), obtidas pelo pré-tratamento mecânico (Veja **4.4 Pré-tratamento mecânico**), para as células do tipo NCM, está informada na **Tabela 12**.

Tabela 12 Concentração e desvio-padrão (%) de alumínio, cobalto, cobre, ferro, lítio, manganês e níquel das amostras de *black mass* (n < 0,5 mm) usadas na *sulfation* 1 (NCM1) e *sulfation* 2 (NCM3). Resultados obtidos por análise ICP-OES de 3 amostras de cada tipo de *black mass*.

Elemento (%)	**Sulfatação térmica 1** *black mass* de NCM1	**Sulfatação térmica 2** *black mass* de NCM3
Al	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1
Co	4,8 ± 2,4	6,8 ± 2,4
Cu	1,6 ± 1,2	1,2 ± 0,3
Fe	5,3 ± 2,1	0,9 ± 0,4
Li	4,1 ± 3,2	3,4 ± 0,1
Mn	7,3 ± 3,6	5,3 ± 0,1
Ni	14,6 ± 7,4	18,2 ± 1,6

Considerando as concentrações informadas na **Tabela 12**, o material catódico da célula NCM2 foi $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ ou NCM532, e o material catódico da célula NCM3 foi $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ ou NCM622 (HUA et al., 2022).

5.5.2 Estudo preliminar de duas rotas de sulfatação térmica

Os estudos preliminares com a técnica de sulfatação térmica foram realizados para os dois tipos de células (LFP e NCM) através de duas rotas distintas. Uma rota utilizou como fonte de sulfato o Na_2SO_4 e a outra rota utilizou o H_2SO_4.

5.5.2.1 Rota 1– Sulfatação térmica com Na_2SO_4

- ***Black mass* LFP**

Os resultados da **Tabela 13** são apresentados para cada tempo de residência na mufla (30, 60 e 90 minutos), a 750 ºC, na rota 1 de sulfatação térmica, cuja fonte de sulfato foi Na_2SO_4, aplicada à *black mass* proveniente de células LFP.

A **Tabela 13** apresenta:

- a variação de massa das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS), em comparação à *black mass* original antes da *sulfation* (BM);
- o percentual mássico da fração sólida obtida após a lixiviação aquosa e filtração (FS); e

- as taxas de extração de lítio e ferro, determinadas a partir da análise do licor lixiviante (LL) após a filtração.

Tabela 13 Variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio e ferro da sulfatação térmica 1 (*n*Li:*n*Na = 1: 1,5 e T = 750 ºC), aplicada em *black mass* de células LFP2, para cada tempo de residência estudado (30, 60 e 90 minutos).

LFP2 – Sulfatação térmica 1 – *n*Li:*n*Na = 1: 1,5				
Tempo (min) a 750 ºC	**Δm_s (%) [1]**	**FS (%) [2]**	**E_{Li}(%) [3]**	**E_{Fe}(%) [4]**
30	- 17,5 ± 1,5	52,3 ± 0,6	5,7 ± 0,8	0,0 ± 0,0
60	- 17,5 ± 1,8	53,3 ± 1,2	2,1 ± 0,4	0,0 ± 0,0
90	- 21,9 ± 1,9	50,5 ± 1,5	2,3 ± 0,5	0,0 ± 0,0

[1] Δm_s (%): variação mássica percentual causada pela *sulfation,* em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Valor médio de 4 amostras independentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;
[2] FS (%): percentual de fração sólida obtida após a filtração da lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original. Valor médio de 3 amostras independente;
[3] E_{Li} (%): taxa de extração de lítio por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes; e
[4] E_{Fe} (%): taxa de extração de ferro por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes.

Conforme exposto na **Tabela 13**, a variação de massa (Δm_s) foi negativa e, portanto, houve perdas de massa. Δm_s foi semelhante com 30 e 60 minutos (-17,5%), e aumentou em módulo quando o tempo de residência foi 90 minutos (cerca de 22%). Os materiais degradados termicamente foram o grafite, o ligante PVDF, o eletrólito residual e os separadores poliméricos residuais (veja **5.1.1 Análise termogravimétrica**). Uma quantidade menor desses compostos resultou em quantidades menores de fração sólida após a filtração (FS). As taxas de recuperação de lítio (E_{Li}) da *black mass* das células de LFP foram 5,7%, 2,1% e 2,3% para 30, 60 e 90 minutos, respectivamente (**Tabela 13**). Portanto, a sulfatação térmica com Na_2SO_4 não foi eficaz na extração de lítio da *black mass* das células LFP, nos parâmetros estudados. Além disso, a extração de ferro foi 0,01% para todos os tempos testados, corroborando a dificuldade de o $LiFePO_4$ reagir com o sulfato sob as condições estudadas.

Na análise DRX (**Figura 45**) das amostras de sais precipitados (SP), a fase $LiNa(SO_4)$ (1: ICDD 01-079-2437) foi identificada em todos os tempos de sulfatação (30, 60 e 90 minutos). A fase solúvel $LiNa(SO_4)$ também foi identificada por CHANG et al. (2022), e é responsável pelos valores de extração de lítio apresentados na **Tabela 13**.

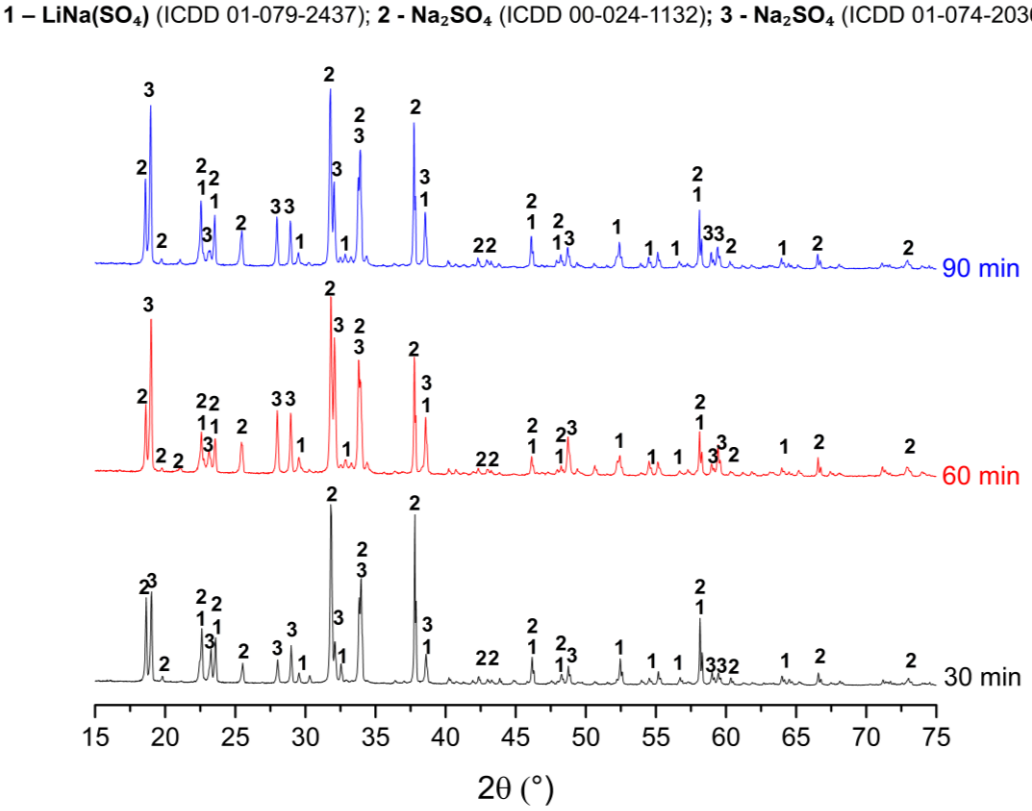


Figura 45 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* LFP a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos.

Entretanto, observou-se também a presença de duas fases diferentes de Na_2SO_4, (2: ICDD 00-024-1132; 3: ICDD 01-074-2036), indicando que o reagente empregado no processo de sulfatação não reagiu integralmente com o $LiFePO_4$, permanecendo parcialmente no sistema (**Figura 45**). Ambas as fases de Na_2SO_4 tem sistema cristalino ortorrômbico, porém apresentam números de grupo espacial diferentes.

Considerando a fração sólida (FS), a análise de DRX realizada após 30 minutos de sulfatação identificou a presença de grafite ou C (1: ICDD 00-041-1487) e $LiFePO_4$ (2: ICDD 00-047-0107) na amostra de FS (**Figura 46**), evidenciando que o lítio do material catódico ainda não havia sido completamente convertido em sulfato.

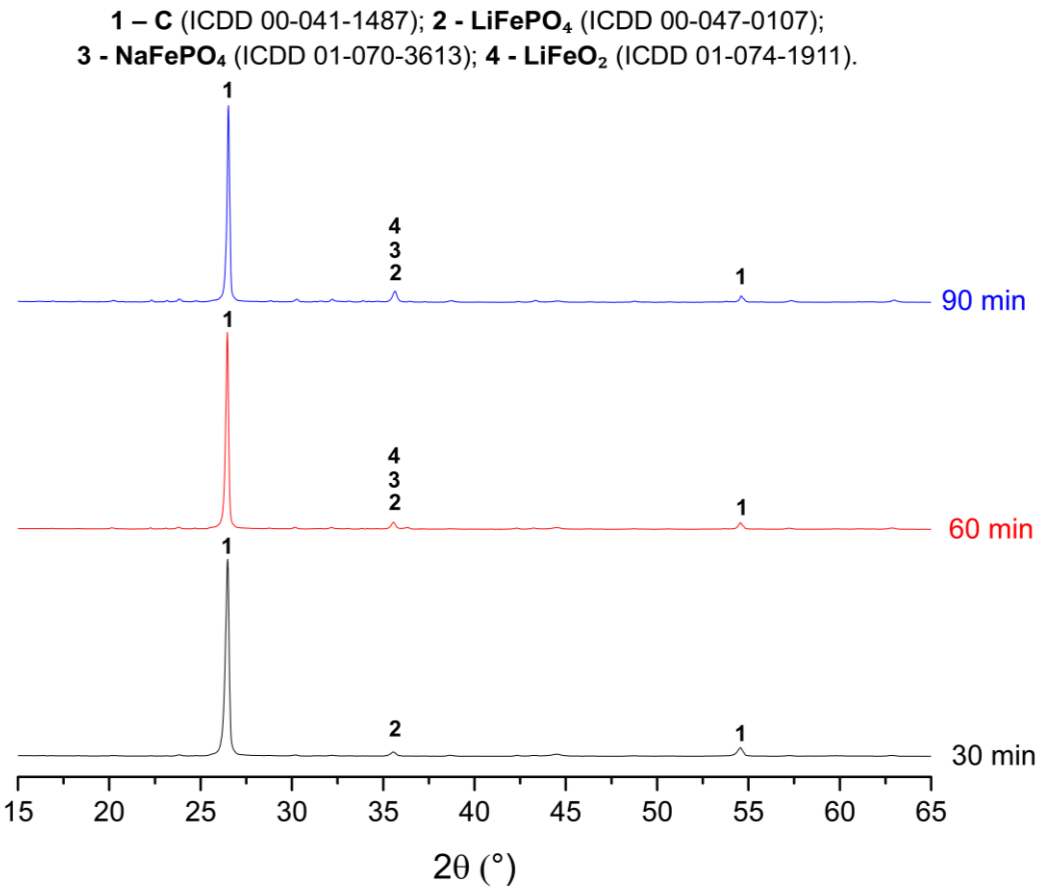


Figura 46 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* LFP a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos.

Na **Figura 46**, assim como em todas as análises DRX a serem apresentadas, todas as fases identificadas são apresentadas no gráfico plotado no *software* OriginPro 2015, embora alguns picos não fiquem evidentes na transposição e plotagem dos gráficos. A elevada intensidade do grafite ofuscou os picos de outros compostos. Com o aumento do tempo de reação para 60 e 90 minutos, $NaFePO_4$ (3: ICDD 01-070-3613) e $LiFeO_2$ (4: ICDD 01-074-1911) foram detectados nas amostras FS, além das fases já observadas aos 30 minutos (**Figura 47**).

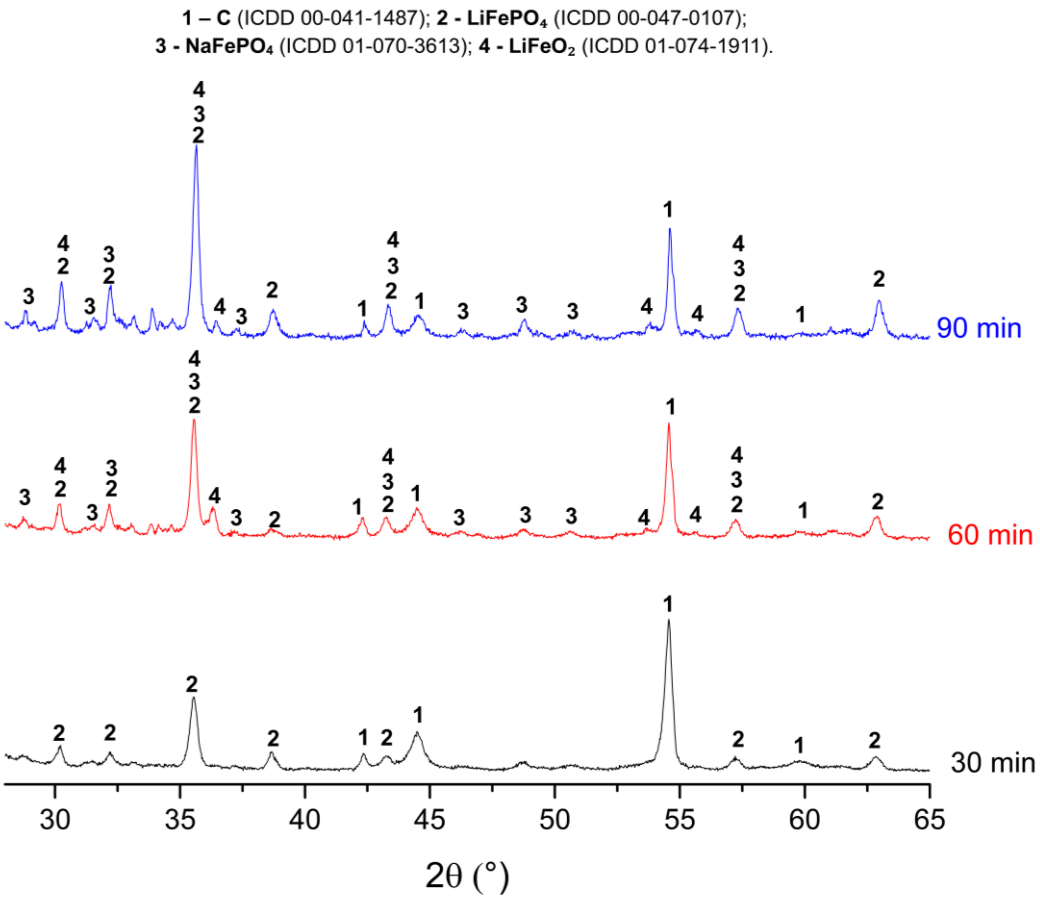


Figura 47 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* LFP a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos.

A formação de $LiFeO_2$ (4: ICDD 01-074-1911) está associada ao aumento da concentração de lítio nas amostras FS por causa da redução da eficiência de extração de lítio nas amostras de LL (**Tabela 13**). Na **Figura 47**, observa-se que a intensidade relativa do pico característico do grafite (1: ICDD 00-041-1487), localizado em 54,5º, diminui com o aumento do tempo, indicando a oxidação progressiva do carbono. Simultaneamente, nota-se o aumento da intensidade do pico em 35,6º, correspondente às fases $NaFePO_4$ (3: ICDD 01-070-3613) e $LiFeO_2$ (4: ICDD 01-074-1911). Esse comportamento revela o caminho reacional do sistema com o passar do tempo. A formação de $LiFeO_2$ das fases $NaFePO_4$ (3: ICDD 01-070-3613) e $LiFeO_2$ (4: ICDD 01-074-1911) em 60 e 90 minutos, acompanha a redução da extração do lítio para a fração LL (**Tabela 13**).

Os resultados obtidos na sulfatação térmica com Na_2SO_4 aplicada à *black mass* de LFP evidenciam uma baixa eficiência de extração de lítio (≤ 5,7%), mesmo em condições severas

(750 °C e até 90 min). No presente trabalho, a presença de fases como $LiFePO_4$ residual, $NaFePO_4$ e $LiFeO_2$ na fração sólida, bem como Na_2SO_4 não reagido, indica que a conversão do lítio para espécies solúveis foi limitada. De acordo com WANG et al. (2025), a extração eficiente de lítio a partir de $LiFePO_4$ ocorre por um mecanismo em duas etapas interdependentes. Inicialmente, o O_2 do ar promove a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+}, desestabilizando a estrutura original e levando à formação de $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ e Fe_2O_3 (WANG et al., 2025).

$$LiFePO_4 + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}Li_3Fe_2(PO_4)_3 + \frac{1}{6}Fe_2O_3$$

Em seguida, o Na_2SO_4 atua por meio de troca iônica, substituindo Li^+ por Na^+ e formando $LiNaSO_4$, uma fase altamente solúvel em água. WANG et al. (2025) informaram que esse processo só ocorre de forma eficiente quando a etapa de oxidação é suficientemente avançada, pois é ela que aumenta a mobilidade do lítio na estrutura cristalina (WANG et al., 2025).

$$\frac{1}{3}Li_3Fe_2(PO_4)_3 + Na_2SO_4 \rightarrow \frac{1}{3}Na_3Fe_2(PO_4)_3 + LiNaSO_4$$

A equação global que envolve a oxidação e substituição do Li^+ pelo Na^+ de $LiFePO_4$ é

$$LiFePO_4 + \frac{1}{4}O_2 + Na_2SO_4 \rightarrow \frac{1}{3}Na_3Fe_2(PO_4)_3 + \frac{1}{6}Fe_2O_3 + LiNaSO_4$$

Do ponto de vista da estrutura cristalina, $LiFePO_4$ apresenta uma rede que é constituída por octaedros LiO_6 e FeO_6 interligados a tetraedros PO_4, sendo os tetraedros PO_4, mais estáveis devido ao seu elevado caráter covalente. Em contrapartida, os octaedros FeO_6 apresentam menor estabilidade estrutural, sendo mais suscetíveis à degradação térmica. A ruptura dos octaedros FeO_6 é apontada como etapa fundamental para induzir o colapso da rede associada ao lítio. No estudo WANG et al. (2025), O_2 promoveu a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} com o aumento da temperatura, desencadeando a liberação parcial dessas unidades na forma de Fe_2O_3. Simultaneamente, os octaedros LiO_6 sofreram distorção para LiO_5, resultando na transformação da estrutura inicialmente compacta do $LiFePO_4$ em $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, fase caracterizada pela presença de vacâncias cristalinas e maior desordem estrutural. Na etapa subsequente, os octaedros NaO_6 provenientes do Na_2SO_4 promoveram a substituição dos sítios ocupados por Li^+ na estrutura do $Li_3Fe_2(PO_4)_3$. Como consequência, ocorre a conversão para $Na_3Fe_2(PO_4)_3$,

enquanto o Na_2SO_4 é transformado em $LiNaSO_4$, viabilizando a subsequente recuperação do lítio (WANG et al., 2025).

Na **Figura 45**, vimos que $LiNaSO_4$ foi produzido e, portanto, o O_2 disponível dentro dos cadinhos nas etapas iniciais do aquecimento iniciou essa conversão. Contudo, a taxa de extração de máxima de 5,7 ± 0,8 % (**Tabela 13**) indica que a atmosfera não foi suficientemente oxidante ao longo de todo o processo. Nos experimentos realizados, o uso de cadinhos tampados, porém não vedados, aliado à operação em forno com chaminé, pode ter favorecido a formação de um sistema aberto do ponto de vista gasoso, no qual há entrada limitada de ar e perda contínua de gases. Além disso, a presença de carbono residual na *black mass* pode ter contribuído para o consumo do O_2 disponível nas etapas iniciais do aquecimento, reduzindo o potencial oxidante efetivo no interior do cadinho.

- ***Black mass* NCM**

Os resultados obtidos para cada tempo de residência na mufla (30,60 e 90 minutos) a 750 ºC, na rota 1 de sulfatação térmica aplicada em *black mass* de células NCM, estão fornecidos na **Tabela 14**.

Tabela 14 Variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 1 (*n*Li:*n*Na = 1: 1,5 e T = 750 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM1, para cada tempo de residência estudado (30, 60 e 90 minutos).

NCM1 – Sulfatação térmica 1 – *n*Li:*n*Na = 1: 1,5			
Tempo (min) a 750 ºC	**Δm_s (%) [1]**	**FS (%) [2]**	**E_{Li}(%) [3]**
30	- 12,9 ± 0,2	45,2 ± 0,5	24,5 ± 1,8
60	- 12,6 ± 1,6	43,6 ± 1,3	21,6 ± 1,6
90	- 21,9 ± 1,3	36,4 ± 1,3	19,7 ± 0,9

[1] Δm_s (%): variação mássica percentual causada pela *sulfation,* em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Valor médio de 4 amostras independentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;
[2] FS (%): percentual de fração sólida obtida após a filtração da lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original. Valor médio de 3 amostras diferentes; e
[3] E_{Li} (%): taxa de extração de lítio por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes.

Como pode ser visto na **Tabela 14**, a perda de massa foi semelhante com 30 e 60 minutos (em torno de 13%), e aumentou em módulo quando o tempo de residência foi 90 minutos (aproximadamente 20%). Considerando a temperatura de operação de 750 °C e a **5.1.1 Análise termogravimétrica** (**Figura 30**, **Figura 31**, **Figura 32** e **Figura 44**), os materiais degradados

termicamente foram o eletrólito residual, o ligante PVDF e o grafite. Logo, o aumento do tempo foi inversamente proporcional ao percentual mássico da FS.

As taxas de extração de lítio usando a rota de sulfatação térmica 1, na qual o Na_2SO_4 foi a fonte de sulfato, foram de cerca de 20% para a *black mass* das células NCM, e diminuíram com o aumento do tempo de residência (**Tabela 14**). Diferentemente, CHANG et al. (2022) atingiram uma extração de lítio > 85%, nas mesmas condições.

Ademais, avaliou-se a taxa de extração de cobalto (E_{Co}), manganês (E_{Mn}) e níquel (E_{Ni}), nas amostras de licor lixiviante após a filtração (LL), cujos resultados podem ser vistos na **Tabela 15**.

Tabela 15 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 1 (*n*Li:*n*Na = 1: 1,5 e T = 750 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM1, para cada tempo de residência estudado (30, 60 e 90 minutos).

NCM1 – Sulfatação térmica 1 – *n*Li:*n*Na = 1: 1,5			
Tempo (min) a 750 ºC	E_{Co}**(%)** [1]	E_{Mn}**(%)** [2]	E_{Ni}**(%)** [3]
30	0,3 ± 0,1	<LD	<LD
60	0,2 ± 0,0	<LD	<LD
90	0,2 ± 0,0	<LD	<LD

[1] E_{Co} (%): taxa de extração de cobalto por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes;
[2] E_{Mn} (%): taxa de extração de manganês por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes;
[3] E_{Ni} (%): taxa de extração de níquel por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes; e
<LD: concentração abaixo do limite de detecção (LD: 0,1 ppm na curva de calibração).

Como pode ser visto na **Tabela 15**, as taxas de extração de manganês e níquel estiveram abaixo do limite de detecção e a taxa de extração de cobalto foi entre 0,2 e 0,3%. Esses resultados nos mostram que a sulfatação térmica 1 é seletiva para o lítio.

Conforme informado na **Figura 48**, nas amostras de sais precipitados (SP), independentemente do tempo de reação, foram identificadas Li_2CO_3 (1: ICDD 01-072-1216) e $Li_2SO_4 \cdot Li_2CO_3$ (2: ICDD 01-085-1733), que são os compostos pelo qual o lítio foi extraído pela lixiviação aquosa.

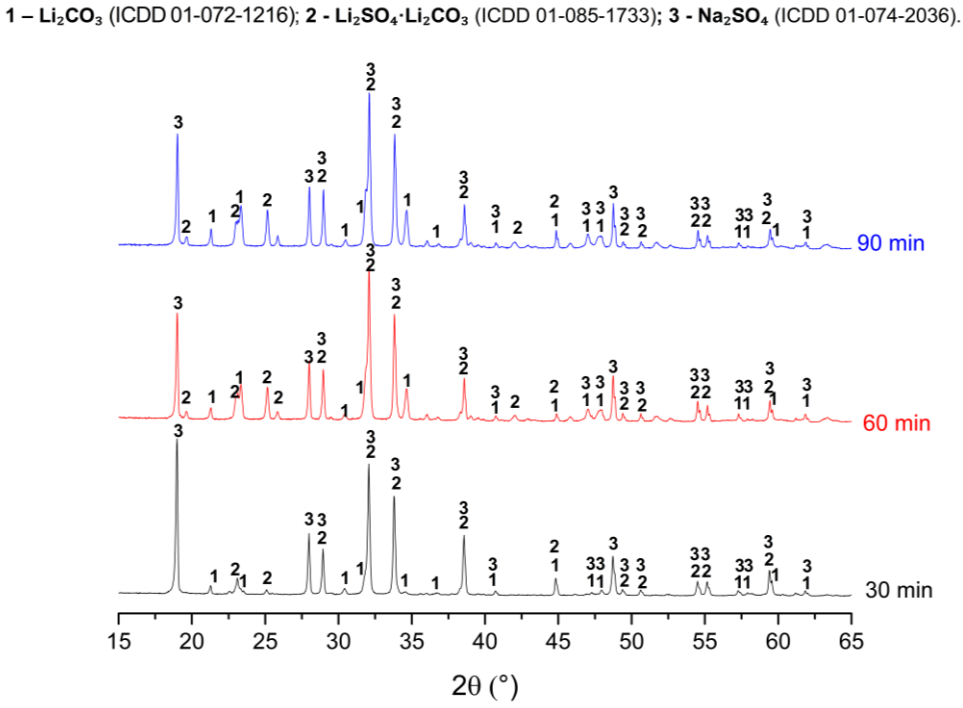


Figura 48 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* NCM a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos.

A formação de Li_2CO_3 começa pela conversão do grafite a CO(g), de acordo com a seguinte reação (LOMBARDO et al., 2021):

$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

Para que essa reação ocorra de forma eficiente, a disponibilidade de O_2 deve ser controlada, pois seu excesso favorece a formação de CO_2 em detrimento do CO, reduzindo o potencial redutor do sistema (LOMBARDO et al., 2021). CHANG et al. (2022) explicaram que a fase NMC precisa reagir com o CO(g) para formar Li_2CO_3, de acordo com a reação:

$$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2 + 1/2CO(g) = 1/2Li_2CO_3 + 1/2NiO + 1/5CoO + 3/10MnO$$

Por sua vez, o Li_2CO_3 deve reagir com o Na_2SO_4, gerando $LiNaSO_4$, como pode ser visto na reação a seguir.

$$Li_2CO_3 + 2Na_2SO_4 = 2LiNaSO_4 + Na_2CO_3$$

Na **Figura 48**, a fase $LiNaSO_4$ não foi encontrada, que é um composto mais solúvel que Li_2CO_3 (CHANG et al., 2022), mas os compostos Li_2CO_3 e $Li_2SO_4 \cdot Li_2CO_3$ foram identificados.

Na **Figura 48**, é possível visualizar a fase Na_2SO_4, que não reagiu com Li_2CO_3 para formar $LiNaSO_4$, indicando que a sulfatação foi incompleta.

Na **Figura 49**, os DRX (2θ: 15-65º) das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* NCM a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos, estão apresentadas.

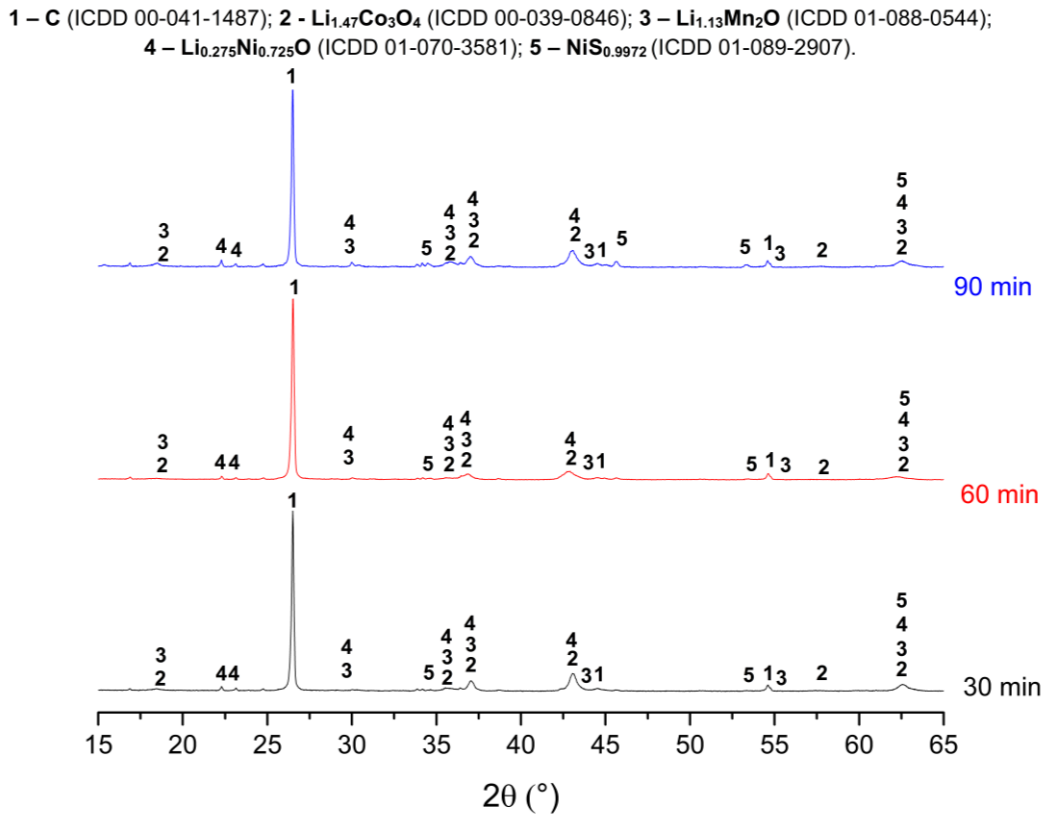


Figura 49 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* NCM a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos.

A análise por difração de raios X (DRX) revelou que, em todos os tempos de sulfatação avaliados, as amostras FS apresentaram as fases cristalinas grafite ou C (1: ICDD 00-041-1487), remanescente do ânodo, bem como os óxidos $Li_{1.47}Co_3O_4$ (2: ICDD 00-039-0846), $Li_{1.13}Mn_2O$ (3: ICDD 01-088-0544), $Li_{0.275}Ni_{0.725}O$ (4: ICDD 01-070-3581). Como pode ser visto na **Figura 49**, a persistência de compostos contendo lítio em estruturas do tipo óxido misto ($Li_{1.47}Co_3O_4$, $Li_{1.13}Mn_2O$ e $Li_{0.275}Ni_{0.725}O$) sugerem que a reação de redução interrompeu antes de ser completa, limitando a liberação do lítio.

LOMBARDO et al. (2021) esclareceram as reações envolvida na redução carbotérmica, que se baseiam na ação do carbono e de seus gases derivados (CO/CO_2) como agentes redutores, promovendo a redução parcial dos metais de transição e a separação do lítio.

$$13/10LiCoO_2\,(s) + 11/10C(s) + O_2\,(g) \rightarrow 22/5Co_3O_4 + \ 33/5Li_2CO_3\,(s) + 22/5CO_2\,(g)$$

$$6/5LiCoO_2(s) + CO(g) + 2/5O_2\,(g) \rightarrow 2/5Co_3O_4(s) + 3/5Li_2CO_3(s) + 2/5CO_2(g)$$

$$13/10LiNiO_2(s) + 11/10C(s) + O_2\,(g) \rightarrow 22/5Ni_3O_4 \ + 33/5Li_2CO_3\,(s) + 22/5CO_2(g)$$

$$6/5LiNiO_2\,(s) + CO(g) + 2/5O_2(g) \rightarrow 2/5Ni_3O_4(s) + 3/5Li_2CO_3\,(s) + 2/5CO_2\,(g)$$

$$3LiMn_2O_4\,(\,s\,) + 7/3\ C(s) + O_2\,(\,g) \rightarrow 2Mn_3O_4(s) + 3/2Li_2O\,(s) + 7/3CO_2\,(g)$$

$$6/5LiMn_2O_{\,4}\,(s) + CO(g) \rightarrow 4/5Mn_3O_{\,4}\,(s) + 3/5Li_2O(s) + CO_2(g)$$

$$CO_2(g) + 2Li_2O(s) \rightarrow Li_2CO_3(s)$$

De acordo com LOMBARDO et al. (2021), o carbono (via CO) atua como agente redutor, enquanto os metais de transição são reduzidos e o lítio se separa como óxido. Na sequência, CO_2 gerado reage com o Li_2O formando Li_2CO_3. Assim, o processo é governado pelo equilíbrio entre CO e CO_2, que determinam a eficiência da formação de Li_2CO_3 (LOMBARDO et al., 2021). Considerando que o lítio não foi liberado dos óxidos de metais de transição identificados na **Figura 49**, o sistema não estava suficientemente redutor. Visto que não houve entrada de O_2 nos cadinhos e eles estavam cobertos, mas não vedados, a atmosfera pouco redutora pode ter sido consequência da geração limitada de CO(g) ou da perda dele para fora dos cadinhos durante o tratamento térmico.

Na **Figura 49**, a fase $NiS_{0.9972}$ (5: ICDD 01-089-2907) também foi identificada. Na **Figura 50**, é possível visualizar melhor os picos correspondentes a $NiS_{0.9972.}$

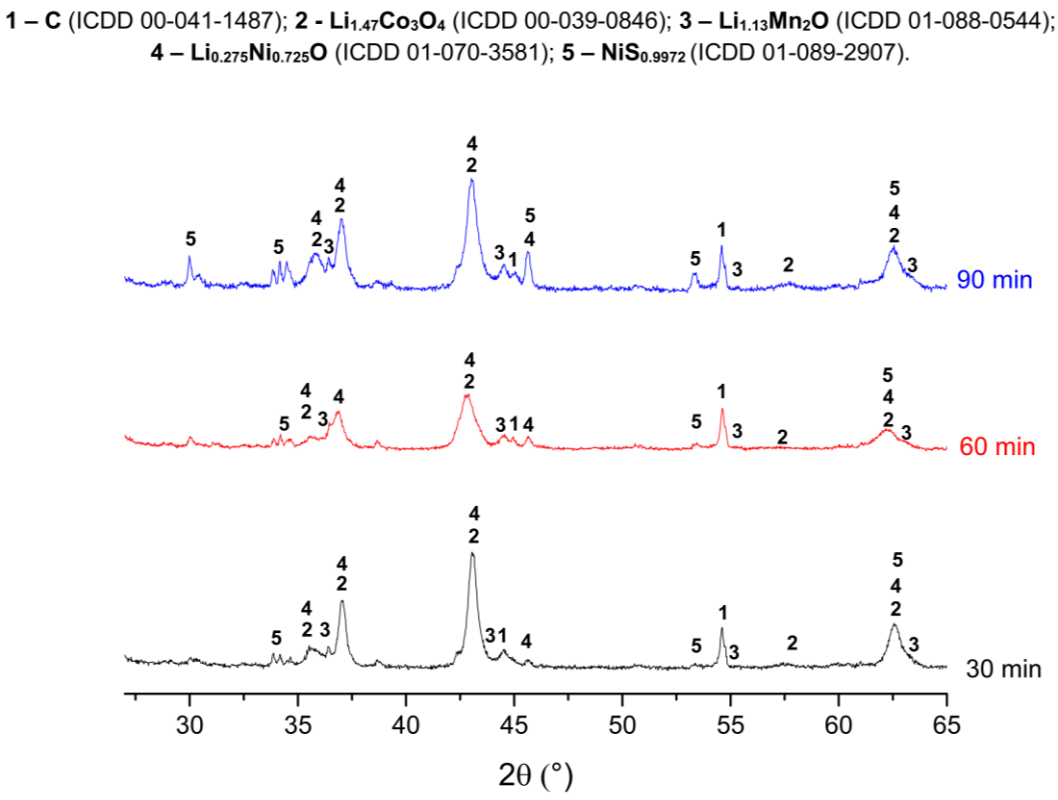


Figura 50 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 1 de *black mass* NCM a 750 °C, na razão molar *n*Li:*n*Na = 1: 1,5, por 30, 60 e 90 minutos.

Como é possível notar na **Figura 50**, a fase $NiS_{0.9972}$ (5: ICDD 01-089-2907) tem uma intensificação dos picos com o aumento do tempo, apresentando picos com as maiores alturas em 90 minutos. CHANG et al. (2022) observaram a formação de picos fracos de Ni_3S_2 em temperaturas acima de 750 °C ou em tempos maiores que 90 minutos. As reações envolvidas na formação dessa fase são:

$$3/2NiO + Na_2SO_4 + 7/2C = 1/2Ni_3S_2 + Na_2CO_3 + 5/2CO(g)$$

$$3/2NiO + Na_2SO_4 + 9/2CO(g) = 1/2Ni_3S_2 + Na_2CO_3 + 7/2CO_2(g)$$

De acordo com CHANG et al. (2022), a formação de sulfeto de níquel (Ni_3S_2) durante o processo de calcinação esteve associada à presença de Na_2SO_4 em condições redutoras, nas quais o carbono e os gases CO/CO_2 promoveram a redução dos óxidos metálicos e simultaneamente viabilizam a incorporação de enxofre proveniente do sulfato. A formação preferencial de sulfeto de níquel pode ser explicada pelos valores de energia livre de Gibbs (ΔG) das reações de sulfatação. Para o Ni, a reação com Na_2SO_4 e CO apresenta ΔG mais

negativo na faixa de temperatura do processo (por exemplo, $\Delta G \approx -329{,}90 + 0{,}1550T$ para formação de Ni_3S_2), indicando maior espontaneidade. Em comparação, as reações análogas para Co ($\Delta G \approx -276{,}59 + 0{,}1853T$) e Mn ($\Delta G \approx -219{,}26 + 0{,}1682T$) são termodinamicamente menos favoráveis . Assim, o Ni apresenta maior tendência à formação de sulfetos, enquanto Co e Mn tendem a permanecer como óxidos nas mesmas condições (CHANG et al., 2022).

A formação simultânea de $NiS_{0.9972}$ indica que a atmosfera não foi plenamente oxidante, evidenciando a presença de regiões com caráter redutor ao longo do sistema, ainda que de forma não homogênea. A intensificação dos picos de $NiS_{0.9972}$ com o aumento do tempo sugere, inclusive, que o ambiente se tornou progressivamente mais redutor. No entanto, os resultados mostram que essa condição não foi suficientemente efetiva para promover a redução completa das fases presentes.

A limitação na redução dos óxidos metálicos mistos pode ser atribuída à dificuldade de manter uma atmosfera redutora estável e efetiva no sistema, resultado da interação entre as condições operacionais do forno e o uso de cadinhos tampados, porém não vedados. Embora o forno estivesse fechado, a presença de uma chaminé favoreceu a exaustão contínua dos gases gerados — fato corroborado pela perda de massa observada (**Tabela 14**). Nesse contexto, os cadinhos atuaram como microambientes parcialmente abertos, permitindo que gases como CO e CO_2 escapassem e se diluíssem no volume do forno.

Como o CO é o principal agente redutor na redução carbotérmica, sua dissipação comprometeu o estabelecimento de uma atmosfera local suficientemente rica e homogênea em espécies redutoras. Além disso, a limitada renovação gasosa no interior dos cadinhos pode gerar gradientes locais de composição, com regiões menos acessíveis ao CO, prejudicando a uniformidade das reações.

Tanto para a *black mass* LFP quanto para a *black mass* NCM, a sulfatação térmica com Na_2SO_4 obteve as maiores taxas em 30 minutos ($5{,}7 \pm 0{,}8\%$ para LFP e $24{,}5 \pm 1{,}8\%$ para NCM), e a conversão foi gradativamente reduzindo com o aumento do tempo. Apesar de a *black mass* de NCM ter respondido melhor ao tratamento, a taxa de extração de lítio de 24,5 % não compensaria o uso de um tratamento a 750 ºC por 30 minutos.

A extração de lítio de materiais catódicos depende do mecanismo de reação, que é distinto para LFP e NCM. O composto $LiFePO_4$ necessita uma atmosfera oxidante, pois o O_2 promove a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+}, desestabilizando a estrutura e permitindo a liberação do lítio

(WANG et al., 2025). Já nos materiais NCM, a extração ocorre por redução carbotérmica, exigindo uma atmosfera redutora (rica em CO) para decompor a estrutura e formar Li_2CO_3 (LOMBARDO et al., 2021; CHANG et al., 2022). Como essas condições são opostas, um mesmo processo não consegue atender eficientemente aos dois materiais simultaneamente. Na sulfatação com Na_2SO_4, a atmosfera não foi suficientemente oxidante para o LFP nem suficientemente redutora e homogênea para o NCM, resultando em baixa extração de lítio em ambos os casos. Isso evidencia que o processo não é versátil para tratar diferentes químicas de cátodos ao mesmo tempo, sendo necessário ajustar as condições de atmosfera conforme o tipo de material.

5.5.2.2 Rota 2 – Sulfatação térmica com H_2SO_4

- ***Black mass* LFP**

Os resultados obtidos das amostras para cada tempo de residência na mufla (45, 90 e 180 minutos) a 550 ºC, na rota 2 de sulfatação térmica, na qual o H_2SO_4 é a fonte de sulfato, aplicada em *black mass* de células LFP estão fornecidos na **Tabela 16**.

Tabela 16 Variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio e ferro da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células LFP1, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos).

LFP1 – Sulfatação térmica 2 – *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95				
Tempo (min) a 550 ºC	**Δm_s (%) [1]**	**FS (%) [2]**	**E_{Li}(%) [3]**	**E_{Fe}(%) [4]**
45	-18,8 ± 0,1	73,1 ± 0,5	12,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0
90	- 21,5 ± 1,6	72,9 ± 0,5	12,6 ± 1,4	0,0 ± 0,0
180	- 25,4 ± 0,9	78,3 ± 1,4	1,6 ± 0,1	0,0 ± 0,0

[1] Δm_s (%): variação mássica percentual causada pela *sulfation,* em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Valor médio de 4 amostras diferentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;
[2] FS (%): percentual de fração sólida obtida após a filtração da lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original. Valor médio de 3 amostras diferentes; e
[3] E_{Li} (%): taxa de extração de lítio por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes;
[4] E_{Fe} (%): taxa de extração de ferro por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes.

As taxas de extração de lítio nas amostras LL, por meio da rota de sulfatação térmica 2 aplicada à *black mass* das células LFP, foram de 12,3%, 12,6% e 1,6% por 45, 90 e 180 minutos, respectivamente (**Tabela 16**). Considerando essas taxas, 45 minutos de residência na mufla foram suficientes para obter a máxima extração de lítio por esse processo. As taxas de extração

de ferro foram 0,01 ± 0,01% em 45 e 90 minutos, ao passo que aumentou para 0,03 ± 0,02% em 180 minutos. Esses resultados corroboram a dificuldade de o $LiFePO_4$ reagir com o sulfato.

Na **Figura 51**, está apresentada a análise DRX (2θ: 10-55º) das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* LFP a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45 e 90 minutos.

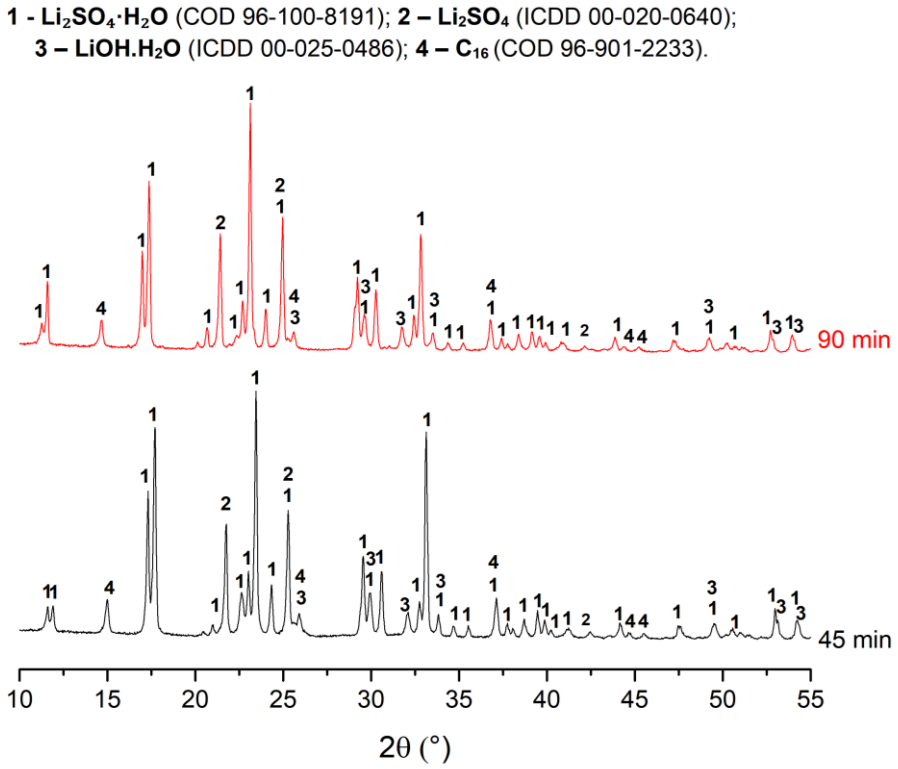


Figura 51 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* LFP a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45 e 90 minutos.

A quantidade de SP produzida em 180 minutos foi insuficiente para a realização da análise DRX (**Figura 51**), tanto que a extração de lítio foi de 1,6% (**Tabela 16**). Nas amostras SP dos tempos 45 e 90 minutos (**Figura 51**), identificaram-se as fases $Li_2SO_4·H_2O$ (1: COD 96-100-8191), Li_2SO_4 (2: ICDD 00-020-0640), $LiOH.H_2O$ (3: ICDD 00-025-0486) e C_{16} (COD 96-901-2233).

As análises DRX (2θ: 15-45º) das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* LFP a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos, pode ser vista na **Figura 52**.

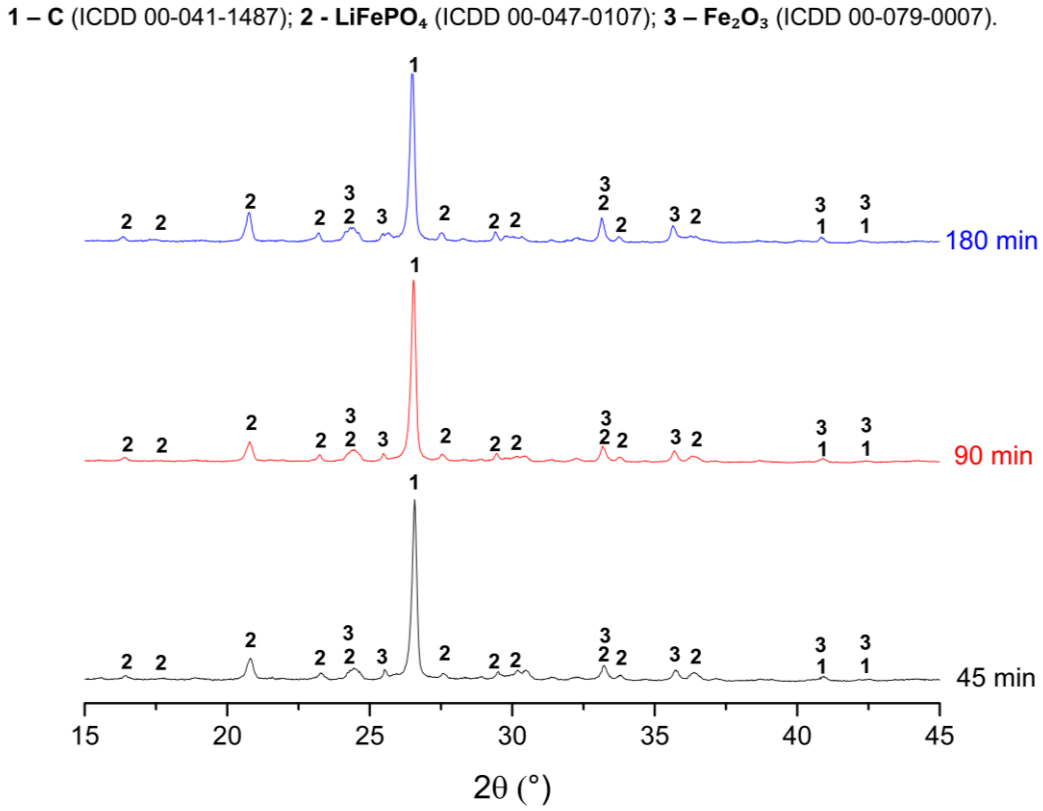


Figura 52 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* LFP a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos.

C (1: ICDD 00-041-1487), $LiFePO_4$ (2: ICDD 00-047-0107) e Fe_2O_3 (3: ICDD 00-079-0007) foram detectados nas amostras FS de todos os tempos testados na *sulfation* 2 (**Figura 51**).

A extração de ≤12,6% de lítio (**Tabela 16**) da *black mass* LFP por sulfatação com H_2SO_4, sob as condições estudadas, pode ser explicada também pela necessidade de ocorrer a oxidação Fe^{2+} para Fe^{3+}, assim como discutido em **5.5.2.1 Rota 1– Sulfatação térmica com Na2SO4**. SANCHEZ et al. (2025) reportaram que a calcinação sob atmosfera oxidante (ar) teve um papel fundamental na transformação do LFP, pois promoveu a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+}, o que desencadeou a quebra e reorganização da estrutura original do $LiFePO_4$. Como resultado, ocorreu a conversão da fase $LiFePO_4$ para $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, acompanhada da formação de Fe_2O_3,

especialmente a partir de ~500 °C . Essa transformação estrutural aumentou a disponibilidade do lítio na matriz sólida, tornando-o mais acessível para reação com o H_2SO_4. Além disso, a atmosfera oxidante também favoreceu a decomposição de componentes orgânicos (como eletrólito e ligante), contribuindo para maior exposição das fases ativas. Em contraste, em atmosfera inerte, essa transformação ocorreu apenas em temperaturas mais altas e de forma menos eficiente, evidenciando que o oxigênio é determinante para ativar o material. Portanto, a atmosfera oxidante não apenas alterou as fases presentes, mas foi essencial para desestabilizar a estrutura do $LiFePO_4$ e viabilizar uma extração mais eficiente do lítio (SÁNCHEZ; PACHECO; VEIT, 2025).

DU et al. (2025) esclareceram as reações envolvidas na sulfatação de $LiFePO_4$ com H_2SO_4. Inicialmente, o ácido reage com $LiFePO_4$ promovendo a oxidação do Fe^{2+}.

$$2LiFePO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + 2FePO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Em seguida, o SO_2 gerado é reoxidado por O_2.

$$O_2 + 2SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$$

A reação global do processo, de acordo com DU et al. (2025) é:

$$4LiFePO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Li_2SO_4 + 4FePO_4 + 2H_2O$$

DU et al. (2025) explicaram que a atmosfera oxidante desempenha um papel crucial porque H_2SO_4 é consumido como oxidante na ausência de O_2, exigindo concentrações maiores de ácido e emitindo ainda mais SO_2. De acordo com DU et al. (2025), a presença do O_2 possibilita o reciclo do H_2SO_4 via SO_2 (~97% SO_2 é reoxidado). Ademais, DU et al. (2025) demonstraram a importância de atomizar o H_2SO_4 em gotículas de ~4μm e ter uma camada de pó de LFP fina de 0,6 mm. Manter o sistema fluidizado para aumentar a área de contato, cobrir as partículas com ácido de forma homogênea, de forma a eliminar limitações difusionais foi fundamental para garantir a reação completa (DU et al., 2025).

As porcentagens de lítio extraídas da *black mass* das células de LFP foram maiores usando H_2SO_4 (12,6 ± 1,4%, conforme **Tabela 16**) do que Na_2SO_4 (5,7 ± 0,8, conforme **Tabela 13**), porém ainda foram insuficientes. *Black mass* LFP necessita de uma atmosfera oxidante para que a sulfatação ocorra tanto por Na_2SO_4 (WANG et al., 2025) quanto por H_2SO_4 (DU et al., 2025; SÁNCHEZ; PACHECO; VEIT, 2025).

- ***Black mass* NCM**

Com respeito a aplicação da rota 2 de sulfatação térmica em *black mass* de células NCM3, os resultados obtidos das amostras de licor lixiviante após a filtração (LL), para cada tempo de residência na mufla (45, 90 e 180 minutos) a 550 °C, estão fornecidos na **Tabela 17**.

Tabela 17 Variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 2 (nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos).

NCM3 – Sulfatação térmica 2 – nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95			
Tempo (min) a 550 ºC	**Δm_s (%) [1]**	**FS (%) [2]**	**E_{Li}(%) [3]**
45	24,5 ± 14,8	62,6 ± 3,2	90,8 ± 3,3
90	9,2 ± 1,3	64,5 ± 2,3	91,5 ± 4,7
180	5,4 ± 0,8	67,4 ± 0,9	88,5 ± 8,7

[1] Δm_s (%): variação mássica percentual causada pela *sulfation,* em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Valor médio de 4 amostras diferentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;
[2] FS (%): percentual de fração sólida obtida após a filtração da lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original. Valor médio de 3 amostras diferentes; e
[3] E_{Li} (%): taxa de extração de lítio por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes.

Diferentemente dos casos mencionados anteriormente, a *black mass* das células NCM3 apresentou aumento de massa quando submetidas a *sulfation* 2, resultando em taxas de extração de lítio elevadas, variando de 88,5 ± 8,7% a 91,5 ± 4,7%. Os resultados obtidos foram consistentes como os valores informados por CHEN et al. (2021), que obtiveram nível de extração de lítio de 82% para 90 minutos e 92% para 180 minutos, na mesma razão molar, temperatura e tempo de residência.

Na **Tabela 17**, nota-se que houve um ganho de massa 24,5 % em 45 minutos, causado pelas reações químicas envolvidas na conversão dos metais em sulfatos. Contudo, o aumento do tempo para 90 e 180 minutos resultou em ganhos de massa menores, 9,2 % e 5,4 %, respectivamente. Esses valores ocorreram devido à degradação de compostos de carbono, como o PVDF, conforme visto na análise termogravimétrica das células moídas (**Figura 32**) e da *black mass* (**Figura 44**). De acordo com a análise termogravimétrica da **Figura 31**, a massa do grafite é degradada termicamente, sob atmosfera oxidante, a partir de 600 °C. Além disso, CHANG et al. (2022) também informaram que C e $LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$ não reagiram abaixo de 600 °C. Consequentemente, as emissões de CO_2 na temperatura de 550 °C são inferiores ao

que ocorre na temperatura de 750 °C, usada na **5.5.2.1 Rota 1– Sulfatação térmica com Na2SO4**.

As taxas de extração de cobalto (E_{Co}), manganês (E_{Mn}) e níquel (E_{Ni}) para a fração LL podem ser vistas na **Tabela 18**.

Tabela 18 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 2 (nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos).

NCM3 – Sulfatação térmica 2 – nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95			
Tempo (min) a 550 ºC	**E_{Co}(%) [1]**	**E_{Mn}(%) [2]**	**E_{Ni}(%) [3]**
45	19,4 ± 0,5	40,1 ± 4,4	11,6 ± 3,1
90	19,3 ± 0,5	44,5 ± 6,7	9,7 ± 0,2
180	11,0 ± 0,2	47,4 ± 1,9	4,7 ± 0,8

[1] E_{Co} (%): taxa de extração de cobalto por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes;
[2] E_{Mn} (%): taxa de extração de manganês por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes; e
[3] E_{Ni} (%): taxa de extração de níquel por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes.

Os resultados da **Tabela 18** demonstraram que outros metais foram extraídos além do lítio. As taxas de extração do cobalto e do níquel foram reduzidas com o aumento do tempo, o que está em harmonia com o aumento percentual das amostras FS (**Tabela 17**). Reduzindo a extração dos metais para a fração líquida (LL), eles ficaram retidos na fase sólida (FS). Todavia, o manganês apresentou um comportamento diferente, visto que o aumento do tempo causou o aumento da extração do manganês para a fração LL. A tendência de as extrações de níquel e cobalto serem reduzidas e da extração de manganês aumentar com o aumento do tempo também ocorreu nos experimentos de CHEN et al. (2021), mas os valores foram diferentes.

Os comportamentos de redução da extração do cobalto e níquel e o aumento da extração do manganês com o aumento do tempo, observados na **Tabela 18**, podem ser elucidados pelo trabalho de ZHU et al. (2025) que explicaram a desestabilização dos sulfatos do ponto de vista termodinâmico. ZHU et al. (2025) reportaram que o aumento do fornecimento de energia térmica torna os sulfatos de Ni, Co e Mn termodinamicamente instáveis, os quais passam a se decompor em óxidos insolúveis (NiO, Co_3O_4, Mn_3O_4). A lixiviação de cobalto e níquel é reduzida visto que eles deixam de estar em formas solúveis (sulfatos) e se estabilizam como óxidos. Embora o $MnSO_4$ também se decomponha termicamente, formando Mn_3O_4, fatores

morfológicos passam a ter um papel relevante. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que as partículas de Mn_3O_4 ficaram menos compactadas a temperaturas mais elevadas, facilitando o contato com a solução e aumentando a lixiviação do manganês, resultando em uma eficiência de lixiviação maior que de níquel e cobalto. Portanto, a extração de cobalto e níquel é predominantemente controlada pela termodinâmica (formação de óxidos insolúveis), enquanto o manganês sofre uma influência combinada de termodinâmica e características microestruturais (ZHU et al., 2025).

É interessante destacar que, na mesma razão molar, temperatura e tempo, CHEN et al. (2021) obtiveram nível de cobalto > 3% para 90 minutos, e 0,1% para 180 minutos. O nível de extração de manganês foi de 4% para 90 minutos e foi 10% para 180 minutos. O nível de extração de níquel foi de ~3% para 90 minutos e 0,5% para 180 minutos. Logo, os experimentos executados por CHEN et al. (2021) resultaram em uma extração mais seletiva do lítio.

As análises DRX (2θ: 10-55º) das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos, podem ser vistas na **Figura 53**.

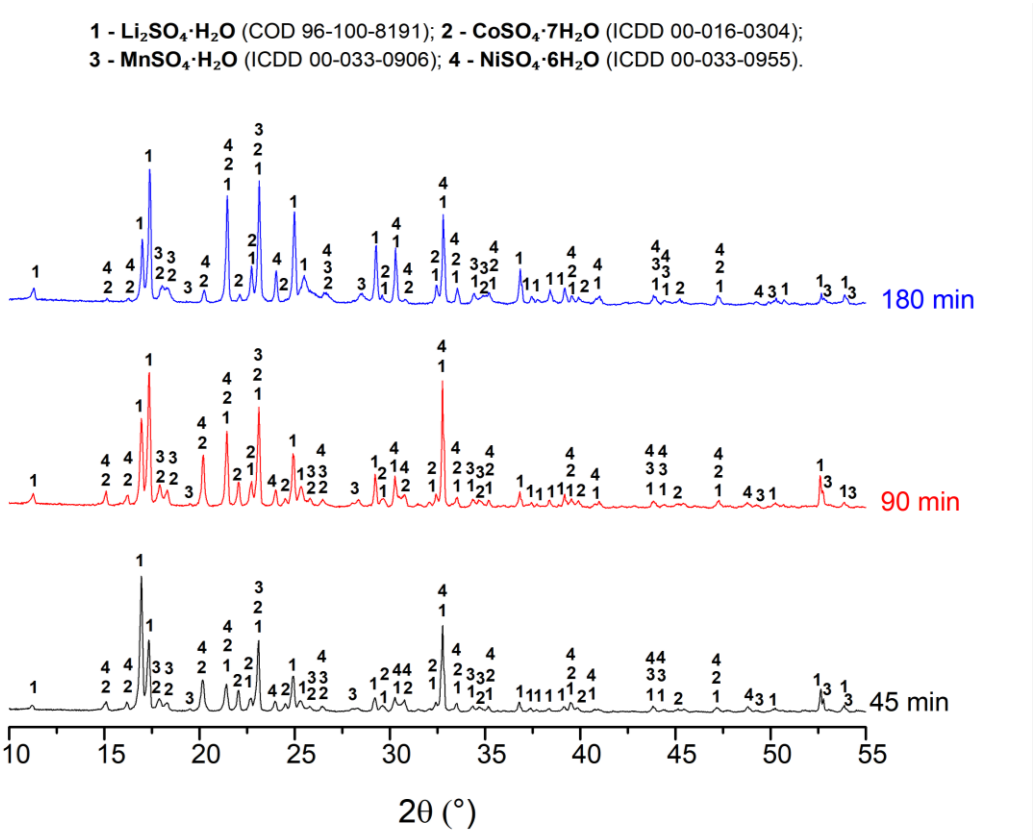


Figura 53 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos.

Conforme indicado na **Figura 53**, em todos os tempos de reação avaliados, $Li_2SO_4·H_2O$ (1: COD 96-100-8191), $CoSO_4·7H_2O$ (2: ICDD 00-016-0304), $MnSO_4·H_2O$ (3: ICDD 00-033-0906), e $NiSO_4·6H_2O$ (4: ICDD 00-033-0955) foram identificados nas amostras SP.

As análises DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos podem ser vistas na **Figura 54**.

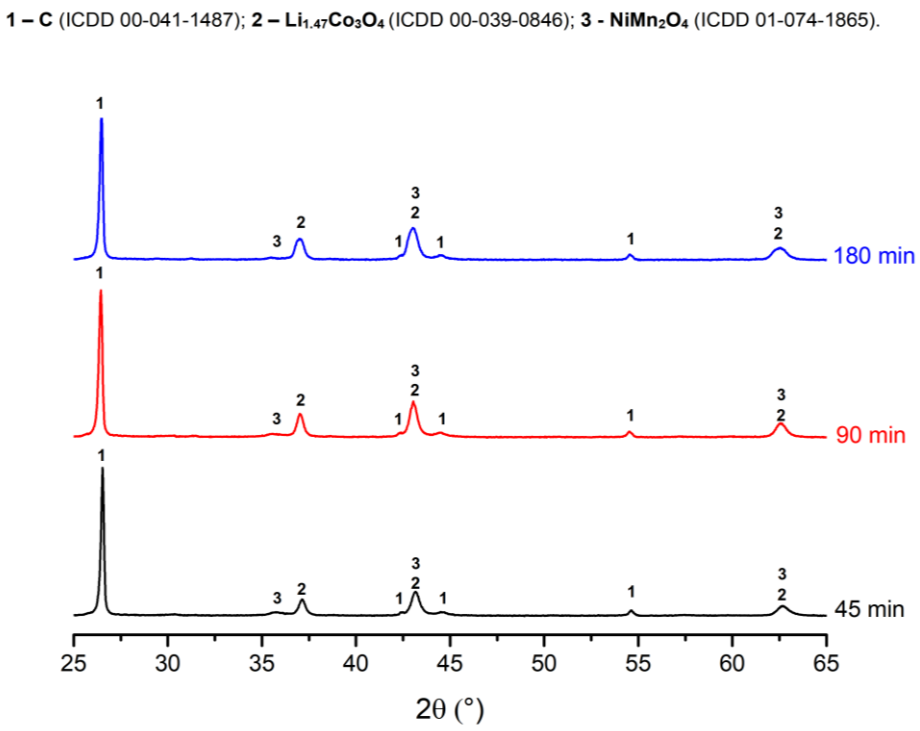


Figura 54 Análise DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos.

Como pode ser visto na **Figura 54**, as amostras de FS apresentaram o grafite, remanescente do ânodo, e óxidos em sua composição, em todos os tempos testados. As fases identificadas foram C (1: ICDD 00-041-1487), $Li_{1.47}Co_3O_4$ (2: ICDD 00-039-0846) e $NiMn_2O_4$ (3: ICDD 01-074-1865).

O melhor desempenho da rota de sulfatação térmica com H_2SO_4 em comparação ao uso de Na_2SO_4 para extrair lítio de NCM, observado neste trabalho, está diretamente relacionado às diferenças nos mecanismos reacionais envolvidos. O H_2SO_4 promove a sulfatação direta do material catódico e não depende da formação de fases intermediárias (ZHU et al., 2025). Por outro lado, a sulfatação usando Na_2SO_4 depende primeiro da redução carbotérmica dos óxidos, exigindo uma atmosfera redutora (rica em CO) para decompor a estrutura e formar Li_2CO_3 (LOMBARDO et al., 2021; CHANG et al., 2022).

Ademais, a sulfatação usando H_2SO_4 tem a vantagem da liberação de 2 prótons (H^+) que, desempenham um papel fundamental na desestabilização da estrutura de NCM. Esse processo é favorecido pelo menor raio iônico do H^+ em comparação ao Li^+, o que resulta em uma interação mais forte com as camadas compostas por metais de transição–oxigênio. A

protonação das ligações metal–oxigênio reduz a energia necessária para a ruptura da rede cristalina, facilitando a difusão do lítio para fora da estrutura . Em contraste, o Na^+ apresenta maior raio iônico que o H^+ . Sulfatação usando Na_2SO_4 também depende de reações sólido–sólido, limitadas por difusão e menor contato reacional, resultando em menor eficiência de conversão (SHANNON, 1976; SHKROB et al., 2017; LI et al., 2024a).

Comparando os resultados de extração de lítio, a rota 2 de sulfatação térmica aplicada a *black mass* de células NCM3 foi eficaz e teve resultados mais promissores. Considerando que as taxas de extração desse estudo foram maiores que as obtidas por CHEN et al. (2021), em tempos menores, esse trabalho focou em reduzir a concentração de H_2SO_4 para reduzir a extração de cobalto, manganês e níquel. Novos parâmetros foram testados com o objetivo de (1) reduzir a extração de cobalto, níquel e manganês, (2) aumentar a pureza do lítio precipitado, (3) reduzir o consumo de reagente, e (4) reduzir o tempo de residência. Para mais informações, veja **4.5.3 Ajuste de parâmetros da sulfatação térmica**.

5.5.3 Ajuste de parâmetros da sulfatação térmica

Após os ensaios preliminares com a sulfatação térmica, verificou-se que esse processo não foi eficaz para células do tipo LFP. Porém, a rota 2 da sulfatação térmica apresentou resultados promissores para células do tipo NCM. Em função disso, um estudo para otimizar esse processo foi realizado com o intuito de extrair o máximo de lítio e o mínimo dos outros elementos (Co, Ni e Mn). O ajuste de parâmetros envolveu o uso ou não de calcinação prévia e a variação da razão molar entre o Li e o H_2SO_4 utilizado.

5.5.3.1 Razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95

Fotos das amostras de *black mass* após sulfatação térmica (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS) estão apresentadas nas **Figura 55** e **Figura 56**. Na **Figura 55**, as amostras são produtos da *black mass* submetidas a calcinação preliminar por 30 minutos a 550 ºC mais sulfatação térmica por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95. Na **Figura 56**, os mesmos parâmetros foram usados, entretanto sem a calcinação preliminar.

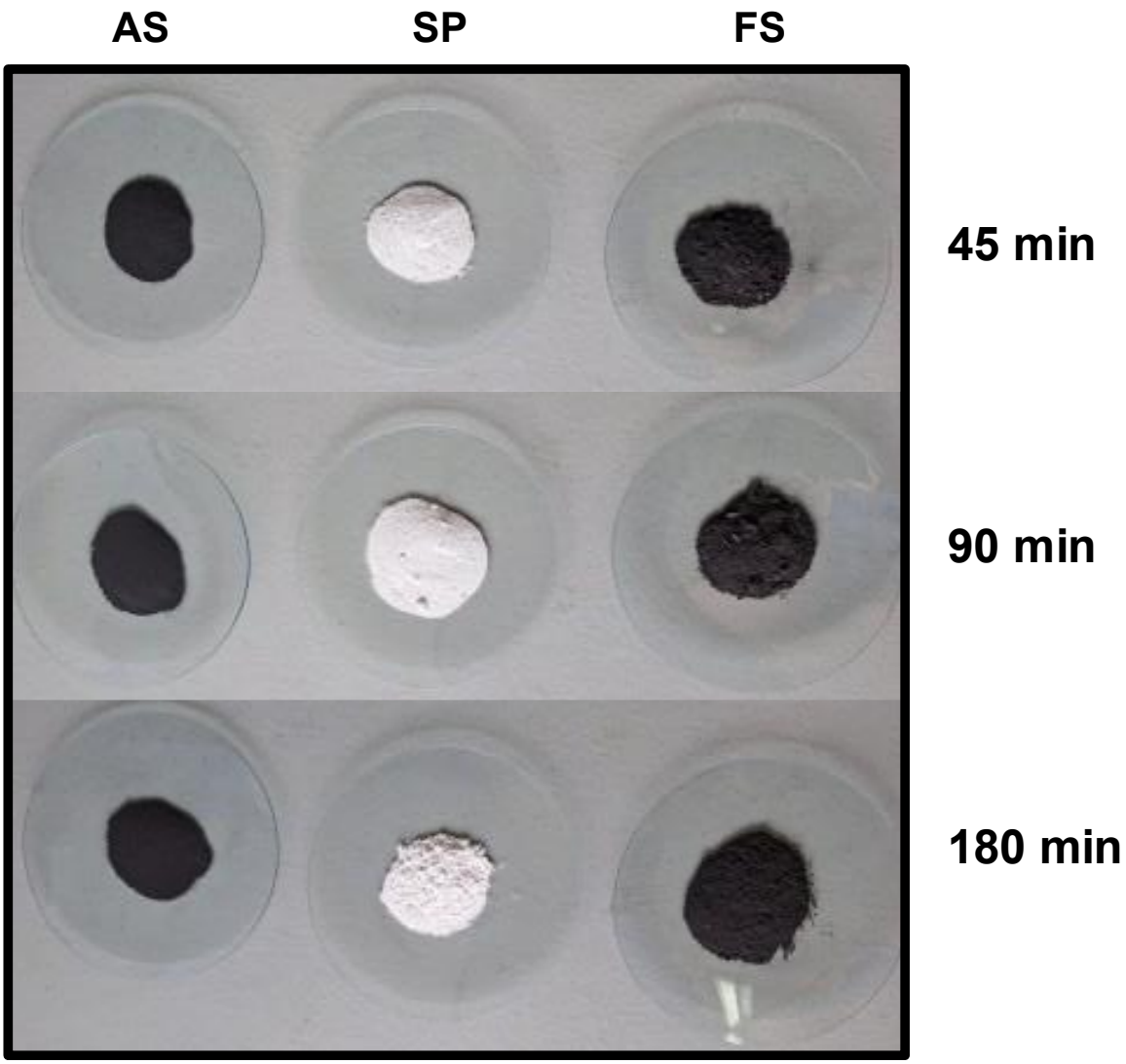


Figura 55 Amostras de *black mass* após sulfatação térmica (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas a calcinação preliminar por 30 minutos a 550 ºC mais sulfatação térmica por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95.

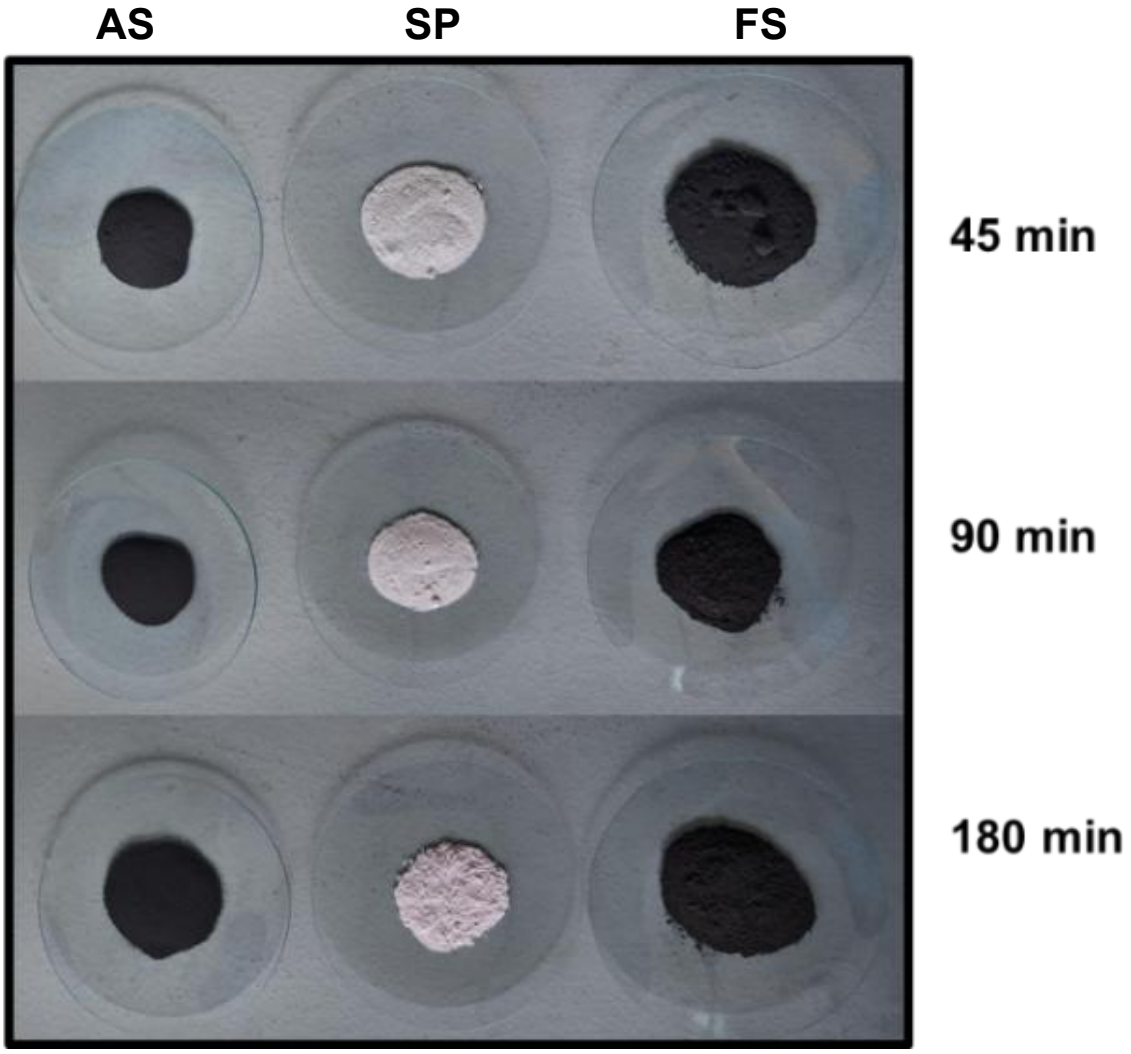


Figura 56 Amostras de *black mass* após sulfatação térmica (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas sulfatação térmica por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95.

Como pode ser visto nas **Figura 55** e **Figura 56**, as amostras AS e FS tinham coloração escura, típica do grafite. As amostras SP eram esbranquiçadas, devido a presença de sulfatos, e em alguns casos eram levemente rosadas, como pode ser visto na **Figura 56** no tempo de 180 minutos.

Os resultados da análise ICP das amostras LL, obtidas por calcinação a 550 ºC por 30 minutos, sulfatação térmica com razão molar de *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, lixiviação aquosa, evaporação e precipitação, estão informados na **Tabela 19**. Os resultados obtidos pela

sulfatação térmica na mesma razão molar, mas sem calcinação preliminar, também estão informados para comparação.

Tabela 19 Variação de massa por calcinação preliminar (550 ºC por 30 minutos, sem adição de reagentes), variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 2 (nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos).

NCM3 – Sulfatação térmica 2 com calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95				
Tempo (min) a 550 ºC	**Δm_c (%) [1]**	**Δm_s (%) [2]**	**FS (%) [3]**	**E_{Li}(%) [4]**
45	-17,6 ± 0,5	13,3 ± 0,3	44,2 ± 8,2	79,6 ± 5,9
90	-13,6 ± 0,1	5,7 ± 1,3	55,0 ± 3,1	88,5 ± 8,7
180	-13,6 ± 0,2	-9,9 ± 1,2	64,2 ± 3,6	79,5 ± 0,1
NCM3 – Sulfatação térmica 2 sem calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95				
Tempo (min) a 550 ºC		**Δm_s (%) [2]**	**FS (%) [3]**	**E_{Li}(%) [4]**
45		24,5 ± 14,8	62,6 ± 3,2	90,8 ± 3,3
90		9,2 ± 1,3	64,5 ± 2,3	91,5 ± 4,7
180		5,4 ± 0,8	67,4 ± 0,9	88,5 ± 8,7

[1] Δm_c (%): variação mássica percentual causada pela calcinação preliminar (550 ºC por 30 minutos, sem adição de reagentes) em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Média proveniente de 4 amostra diferentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;
[2] Δm_s (%): variação mássica percentual causada pela *sulfation* em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Média proveniente de 4 amostra diferentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;
[3] FS (%): percentual de fração sólida obtida após a filtração da lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original. Média de 3 amostras diferentes; e
[4] E_{Li} (%): taxa de extração de lítio por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes.

Na calcinação preliminar, ocorreram perdas de massa na faixa de 13,6 a 17,6 %, causadas pela degradação do eletrólito, ligante, grafite e separadores poliméricos residuais. Na etapa de sulfatação, um ganho de massa ocorreu em 45 e 90 minutos, 13,3 % e 5,7%, respectivamente. Porém, as amostras perderam 9,9 % da massa quando foram mantidas por 180 minutos devido à oxidação dos compostos de carbono (**Tabela 19**).

A massa de fração sólida após filtração das amostras previamente calcinadas aumentou de 44,2% em 45 minutos para 64,2% em 180 minutos, sugerindo que metais não estavam sendo extraídos para a fase líquida. É importante destacar que as taxas de extração de lítio das amostras previamente calcinadas foram menores que as taxas de extração de lítio nas mesmas condições,

mas sem calcinação preliminar. Considerando a razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95, a calcinação preliminar prejudicou a extração do lítio (**Tabela 19**).

As taxas de extração de cobalto (E_{Co}), manganês (E_{Mn})e níquel (E_{Ni}) para as amostras LL podem ser vistas na **Tabela 20**. Os resultados obtidos pela sulfatação térmica na mesma razão molar, mas sem calcinação preliminar, também estão informados para comparação.

Tabela 20 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 2 (nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos).

NCM3 – Sulfatação térmica 2 com calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95			
Tempo (min) a 550 ºC	E_{Co}**(%)** [1]	E_{Mn}**(%)** [2]	E_{Ni}**(%)** [3]
45	22,6 ± 2,2	42,0 ± 2,8	22,4 ± 2,5
90	21,7 ± 4,8	52,6 ± 3,9	12,3 ±2,3
180	2,5 ± 0,6	23,3 ± 12,4	1,1 ± 0,3
NCM3 – Sulfatação térmica 2 sem calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95			
Tempo (min) a 550 ºC	E_{Co}**(%)** [1]	E_{Mn}**(%)** [2]	E_{Ni}**(%)** [3]
45	19,4 ± 0,5	40,1 ± 4,4	11,6 ± 3,1
90	19,3 ± 0,5	44,5 ± 6,7	9,7 ± 0,2
180	11,0 ± 0,2	47,4 ± 1,9	4,7 ± 0,8

[1] E_{Co} (%): taxa de extração de cobalto por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras diferentes LL;
[2] E_{Mn} (%): taxa de extração de manganês por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras diferentes LL; e
[3] E_{Ni} (%): taxa de extração de níquel por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes .

Além de a calcinação preliminar ter reduzido a extração de lítio (**Tabela 19**), essa etapa extra também aumentou a contaminação de cobalto, níquel e manganês nos tempos 45 e 90 minutos, quando comparamos as extrações para os mesmos tempos mas sem calcinação (**Tabela 20**). Porém, a calcinação preliminar junto com a sulfatação térmica por 180 minutos reduziu a contaminação de cobalto (2,5 ± 0,6%), manganês (23,3 ± 12,4%) e níquel (1,1 ± 0,3%) aos menores níveis observados na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95.

As concentrações das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS), nas quais a razão molar foi nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95, obtidas por análise FRX estão apresentadas na **Figura 57**.

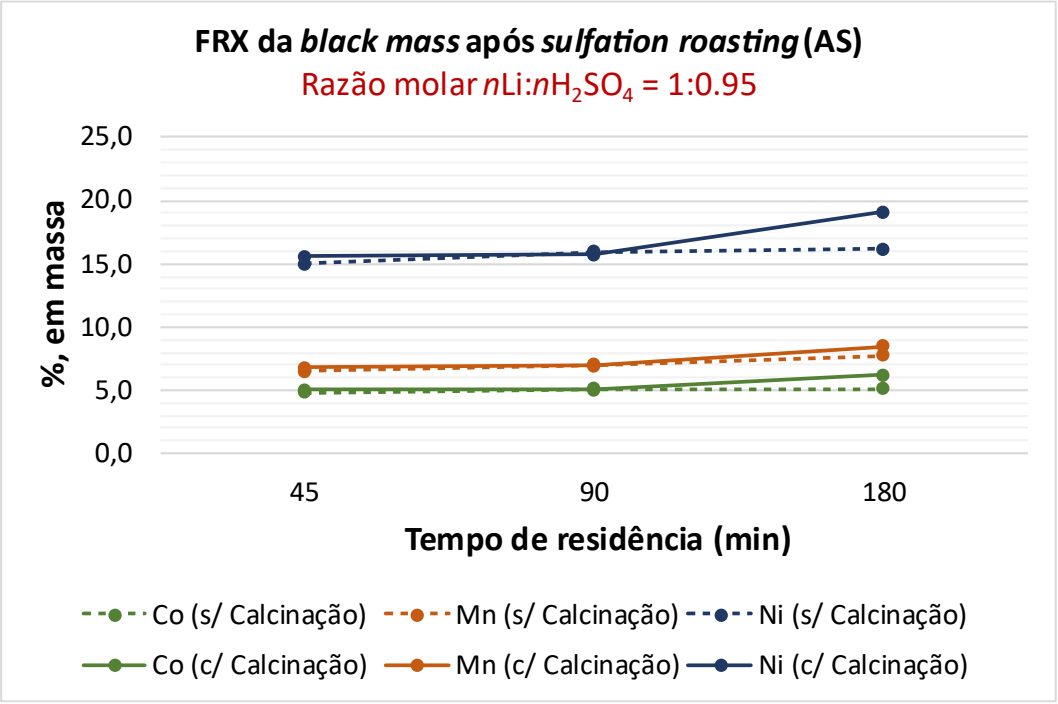


Figura 57 Concentrações das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, obtidas por análise FRX . Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra AS.

Os resultados de FRX foram utilizados principalmente com caráter comparativo ou semiquantitativo para apoiar a interpretação da redistribuição dos elementos entre as frações após a sulfatação, considerando as limitações da técnica para quantificação absoluta nessa matriz complexa. Visto que o analisador FRX usado não identifica elementos com número atômico menor que 12, lítio nem carbono são informados nesse gráfico. É importante informar também que esses valores são relativos às respectivas amostras AS, e não são relativos às amostras de *black mass* originais. Consequentemente, a variação de massa observada nessas amostras (**Tabela 19**) interferiu nesses valores de concentração. Na **Figura 57**, as concentrações de cobalto, manganês e níquel foram maiores nas amostras com calcinação com 180 minutos de sulfatação, visto que a perda de massa total de 23,5 % (13,6 % + 9,9 %) elevou a concentração desses metais.

As concentrações das amostras de sais precipitados após a evaporação (SP), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, obtidas por análise FRX estão apresentadas na **Figura 58**.

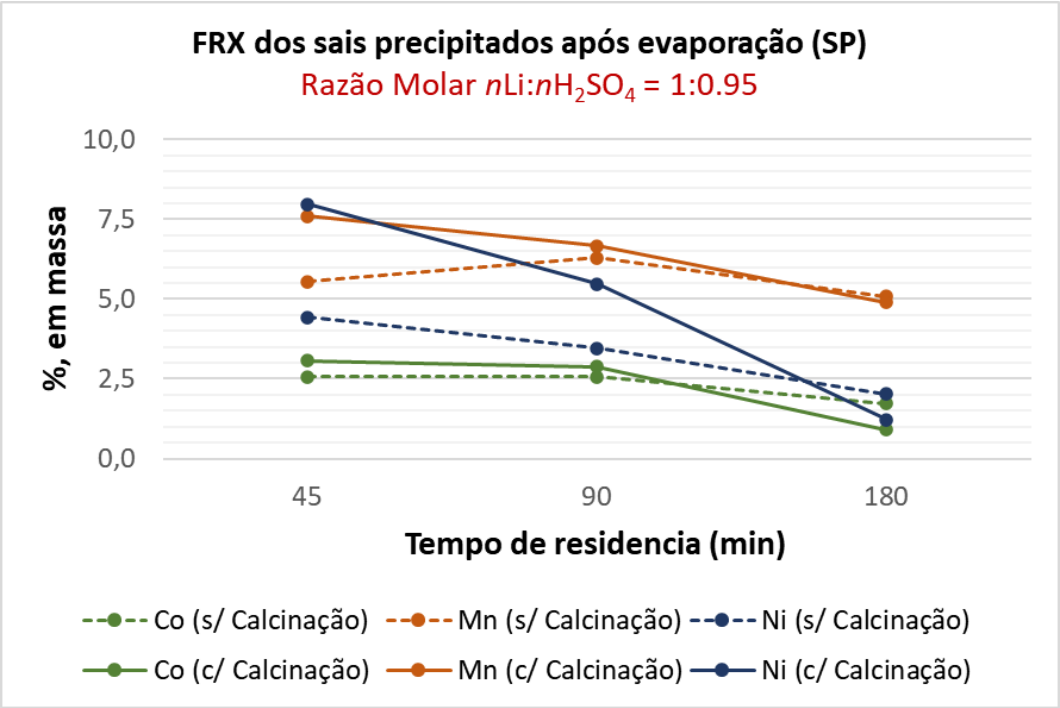


Figura 58 Concentrações das amostras de sais precipitados após a evaporação (SP), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra SP.

Como pode ser visto em **Figura 58**, as menores concentrações de cobalto, manganês e níquel, ocorreram em 180 minutos em amostras calcinadas, que foi a mesma condição que ocorreu as menores taxas de extração desses metais para as amostras LL (**Tabela 20**). Esse aumento de pureza foi acompanhado de uma taxa de extração de lítio de 79,5 ± 0,1%, conforme pode ser observado na **Tabela 19**.

As concentrações das amostras de fração sólida após a filtração (FS), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, obtidas por análise FRX estão apresentadas na **Figura 59**.

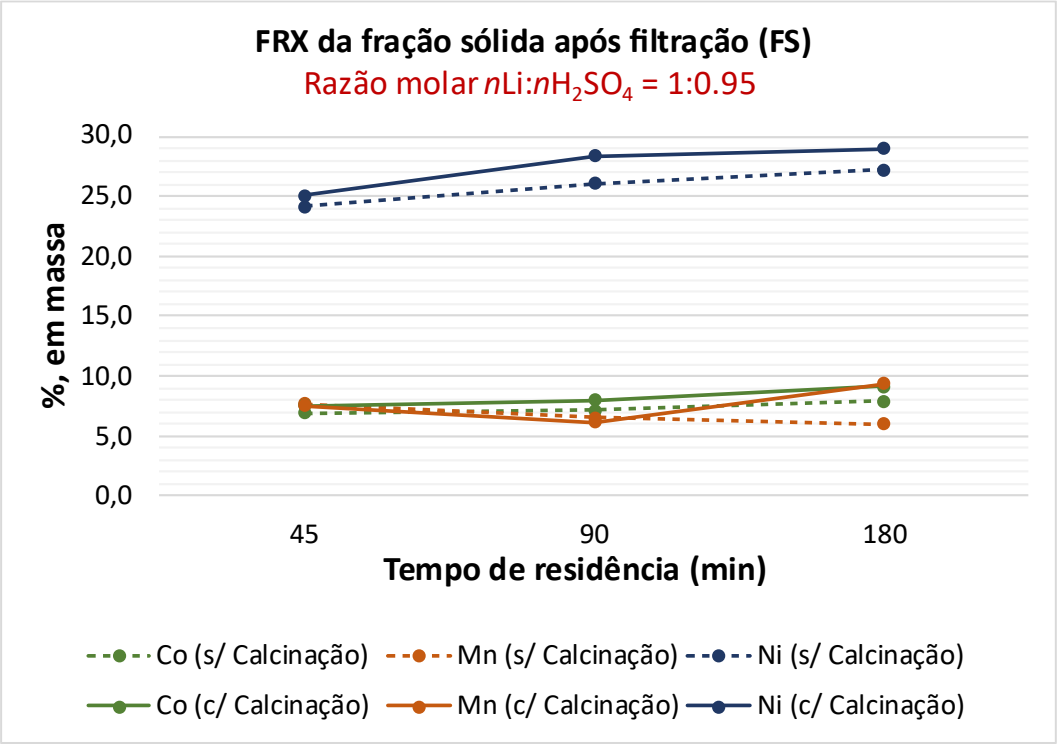


Figura 59 Concentrações das amostras de fração sólida após a filtração (FS) nas quais a razão molar foi nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra FS.

Na **Figura 59**, é possível identificar que as maiores concentrações de cobalto, manganês e níquel nas amostras FS foi nas amostras com calcinação preliminar e tempo de sulfatação de 180 minutos. Se o propósito principal for reduzir a contaminação dos metais de transição, independentemente de perdas na extração do lítio, sugere-se que a sulfatação na razão molar de nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95 seja realizada com 180 minutos, além da calcinação preliminar de 30 minutos.

As análises DRX (2θ: 10-55º) das amostras de sais precipitados (SP) – obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos, sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos, seguidas de filtração, evaporação e precipitação – podem ser vistas na **Figura 60**.

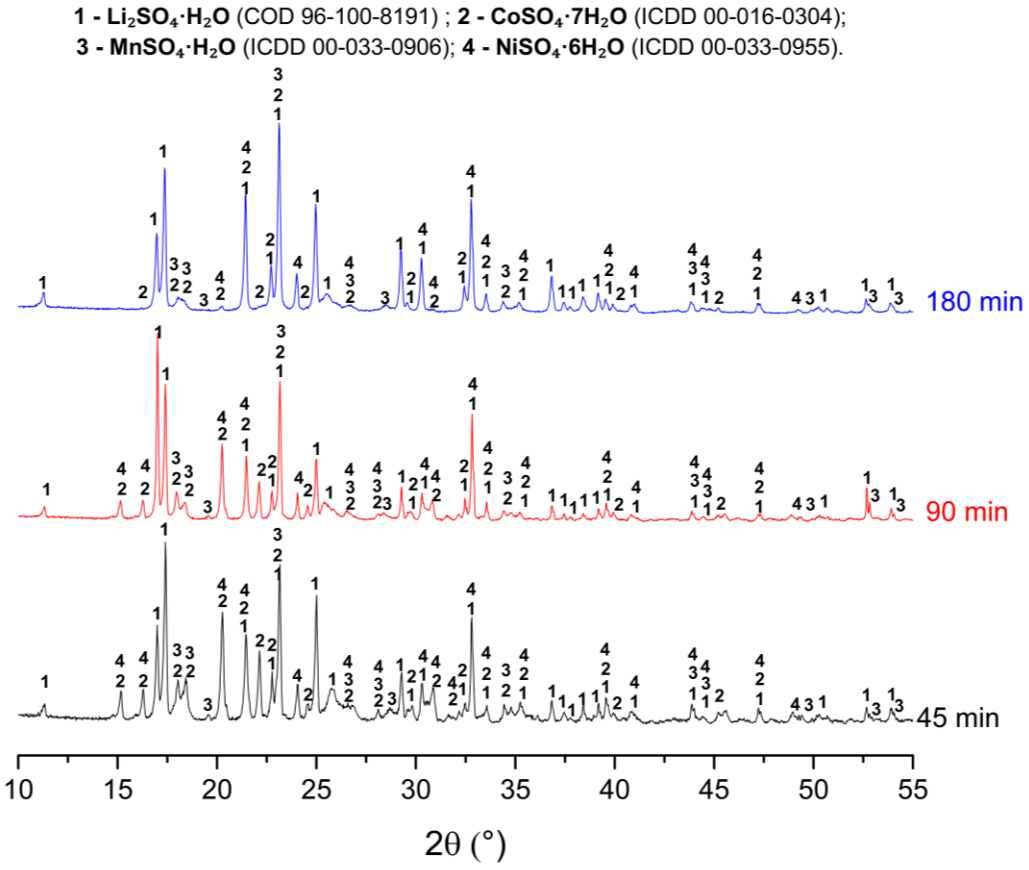


Figura 60 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C , na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos.

Nas amostras de sais precipitados após a evaporação (SP) de todos os tempos, que foram previamente calcinadas, detectou-se $Li_2SO_4·H_2O$ (1: COD 96-100-8191), $CoSO_4·7H_2O$ (2: ICDD 00-016-0304), $MnSO_4·H_2O$ (3: ICDD 00-033-0906), $NiSO_4·6H_2O$ (4: ICDD 00-033-0955), por meio da análise DRX (**Figura 60**).

As análises DRX (2θ: 10-55º) das frações sólidas (FS), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos, podem ser vistas na **Figura 61**.

1 – C (ICDD 00-041-1487); **2 – $Li_{1.47}Co_3O_4$** (ICDD 00-039-0846); **3 - $NiMn_2O_4$** (ICDD 01-074-1865); **4 – Ni_6MnO_8** (ICDD 01-083-1186); **5 – Li_3MnO_4** (ICDD 00-032-0572); **6 - $Li_2SO_4 \cdot H_2O$** (COD 96-100-8191); **7 - Li_2SO_4** (ICDD 00-020-0640).

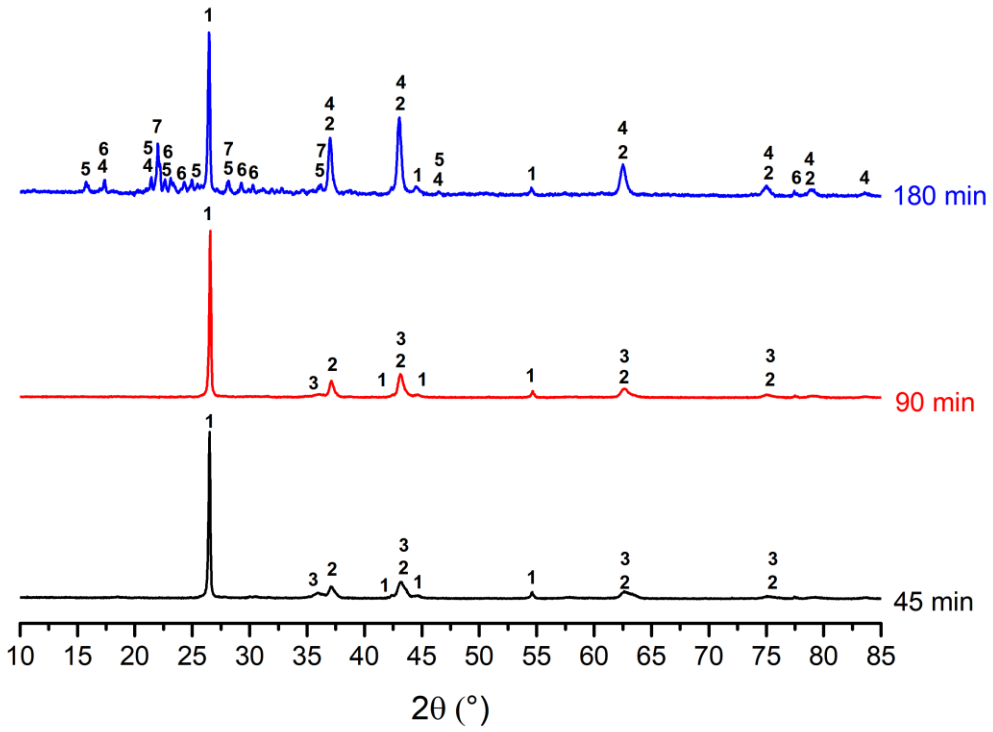


Figura 61 Análise DRX das frações sólidas (FS), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95, por 45, 90 e 180 minutos.

Nas amostras que foram previamente calcinadas, as fases C (1: ICDD 00-041-1487), $Li_{1.47}Co_3O_4$ (2: ICDD 00-039-0846) e $NiMn_2O_4$ (3: ICDD 01-074-1865) estavam presentes tanto nos tempos 45 e 90 minutos (**Figura 61**). Essas mesmas fases foram encontradas nas amostras que não foram calcinadas, nos tempos 45, 90 e 180 minutos (**Figura 54**).

Contudo, outras fases foram encontradas no difratograma de 180 minutos das amostras previamente calcinadas (**Figura 61**), elucidando a redução da contaminação observada nos sais precipitados (SP). Nessa condição, as fases C (1: ICDD 00-041-1487) e $Li_{1.47}Co_3O_4$ (2: ICDD 00-039-0846) permaneceram presentes, mas a fase $NiMn_2O_4$ (3: ICDD 01-074-1865) não foi encontrada. Com aumento do tempo para 180 minutos, os novos óxidos que surgiram foram Ni_6MnO_8 (4: ICDD 01-083-1186) e Li_3MnO_4 (5: ICDD 00-032-0572).

Ademais, as fases $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ (6: COD 96-100-8191) e Li_2SO_4 (7: ICDD 00-020-0640) foram mantidas na FS obtida por 180 minutos (**Figura 61**), em vez de serem extraídos pela

lixiviação aquosa. Possivelmente, o aumento do tempo favoreceu os processos de difusão e coalescência de partículas, dificultando sua dissolução completa na lixiviação aquosa.

A sulfatação térmica com razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95 apresentou a maior taxa de extração de lítio (91,5 ± 4,7%), realizada sem etapa de calcinação e com tempo de residência de 90 minutos. Nessas condições, entretanto, também ocorreu a sulfatação dos metais de transição, de forma que as amostras LL tiveram concentrações de 19,3 ± 0,5% de Co, 44,5 ± 6,7% de Mn, e 9,7 ± 0,2% de Ni. Assim, o aumento da recuperação de lítio esteve associado à maior contaminação da solução por sais de Co, Mn e Ni.

Se o objetivo for extrair o máximo de lítio, sugere-se não realizar a calcinação preliminar e os tempos de sulfatação de 45 ou 90 minutos (**Tabela 19**). Considerando os dois tempos de residência, a extração de cobalto foi a mesma, a extração de manganês foi menor em 45 minutos, e a extração de níquel foi menor em 90 minutos (**Tabela 20**). Na análise FRX, a soma dos três metais nas amostras SP foi 12,5 % para 45 minutos e 12,3 % para 90 minutos (**Figura 58**). Logo, não compensa gastar o dobro do tempo a 550 ºC para atingir o mesmo nível de contaminantes. Sugere-se uma rota sem calcinação preliminar, com tempo de residência de 45 minutos para economizar energia e reduzir custos econômicos.

5.5.3.2 Razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50

Com o objetivo de reduzir a extração de cobalto, níquel e manganês e reduzir o consumo de H_2SO_4, a razão molar testada foi de nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50. Os tempos de residência testados também foram de 45, 90 e 180 minutos a 550 ºC, com e sem calcinação preliminar (30 min a 550 °C). Veja as fotos das amostras AS, SP e FS nas **Figura 95** e **Figura 96**, disponíveis nos **ANEXOS**.

Os resultados das amostras submetidas preliminarmente à calcinação a 550 ºC por 30 minutos, e posteriormente a sulfatação térmica com razão molar de nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50, estão informados na **Tabela 21**. Os resultados obtidos pela sulfatação térmica na mesma razão molar, mas sem calcinação preliminar, também estão informados para comparação.

Tabela 21 Variação de massa por calcinação preliminar (550 ºC por 30 minutos, sem adição de reagentes), variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 2 (nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos).

NCM3 – Sulfatação térmica 2 com calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50				
Tempo (min) a 550 ºC	**Δm_c (%) [1]**	**Δm_s (%) [2]**	**FS (%) [3]**	**E_{Li}(%) [4]**
45	-19,3 ± 0,1	-7,9 ± 0,7	67,6 ± 0,8	67,1 ± 0,7
90	-24,0 ± 2,5	-8,1 ± 0,9	84,3 ± 6,1	71,0 ± 1,4
180	-17,9 ± 1,7	-14,4 ±1,8	62,8 ± 1,7	62,2 ± 2,4
NCM3 – Sulfatação térmica 2 sem calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50				
Tempo (min) a 550 ºC		**Δm_s (%) [2]**	**FS (%) [3]**	**E_{Li}(%) [4]**
45		1,5 ± 0,4	78,5 ± 1,1	60,6 ± 2,2
90		2,1 ± 0,3	76,9 ± 0,4	60,0 ± 1,0
180		-4,5 ± 0,7	68,1 ± 1,1	64,6 ± 0,2

[1] Δm_c (%): variação mássica percentual causada pela calcinação preliminar (550 ºC por 30 minutos, sem adição de reagentes) em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Média proveniente de 4 amostra diferentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;
[2] Δm_s (%): variação mássica percentual causada pela *sulfation* em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Média proveniente de 4 amostra diferentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;
[3] FS (%): percentual de fração sólida obtida após a filtração da lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original. Média de 3 amostras diferentes; e
[4] E_{Li} (%): taxa de extração de lítio por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes.

Como pode ser visto na **Tabela 21**, a maior perda de massa total foi de 32,3% nas amostras calcinadas com tempo de sulfatação de 180 minutos, que resultou nas maiores concentrações de cobalto, manganês e níquel nas amostras AS da razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50. A análise FRX das amostras AS está informada na **Figura 62**.

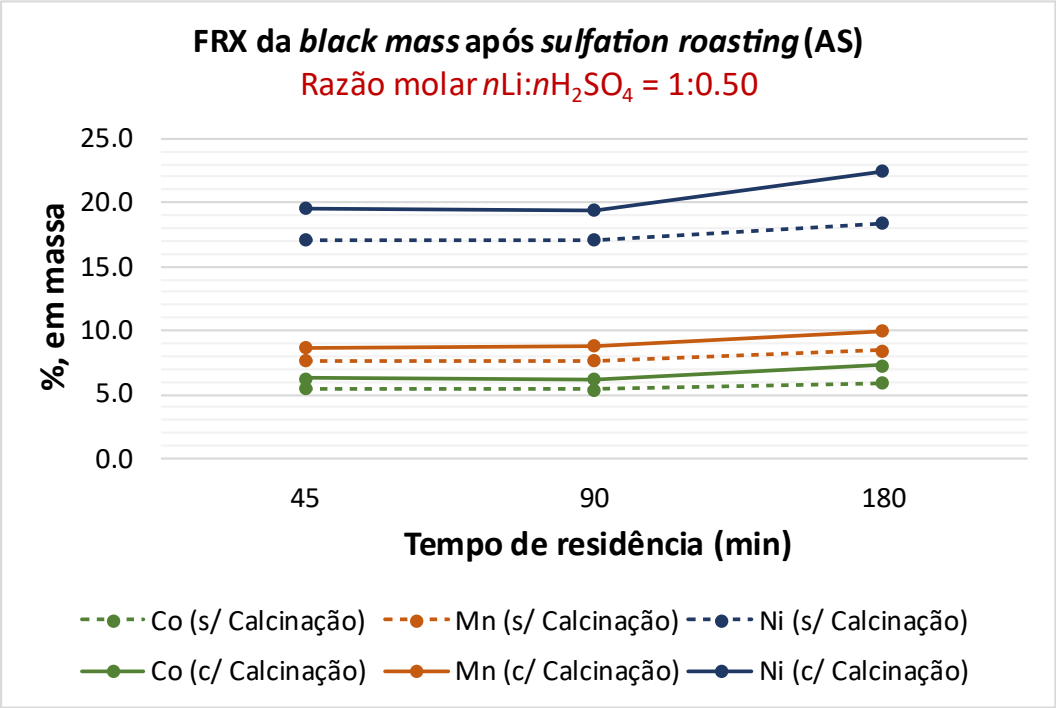


Figura 62 Concentrações das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra AS.

Na **Figura 62**, é possível notar que as amostras AS calcinadas tiveram as maiores concentrações de cobalto, manganês e níquel, em relação as amostras não calcinadas.

Com base nos dados da **Tabela 21**, a maior extração de lítio (71,0 ± 1,4%), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50, ocorreu quando se realizou a calcinação preliminar e o tempo de sulfatação foi de 90 minutos. Porém, o melhor resultado de extração de lítio foi abaixo de todos os resultados na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95.

As taxas de extração de cobalto (E_{Co}), manganês (E_{Mn})e níquel (E_{Ni}) nas amostras LL, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50, podem ser vistas na **Tabela 22**. Os resultados obtidos pela sulfatação térmica na mesma razão molar, mas sem calcinação preliminar, também estão informados para comparação.

Tabela 22 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 2 (*n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos).

NCM3 – Sulfatação térmica 2 com calcinação preliminar - *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50			
Tempo (min) a 550 ºC	E_{Co}**(%)** [1]	E_{Mn}**(%)** [2]	E_{Ni}**(%)** [3]
45	5,1 ± 0,3	13,3 ± 0,1	4,0 ± 0,2

90	3,8 ± 0,2	22,8 ± 0,5	2,5 ± 1,4
180	1,5 ± 0,9	6,5 ± 2,1	0,5 ± 0,4

NCM3 – Sulfatação térmica 2 sem calcinação preliminar - *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50			
Tempo (min) a 550 ºC	E_{Co}**(%)** [1]	E_{Mn}**(%)** [2]	E_{Ni}**(%)** [3]
45	2,4 ± 0,2	11,5 ± 0,3	1,1 ± 0,5
90	3,4 ± 0,6	13,1 ± 0,6	1,5 ± 0,3
180	0,5 ± 0,0	2,6 ± 0,5	0,1 ± 0,0

[1] E_{Co} (%): taxa de extração de cobalto por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras diferentes LL;
[2] E_{Mn} (%): taxa de extração de manganês por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras diferentes LL; e
[3] E_{Ni} (%): taxa de extração de níquel por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes .

Na **Tabela 22**, é possível identificar que, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50, as menores extrações de cobalto (0,5 %), manganês (2,6 %) e níquel (0,1 %) ocorreram a 180 minutos sem calcinação preliminar. Esses resultados foram compatíveis com a análise FRX exposta na **Figura 63**, a qual informa que a menor concentração desses metais nos sais precipitados é obtida também no tempo de 180 minutos sem calcinação preliminar.

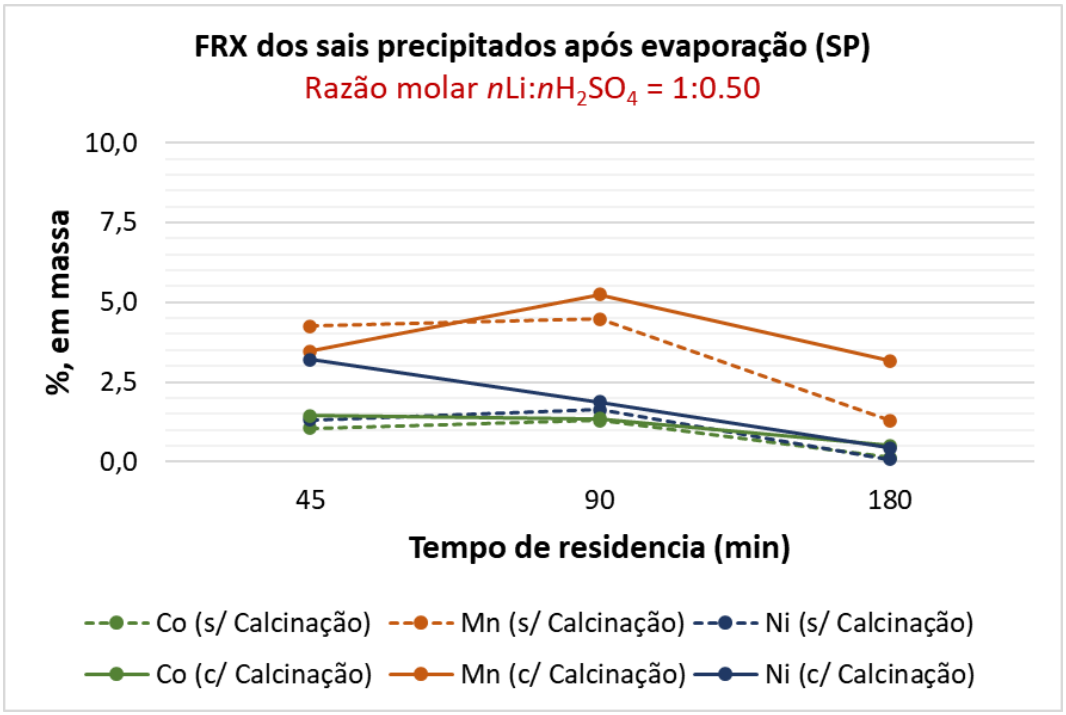


Figura 63 Concentrações das amostras de sais precipitados após a evaporação (SP), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra SP.

As análises DRX (2θ: 10-55º) das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, sem calcinação preliminar, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos, podem ser vistas na **Figura 64**.

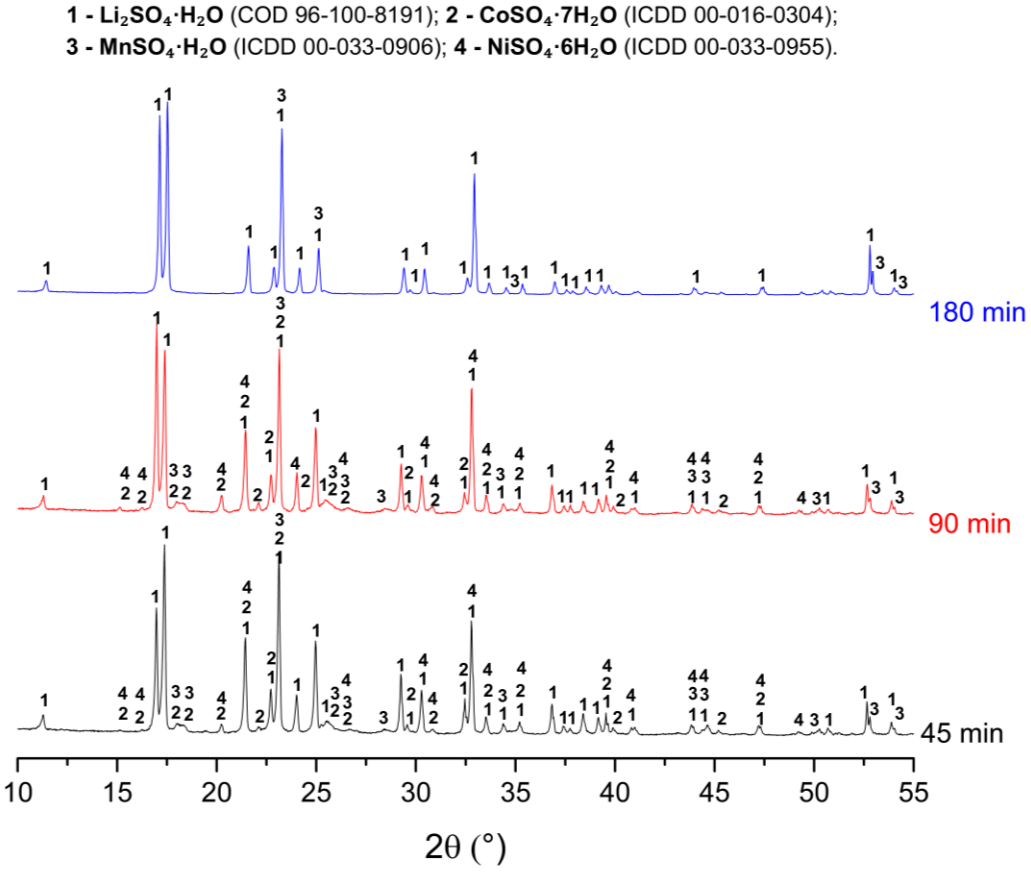


Figura 64 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos.

Na análise por DRX das amostras SP sem calcinação (**Figura 64**), os sulfatos $Li_2SO_4·H_2O$ (1: COD 96-100-8191), $CoSO_4·7H_2O$ (2: ICDD 00-016-0304), $MnSO_4·H_2O$ (3: ICDD 00-033-0906) e $NiSO_4·6H_2O$ (4: ICDD 00-033-0955) foram identificados tanto aos 45 quanto aos 90 minutos. Entretanto, os principais picos de $CoSO_4·7H_2O$, em 20,26°, e de $NiSO_4·6H_2O$, em 20,32°, deixaram de ser observados no difratograma de 180 minutos (**Figura 64**), sendo compatível com a extração de cobalto (0,5 ± 0,0 %) e níquel (0,1 ± 0,0 %) das respectivas amostras LL (**Tabela 22**).

As análises DRX (2θ: 10-55º) das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass*

NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos, podem ser vistas na **Figura 65**.

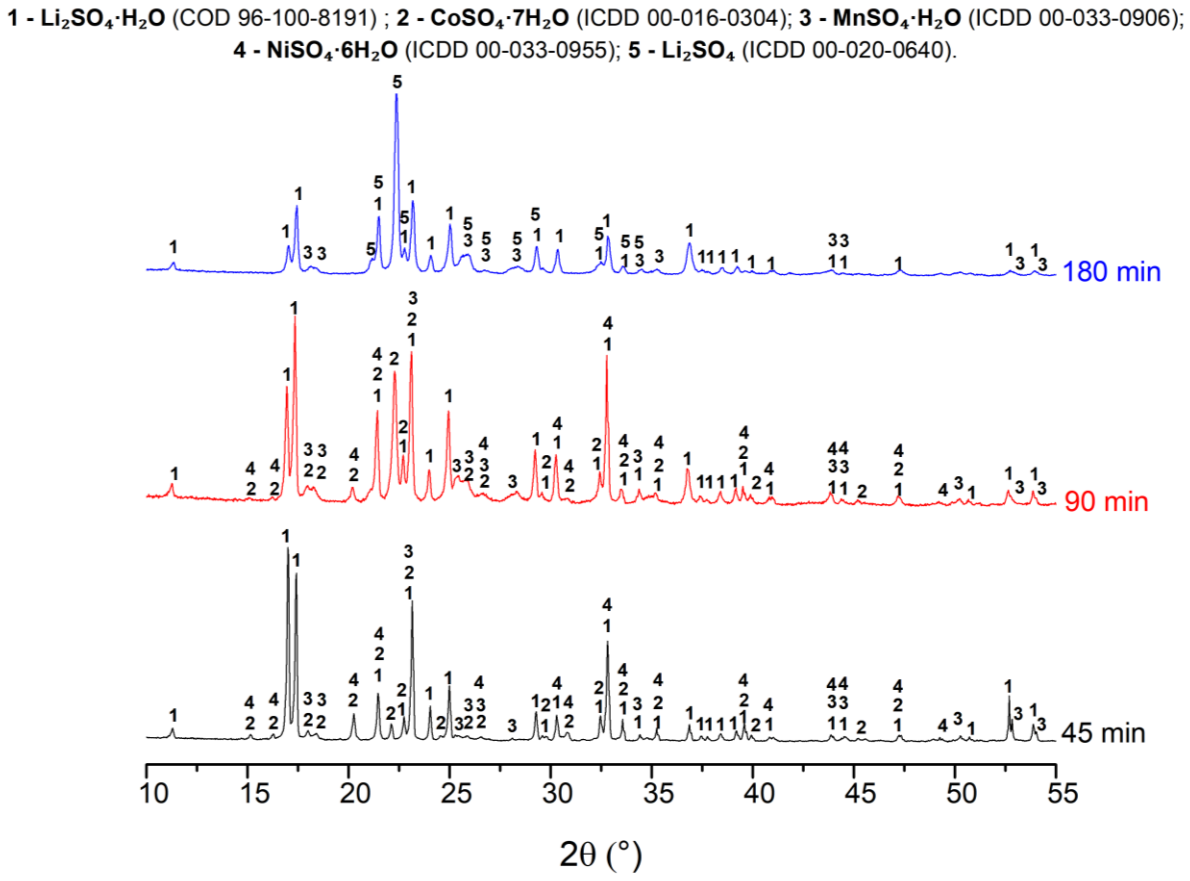


Figura 65 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos.

Conforme exposto na **Figura 65**, os sulfatos $Li_2SO_4·H_2O$ (1: COD 96-100-8191), $CoSO_4·7H_2O$ (2: ICDD 00-016-0304), $MnSO_4·H_2O$ (3: ICDD 00-033-0906) e $NiSO_4·6H_2O$ (4: ICDD 00-033-0955) foram identificados tanto aos 45 quanto aos 90 minutos, nas amostras SP submetidas à calcinação preliminar. Contudo, os principais picos de $CoSO_4·7H_2O$, em 20,26°, e de $NiSO_4·6H_2O$, em 20,32°, também deixaram de ser observados no difratograma de 180 minutos, sendo compatível com a extração de cobalto (1,5 ± 0,9 %) e níquel (0,5 ± 0,4 %) das respectivas amostras LL (**Tabela 22**). Em contrapartida, verificou-se o aparecimento de uma nova fase, Li_2SO_4 (5: ICDD 00-020-0640), como pode ser observado na **Figura 65**. O sulfato de lítio anidro possivelmente foi produzido durante a etapa de evaporação das amostras LL.

Ademais, a análise FRX das amostras FS de 180 minutos (calcinadas e não calcinadas) tiveram um aumento na concentração de cobalto e níquel em relação ao tempo 90 minutos (**Figura 66**).

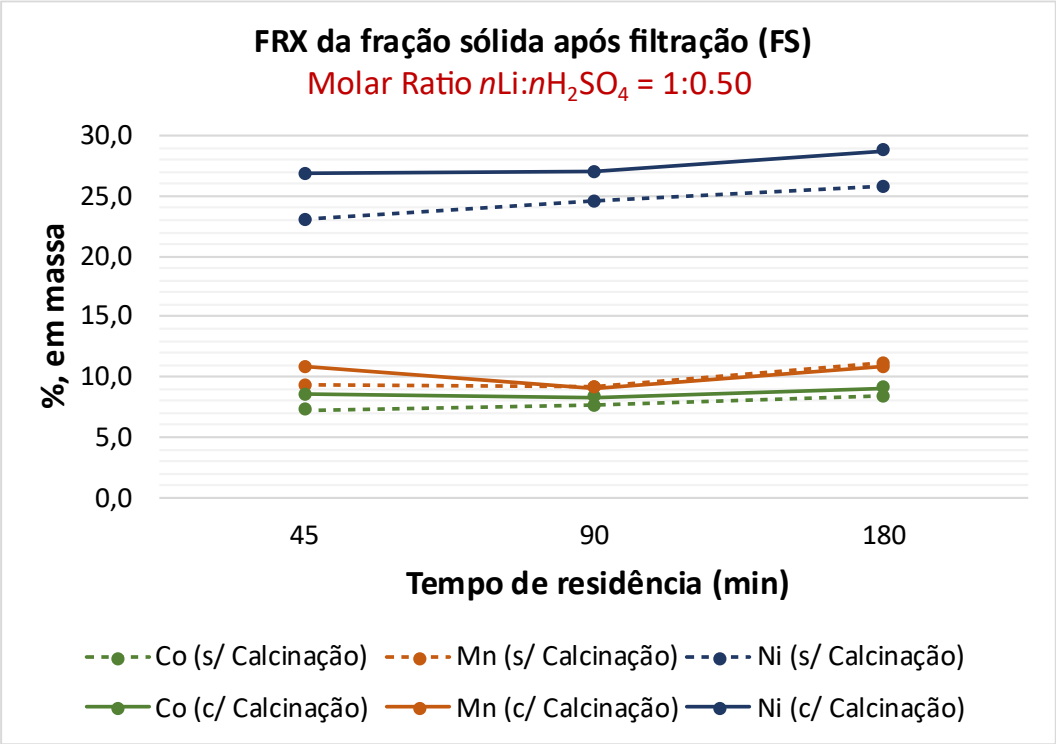


Figura 66 Concentrações das amostras de fração sólida após a filtração (FS) nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra FS.

As análises DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos podem ser vistas na **Figura 67**. As análises DRX das amostras FS obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos estão apresentadas na **Figura 68**.

1 – C (ICDD 00-041-1487); **2 – $Li_{1.47}Co_3O_4$** (ICDD 00-039-0846); **3 - $NiMn_2O_4$** (ICDD 01-074-1865).

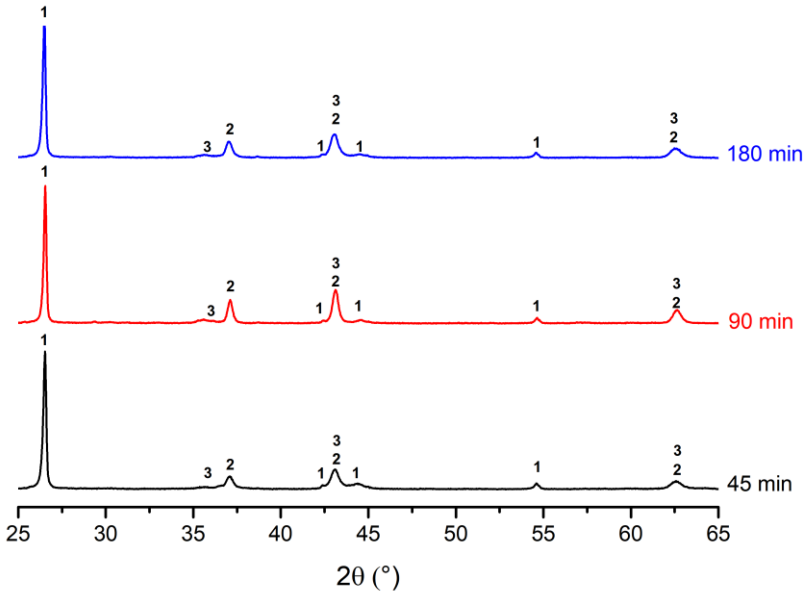


Figura 67 Análise DRX (2θ: 25-55º) das frações sólidas (FS), obtidas sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos.

1 – C (ICDD 00-041-1487); **2 – $Li_{1.47}Co_3O_4$** (ICDD 00-039-0846); **3 - $NiMn_2O_4$** (ICDD 01-074-1865).

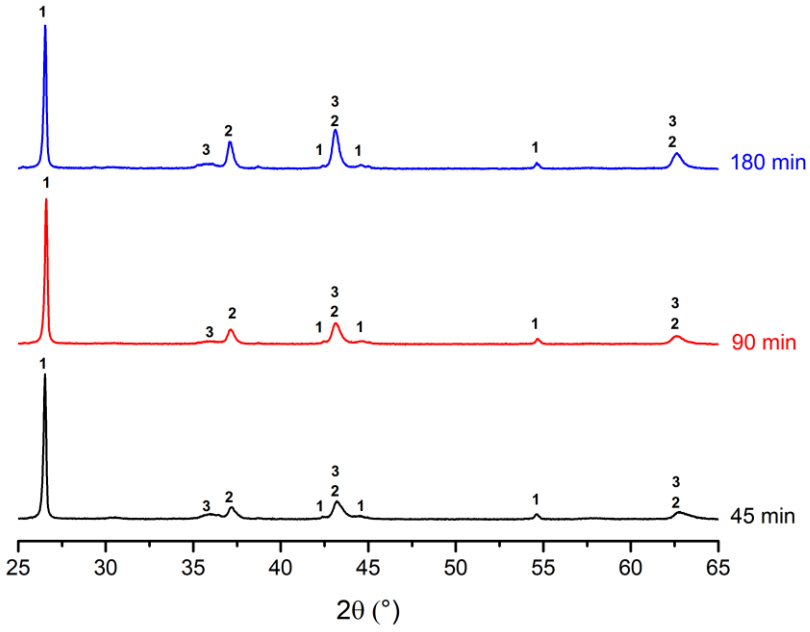


Figura 68 Análise DRX (2θ: 25-55º) das frações sólidas (FS), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,5, por 45, 90 e 180 minutos.

Conforme indicado pelas **Figura 67** e **Figura 68**, as fases C (1: ICDD 00-041-1487), $Li_{1.47}Co_3O_4$ (2: ICDD 00-039-0846) e $NiMn_2O_4$ (3: ICDD 01-074-1865) foram formadas na FS, independentemente da aplicação ou não da calcinação preliminar, na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,5. Na nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95, as mesmas fases são encontradas em todos os tempos das amostras não calcinadas (**Figura 52**), bem como nos tempos 45 e 90 minutos das amostras calcinadas (**Figura 61**).

5.5.3.3 Razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25

Com o objetivo de reduzir a extração de cobalto, níquel e manganês e reduzir o consumo de H_2SO_4, a razão molar testada foi de nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25. Os tempos de residência testados também foram de 45, 90 e 180 minutos a 550 ºC, com e sem calcinação preliminar (30 min a 550 °C). Veja as fotos das amostras AS, SP e FS nas **Figura 97** e **Figura 98**, disponíveis nos **ANEXOS**.

Os resultados das amostras submetidas preliminarmente à calcinação a 550 ºC por 30 minutos, e posteriormente a sulfatação térmica com razão molar de nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25, estão informados na **Tabela 23**. Os resultados obtidos pela sulfatação térmica na mesma razão molar, mas sem calcinação preliminar, também estão informados para comparação.

Tabela 23 Variação de massa por calcinação preliminar (550 ºC por 30 minutos, sem adição de reagentes), variação de massa por sulfatação, fração sólida após filtração e taxa de extração de lítio da sulfatação térmica 2 (nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos).

NCM3 – Sulfatação térmica 2 com calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25				
Tempo (min) a 550 ºC	**Δm_c (%) [1]**	**Δm_s (%) [2]**	**FS (%) [3]**	**E_{Li}(%) [4]**
45	-19,67 ± 2,3	-14,8 ± 2,0	72,5 ± 2,9	32,6 ± 0,4
90	-20,3 ± 1,3	-20,4 ± 1,2	68,3 ± 1,1	43,7 ± 1,3
180	-20,2 ± 1,9	-19,9 ± 2,3	66,5 ± 2,5	42,9 ± 0,1
NCM3 – Sulfatação térmica 2 sem calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25				
Tempo (min) a 550 ºC		**Δm_s (%) [2]**	**FS (%) [3]**	**E_{Li}(%) [4]**
45		-3,9 ± 0,8	84,2 ± 2,4	34,0 ± 1,3
90		-6,4 ± 1,4	80,4 ± 1,3	39,0 ± 3,2
180		-9,5 ± 0,8	76,6 ± 0,7	42,9 ± 0,1

[1] Δm_c (%): variação mássica percentual causada pela calcinação preliminar (550 ºC por 30 minutos, sem adição de reagentes) em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Média proveniente de 4 amostra diferentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;

[2] Δm_s (%): variação mássica percentual causada pela *sulfation* em relação a amostra de *black mass* original, após o esfriamento da amostra. Média proveniente de 4 amostra diferentes. Valores negativos indicam perda de massa e valores positivos indicam aumento de massa;
[3] FS (%): percentual de fração sólida obtida após a filtração da lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original. Média de 3 amostras diferentes; e
[4] E_{Li} (%): taxa de extração de lítio por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes.

Na **Tabela 23**, é observável que todas as amostras perderam massa devido a oxidação dos compostos de carbono e a menor conversão dos metais a sulfatos, devido a indisponibilidade de ácido sulfúrico. As quantidades de fração sólida foram as maiores e as taxas de extração de lítio foram as menores, observadas na **Tabela 23**, em relação a todos os testes realizados, tornando a razão molar de nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25 insuficiente para o objetivo principal desse trabalho que é recuperar o lítio.

A análise FRX das amostras AS está informada na **Figura 69**.

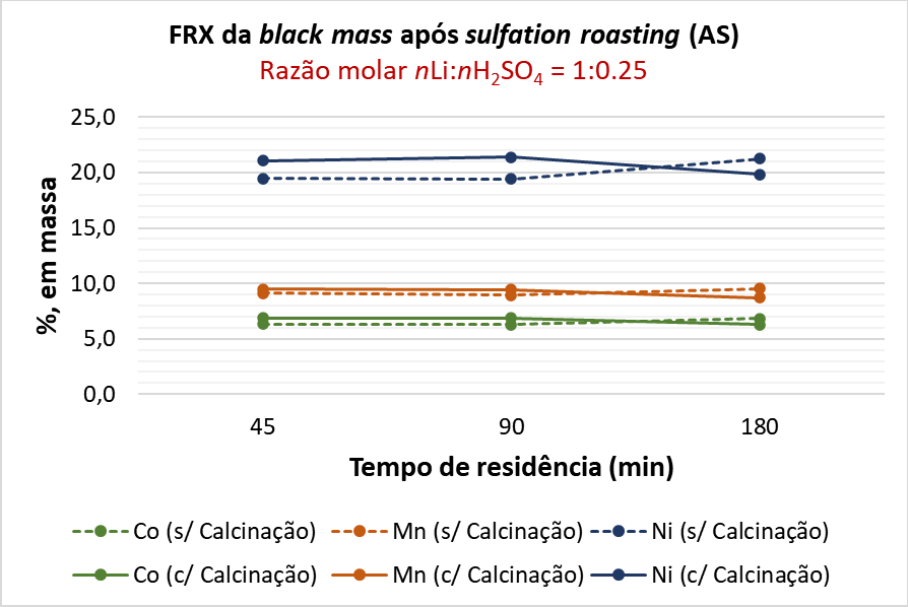


Figura 69 Concentrações das amostras de *black mass* após a sulfatação térmica (AS), nas quais a razão molar foi nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra AS.

Ao analisarmos a **Figura 69**, vimos que amostras calcinadas tem uma concentração levemente maior que as não calcinadas. Essa diferença é mais evidente nas concentrações de níquel a 45 e 90 minutos.

As taxas de extração de cobalto (E_{Co}), manganês (E_{Mn}) e níquel (E_{Ni}) na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25 podem ser vistas na **Tabela 24**. Os resultados obtidos pela sulfatação térmica na mesma razão molar, mas sem calcinação preliminar, também estão informados para comparação.

Tabela 24 Taxas de extração de cobalto, manganês e níquel da sulfatação térmica 2 (nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25 e T = 550 ºC), aplicada em *black mass* de células NCM3, para cada tempo de residência estudado (45, 90 e 180 minutos).

NCM3 – Sulfatação térmica 2 com calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25			
Tempo (min) a 550 ºC	E_{Co}**(%)** [1]	E_{Mn}**(%)** [2]	E_{Ni}**(%)** [3]
45	2,0 ± 0,3	4,6 ± 0,6	1,6 ± 0,4
90	1,1 ± 0,2	3,1 ± 0,6	0,6 ± 0,1
180	0,7 ± 0,2	3,5 ± 0,4	0,2 ± 0,1
NCM3 – Sulfatação térmica 2 sem calcinação preliminar - nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25			
Tempo (min) a 550 ºC	E_{Co}**(%)** [1]	E_{Mn}**(%)** [2]	E_{Ni}**(%)** [3]
45	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0
90	0,2 ± 0,0	1,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
180	0,2 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

[1] E_{Co} (%): taxa de extração de cobalto por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras diferentes LL;
[2] E_{Mn} (%): taxa de extração de manganês por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras diferentes LL; e
[3] E_{Ni} (%): taxa de extração de níquel por sulfatação térmica e lixiviação aquosa em relação a amostra de *black mass* original, obtida pela análise ICP-OES de 3 amostras LL diferentes .

Na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25, sem calcinação preliminar, os sais precipitados apresentaram concentrações de cobalto, manganês e níquel (**Tabela 24**) próximas a zero, configurando a condição que resultou em um produto com o menor nível de contaminação.

A análise FRX das amostras SP está informada na **Figura 70**.

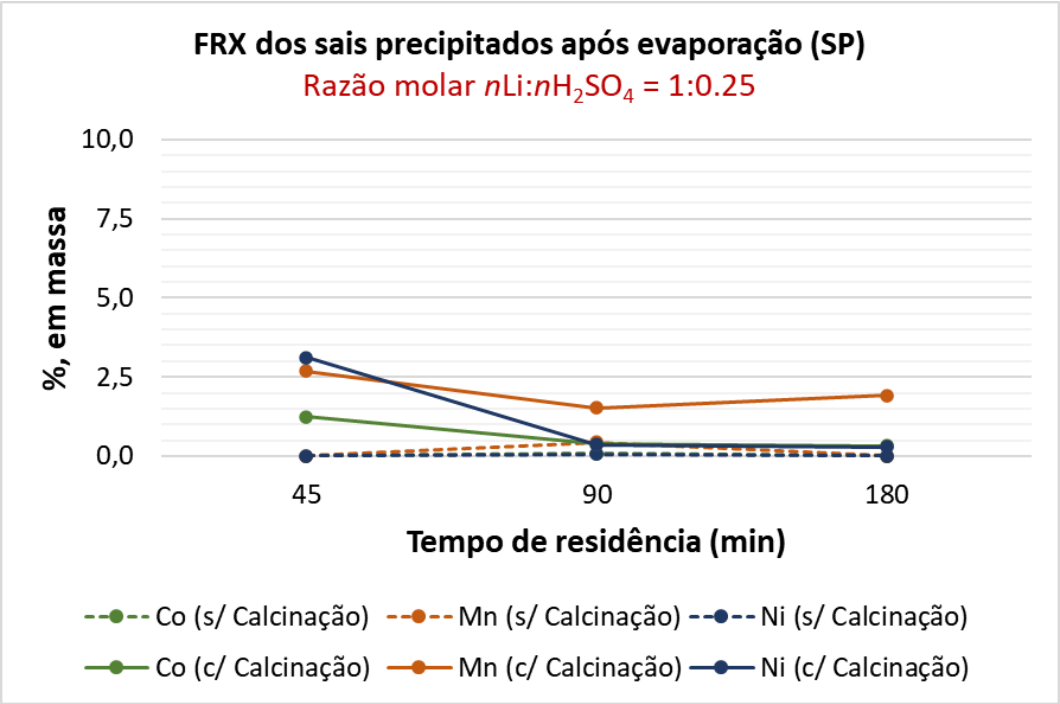


Figura 70 Concentrações das amostras de sais precipitados após a evaporação (SP), nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra SP.

A análise FRX das amostras SP (**Figura 70**) é coerente com os resultados obtidos pela análise ICP-OES das amostras LL (**Tabela 24**). Quando a calcinação preliminar é realizada, tempos de residência maiores tendem a converter quantidades menores dos metais de transição a sulfatos. A não realização da calcinação preliminar reduz ainda mais a contaminação de cobalto, manganês e níquel quando a razão molar é de *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25.

As análises DRX (2θ: 10-55º) das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos, podem ser vistas na **Figura 71**.

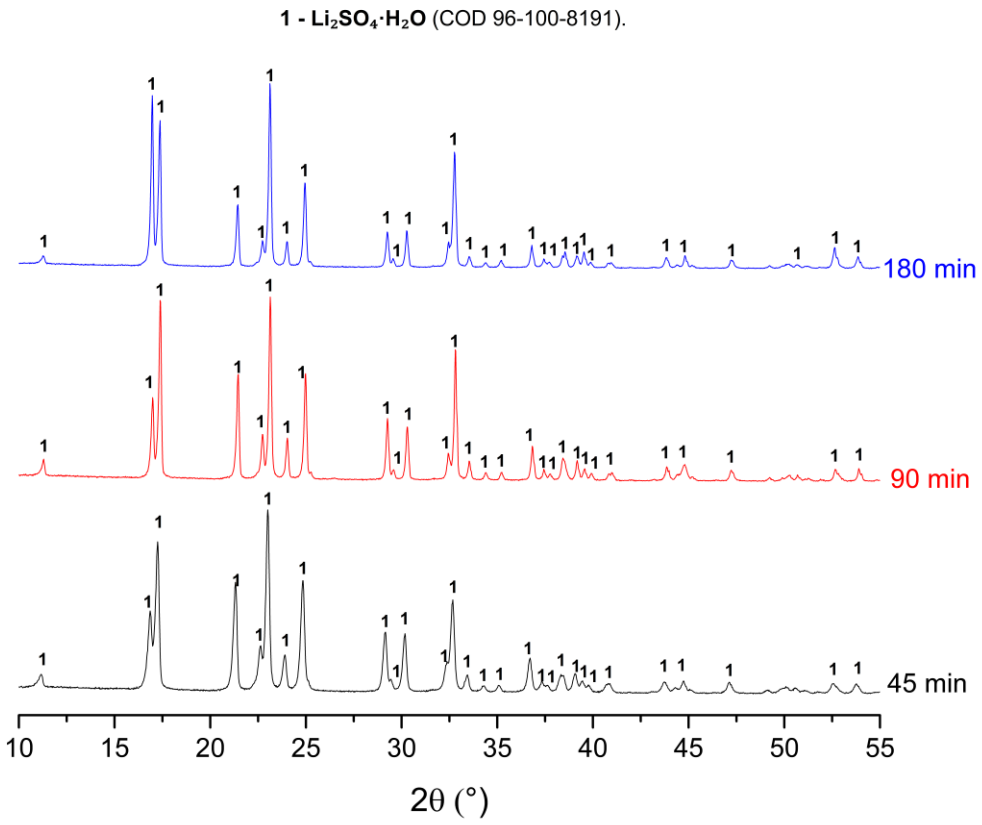


Figura 71 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos.

De forma consistente, a análise por DRX identificou apenas $Li_2SO_4·H_2O$ (1: COD 96-100-8191) nas amostras SP sem calcinação prévia, em todos os tempos avaliados (**Figura 71**). Esse comportamento foi atribuído à menor disponibilidade de H_2SO_4, associada ao fato de que o lítio tende a ser convertido em sulfato mais facilmente do que o níquel, o cobalto e o manganês (**Figura 10**).

As análises DRX (2θ: 10-55º) das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos, podem ser vistas na **Figura 72**.

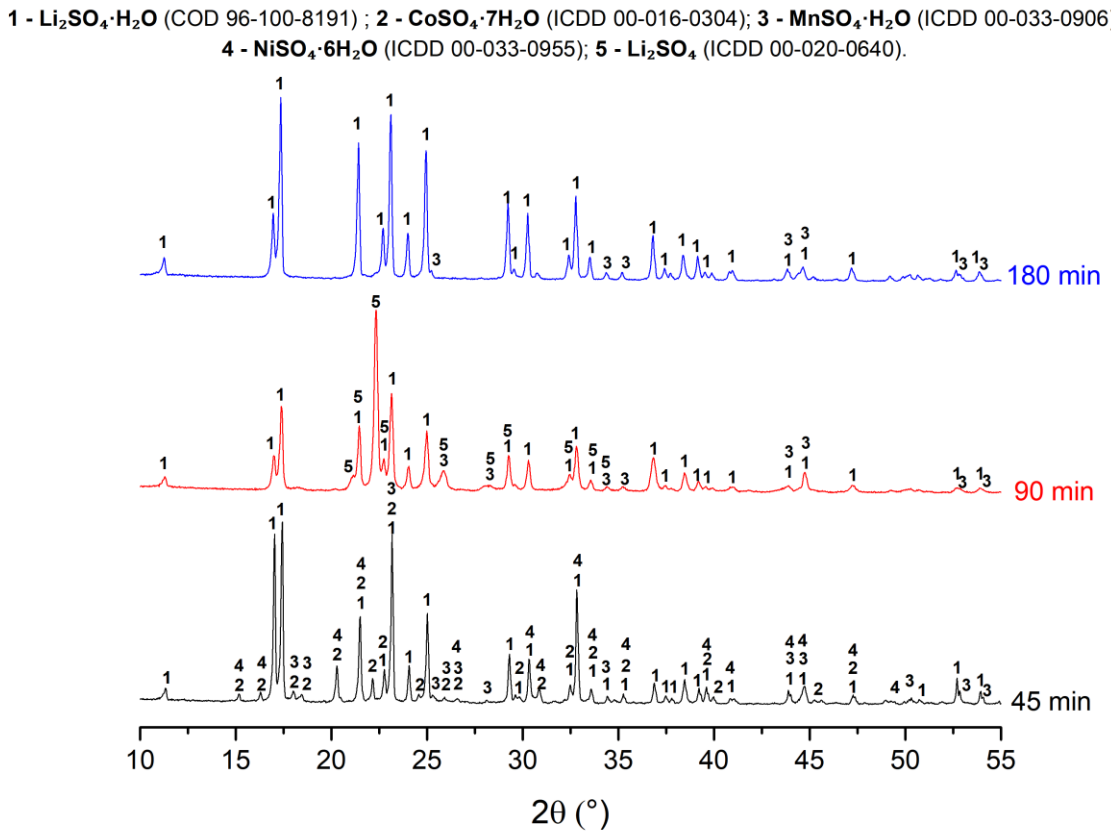


Figura 72 Análise DRX das amostras de sais precipitados (SP), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos.

Conforme indicado na **Figura 72**, $Li_2SO_4·H_2O$ (1: COD 96-100-8191), $CoSO_4·7H_2O$ (2: ICDD 00-016-0304), $MnSO_4·H_2O$ (3: ICDD 00-033-0906) e $NiSO_4·6H_2O$ (4: ICDD 00-033-0955) foram identificados na amostra de 45 minutos submetida à calcinação preliminar. Esse resultado refletiu o fornecimento adicional de energia, que permitiu a conclusão da sulfatação também para os metais de transição. Entretanto, $CoSO_4·7H_2O$ (2: ICDD 00-016-0304) e $NiSO_4·6H_2O$ (4: ICDD 00-033-0955) deixaram de ser identificados com o aumento do tempo para 90 e 180 minutos nas amostras calcinadas, indicando que esses sulfatos não se mantiveram estáveis nas condições prolongadas de reação (**Figura 72**). No caso da amostra SP de 90 minutos (**Figura 72**), verificou-se o aparecimento da fase Li_2SO_4 (5: ICDD 00-020-0640). Infelizmente, as taxas de extração de lítio ficaram entre 34 e 43% (**Tabela 23**), distanciando-se do objetivo principal desse trabalho que é recuperar o lítio.

A análise FRX das amostras FS está informada na **Figura 73**.

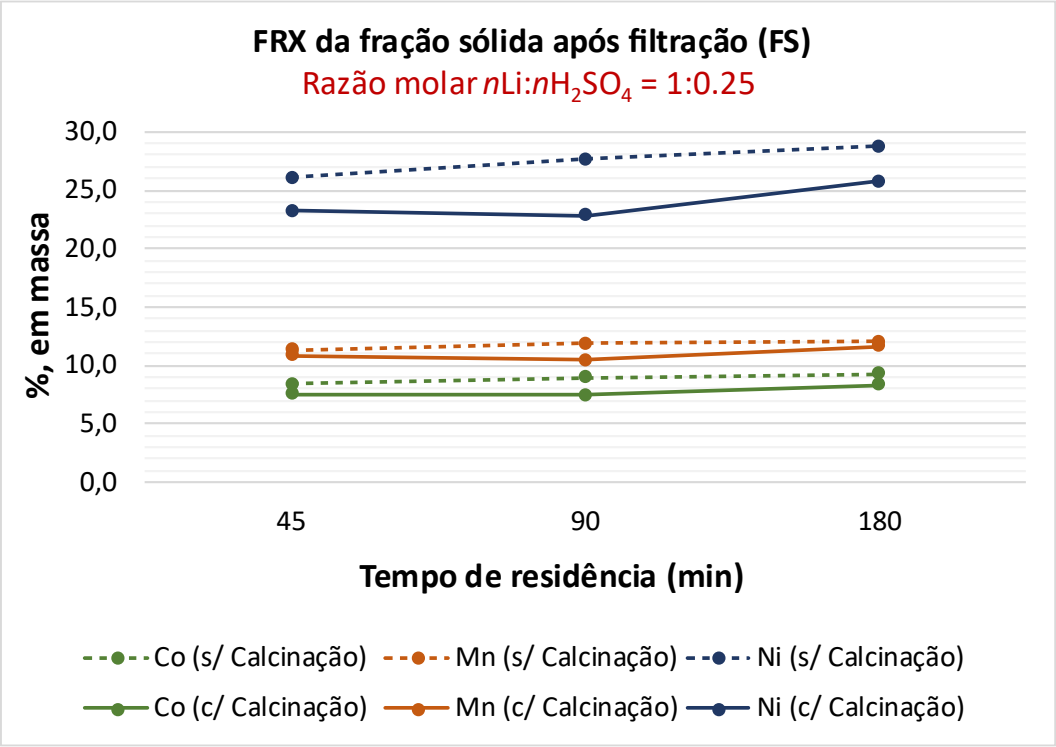


Figura 73 Concentrações das amostras de fração sólida após a filtração (FS) nas quais a razão molar foi *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, obtidas por análise FRX. Esses percentuais são relativos à massa da respectiva amostra FS.

Os resultados da análise FRX das amostras de fração sólida (**Figura 73**) informam também que as concentrações dos metais são menores nas amostras sem calcinação, estando coerentes com os resultados da **Tabela 24**.

As análises DRX das amostras da fração sólida (FS), obtidas por sulfatação térmica a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos podem ser vistas na **Figura 74**. As análises DRX das amostras FS obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos estão apresentadas na **Figura 75**.

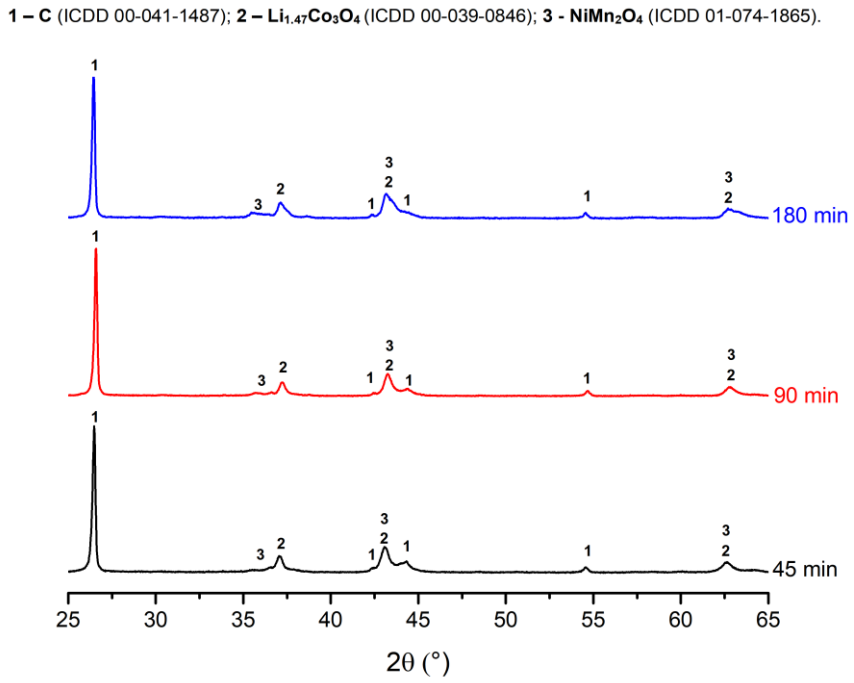


Figura 74 Análise DRX das frações sólidas (FS), obtidas por sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos.

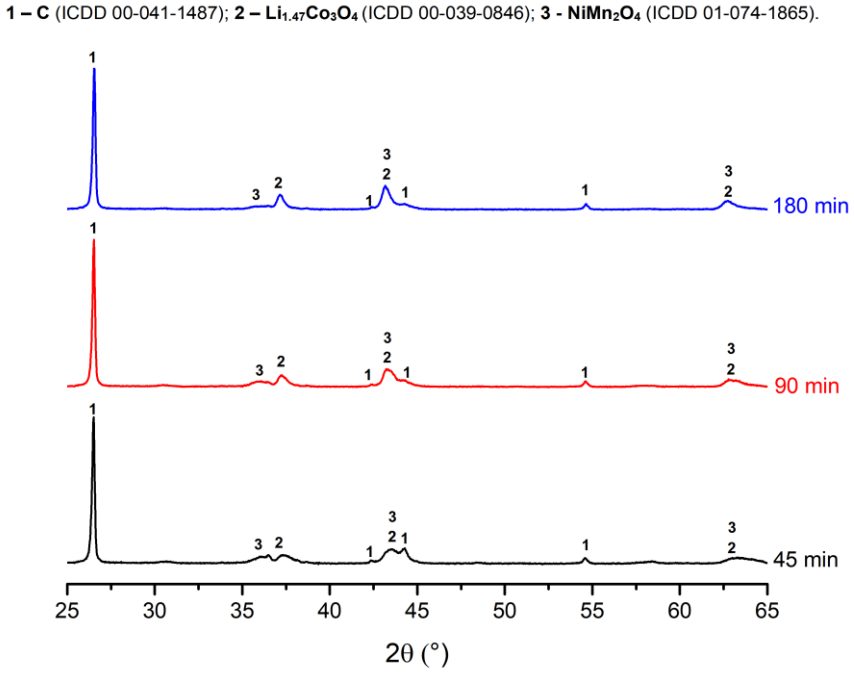


Figura 75 Análise DRX das frações sólidas (FS), obtidas por calcinação preliminar a 550 ºC por 30 minutos e posterior sulfatação térmica 2 de *black mass* NCM a 550 °C, na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, por 45, 90 e 180 minutos.

Conforme informado nas **Figura 74** e **Figura 75**, as fases C (1: ICDD 00-041-1487), $Li_{1.47}Co_3O_4$ (2: ICDD 00-039-0846) e $NiMn_2O_4$ (3: ICDD 01-074-1865) também foram formadas nas amostra de FS, independentemente da aplicação ou não da calcinação preliminar, na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25.

A **Figura 76** apresenta a visão geral da extração de lítio, níquel, cobalto e manganês em todas as condições testadas nesse estudo.

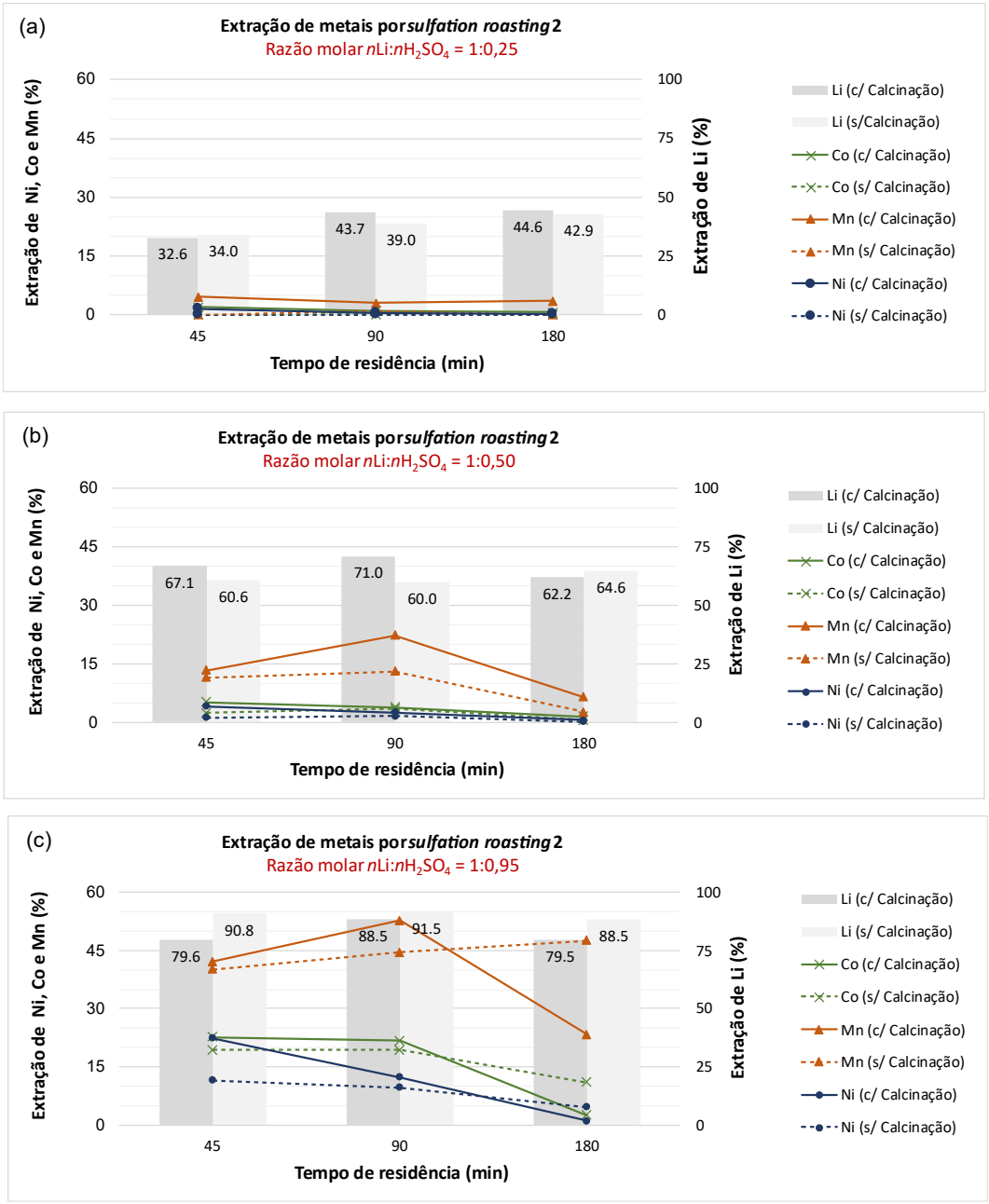


Figura 76 Taxas de extração dos metais pela sulfatação térmica 2 pelos tempos de residência, nas razões molares nLi:$n$$H_2SO_4$ (a) 0,25, (b) 0,50 e (c) 0,95.

Como pode ser visto na **Figura 76**, quanto maior a taxa de extração de lítio, maior foi a extração de cobalto, manganês e níquel. A redução da concentração de H_2SO_4 foi incapaz de reduzir o nível de contaminantes sem prejudicar a recuperação de lítio, visto serem diretamente proporcionais.

Nas razões molares de 0,5 e 0,95, as extrações de cobalto e níquel foram semelhantes nos tempos de residência de 45 e 90 minutos, mas foram reduzidas em 180 minutos. No caso do manganês, a extração aumentou em 90 minutos, tendo um pico, e se reduziu em 180 minutos. Tempos de sulfatação mais longos reduzem essa conversão devido à instabilidade dos sulfatos e à intensificação da oxidação dos metais de transição.

A calcinação preliminar permitiu que mais lítio fosse extraído nas razões molares de 0,25 e 0,5, em comparação com os resultados sem calcinação nas mesmas concentrações. Contudo, a calcinação preliminar extraiu menos lítio na razão molar de 0,95, quando comparada com os testes sem calcinação na mesma razão. Considerando a razão molar de 0,95, a calcinação preliminar é desnecessária para recuperar o lítio. Além disso, o nível de cobalto, manganês e níquel foi também menor sem a calcinação na razão molar de 0,95.

5.5.3.4 Coeficiente de correlação Pearson

Considerando o número de variáveis testadas e a necessidade de compreender quais estão correlacionadas, calculou-se os coeficientes de correlação de Pearson. A correlação de Pearson é uma medida estatística que avalia a força e a direção da relação linear entre duas variáveis quantitativas. Sabe-se que valores de correlação positivos indicam correlação positiva, e negativos indicam correlações negativas. Além disso, valores (em módulo) de:

- 0,9: indicam correlação muito forte;
- 0,7 a 0,9: indicam uma correlação forte;
- 0,5 a 0,7: indicam uma correlação moderada;
- 0,3 a 0,5: indicam uma correlação fraca; e
- 0 a 0,3: indicam uma correlação desprezível.

As variáveis avaliadas foram a existência ou não de calcinação preliminar, a concentração de H_2SO_4, o tempo de residência da sulfatação térmica, as extrações de lítio, cobalto, manganês

e níquel. Os coeficientes de correlação de Pearson da análise das 54 amostras estão informados na **Tabela 25**.

Tabela 25 Coeficientes de correlação de Pearson das amostras de *black mass* NCM3, submetidas à sulfatação térmica 2, obtidos pela análise de dados do Microsoft Excel .

	C_P [1]	R_M (nLi:$n$$H_2SO_4$) [2]	T_R (min) [3]	E_{Li} [4]	E_{Co} [5]	E_{Mn} [6]	E_{Ni} [7]
C_P	1,00						
R_M (nLi:$n$$H_2SO_4$)	0,00	1,00					
T_R (min)	0,00	0,00	1,00				
E_{Li}	-0,01	0,94	0,00	1,00			
E_{Co}	0,08	0,83	-0,30	0,78	1,00		
E_{Mn}	0,04	0,91	-0,11	0,89	0,92	1,00	
E_{Ni}	0,14	0,71	-0,29	0,63	0,94	0,79	1,00

[1] C_P: calcinação preliminar, sendo 1 para amostra com calcinação, e 0 para amostra sem calcinação;
[2] R_M: razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$, cujos valores são 0,25 ou 0,50 ou 0,95;
[2] T_R: tempo de residência a 550 °C, cujos valores são 45 ou 90 ou 180 minutos;
[4] E_{Li} (%): taxa de extração de lítio por sulfatação térmica e lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original;
[5] E_{Co} (%): taxa de extração de cobalto por sulfatação térmica e lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original;
[6] E_{Mn} (%): taxa de extração de manganês por sulfatação térmica e lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original; e
[7] E_{Ni} (%): taxa de extração de níquel por sulfatação térmica e lixiviação aquosa, em relação a amostra de *black mass* original.

Com base nos valores informados na **Tabela 25**, conclui-se que

- A correlação da calcinação preliminar em relação às taxas de extração de metais é desprezível;
- O tempo de residência não tem correlação com a extração de lítio;
- O aumento do tempo tem em uma correlação fraca em reduzir a extração de cobalto e níquel, e uma correlação desprezível em reduzir a extração do manganês;
- A extração de lítio está fortemente correlacionada com a extração de manganês, e extração de cobalto está altamente correlacionada com a extração de manganês e níquel;
- O aumento da razão molar tem uma correlação muito forte com o aumento das taxas de extração de lítio e manganês, mas a correlação com o cobalto e níquel é forte.

Portanto, a concentração de H_2SO_4 é a variável mais correlacionada com a extração de metais (**Tabela 25**).

5.5.3.5 Análise estatística para comparação de grupos amostrais

Os resultados completos da análise estatística dos valores de extração de lítio estão detalhados na seção **ANEXOS**, sob o capitulo **9.3 Análise estatística para comparação de grupos amostrais**.

Na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95, os dados apresentaram distribuição normal, conforme indicado pelo teste de Shapiro–Wilk (p = 0,163; p > 0,05). O teste de Levene indicou ausência de homogeneidade das variâncias (p = 0,040; p < 0,05). No entanto, a aplicação da ANOVA de dois fatores é considerada apropriada, uma vez que o pressuposto de normalidade foi atendido e todos os grupos amostrais apresentaram tamanhos iguais, condição sob a qual a ANOVA é robusta à violação da homocedasticidade. Os resultados da ANOVA de dois fatores indicaram que a calcinação preliminar (p = 0,004; p > 0,001) e o tempo de sulfatação térmica (p = 0,092; p > 0,001), não apresentaram efeito estatisticamente significativo. A interação entre os fatores calcinação e tempo de sulfatação térmica (p = 0,309; p > 0,001) também não apresentaram efeito estatisticamente significativo.

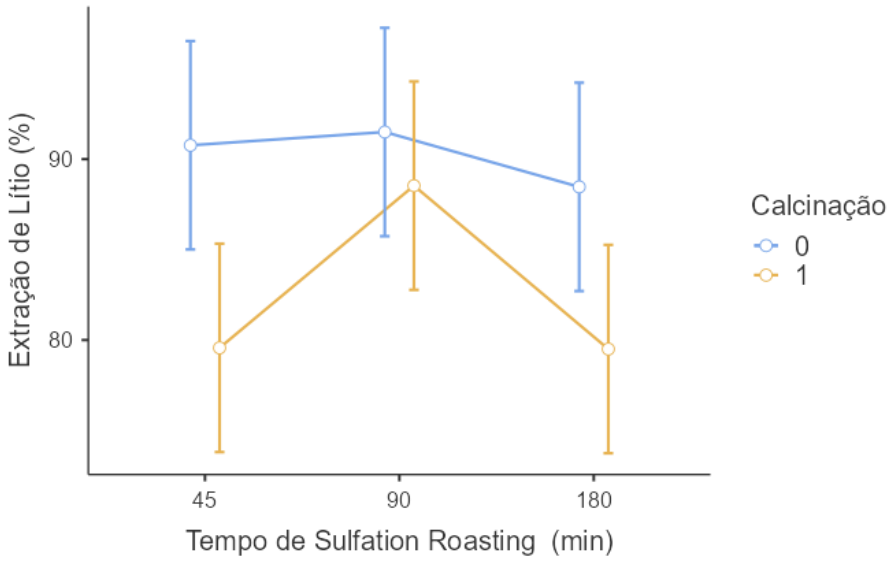


Figura 77 Médias marginais estimadas de extração de lítio para a razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95. As barras de erro representam os valores dentro do intervalo de confiança de 95%.

Como pode ser visto na **Figura 77**, as extrações de lítio obtidas nos tempos de 45, 90 e 180 minutos não diferem estatisticamente entre si, independentemente da aplicação da calcinação preliminar. Assim, recomenda-se a condição operacional associada ao menor consumo energético, correspondente ao tempo de 45 minutos sem calcinação preliminar. Para mais detalhes, veja **9.3.1 Razão molar nLi:nH2SO4 = 1:0,95** em **ANEXOS**.

Na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50, os dados apresentaram distribuição normal, conforme indicado pelo teste de Shapiro–Wilk (p = 0,308; p > 0,05). O teste de Levene confirmou a homogeneidade das variâncias (p = 0,232; p > 0,05), atendendo aos pressupostos necessários para a aplicação da análise de variância.

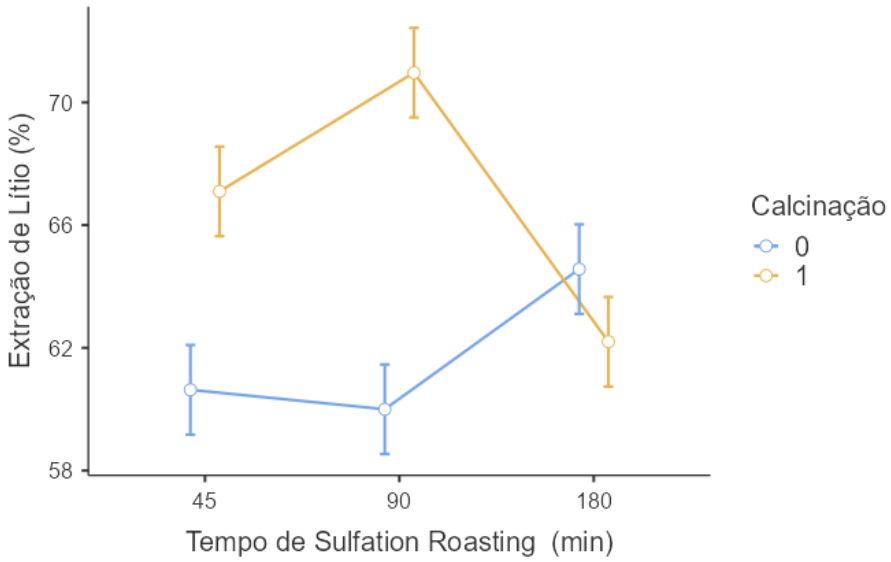


Figura 78 Médias marginais estimadas de extração de lítio para a razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50. As barras de erro representam os valores dentro do intervalo de confiança de 95%.

Como pode ser visualizado na **Figura 78**, não existe diferença estatística na extração de lítio se houver ou não houver a calcinação preliminar no tempo de 180 minutos. Quando não se usa a calcinação preliminar, não existe diferença estatística entre 45 e 90 minutos, mas a extração é maior em 180 minutos. Quando se usa a calcinação preliminar, existe diferença estatística entre as médias de cada tempo, sendo que 90 minutos resulta na maior extração de lítio. Quando a razão molar é nLi:nH_2SO_4 = 1:0,50, recomenda-se calcinação preliminar e tempo de 90 minutos para se atingir a máxima extração de lítio. Para mais detalhes, veja **9.3.2 Razão molar nLi:nH2SO4 = 1:0,50**, em **ANEXOS**.

Na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25, a distribuição é normal devido p = 0,230 ou p > 0,05. As variâncias não são homogêneas porque p = 0,033 ou p < 0,05, mas o teste ANOVA de dois fatores pode ser aplicado devido às exigências já discutidas. No teste ANOVA, o fato de p < 0,001 quando se analisa os tempos de sulfatação térmica indica que pelo menos uma média é diferente estatisticamente.

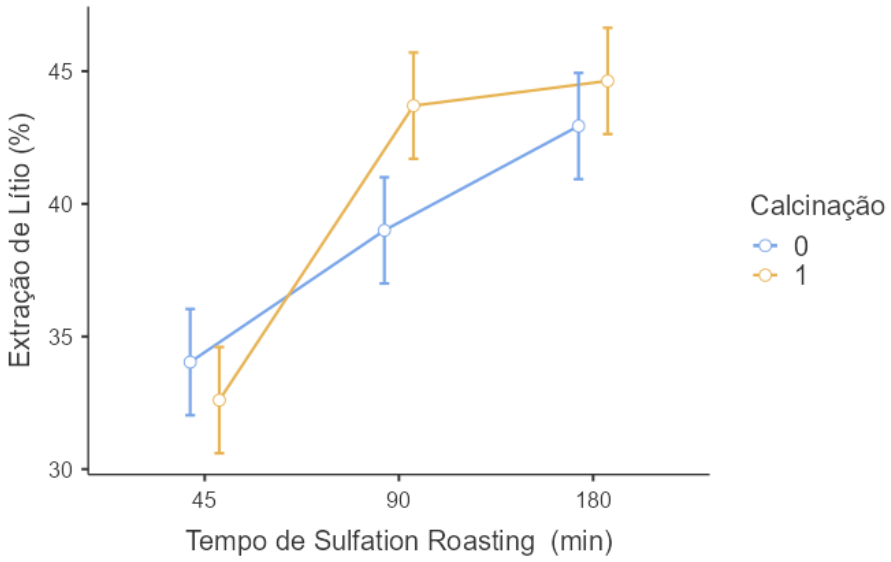


Figura 79 Médias marginais estimadas de extração de lítio para a razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25. As barras de erro representam os valores dentro do intervalo de confiança de 95%.

Conforme exposto na **Figura 79**, as médias são estatisticamente semelhantes em 90 e 180 minutos com ou sem a calcinação preliminar. Porém, o tempo de 45 minutos resulta em médias diferentes em relação a 90 ou 180 minutos. Considerando o tempo de 45 minutos, não existe diferença estatística nas médias de extrações de lítio das amostras com ou sem calcinação preliminar. No tempo de 180 minutos, a calcinação preliminar também não resultou em médias diferentes estatisticamente. A calcinação preliminar aumentou a extração de lítio no tempo de 90 minutos. Para mais detalhes, veja **9.3.3 Razão molar nLi:nH2SO4 = 1:0,25**, em **ANEXOS**.

5.5.3.6 Índice de sucesso (S)

A fim de identificar o grupo de parâmetros que causou os melhores resultados, gerou-se um índice de sucesso (S) de cada amostra, tendo como objetivo maximizar a extração de lítio, com o menor tempo de forno e consumo de H_2SO_4 possíveis. Os índices de sucesso médio para

cada grupo de parâmetros testados, calculados a partir da **Equação 10**, estão informados na **Tabela 26**, em ordem decrescente.

Tabela 26 Índices de sucesso das amostras de *black mass* NCM3, submetidas à sulfatação térmica 2.

S [1]	C_P [2]	R_M (*n*Li:*n*H_2SO_4) [3]	T_R (min) [4]
8748,5	0	0,95	45
8237,5	0	0,95	90
7466,8	0	0,95	180
6766,6	1	0,95	90
6573,8	1	0,95	180
5350,7	1	0,95	45
4612,2	1	0,50	90
4038,5	1	0,50	45
3514,6	0	0,50	180
3114,8	0	0,50	90
3050,0	0	0,50	45
3038,7	1	0,50	180
1727,3	1	0,25	90
1460,7	1	0,25	180
1402,4	0	0,25	90
1317,0	0	0,25	180
1131,8	1	0,25	45
1086,3	0	0,25	45

[1] S: índice de sucesso, calculado pela **Equação 10**.
[2] C_P: calcinação preliminar, sendo 1 para amostra com calcinação, e 0 para amostra sem calcinação;
[3] R_M: razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4, cujos valores são 0,25 ou 0,50 ou 0,95;
[4] T_R: tempo de residência a 550 °C, cujos valores são 45 ou 90 ou 180 minutos.

Conforme a **Tabela 26**, O conjunto de parâmetros com melhor desempenho foi a razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95, sem calcinação e tempo de 45 minutos (S = 8748,5), resultando em recuperação de 90,8% de lítio. A segunda melhor condição foi obtida com os mesmos parâmetros, mas com 90 minutos de reação (S = 8237,5), alcançando recuperação de 91,5% de lítio. No entanto, o tempo de processo foi o dobro e a extração de manganês foi maior, 44,5, em comparação com 40,1 na condição de 45 minutos (**Figura 76**). A razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25, sem calcinação, com tempo de residência de 45 minutos teve o menor do índice de

sucesso (S = 1086,3) devido à extração de lítio ter sido em torno de 34,0 % (**Figura 76**). Com bases nesses resultados, os parâmetros ótimos para a sulfatação térmica foram razão molar de 0,95, sem calcinação preliminar e tempo de residência de 45 minutos.

O papel da concentração de H_2SO_4 foi fundamental, de forma que não foi possível reduzir o consumo de reagente. Por outro lado, o menor tempo de residência testado foi suficiente para atingir extração de lítio acima de 90%, e a calcinação preliminar foi dispensável. Logo, o consumo de energia foi otimizado dentre os parâmetros avaliados. Os resultados dessa tese indicaram que é possível reduzir o tempo de residência em 25%, em comparação com os resultados do estudo de CHEN et al. (2021), mas a concentração de reagente deve ser a mesma, isto é, nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,95. Sugere-se que estudos futuros considerem o emprego de relações molares superiores a 0,95, com o objetivo de atingir 100 % de extração de lítio. Recomenda-se, adicionalmente, a investigação de tempos de residência inferiores a 45 minutos, a fim de determinar o tempo mínimo capaz de assegurar níveis equivalentes de extração (90,8 ± 3,3%). Também se propõe a avaliação da lixiviação aquosa em condições mais brandas, explorando temperaturas inferiores a 80 °C e tempos menores que 120 minutos.

5.6 Proposta de rota geral e balanço de massa

Nesta seção é apresentada a proposta de rota geral para a recuperação de lítio a partir da *black mass* de baterias íon-lítio, bem como o balanço de massa correspondente às principais etapas de todo o processo sugerido. O objetivo é consolidar os resultados experimentais obtidos e propor uma sequência integrada de operações unitárias. Considerando os resultados obtidos, a rota geral proposta para recuperação de lítio a partir de células íon-lítio está delineada na **Figura 80**.

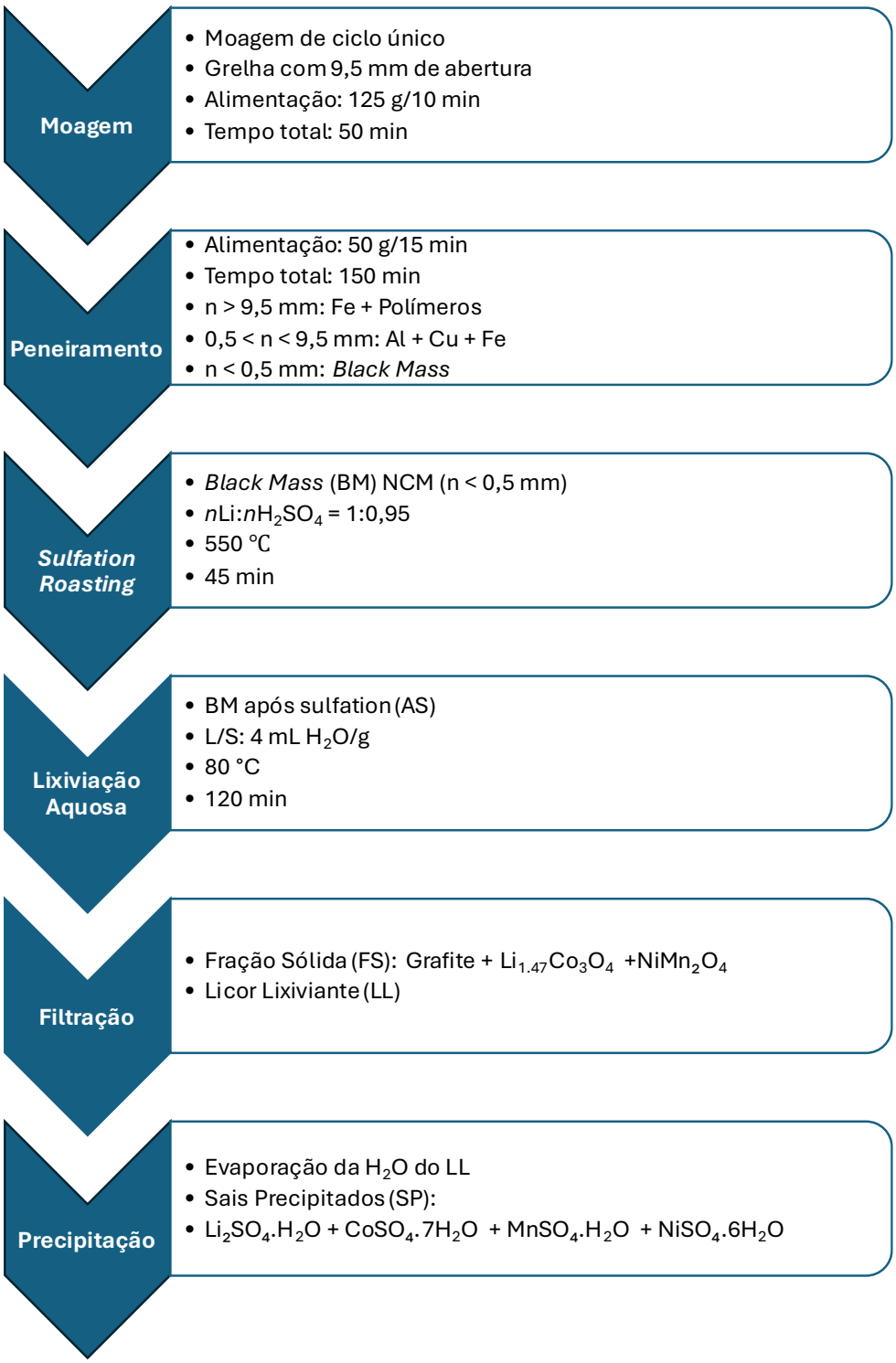


Figura 80 Fluxograma da proposta de rota para recuperação de lítio de células íon-lítio veiculares.

Conforme delineado na **Figura 80**, a rota proposta envolve (1) moagem, (2) peneiramento em diferentes frações granulométricas, e (3) sulfatação térmica da *black mass* (BM). A próxima etapa foi a (4) lixiviação aquosa da *black mass* após *sulfation* (AS), bem como (5) filtração para separar a fração sólida (FS) do licor lixiviante (LL). A FS, composta por grafite e óxidos, correspondeu a 62,6 % da BM. A água do LL foi evaporada para a (6) precipitação de sulfatos de lítio, cobalto, manganês e níquel (SP).

O primeiro estágio da rota proposta envolve a liberação do conteúdo interno das células por meio de moagem. No peneiramento, a *black mass* ($n < 0,5$ mm) seria separada dos outros materiais, como alumínio, ferro e cobre. As taxas de alimentação para a moagem e o peneiramento mencionadas na **Figura 80** foram adequadas à escala laboratorial, entretanto, elas devem ser alteradas em escala industrial de forma proporcional a capacidade dos equipamentos projetados. Na moagem/peneiramento industrial, sistemas sucção de poeira, ciclones, depuradores, precipitadores eletrostáticos e filtros de manga são usados (WANG; GAUSTAD; BABBITT, 2016).

Um balanço de massa (em kg) foi calculado a partir do processamento de 1000 kg de células NCM, considerando a perda de 3,9% de material na moagem na forma de pó, cujo valor foi identificado na moagem das células NCM. O cálculo para cada fração granulométrica considerou as concentrações informadas na **Tabela 10**. O balanço de massa foi feito em duas etapas para facilitar o entendimento, na qual o primeiro fluxograma foi focado no Al, Cu e Fe (**Figura 81**) e o segundo fluxograma destaca os materiais catódicos (Li, Co, Mn e Ni) (**Figura 82**).

Na **Figura 81**, as quantidades de alumínio, cobre, ferro em cada fração granulométrica estão detalhadas. O conteúdo de grafite, separadores poliméricos, ligante, solvente orgânico residual e oxigênio do material catódico também está informado na categoria “Outros”.

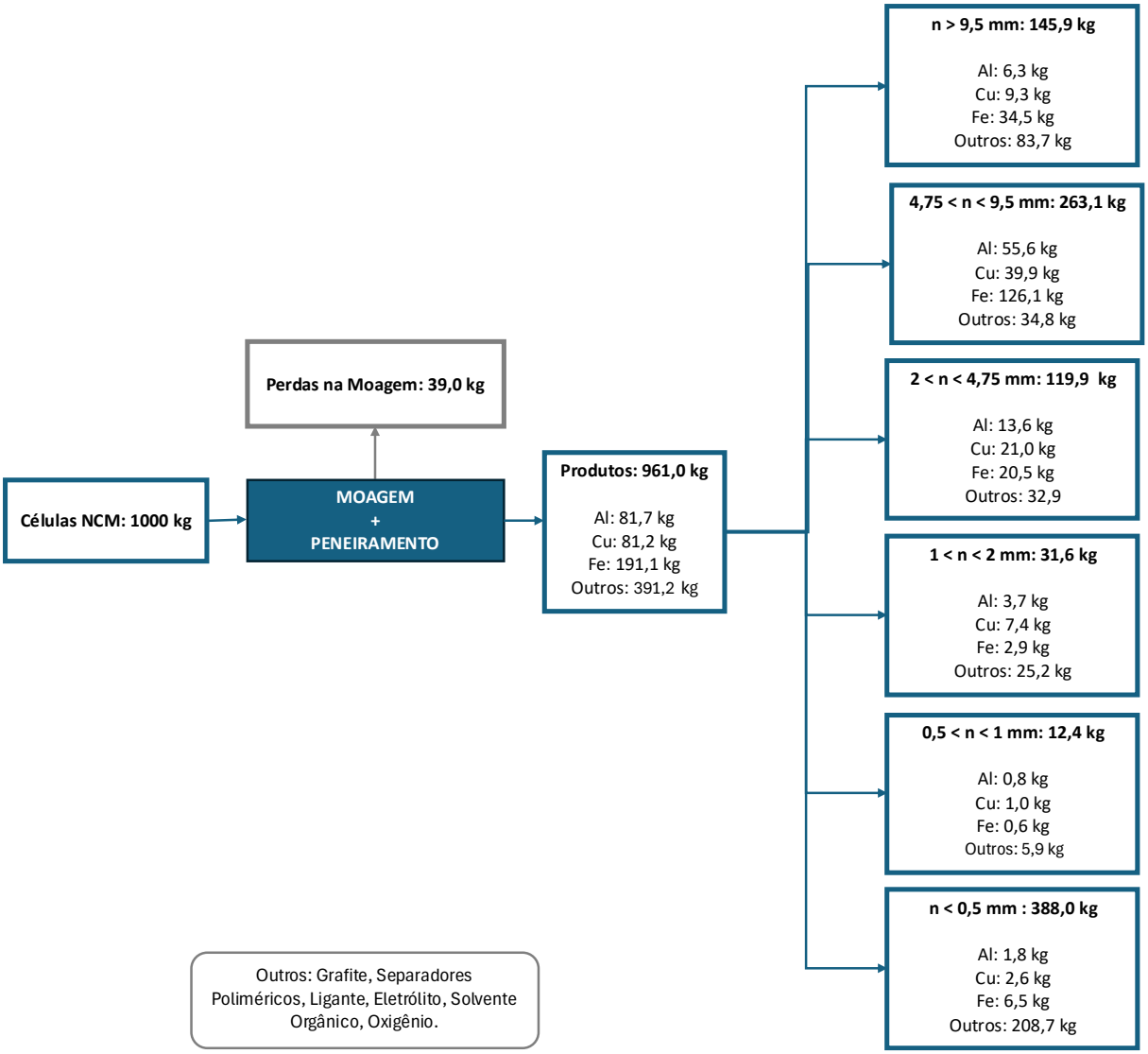


Figura 81 Balanço de massa do processo de moagem e peneiramento de 1000 kg de células NCM, detalhando as quantidades de alumínio, cobre e ferro em cada fração granulométrica.

Houve uma tendência de os separadores poliméricos e o ferro da carcaça se concentrarem na fração n > 9,5 mm (**Figura 36**). Contudo, alumínio, cobre e ferro continuaram associados e distribuídos em uma faixa de tamanhos de partículas mais ampla (0,5 < n < 9,5 mm). Como pode ser visto na **Figura 81**, a moagem e peneiramento foram insuficientes para separar esses materiais. Outros estudos também aplicaram etapas adicionais à moagem e ao peneiramento, tais como:

- *Separação magnética* para isolar o ferro (Tedjar e Foudraz 2010; Zhang et al. 2014; Velázquez-Martínez et al. 2019);

- *Separação eletrostática* para segregar polímeros de condutores (SILVEIRA et al., 2017; WIDIJATMOKO et al., 2020);
- *Mesa gravimétrica* para separar os polímeros do alumínio e cobre (TEDJAR e FOUDRAZ 2010);
- *Flotação* para separar polímeros, cobre e alumínio (SANEIE et al., 2022); e
- *Correntes parasitas* (ou *Eddy Current*) para separar polímeros, cobre e alumínio (BI et al., 2019).

A recuperação desses metais a partir de baterias íon-lítio pode ser menos vantajosa em comparação a outras fontes secundárias mais puras (como latas de alumínio), devido à presença de impurezas e à complexidade da mistura de materiais. A viabilidade econômica da recuperação desses metais dependerá de aspectos econômicos e normativos, como a implementação de metas obrigatórias de reciclagem de baterias íon-lítio, incentivos financeiros e créditos de carbono. Além disso, o aumento do volume de baterias em fim de vida pode proporcionar ganhos de escala e aprimorar a logística de coleta e classificação, favorecendo a competitividade da reciclagem de ferro, alumínio e cobre nesse cenário.

Com respeito aos outros metais provenientes do material catódico (Li, Co, Mn e Ni), o balanço de massa, desde o pré-tratamento mecânico até a precipitação de sulfatos está detalhado na **Figura 82**.

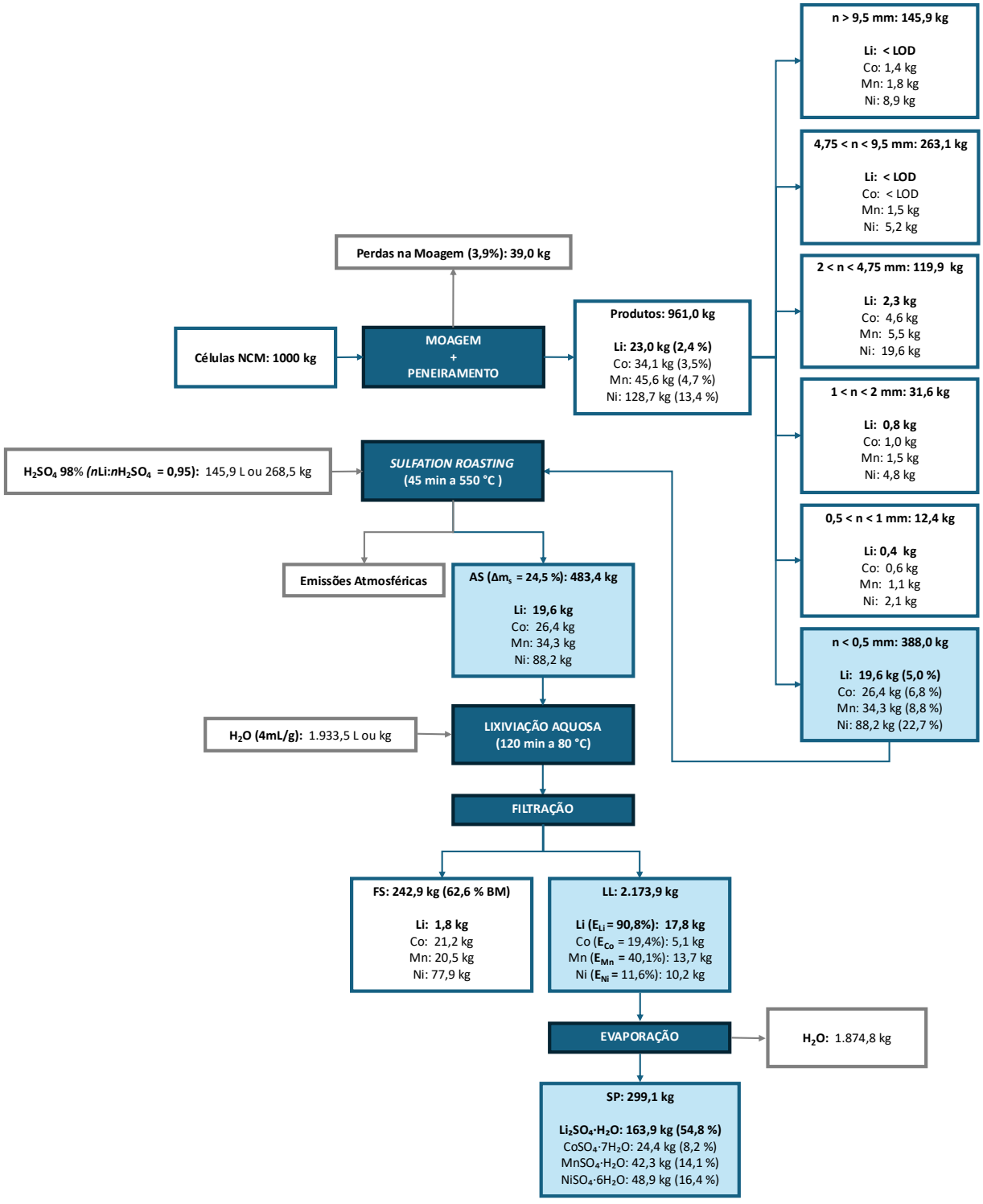


Figura 82 Balanço de massa, desde o pré-tratamento mecânico de 1000 kg de células NCM até a precipitação de sulfatos, detalhando as quantidades de lítio, cobalto, manganês e níquel.

Como pode ser visto na **Figura 82**, 19,6 kg de lítio foram concentrados na fração granulométrica n < 0,5 mm pelo peneiramento, isto é, 85,2 % dos 23,0 kg de lítio que saíram

da moagem. O restante do lítio foi perdido nas granulometrias maiores que 0,5 mm. Dos 19,6 kg de lítio da *black mass*, 17,8 kg de lítio foram precipitados por sulfatação térmica, sendo que 1,8 kg não foram convertidos a sulfatos e permaneceram como óxido na fração sólida obtida após a filtração (FS). Por isso, sugere-se que estudos futuros avaliem o uso de uma razão molar de H_2SO_4 maior que a utilizada neste trabalho. No balanço geral, 77,4 % do lítio que saiu da moagem foi recuperado como sulfato.

Conforme indicado na **Figura 82**, para o tratamento por sulfatação térmica de 388,0 kg de *black mass* com teor de lítio de 5,1% são necessários 145,9 L (268,5 kg) de H_2SO_4 98%. Como comparação, CHEN e HO (2018) recuperaram lítio e outros metais por via hidrometalúrgica, lixiviando material de cátodo NCM com H_2SO_4 2 M e 10% v/v de H_2O_2, empregando uma razão de 30 mL/g. Nessas condições, seriam requeridos 11.641,3 L de solução para lixiviar 388,0 kg de *black mass*, o que corresponde ao consumo de 1.266,5 L (2.330,2 kg) de H_2SO_4 98% e 1.164,1 L de H_2O_2. Portanto, o consumo de H_2SO_4 no processo de sulfatação térmica proposto representaria apenas 11,5% do valor requerido pelo método hidrometalúrgico descrito por CHEN e HO (2018).

As emissões gasosas geradas durante o processo de sulfatação térmica não foram analisadas quimicamente nem quantificadas na exaustão do forno, porém é essencial realizar essas análises em próximos estudos. A literatura informa que as emissões podem ser de SO_2 (LIN et al., 2020), mas uma alternativa é recircular o enxofre de volta ao processo na forma de SO_4^{2-} para extrair mais lítio, reduzindo o impacto ambiental das emissões atmosféricas (LIN et al., 2019). Sistemas de lavagem de gases com soluções alcalinas também são usados (CHEN et al., 2021).

Também sobre as emissões atmosféricas, LOMBARDO et al. (2021) explicaram que os materiais orgânicos presentes no material ativo de células NCM, sob atmosfera oxidante, geram CO_2 e CO (LOMBARDO et al., 2021). Contudo, a proposta dessa tese (sem calcinação, com razão molar de 0,95 e tempo de 45 minutos), apresentou um aumento de massa de 24,5% — o maior de todas as condições estudadas (**Tabela 19**). Nessa condição, obteve-se uma taxa de extração de lítio de 90,8%, a segunda maior dentre as avaliadas (**Figura 76c**). Ao aumentar o tempo de reação para 90 minutos, alcançou-se a maior taxa de extração de lítio (91,5 %; **Figura 76c**), porém a variação de massa foi reduzida para 9,2%, sugerindo uma quantidade maior de carbono que foi oxidado em 90 minutos do que em 45 minutos (**Tabela 19**). Portanto, o conjunto de parâmetros sem calcinação, com razão molar de 0,95 e tempo de 45 minutos, pode

estar associado a menores emissões gasosas em comparação às demais condições analisadas. No entanto, análises são indispensáveis para confirmar essa hipótese.

Outro ponto crítico sobre emissões e formação de compostos tóxicos, é a presença do PVDF (ligante) na *black mass* a ser submetida ao tratamento de sulfatação térmica a 550 °C, sob atmosfera oxidante. Embora o PVDF constitua apenas 1–2% da massa do material do cátodo, o grande volume de baterias desativadas torna a remoção de flúor um desafio (YAN et al., 2025). LOMBARDO et al. (2021) observaram que a degradação do PVDF começa em torno de 450 °C, sob atmosfera oxidante, liberando gás contendo HF e o monômero fluoreto de vinilideno (VDF). A formação de HF durante o tratamento foi confirmada após tratamento por 150 minutos a 550 °C. Ademais, CHOI e KIM (2012) assim como DIAZ et al. (2019) demonstraram que fluoreto aromático e dioxinas fluoradas podem ser gerados. Por isso, pré-tratamentos para a remoção do PVDF se tornam necessários. Em função disso, YAN et al. (2025) propuseram pirólise a 600° C, em duas etapas para a desfluoração do PVDF, mantendo uma atmosfera de CO_2 por 30 minutos, seguida por 90 minutos de atmosfera de N_2.

Na **Figura 82**, indicou-se 1.933,5 L de água para a lixiviação aquosa de 483,4 kg de *black mass* após a sulfatação térmica (AS), para atender a proporção de 4 mL/g. Em escala industrial, a água empregada no processo de lixiviação aquosa poderia ser reutilizada por meio de recirculação ao longo de múltiplos ciclos, sem necessidade de tratamento prévio, desde que respeitados os limites de solubilidade dos sais formados. O número ideal de ciclos de recirculação pode ser objeto de estudos futuros. Antes de atingir o ponto de saturação, a evaporação da solução, visando à precipitação dos sais, poderia ser integrada a um sistema de condensação, possibilitando a recuperação da fração hídrica. Outros aspectos que podem ser investigados incluem a redução da razão líquido-sólido e a possibilidade de conduzir a lixiviação em temperatura ambiente. A análise da viabilidade dessas modificações deve contemplar tanto o balanço energético do processo quanto as taxas de extração dos metais.

Como pode ser visto na **Figura 82**, 299,1 kg de sais de sulfatos seriam precipitados (SP) a partir de 1000 kg de células NCM. Na fração SP, 54,8 % seria $Li_2SO_4.H_2O$, 16,4 % seria $NiSO_4.6H_2O$, 14,1 % seria $MnSO_4.H_2O$, e 8,2 % seria $CoSO_4.7H_2O$. Com respeito à contaminação de outros metais em SP, seriam encontrados apenas 50 g de alumínio, 10 g de cobre e 10 g de ferro, considerando os percentuais de extração encontrados em LL.

A fim de promover a purificação do $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ e remover as impurezas provenientes dos metais de transição, diferentes rotas de separação podem ser aplicadas diretamente à fração líquida (LL). Entre as principais técnicas destacam-se:

- *Cristalização fracionada*, processo fundamentado nas diferenças de solubilidade dos sais em função da temperatura e da concentração da solução (AL-MUTAZ; WAZEER, 2014; MA et al., 2020; SIGMA ALDRICH, 2025);
- *Precipitação seletiva*, obtida mediante o ajuste controlado do pH (SONG; ZHAO, 2018; PENG et al., 2019; GU et al., 2020; HE; LIU, 2020);
- *Extração por solvente* (ou *extração líquido-líquido*), que pode utilizar solventes orgânicos para promover a separação seletiva dos íons metálicos (NGUYEN et al., 2014; ZHANG et al., 2022);
- *Troca iônica*, técnica na qual resinas seletivas promovem a remoção de cátions específicos da solução (STRAUSS et al., 2021); e
- *Eletrodiálise*, processo em que os íons de cargas distintas são transportados seletivamente através de membranas de troca iônica sob a aplicação de um potencial elétrico entre ânodo e cátodo (SONG; ZHAO, 2018; CHAN; MALIK; AZIMI, 2022).

Como apresentado na **Figura 82**, a fração sólida (FS), com massa total de 242,9 kg, teria 21,2 kg de cobalto e 77,9 kg de níquel. A recuperação desses metais poderia ser realizada por meio de processos pirometalúrgicos, nos quais os óxidos metálicos são reduzidos às suas formas metálicas ou convertidos em ligas de cobalto e níquel, utilizando o grafite como agente redutor (LIU et al., 2019).

Em suma, a rota geral proposta demonstrou viabilidade técnica da recuperação de lítio a partir da *black mass* de baterias íon-lítio, integrando etapas mecânicas e químico-térmicas. O balanço de massa obtido evidenciou a recuperação de lítio superior a 77% por meio de uma estratégia que consome menos ácido sulfúrico que uma rota hidrometalúrgica tradicional. Entretanto, existem pontos críticos que demandam ajuste de parâmetros, como a remoção prévia do PVDF e a mitigação de emissões gasosas durante a sulfatação térmica. Os resultados consolidaram uma base experimental para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis

de reciclagem, representando um passo em direção à valorização de resíduos de baterias íon-lítio e à promoção de uma economia circular para os materiais estratégicos envolvidos.

6 CONCLUSÕES

Caracterização das Células Íon-Lítio: A caracterização realizada está de acordo com a literatura, e demonstra que as células NCM apresentaram maior concentração de metais valiosos, como cobalto e níquel, em comparação com as células LFP, que possuem maior teor de ferro e fósforo. O teor de lítio encontrado foi similar para ambos os tipos de células.

Pré-Tratamento Mecânico: É possível obter um concentrado de lítio na fração com granulometria n < 0,5 mm por meio de um processo simplificado de moagem e peneiramento.

Potencial Econômico e Impacto Ambiental: O potencial econômico estimado das células NCM (5.525 USD/t) foi 1,9 vezes maior do que o das células LFP (2.849 USD/t). A *black mass* NCM foi estimada em até 3.644 USD/t, enquanto a *black mass* LFP em até 856 USD/t. Em termos de impacto ambiental, a reciclagem da *black mass* de células NCM é prioritária, pois a sua produção primária está associada a emissões de CO_2 e risco de escassez maiores que das células LFP, devido a presença de cobalto e níquel.

Recuperação de Lítio via Sulfatação Térmica com Na_2SO_4: A rota de sulfatação térmica com Na_2SO_4 mostrou-se ineficaz para a recuperação de lítio a partir da *black mass* LFP, apresentando taxas de extração inferiores a 6%. Para a *black mass* NCM, a extração alcançou cerca de 20%, cujo valor foi insuficiente para justificar a aplicação de um processo a 750 °C. Com base em dados da literatura, a atmosfera deveria ser mais oxidante para *black mass* LFP e mais redutora para *black mass* NCM para elevar a extração do lítio.

Recuperação de Lítio via Sulfatação Térmica com H_2SO_4: A rota utilizando H_2SO_4 a 550 °C (razão molar $nLi:nH_2SO_4$ = 1:0,95) apresentou extração de lítio de 90,8% a partir da *black mass* NCM, com tempo de residência de apenas 45 minutos, representando uma redução de 75% em relação aos tempos reportados na literatura. Entretanto, observou-se a extração concomitante de Co (19,4%), Mn (40,1%) e Ni (10,2%), o que demanda etapas subsequentes de purificação. Além disso, o processo proposto destacou-se pelo menor consumo de H_2SO_4 quando comparado a uma rota hidrometalúrgica convencional, uma vez que a quantidade de ácido utilizada correspondeu a apenas 11,5% daquela requerida em uma lixiviação tradicional com H_2SO_4, evidenciando seu potencial para aplicação industrial.

7 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS ESTUDOS

Com base nos resultados obtidos e nas limitações identificadas durante a pesquisa, sugere-se que os próximos estudos abordem os seguintes tópicos para aprimorar a eficiência e a viabilidade da reciclagem de células íon-lítio:

Ajuste de parâmetros de Parâmetros da Sulfatação Térmica: Empregar relações molares nLi:$n$$H_2SO_4$ superiores a 0,95 para buscar 100% de extração de lítio, tanto para *black mass* NCM (sob atmosfera redutora) quanto para LFP (sob atmosfera oxidante). Testar temperaturas diferentes para verificar se é reduzida a extração do cobalto, manganes e níquel da *black mass* NCM, e se a extração de lítio de *black mass* LFP é aumentada. Ademais, investigar tempos de residência inferiores a 45 minutos para identificar o tempo mínimo que mantenha a extração em 90-100%.

Ajuste de parâmetros da Lixiviação Aquosa: Avaliar a lixiviação aquosa em condições mais brandas, explorando temperaturas inferiores a 80 °C e tempos menores que 120 minutos.

Análise Termodinâmica: Realizar uma análise termodinâmica detalhada, de modo a elucidar as reações químicas envolvidas nas etapas de sulfatação.

Análise Termogravimétrica: Realizar análise TG/DTG dos materiais ativos separadamente.

Redução da Contaminação por Outros Metais: Investigar métodos para aumentar a seletividade da extração de lítio, minimizando a contaminação por cobalto, níquel e manganês durante o processo de sulfatação térmica.

Extração de Lítio de $LiFePO_4$: Desenvolver e otimizar processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos específicos para a recuperação de lítio de células LFP, que apresentam menor valor econômico em comparação com células NCM, mas são amplamente utilizadas no mercado.

Recuperação de Eletrólitos: Desenvolver técnicas eficientes para a captura e recuperação de eletrólitos voláteis durante o processo de moagem, reduzindo o impacto ambiental e permitindo o reaproveitamento desses materiais.

Separadores Poliméricos: Estudar métodos para reaproveitamento ou reciclagem dos separadores poliméricos, que são majoritariamente compostos por polietileno e polipropileno.

Monitoramento e Controle de Emissões: Investigar as emissões atmosféricas geradas durante os processos de moagem e sulfatação térmica com foco em gases tóxicos e partículas finas. O desenvolvimento de sistemas de captura e tratamento de emissões é essencial para minimizar o impacto ambiental.

Análise de Ciclo de Vida (ACV): Realizar uma análise de ciclo de vida completa dos processos de reciclagem propostos, considerando desde a coleta das baterias até a recuperação dos materiais, para avaliar o impacto ambiental global e identificar pontos de melhoria.

Estudos de Viabilidade Econômica: Desenvolver modelos econômicos detalhados para avaliar a viabilidade financeira da reciclagem em larga escala, considerando custos de operação, preços de mercado dos metais recuperados e possíveis incentivos governamentais.

8 REFERÊNCIAS

AL-MUTAZ, I. S.; WAZEER, I. Comparative performance evaluation of conventional multi-effect evaporation desalination processes. *Applied Thermal Engineering*, v. 73, n. 1, p. 1194–1203, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.09.025>.

ANANDA, M. M. A.; DAG, O.; WEERAHANDI, S. Heteroscedastic two-way ANOVA under constraints. *Communications in Statistics - Theory and Methods*, v. 52, n. 22, p. 8207–8222, 17 nov. 2023. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03610926.2022.2059682>.

ARMAND, M. Nature Lithium Battery. *Nature*, v. 414, n. November, p. 359–367, 2001. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11713543>.

ARMAND, M. et al. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*, v. 479, n. September, p. 228708, dez. 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775320310120>.

ASTM-E1131. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. *ASTM International*, v. 08, n. Reapproved 2014, p. 6, 2015. Disponível em: <https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1131+20>.

ASTM-E473. Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology. *ASTM International*, p. 1–3, 2014.

BECKERT, A. do N.; BARROS, V. G. Waste management, COVID-19 and occupational safety and health: Challenges, insights and evidence. *Science of The Total Environment*, v. 831, p. 154862, jul. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154862>.

BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of batteries: A review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, v. 130, n. 1–2, p. 291–298, 3 maio 2004.

BHARATHRAJ, S. et al. Degradation-guided optimization of charging protocol for cycle life enhancement of Li-ion batteries with Lithium Manganese Oxide-based cathodes. *Journal of Power Sources*, v. 474, n. July, p. 228659, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228659>.

BI, H. et al. A new model of trajectory in eddy current separation for recovering spent lithium

iron phosphate batteries. *Waste Management*, v. 100, p. 1–9, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.041>.

BISCHOFF, P. et al. Fast and Efficient Evaluation of the Mass Composition of Shredded Electrodes from Lithium-Ion Batteries Using 2D Imaging. *Journal of Imaging*, v. 9, n. 7, 2023.

BLANKEMEYER, S. et al. Investigation of the potential for an automated disassembly process of BEV batteries. *Procedia CIRP*, v. 98, n. March, p. 559–564, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2021.01.151>.

BUSINESS ANALYTIQ. *Manganese price July 2024*. Disponível em: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/manganese-price-index/>. Acesso em: 19 maio. 2025.

CABRAL-NETO, J. P. et al. Estimation of lithium-ion battery scrap generation from electric vehicles in Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 9, p. 23070–23078, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23730-1>.

CALLEGARI-JACQUES, S. M. *Bioestatística: Princípios e aplicações*. Porto Alegre: Artmed, 2003.

CAMARGO, P. S. S. *Reciclagem de módulos fotovoltaicos de silício cristalino : separação e concentração de materiais*. 2021. UFRGS, 2021. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/234930>.

CAMARGO, P. S. S. et al. Mechanical methods for materials concentration of lithium iron phosphate (LFP) cells and product potential evaluation for recycling. *Environmental Science and Pollution Research*, n. Iea 2023, 29 ago. 2024a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34779-5>.

CAMARGO, P. S. S. et al. Spent NCM Lithium-Ion Batteries: Potential Evaluation of Mechanical Pretreatment for Recycling. *Minerals*, v. 14, n. 11, p. 1155, 15 nov. 2024b. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/14/11/1155>.

CARRARA, S. et al. *Supply chain analysis and material demand forecast in strategic technologies and sectors in the EU – A foresight study.* [s.l: s.n.]

CENCI, M. P. et al. Assessment of LED lamps components and materials for a recycling perspective. *Waste Management*, v. 107, p. 285–293, 15 abr. 2020. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X20301914>.

CENCI, M. P. et al. Separation and concentration of valuable and critical materials from wasted LEDs by physical processes. *Waste Management*, v. 120, p. 136–145, 1 fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.023>.

CENCI, M. P. et al. Assessment of smartphones' components and materials for a recycling perspective: tendencies of composition and target elements. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 26, n. 3, p. 1379–1393, 6 maio 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10163-024-01896-9>.

CHAN, K. H.; MALIK, M.; AZIMI, G. Separation of lithium, nickel, manganese, and cobalt from waste lithium-ion batteries using electrodialysis. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 178, n. November 2021, p. 106076, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106076>.

CHANG, D. et al. Selective recovery of lithium and efficient leaching of transition metals from spent LiNixCoyMnzO2 batteries based on a synergistic roasting process. *Chemical Engineering Journal*, v. 449, n. March, p. 137752, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137752>.

CHEN, C. Y. et al. An Energy-Dense Solvent-Free Dual-Ion Battery. *Advanced Functional Materials*, v. 30, n. 39, p. 1–8, 2020.

CHEN, H. et al. Selective leaching of Li from spent LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 cathode material by sulfation roast with NaHSO4·H2O and water leach. *Hydrometallurgy*, v. 210, n. March, p. 105865, abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105865>.

CHEN, M. et al. Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries. *Joule*, v. 3, n. 11, p. 2622–2646, nov. 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014>.

CHEN, W. S.; HO, H. J. Recovery of valuable metals from lithium-ion batteries NMC cathode waste materials by hydrometallurgical methods. *Metals*, v. 8, n. 5, 2018.

CHEN, X. et al. Separation and recovery of metal values from leach liquor of waste lithium nickel cobalt manganese oxide based cathodes. *Separation and Purification Technology*, v. 141, p. 76–83, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.039>.

CHEN, Y. et al. The challenges, solutions and development of high energy Ni-rich NCM/NCA

LiB cathode materials. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1347, n. 1, p. 012012, 1 dez. 2019b. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1347/1/012012>.

CHEN, Y. et al. Selective extraction of valuable metals from spent EV power batteries using sulfation roasting and two stage leaching process. *Separation and Purification Technology*, v. 258, n. P1, p. 118078, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118078>.

CHOI, S. S.; KIM, Y. K. Microstructural analysis of poly(vinylidene fluoride) using benzene derivative pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 96, p. 16–23, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.014>.

COLLEDANI, M. et al. A novel mechanical pre-treatment process-chain for the recycling of Li-Ion batteries. *CIRP Annals*, v. 72, n. 1, p. 17–20, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2023.04.068>.

COSTA, C. M.; LIZUNDIA, E.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Polymers for advanced lithium-ion batteries: State of the art and future needs on polymers for the different battery components. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 79, p. 100846, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100846>.

COSTA, R. C. da. *Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico*. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2010.

CRAMER, A. O. J. et al. Hidden multiplicity in exploratory multiway ANOVA: Prevalence and remedies. *Psychonomic Bulletin and Review*, v. 23, n. 2, p. 640–647, 2016.

DA COSTA, A. J. et al. Beneficiation of cobalt, copper and aluminum from wasted lithium-ion batteries by mechanical processing. *International Journal of Mineral Processing*, v. 145, p. 77–82, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.015>.

DADÉ, M.; WALLMACH, T.; LAUGIER, O. Detailed Microparticle Analyses Providing Process Relevant Chemical and Microtextural Insights into the Black Mass. *Minerals*, v. 12, n. 2, 2022.

DAI, Y. et al. Theoretical-molar Fe3+ recovering lithium from spent LiFePO4 batteries: an acid-free, efficient, and selective process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 396, n. 99, 2020.

DAILY METAL PRICES. *Metal Price Charts*. Disponível em:

<https://www.dailymetalprice.com/>. Acesso em: 19 maio. 2025.

DIAS, P. et al. Recycling Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Modules by Electrostatic Separation. *Journal of Sustainable Metallurgy*, v. 4, n. 2, p. 176–186, 14 jun. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0173-5>.

DIAZ, F. et al. Gas generation measurement and evaluation during mechanical processing and thermal treatment of spent Li-ion batteries. *Waste Management*, v. 84, p. 102–111, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.029>.

DIOHA, M. O. et al. Guiding the deployment of electric vehicles in the developing world. *Environmental Research Letters*, v. 17, n. 7, 2022.

DU, C. et al. Sulfuric acid aerosol roasting for closed-loop recycling of spent LiFePO 4 cathodes. *Chemical Engineering Journal*, v. 526, n. September, p. 171338, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.171338>.

DUBARRY, M.; DEVIE, A. Battery durability and reliability under electric utility grid operations: Representative usage aging and calendar aging. *Journal of Energy Storage*, v. 18, n. May, p. 185–195, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.04.004>.

DUNN, J. B. et al. Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries. *Environmental Science and Technology*, v. 46, n. 22, p. 12704–12710, 2012.

EKBERG, C.; PETRANIKOVA, M. Lithium Batteries Recycling. In: *Lithium Process Chemistry*. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 233–267.

EUROPEAN COMMISSION. Report on critical raw materials for the EU, Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. n. May, p. 41, 2014. Disponível em: <http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-report-on-critical-raw-materials_en.pdf>.

EUROPEAN COMMISSION. *Regulation of the European Parliament and of the council concerning batteries and waste batteries, repealing Directive 2006/66/EC and amending regulation (EC) no 2019/1020.*, 2020. . Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52020PC0798>.

EUROPEAN COMMISSION. *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards*

greater Security and Sustainability., 2022. .

FAN, E. et al. Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 14, p. 7020–7063, 2020.

FERREIRA, D. A. et al. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 187, n. 1, p. 238–246, 2009.

FINEGAN, D. P. et al. Characterising the structural properties of polymer separators for lithium-ion batteries in 3D using phase contrast X-ray microscopy. *Journal of Power Sources*, v. 333, p. 184–192, 2016.

FUJITA, T. et al. Review. LIBs (automobiles) Recycling. 2021. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 28, n. 2, p. 179–192, 2021.

GAO, W. et al. Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process. *Environmental Science and Technology*, v. 51, n. 3, p. 1662–1669, 2017.

GAO, Y. et al. Mechanistic insights into the lattice reconfiguration of the anode graphite recycled from spent high-power lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 10, n. January, p. 229159, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229159>.

GAO, Y. et al. Graphite regenerating from retired (LFP) lithium-ion battery: Phase transformation mechanism of impurities in low-temperature sulfation roasting process. *Renewable Energy*, v. 204, n. October 2022, p. 290–299, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.01.024>.

GELMAN, A. et al. Discussion paper analysis of variance - Why it is more important than ever. *Annals of Statistics*, v. 33, n. 1, p. 1–53, 2005.

GEORGI-MASCHLER, T. et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 207, p. 173–182, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.152>.

GLOBALBAT. *Serviços*. Disponível em: <https://globalbat.com.br>. Acesso em: 15 maio. 2024.

GRANATA, G. et al. Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. *Journal of Power Sources*, v. 206,

p. 393–401, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.115>.

GU, S. et al. Recycling of mixed lithium-ion battery cathode materials with spent lead-acid battery electrolyte with the assistance of thermodynamic simulations. *Journal of Cleaner Production*, v. 266, n. 2020, p. 121827, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121827>.

HARPER, G. et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, v. 575, n. 7781, p. 75–86, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>.

HE, L.-P. P. et al. Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning. *Waste Management*, v. 46, p. 523–528, dez. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.035>.

HE, S.; LIU, Z. Efficient process for recovery of waste LiMn2O4 cathode material precipitation thermodynamic analysis and separation experiments. *Waste Management*, v. 113, p. 105–117, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.042>.

HEIDARI, A. A.; MAHDAVI, H. Recent Development of Polyolefin-Based Microporous Separators for Li−Ion Batteries: A Review. *Chemical Record*, v. 20, n. 6, p. 570–595, 2020.

HENDRICKSON, T. P. et al. Life-cycle implications and supply chain logistics of electric vehicle battery recycling in California. *Environmental Research Letters*, v. 10, n. 1, p. 014011, 1 jan. 2015. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/10/1/014011>.

HOFFMAN, J. I. E. Analysis of Variance. I. One-Way. In: *Basic Biostatistics for Medical and Biomedical Practitioners*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 391–417.

HU, J. et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 351, p. 192–199, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.093>.

HUA, Y. et al. Ionization potential-based design of deep eutectic solvent for recycling of spent lithium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, v. 436, n. October 2021, p. 133200, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133200>.

IEA, I. E. A. *Global EV Outlook 2023: Catching up with climate ambitions.Geo*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.iea.org>.

INDEXMUNDI. *Diammonium phosphate (DAP) Monthly price - U.S. dollars per metric ton*. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=fosfato-diamonico>. Acesso em: 19 maio. 2025.

IOANNIS TSIROPOULOS; DALIUS TARVYDAS; NATALIA LEBEDEVA. *Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications - Scenarios for costs and market growth* . [s.l: s.n.]

JAMOVI. *The jamovi project.*, 2024. . Disponível em: <www.jamovi.org>.

JIN, S. et al. A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: Urgent status and technology advances. *Journal of Cleaner Production*, v. 340, n. February 2021, p. 130535, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>.

KIM, H.-Y. Statistical notes for clinical researchers: Two-way analysis of variance (ANOVA)-exploring possible interaction between factors. *Restorative Dentistry & Endodontics*, v. 39, n. 2, p. 143, 2014.

KIM, S. et al. A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling. *Journal of Cleaner Production*, v. 294, p. 126329, abr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126329>.

KONDÁS, J.; JANDOVÁ, J.; NEMECKOVA, M. Processing of spent Li/MnO2 batteries to obtain Li2CO3. *Hydrometallurgy*, v. 84, n. 3–4, p. 247–249, 2006.

KOSAI, S.; YAMASUE, E. Global warming potential and total material requirement in metal production: Identification of changes in environmental impact through metal substitution. *Science of the Total Environment*, v. 651, p. 1764–1775, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.085>.

KU, H. et al. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching. *Journal of Hazardous Materials*, v. 313, n. March, p. 138–146, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.062>.

LAIN, M. J. Recycling of lithium ion cells and batteries. *Journal of Power Sources*, v. 97–98, n. December 2000, p. 736–738, 2001.

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

LI, D. et al. Degradation mechanisms and modification strategies of nickel-rich NCM cathode in lithium-ion batteries Degradation mechanisms and modi fi cation strategies of nickel-rich NCM cathode in lithium-ion batteries. *Materials Research Express*, v. 11, 2024a. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ad1f96>.

LI, J.; WANG, G.; XU, Z. Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, v. 52, p. 221–227, 2016a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.011>.

LI, J.; WANG, G.; XU, Z. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO 2 /graphite lithium batteries. *Journal of Hazardous Materials*, v. 302, p. 97–104, jan. 2016b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.050>.

LI, L. et al. Preparation of LiCoO2 films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process. *Hydrometallurgy*, v. 108, n. 3–4, p. 220–225, jul. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.013>.

LI, L. et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *Journal of Power Sources*, v. 233, p. 180–189, jul. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>.

LI, L.; DABABNEH, F.; ZHAO, J. Cost-effective supply chain for electric vehicle battery remanufacturing. *Applied Energy*, v. 226, n. May, p. 277–286, set. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.05.115>.

LI, P. et al. Progress, challenges, and prospects of spent lithium-ion batteries recycling: A review. *Journal of Energy Chemistry*, v. 89, p. 144–171, fev. 2024b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.10.012>.

LI, Y.-C. et al. Construction of homogeneously Al3+ doped Ni rich Ni-Co-Mn cathode with high stable cycling performance and storage stability via scalable continuous precipitation. *Electrochimica Acta*, v. 291, p. 84–94, nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.124>.

LI, Y. et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of green chemistry. *Green Chemistry*, v. 23, n. 17, p. 6139–6171, 2021. Disponível em:

<https://xlink.rsc.org/?DOI=D1GC01639C>.

LIN, J. et al. Environmentally benign process for selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by using conventional sulfation roasting. *Green Chemistry*, v. 21, n. 21, p. 5904–5913, 2019. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C9GC01350D>.

LIN, J. et al. Conversion Mechanisms of Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries by Sulfation Roasting. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 12, n. 16, p. 18482–18489, 22 abr. 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c00420>.

LIU, B. et al. The impacts of critical metal shortage on China's electric vehicle industry development and countermeasure policies. *Energy*, v. 248, p. 123646, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123646>.

LIU, C. et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, v. 228, n. 1, p. 801–813, 10 ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.304>.

LIU, J. et al. Layered Ag-graphene films synthesized by Gamma ray irradiation for stable lithium metal anodes in carbonate-based electrolytes. *Journal of Energy Chemistry*, v. 64, p. 354–363, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.044>.

LOMBARDO, G. et al. Comparison of the effects of incineration, vacuum pyrolysis and dynamic pyrolysis on the composition of NMC-lithium battery cathode-material production scraps and separation of the current collector. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 164, p. 105142, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105142>.

LORENE. *Lorene - História*. Disponível em: <https://www.lorene.com.br>. Acesso em: 24 out. 2025.

LV, W. et al. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 6, n. 2, p. 1504–1521, 2018.

MA, Y. et al. Precipitation and crystallization used in the production of metal salts for li-ion battery materials: A review. *Metals*, v. 10, n. 12, p. 1–16, 2020.

MAKUZA, B. et al. Resources , Conservation & Recycling Dry Grinding - Carbonated Ultrasound-Assisted Water Leaching of Carbothermally Reduced Lithium-Ion Battery Black Mass Towards Enhanced Selective Extraction of Lithium and Recovery of High-Value Metals.

Resources, Conservation & Recycling, v. 174, n. May, p. 105784, 2021a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105784>.

MAKUZA, B. et al. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, v. 491, n. November 2020, p. 229622, abr. 2021b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229622>.

MANCINI, L.; BENINI, L.; SALA, S. Characterization of raw materials based on supply risk indicators for Europe. *International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 23, n. 3, p. 726–738, 2018.

MARINOS, D. Approach to beneficiation of spent lithium-ion batteries for recovery of materials, An. 2014. Disponível em: <https://repository.mines.edu/handle/11124/16982>.

MARTINEZ-CISNEROS, C. et al. Evaluation of polyolefin-based macroporous separators for high temperature Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 216, p. 68–78, 2016.

MENG, Q.; ZHANG, Y.; DONG, P. Use of electrochemical cathode-reduction method for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production*, v. 180, n. x, p. 64–70, abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.101>.

MIANDAD, R. et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste: Moving toward pyrolysis based biorefineries. *Frontiers in Energy Research*, v. 7, n. MAR, p. 1–17, 2019.

MOUSA, E. et al. Characterization and Thermal Treatment of the Black Mass from Spent Lithium-Ion Batteries. *Sustainability (Switzerland)*, v. 15, n. 1, 2023.

MYOUNG, J. et al. Cobalt oxide preparation from waste LiCoO2 by electrochemical–hydrothermal method. *Journal of Power Sources*, v. 112, n. 2, p. 639–642, nov. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00459-7>.

NAN, J.; HAN, D.; ZUO, X. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. *Journal of Power Sources*, v. 152, n. 1–2, p. 278–284, dez. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.134>.

NATARAJAN, S. et al. Recovery and utilization of graphite and polymer materials from spent lithium-ion batteries for synthesizing polymer-graphite nanocomposite thin films. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 4, p. 2538–2545, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.011>.

NAYAKA, G. P. et al. Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. *Hydrometallurgy*, v. 161, p. 54–57, 2016a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.026>.

NAYAKA, G. P. et al. Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 2, p. 2378–2383, 2016b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.016>.

NAZAROV, V. I. et al. Features of the pyrolysis process of waste batteries using carbon black as an additive in the construction industry. *Construction Materials and Products*, v. 6, n. 6, 2023.

NEMETH, T. et al. Lithium titanate oxide battery cells for high-power automotive applications – Electro-thermal properties, aging behavior and cost considerations. *Journal of Energy Storage*, v. 31, n. July, p. 101656, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101656>.

NETO, J. C.; SILVA, M. M.; SANTOS, S. M. A time series model for estimating the generation of lead acid battery scrap. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 18, n. 6, p. 1931–1943, 2016.

NGUYEN, V. T. et al. Selective recovery of cobalt, nickel and lithium from sulfate leachate of cathode scrap of Li-ion batteries using liquid-liquid extraction. *Metals and Materials International*, v. 20, n. 2, p. 357–365, 2014.

NIE, H. et al. LiCoO 2 : recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis. *Green Chemistry*, v. 17, n. 2, p. 1276–1280, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4GC01951B>.

NITTA, N. et al. Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today*, v. 18, n. 5, p. 252–264, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.

NIU, B. et al. Recycling Hazardous and Valuable Electrolyte in Spent Lithium-Ion Batteries: Urgency, Progress, Challenge, and Viable Approach. *Chemical Reviews*, v. 123, n. 13, p. 8718–8735, 2023.

NUSS, P.; ECKELMAN, M. J. Life Cycle Assessment of Metals: A Scientific Synthesis. *PLoS ONE*, v. 9, n. 7, p. e101298, 7 jul. 2014. Disponível em:

<https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0101298>.

OJANEN, S. et al. Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling. *Waste Management*, v. 76, p. 242–249, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.045>.

OLIVETTI, E. A. et al. Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals. *Joule*, v. 1, n. 2, p. 229–243, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.019>.

ORDOÑEZ, J.; GAGO, E. J.; GIRARD, A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 60, p. 195–205, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>.

ORTEGO, A. et al. Assessment of strategic raw materials in the automobile sector. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 161, n. June, p. 104968, out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104968>.

PAGNANELLI, F. et al. Leaching of electrodic powders from lithium ion batteries: Optimization of operating conditions and effect of physical pretreatment for waste fraction retrieval. *Waste Management*, v. 60, p. 706–715, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.037>.

PARK, K. B.; KIM, J. S. Pyrolysis products from various types of plastics using TG-FTIR at different reaction temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 171, n. April, p. 1–10, 2023.

PENDER, J. P. et al. Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano*, v. 14, n. 2, p. 1243–1295, 25 fev. 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.9b04365>.

PENG, F. et al. Impurity removal with highly selective and efficient methods and the recycling of transition metals from spent lithium-ion batteries. *RSC Advances*, v. 9, n. 38, p. 21922–21930, 2019.

PINEGAR, H.; SMITH, Y. R. Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries, Part I: Commercial Processes. *Journal of Sustainable Metallurgy*, v. 5, n. 3, p. 402–416, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00235-9>.

PINEGAR, H.; SMITH, Y. R. End-of-Life Lithium-Ion Battery Component Mechanical

Liberation and Separation. *JOM*, v. 71, n. 12, p. 4447–4456, 9 dez. 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03828-7>.

PINTO, C. E. Baterias de Íons de Lítio- Perspectivas e Desafios. *3 Seminário sobre Lítio*, p. 40, 2018. Disponível em: <https://www.defesa.gov.br/arquivos/ciencia_tecnologia/acumuladores_energia/baterias_moura.pdf>.

POURMOHAMMAD, M. et al. The Characterization of Black Mass from Spent Lithium-Ion Scooter Batteries Using Multi-Analytical Techniques. *Recycling*, v. 10, n. 2, 2025.

PREMATHILAKE, D. S. et al. Designing of a Decentralized Pretreatment Line for EOL-LIBs Based on Recent Literature of LIB Recycling for Black Mass. *Metals*, v. 13, n. 2, p. 374, 12 fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/met13020374>.

QIAN, X. et al. Unlocking the value of copper and aluminum foils from spent lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, v. 79, n. February, p. 104309, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2025.104309>.

RAJ, T. et al. Recycling of cathode material from spent lithium-ion batteries: Challenges and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, v. 429, n. September 2021, p. 128312, maio 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128312>.

REN, G. xing et al. Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries by smelting reduction process based on FeO–SiO2–Al2O3 slag system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 27, n. 2, p. 450–456, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60051-7>.

SÁNCHEZ, F. A. L.; PACHECO, J. A. S.; VEIT, H. M. A novel method for selective lithium recovery from end-of-life LiFePO4 automotive batteries via thermal treatment combined with a leaching process. *Environmental Science and Pollution Research*, n. 0123456789, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-025-36288-5>.

SANEIE, R. et al. Recovery of Copper and Aluminum from Spent Lithium-Ion Batteries by Froth Flotation: A Sustainable Approach. *Journal of Sustainable Metallurgy*, v. 8, n. 1, p. 386–397, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00493-0>.

SCHEFF, S. W. One-Way Analysis of Variance. In: *Fundamental Statistical Principles for the*

Neurobiologist. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 97–133.

SENADO FEDERAL. *Projeto de Lei n° 2327, de 2021 - Atividade Legislativa.* Disponível em: <https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/148903#tramitacao_10181879>. Acesso em: 9 jan. 2025.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides BY. *Acta Crystallographica*, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.

SHI, Y.; CHEN, G.; CHEN, Z. Effective regeneration of LiCoO2 from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles. *Green Chemistry*, v. 20, n. 4, p. 851–862, 2018.

SHKROB, I. A. et al. Chemical Weathering of Layered Ni-Rich Oxide Electrode Materials: Evidence for Cation Exchange. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 164, n. 7, p. A1489–A1498, 13 maio 2017. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0861707jes>.

SIGMA ALDRICH. *Solubility Table for Water at Temperature*. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/support/calculators-and-apps/solubility-table-compounds-water-temperature?srsltid=AfmBOopYqTLW5Vj067qEbZ8bA4--REUEgESKhB_ocgpHLHRDUX1CvwZK&utm_source=chatgpt.com>. Acesso em: 21 out. 2025.

SILVEIRA, A. V. M. et al. Recovery of valuable materials from spent lithium ion batteries using electrostatic separation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 169, p. 91–98, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.11.003>.

SLOOP, S. E. et al. Cathode healing methods for recycling of lithium-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 22, p. e00113, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00113>.

SLOUGH, G. *Thermogravimetric Analysis of Powdered Graphite for Lithium-ion Batteries*. TA470. Disponível em: <https://www.tainstruments.com/applications-notes/thermogravimetric-analysis-of-powdered-graphite-for-lithium-ion-batteries/>. Acesso em: 31 jan. 2025.

SOMMERFELD, M. et al. A combined pyro-and hydrometallurgical approach to recycle pyrolyzed lithium-ion battery black mass part 1: Production of lithium concentrates in an electric arc furnace. *Metals*, v. 10, n. 8, p. 1–27, 2020.

SOMMERFELD, M.; HOVESTADT, G.; FRIEDRICH, I. H. C. B. Smelting of Pyrolyzed Lithium-Ion Battery Black Mass using a Calcium-Aluminate Slag System. p. 1–22, 2021. Disponível em: <http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/aercussommerfe_id_1448.pdf>.

SONG, Y.; ZHAO, Z. Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electrodialysis techniques. *Separation and Purification Technology*, v. 206, n. June, p. 335–342, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.022>.

SOURCE, E. *Energy Source*. Disponível em: <https://www.energysource.com.br/>. Acesso em: 21 out. 2025.

STRAUSS, M. L. et al. Separation of cobalt, nickel, and manganese in leach solutions of waste lithium-ion batteries using Dowex M4195 ion exchange resin. *Hydrometallurgy*, v. 206, n. December, 2021.

STROE, A. I.; KNAP, V.; STROE, D. I. Comparison of lithium-ion battery performance at beginning-of-life and end-of-life. *Microelectronics Reliability*, v. 88–90, n. July, p. 1251–1255, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2018.07.077>.

SUN, L.; QIU, K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials*, v. 194, p. 378–384, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>.

TAS, G.; KLEMETTINEN, A.; SERNA-GUERRERO, R. Circular And Sustainable: Evaluating Lithium-Ion Battery Recycling using a Combined Statistical Entropy and Life Cycle Assessment Methodology. *ChemSusChem*, v. 17, n. 18, 2024.

THOMPSON, D. L. et al. The importance of design in lithium ion battery recycling-a critical review. *Green Chemistry*, v. 22, n. 22, p. 7585–7603, 2020.

TUPY. *Tupy anuncia primeira planta de reciclagem de baterias com tecnologia hidrometalúrgica flexível*. Disponível em: <https://www.tupy.com/tupy-anuncia-primeira-planta-de-reciclagem-de-baterias-com-tecnologia-hidrometalurgica-flexivel/#:~:text=São

Paulo%2C 14 de novembro,tecnologias que promovam a descarbonização.>. Acesso em: 20 maio. 2025.

UE. *Regulamento (UE) 2023/1542 do Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia de 12 de julho de 2023Jornal Oficial da União Européia*, 2023. . Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=OJ:L:2023:191:FULL>.

UMICORE. *Umicore Brasil*. Disponível em: <ttps://www.umicore.com.br/pt/>. Acesso em: 24 out. 2025.

USGS. Mineral commodity summaries 2023. p. 210, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/mcs2023.>.

VALERO, A. et al. Material bottlenecks in the future development of green technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 93, n. May, p. 178–200, out. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.041>.

VEIT, H. M. et al. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 3, p. 1704–1709, 11 out. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.010>.

VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. *Electronic Waste: Recycling Techniques*. Porto Alegre: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2015.

VELÁZQUEZ-MARTÍNEZ, O. et al. A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective. *Batteries*, v. 5, n. 4, p. 5–7, 2019.

VETTER, J. et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 147, n. 1–2, p. 269–281, 2005.

WAKIHARA, M. Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 33, n. 4, p. 109–134, 2001.

WANG, D. et al. Separation of Li and Co from the active mass of spent Li-ion batteries by selective sulfating roasting with sodium bisulfate and water leaching. *Minerals Engineering*, v. 126, n. January, p. 28–35, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.023>.

WANG, D. et al. A reagent closed loop for recovering lithium from spent LiFePO 4 by. *Separation and Purification Technology*, v. 379, n. P1, p. 134858, 2025. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.134858>.

WANG, H. et al. Separation of the cathode materials from the Al foil in spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding. *Waste Management*, v. 91, p. 89–98, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.058>.

WANG, R. C.; LIN, Y. C.; WU, S. H. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, v. 99, n. 3–4, p. 194–201, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.005>.

WANG, W.; WU, Y. An overview of recycling and treatment of spent LiFePO4 batteries in China. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 127, n. 100, p. 233–243, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.019>.

WANG, X. et al. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 83, p. 53–62, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.11.009>.

WANG, X.; GAUSTAD, G.; BABBITT, C. W. Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation. *Waste Management*, v. 51, p. 204–213, maio 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.026>.

WANG, Z. et al. Effect of amorphous FePO4 coating on structure and electrochemical performance of Li1.2Ni0.13Co 0.13Mn0.54O2 as cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 236, p. 25–32, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.022>.

WARNER, J. Lithium-Ion Battery Packs for EVs. In: *Lithium-Ion Batteries*. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 127–150.

WIDIJATMOKO, S. D. et al. Recovering lithium cobalt oxide, aluminium, and copper from spent lithium-ion battery via attrition scrubbing. *Journal of Cleaner Production*, v. 260, 2020.

WILKE, C.; KAAS, A.; PEUKER, U. A. Influence of the Cell Type on the Physical Processes of the Mechanical Recycling of Automotive Lithium-Ion Batteries. *Metals*, v. 13, n. 11, p. 1901, 17 nov. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/13/11/1901>.

WILKE, C.; KAAS, A.; PEUKER, U. A. Influence of the cell type on yield and composition of black mass deriving from a mechanical recycling process of automotive Lithium-ion

batteries. *Next Sustainability*, v. 4, n. May, p. 100050, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2949823624000278>.

WINDISCH-KERN, S. et al. Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies. *Waste Management*, v. 138, p. 125–139, fev. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.038>.

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*, v. 129, n. October 2017, p. 263–277, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.001>.

WUSCHKE, L. et al. Crushing of large Li-ion battery cells. *Waste Management*, v. 85, p. 317–326, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.042>.

XIANG, W. et al. Synergistic coupling effect of sodium and fluorine co-substitution on enhancing rate capability and cycling performance of Ni-rich cathode for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 786, p. 56–64, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.264>.

XIAO, J. et al. A cleaner approach to the discharge process of spent lithium ion batteries in different solutions. *Journal of Cleaner Production*, v. 255, p. 120064, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120064>.

XING, L. et al. Ultra-fast leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries cathode materials achieved by the synergy-coordination mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 420, n. P1, p. 129593, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129593>.

YAN, T. et al. Thermal decomposition mechanisms and strategies for enhancing fluorine removal from polyvinylidene fluoride binders in Li-ion battery cathode materials. *Materials Today Communications*, v. 49, n. September, p. 113824, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.113824>.

YAN, X. et al. Study on Oxidation Roasting Process of Cathode Sheets from Spent Lithium Ion Batteries. In: [s.l: s.n.]p. 413–425.

YAO, L. P. et al. An environmentally friendly discharge technology to pretreat spent lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production*, v. 245, p. 118820, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118820>.

YAZAMI, R.; TOUZAIN, P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources*, v. 9, n. 3, p. 365–371, 1983.

YI, C. et al. Technology for recycling and regenerating graphite from spent lithium-ion batteries. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 39, p. 37–50, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.09.014>.

YU, Y. et al. Mechanism of Lithium and Cobalt Recovery from Spent Lithium-ion Batteries by Sulfation Roasting Process. *Chemical Research in Chinese Universities*, v. 36, n. 5, p. 908–914, 18 out. 2020. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s40242-019-0010-9>.

YUN, L. et al. Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 136, n. April, p. 198–208, set. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.025>.

ZENG, X.; LI, J.; LIU, L. Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 1759–1767, dez. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.014>.

ZENG, X.; LI, J.; SHEN, B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 295, n. 2015, p. 112–118, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.064>.

ZENG, X.; LI, J.; SINGH, N. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 10, p. 1129–1165, 19 maio 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>.

ZHANG, G. et al. Recent advances in pretreating technology for recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials*, v. 406, n. 1, p. 124332, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124332>.

ZHANG, K. et al. Recovery of metals from sulfate leach solutions of spent ternary lithium-ion batteries by precipitation with phosphate and solvent extraction with P507. *Hydrometallurgy*, v. 210, n. March, p. 105861, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105861>.

ZHANG, S.; FORSSBERG, E. Optimization of electrodynamic separation for metals recovery

from electronic scrap. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 22, n. 3–4, p. 143–162, jun. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00004-4>.

ZHANG, T. et al. Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 240, p. 766–771, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.009>.

ZHANG, T. et al. Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques. *Waste Management*, v. 34, n. 6, p. 1051–1058, jun. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.002>.

ZHAO, S. et al. Towards high-energy-density lithium-ion batteries: Strategies for developing high-capacity lithium-rich cathode materials. *Energy Storage Materials*, v. 34, n. September 2020, p. 716–734, jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.11.008>.

ZHAO, Y. et al. Regeneration and reutilization of cathode materials from spent lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, v. 383, n. June 2019, p. 123089, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123089>.

ZHOU, L. F. et al. The Current Process for the Recycling of Spent Lithium Ion Batteries. *Frontiers in Chemistry*, v. 8, n. December, p. 1–7, 2020.

ZHU, X. et al. A high-performance nano-Sn/G@C composite anode prepared by waste carbon residue from spent Lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, v. 450, n. P2, p. 138113, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138113>.

ZHU, X. et al. The strategy for comprehensive recovery and utilization of the graphite anode materials from the end-of-life lithium-ion batteries: Urgent status and policies. *Journal of Energy Storage*, v. 68, n. December 2022, p. 107798, set. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107798>.

ZHU, Y. et al. Efficient lithium recovery from spent ternary lithium-ion batteries via sulfuric acid roasting: Reaction mechanisms and gas emission control. *Waste Management*, v. 205, n. April, 2025.

9 ANEXOS

9.1 Materiais e Métodos



Figura 83 Digestão ácida para análise da composição metálica (laboratório LACOR/UFRS).



Figura 84 Moinho de bolas usado para misturar *black mass* e Na_2SO_4 (laboratório LACAR/UFRGS).



Figura 85 Separação das bolas de alumina da mistura de *black mass* e Na_2SO_4 por peneira com abertura de 4,5 mm.



Figura 86 Adição de H_2SO_4 na *black mass* para realização da *sulfation roasting* 2.

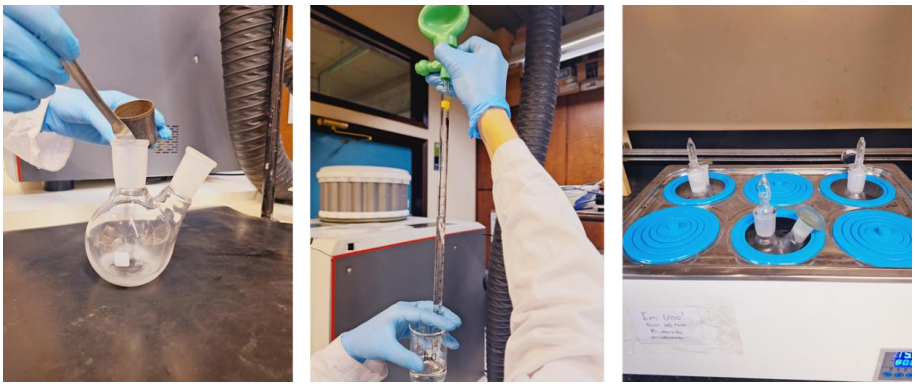


Figura 87 Extração de sulfatos metálicos por lixiviação aquosa.

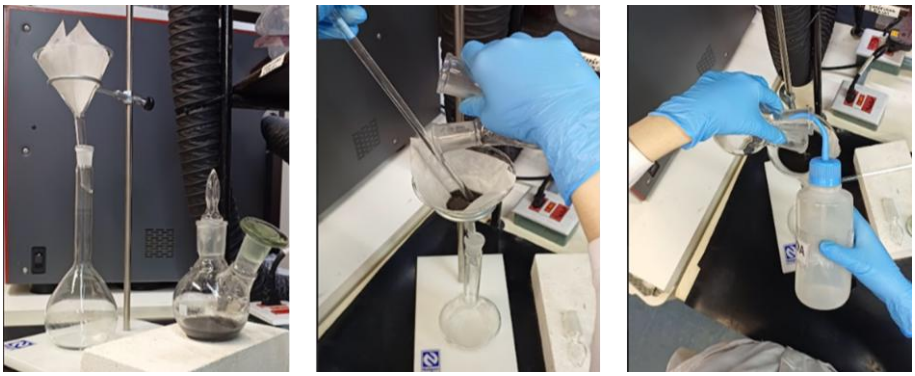


Figura 88 Filtração após lixiviação aquosa.



Figura 89 Almofariz de ágata (laboratório LACOR/UFRGS).



Figura 90 Amostra SP depositada em porta-amostra para análise DRX.



Figura 91 Amostra FS depositada em porta-amostra para análise DRX.

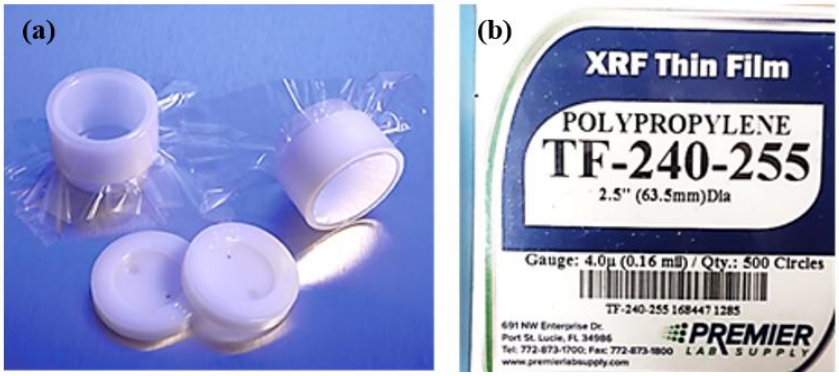


Figura 92 (a) Porta-amostras com filmes para análise FRX (b) especificações do filme utilizado (laboratório LACOR/UFRGS).

9.2 Amostras obtidas pelas rotas de recuperação de lítio

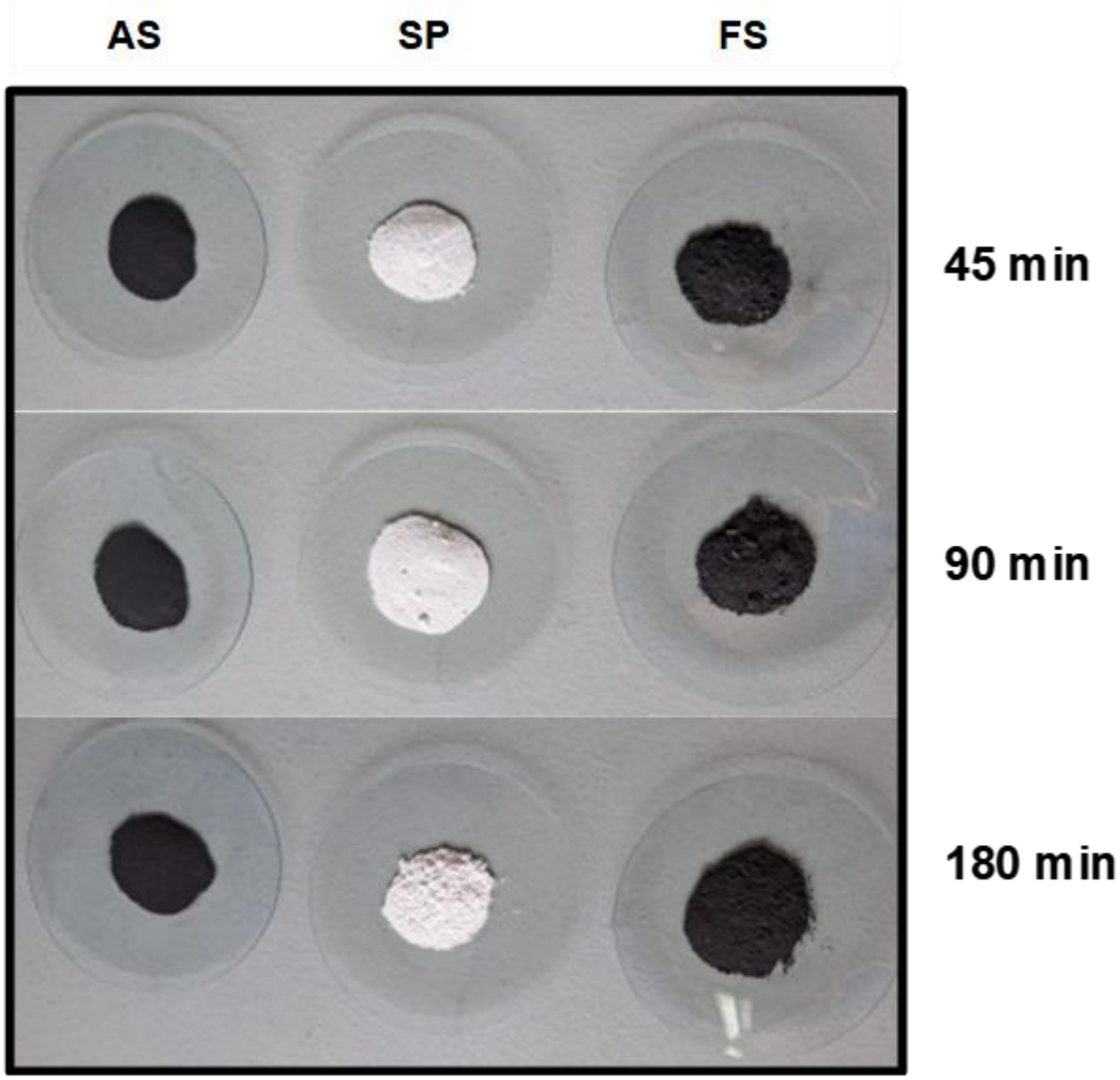


Figura 93 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (RS), quando submetidas a calcinação preliminar por 30 minutos a 550 ºC mais *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95.

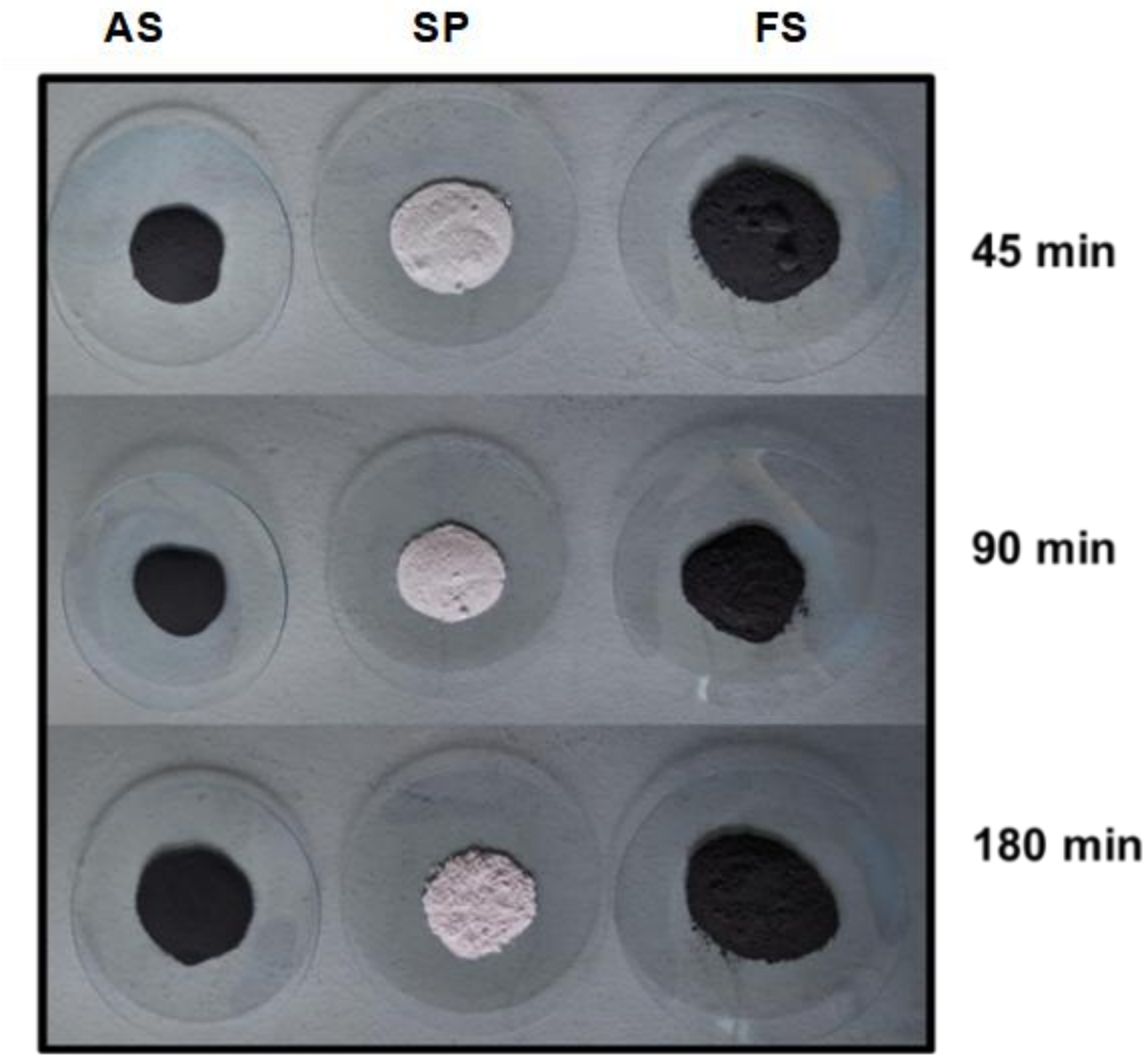


Figura 94 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95.

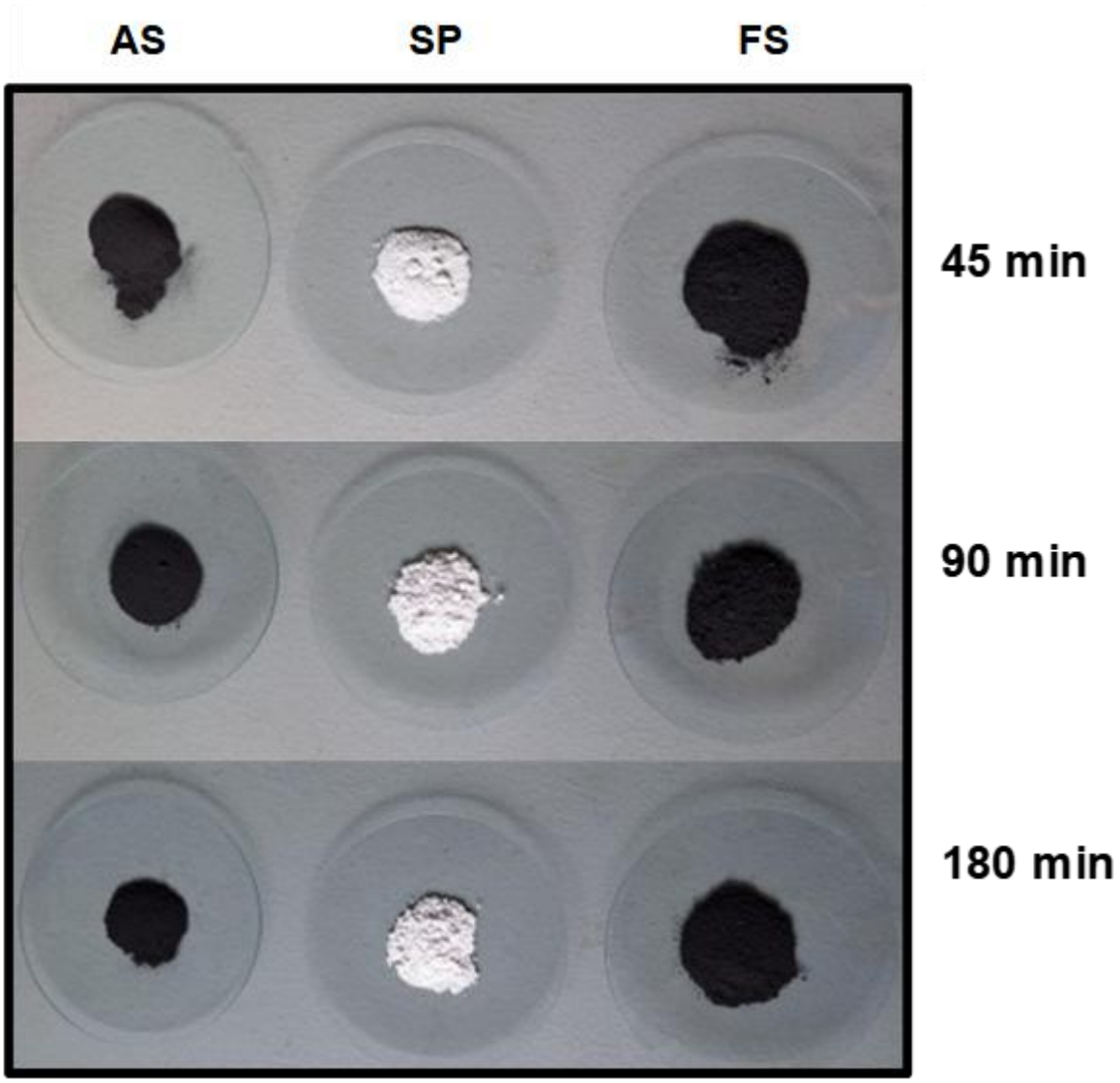


Figura 95 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas a calcinação preliminar por 30 minutos a 550 ºC mais *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,50.

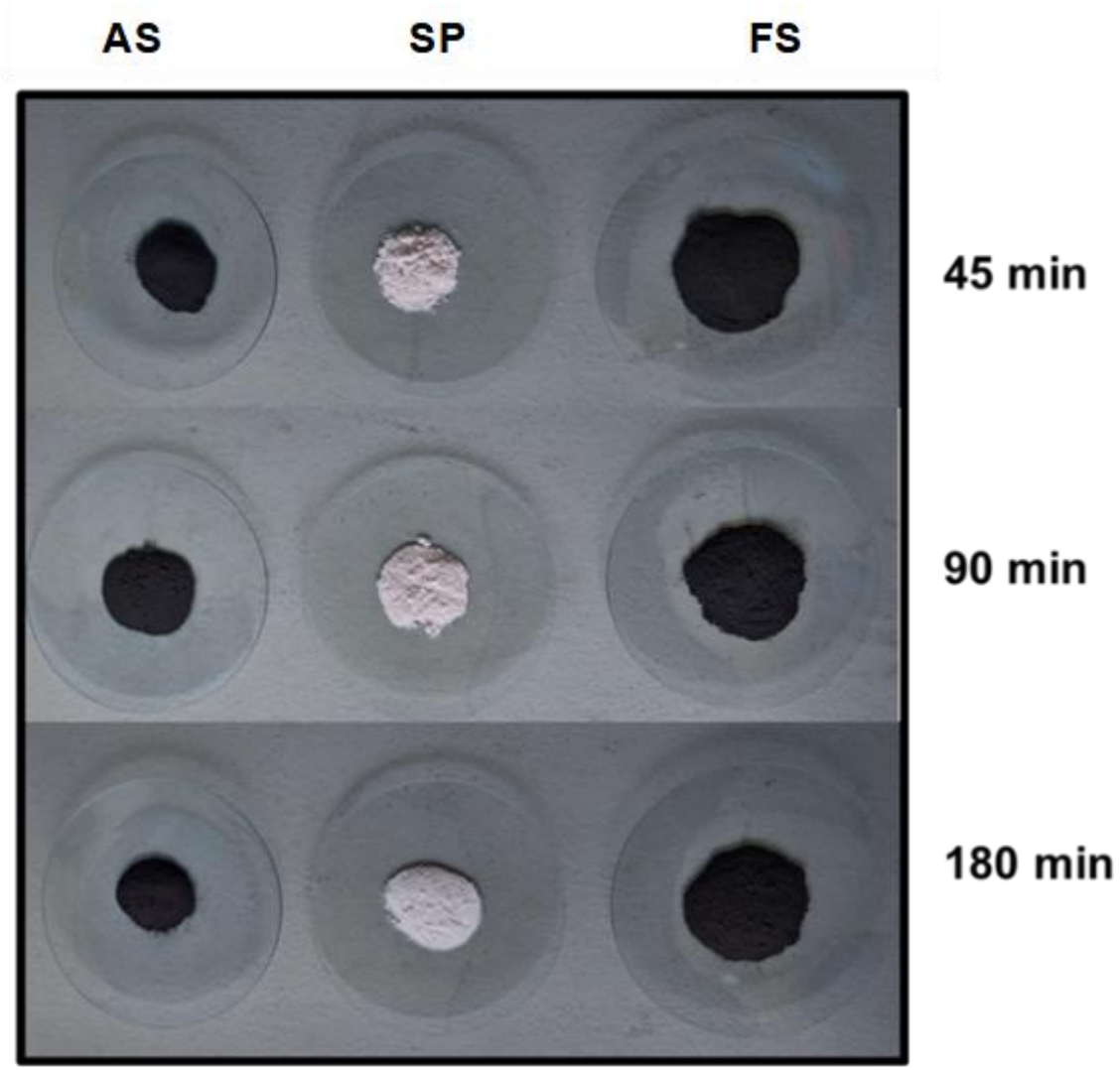


Figura 96 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50.

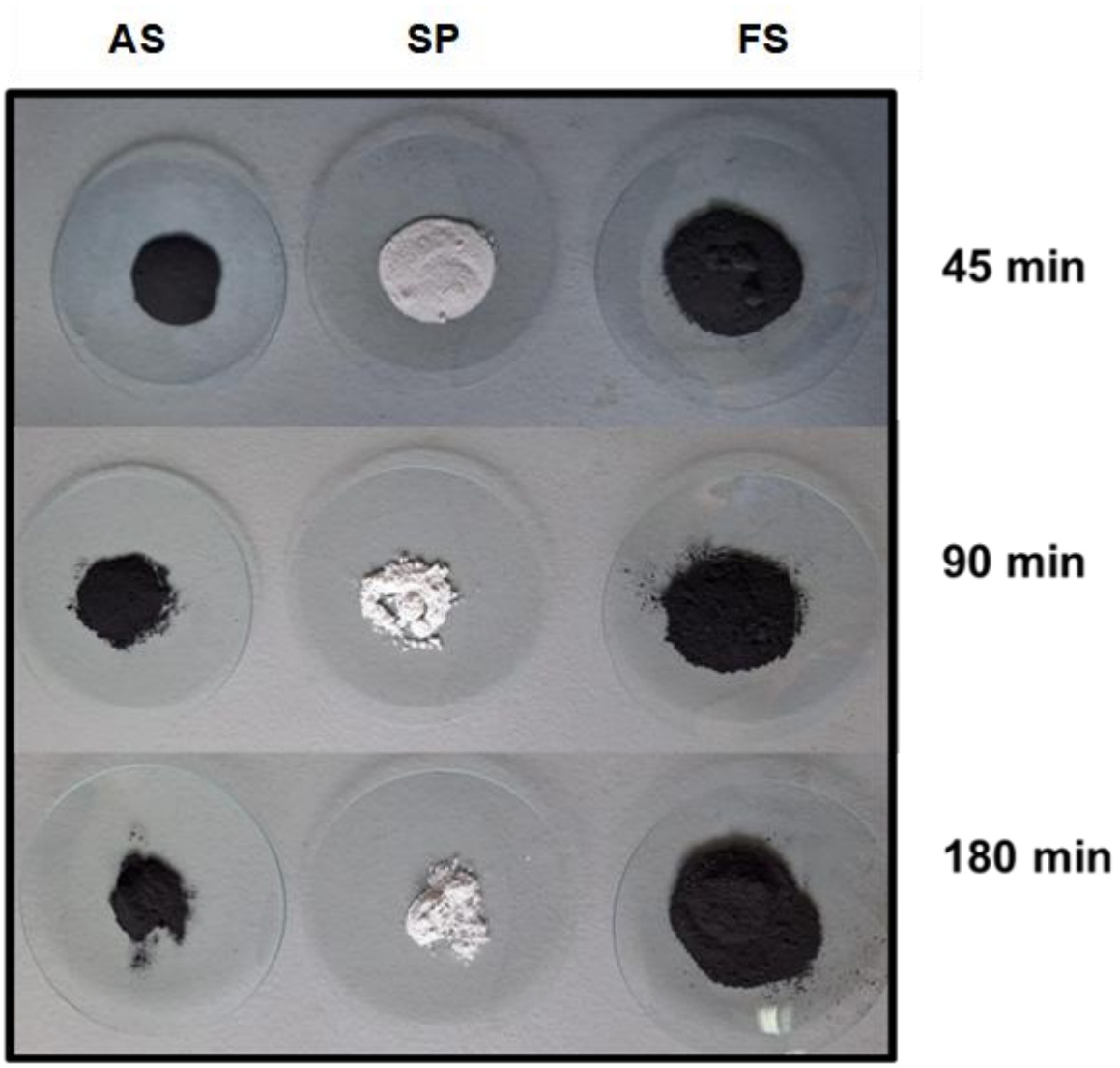


Figura 97 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas a calcinação preliminar por 30 minutos a 550 ºC mais *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar nLi:$n$$H_2SO_4$ = 1:0,25.

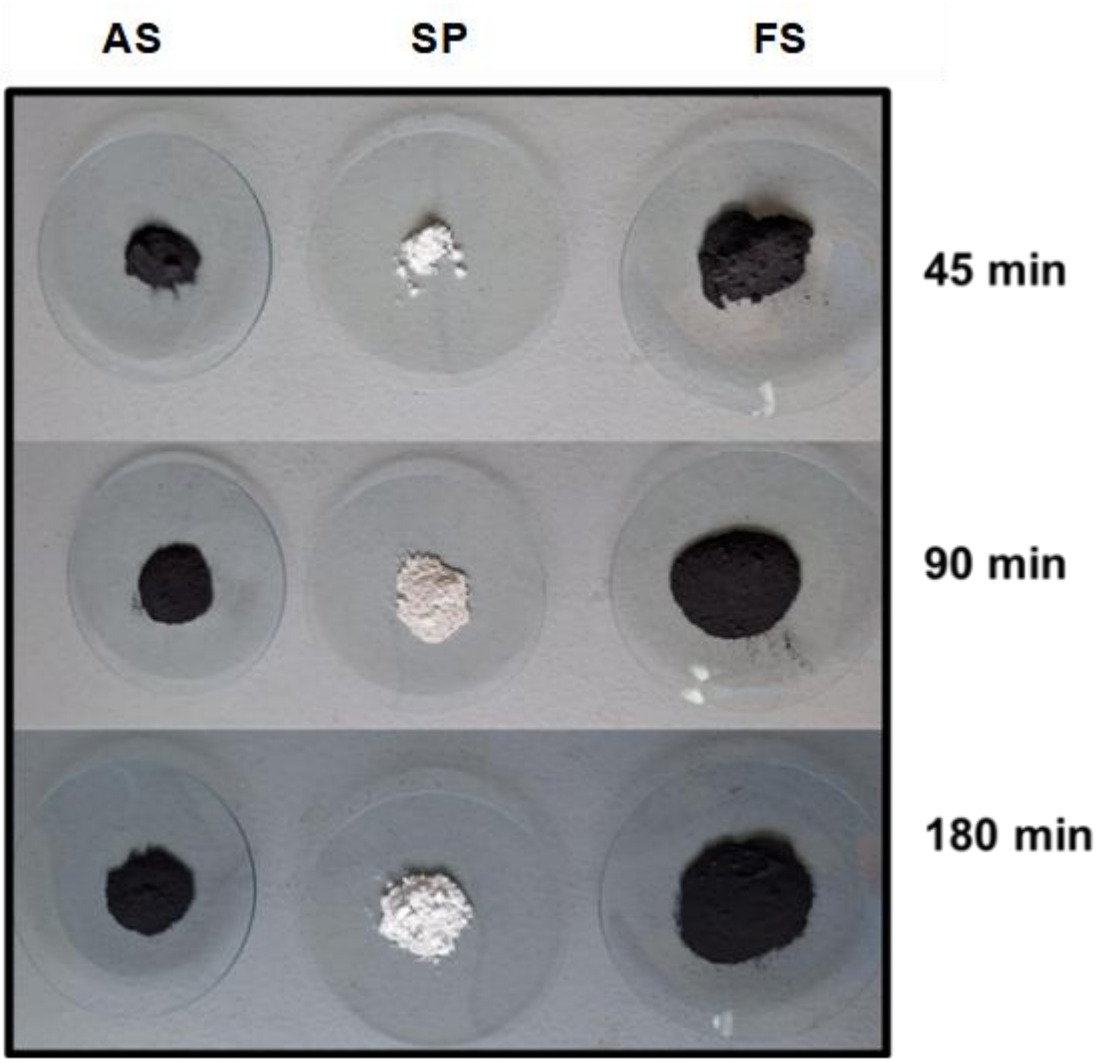


Figura 98 Amostras de *black mass* após *sulfation roasting* (AS), sais precipitados (SP), e fração sólida após filtração (FS), quando submetidas *sulfation roasting* por 45, 90, e 180 minutos (550 ºC), na razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25.

9.3 Análise estatística para comparação de grupos amostrais

9.3.1 Razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,95

Estatística Descritiva

	Tempo de Sulfation Roasting (min)	Calcinação	Extração de Lítio (%)
N	**45**	**0**	3
		1	3
	90	**0**	3
		1	3
	180	**0**	3
		1	3
Média	**45**	**0**	90,8
		1	79,6
	90	**0**	91,5
		1	88,5
	180	**0**	88,5
		1	79,5
Mínimo	**45**	**0**	88,4
		1	74,8
	90	**0**	88,2
		1	80,5
	180	**0**	88,0
		1	79,4
Máximo	**45**	**0**	93,1
		1	86,1
	90	**0**	94,8
		1	97,7
	180	**0**	88,9
		1	79,6

Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk)

Estatística	p
0,926	0,163

Os dados apresentam distribuição normal visto que p = 0,163 ou p > 0,05.

Teste à Homogeneidade de Variâncias (Levene)

F	gl1	gl2	p
3,35	5	12	0,040

As variâncias não são homogêneas porque p = 0,040 ou p < 0,05, mas é possível aplicar ANOVA de dois fatores devido a distribuição ser normal e todos os grupos amostrais terem o mesmo tamanho.

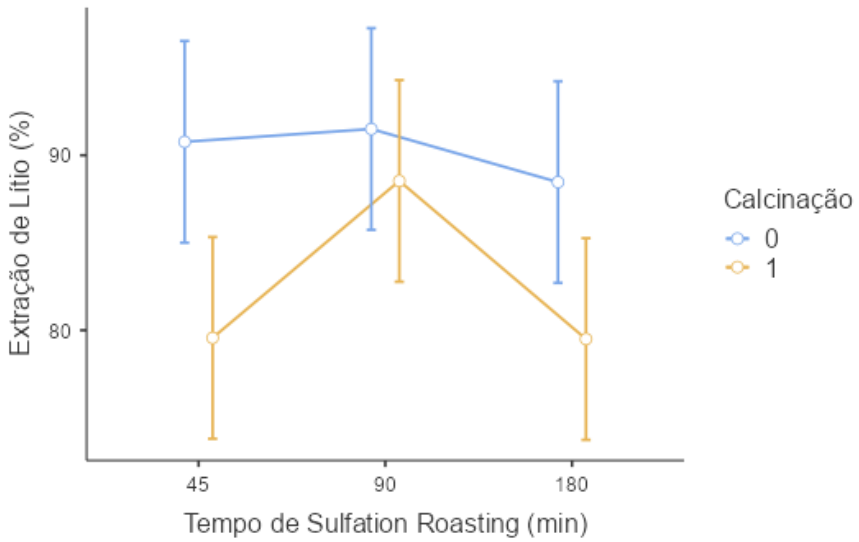
ANOVA - Extração de Lítio (%)

	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Tempo de Sulfation Roasting (min)	122,6	2	61,3	2,92	0,092
Calcinação	267,6	1	267,6	12,76	0,004
Tempo de Sulfation Roasting (min) ✻ Calcinação	54,4	2	27,2	1,30	0,309
Resíduos	251,6	12	21,0		

Visto que todos os valores p foram maiores que 0,001, as médias são estatisticamente iguais.

Médias marginais estimadas

Tempo de Sulfation Roasting (min) ✻ Calcinação



As extrações de lítio são estatisticamente iguais para os tempos 45, 90 e 180 minutos, independentemente de se aplicar a calcinação preliminar. Dessa forma, indica-se a condição com o menor consumo de energia, isto é, 45 minutos sem calcinação preliminar.

9.3.2 Razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,50

Estatística Descritiva

	Tempo de Sulfation Roasting (min)	Calcinação	Extração de Lítio (%)
N	**45**	**0**	3
		1	3
	90	**0**	3
		1	3
	180	**0**	3
		1	3
Média	**45**	**0**	60,6
		1	67,1
	90	**0**	60,0
		1	71,0
	180	**0**	64,6
		1	62,2
Mínimo	**45**	**0**	59,1
		1	66,6
	90	**0**	59,3
		1	70,0
	180	**0**	64,4
		1	60,5
Máximo	**45**	**0**	62,2
		1	67,6
	90	**0**	60,7
		1	72,6
	180	**0**	64,7
		1	63,9

Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk)

Estatística	p
0,942	0,308

A distribuição é normal devido p = 0,308 ou p > 0,05.

Teste à Homogeneidade de Variâncias (Levene)

F	gl1	gl2	p
1,61	5	12	0,232

As variâncias são homogêneas porque p = 0,232 ou p > 0,05, de forma que é permitida a aplicação do teste ANOVA.

ANOVA - Extração de Lítio (%)

	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Tempo de Sulfation Roasting (min)	14,5	2	7,26	5,39	0,021
Calcinação	113,5	1	113,50	84,28	<,001
Tempo de Sulfation Roasting (min) ✻ Calcinação	138,0	2	69,01	51,25	<,001
Resíduos	16,2	12	1,35		

No teste ANOVA, o fato de p < 0,001 quando se analisa a calcinação preliminar sugere que pelo menos uma média é diferente estatisticamente.

Comparações Post Hoc - Tempo de Sulfation Roasting (min) ✻ Calcinação

Comparação					Diferença Média	Erro-padrão	gl	t	p_{tukey}
Tempo de Sulfation Roasting (min)	Calcinação		Tempo de Sulfation Roasting (min)	Calcinação					
45	**0**	-	**45**	**1**	-6,467	0,948	12,0	-6,825	<,001
		-	**90**	**0**	0,633	0,948	12,0	0,668	0,982
		-	**90**	**1**	-10,333	0,948	12,0	-10,906	<,001
		-	**180**	**0**	-3,933	0,948	12,0	-4,151	0,013
		-	**180**	**1**	-1,567	0,948	12,0	-1,653	0,583
	1	-	**90**	**0**	7,100	0,948	12,0	7,493	<,001
		-	**90**	**1**	-3,867	0,948	12,0	-4,081	0,015
		-	**180**	**0**	2,533	0,948	12,0	2,674	0,152
		-	**180**	**1**	4,900	0,948	12,0	5,171	0,002
90	**0**	-	**90**	**1**	-10,967	0,948	12,0	-11,574	<,001
		-	**180**	**0**	-4,567	0,948	12,0	-4,820	0,004
		-	**180**	**1**	-2,200	0,948	12,0	-2,322	0,257
	1	-	**180**	**0**	6,400	0,948	12,0	6,755	<,001

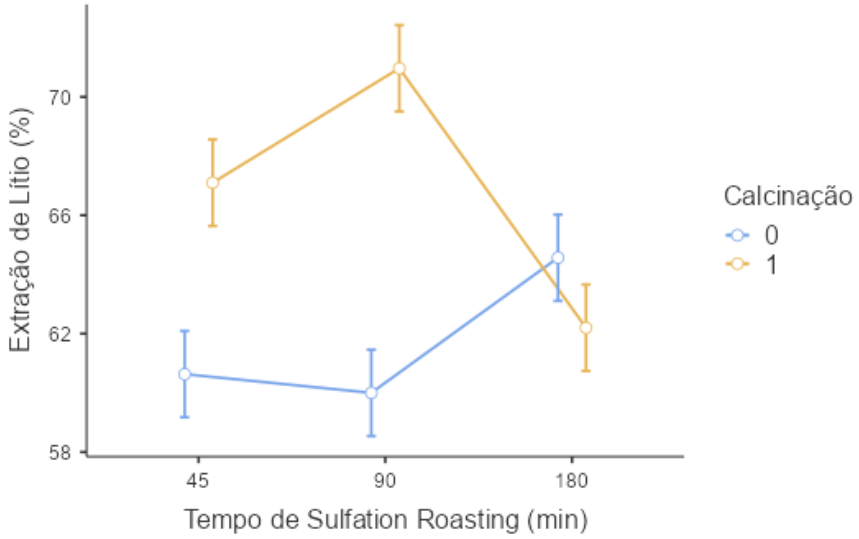
Comparações Post Hoc - Tempo de Sulfation Roasting (min) ✻ Calcinação

Comparação									
Tempo de Sulfation Roasting (min)	Calcinação		Tempo de Sulfation Roasting (min)	Calcinação	Diferença Média	Erro-padrão	gl	t	p_{tukey}
		-	180	1	8,767	0,948	12,0	9,252	<,001
180	0	-	180	1	2,367	0,948	12,0	2,498	0,199

A média de 45 minutos sem calcinação é diferente da média de 45 minutos com calcinação, assim como da média de 90 minutos com calcinação. A média de 45 minutos com calcinação é diferente da de 90 minutos com calcinação. A média de 90 minutos sem calcinação é diferente da média de 90 minutos com calcinação. A média de 90 minutos com calcinação é diferente da de 180 minutos com e sem calcinação.

Médias marginais estimadas

Tempo de Sulfation Roasting (min) ✻ Calcinação



Usar a calcinação preliminar faz diferença quando os tempos de forno são de 45 e 90 minutos. É possível ver que no tempo de 180 minutos, não existe diferença estatística na extração de lítio com ou sem calcinação preliminar. Quando não se usa a calcinação preliminar, não existe diferença estatística entre 45 e 90 minutos, mas a extração é maior em 180 minutos. Quando se usa a calcinação preliminar, existe diferença estatística entre as médias de cada tempo, sendo que 90 minutos resulta na maior extração de lítio. Quando a razão molar é $nLi:nH_2SO_4 = 1:0,50$, recomenda-se calcinação preliminar e tempo de 90 minutos para se atingir a máxima extração de lítio.

9.3.3 Razão molar *n*Li:*n*H_2SO_4 = 1:0,25

Estatística Descritiva

	Tempo de Sulfation Roasting (min)	Calcinação	Extração de Lítio (%)
N	**45**	**0**	3
		1	3
	90	**0**	3
		1	3
	180	**0**	3
		1	3
Média	**45**	**0**	34,0
		1	32,6
	90	**0**	39,0
		1	43,7
	180	**0**	42,9
		1	44,6
Mínimo	**45**	**0**	32,9
		1	32,3
	90	**0**	36,2
		1	42,2
	180	**0**	42,9
		1	43,5
Máximo	**45**	**0**	35,4
		1	32,9
	90	**0**	42,5
		1	44,9
	180	**0**	43,0
		1	45,8

Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk)

Estatística	p
0,934	0,230

A distribuição é normal devido p = 0,230 ou p > 0,05.

Teste à Homogeneidade de Variâncias (Levene)

F	gl1	gl2	p
3,58	5	12	0,033

As variâncias não são homogêneas porque p =0,033 ou p < 0,05.

ANOVA - Extração de Lítio (%)

	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Tempo de Sulfation Roasting (min)	360,0	2	180,01	71,06	<,001
Calcinação	12,3	1	12,33	4,87	0,048
Tempo de Sulfation Roasting (min) ✻ Calcinação	28,2	2	14,11	5,57	0,019
Resíduos	30,4	12	2,53		

No teste ANOVA, o fato de p < 0,001 quando se analisa o tempo de sulfation roasting sugere que pelo menos uma média é diferente estatisticamente.

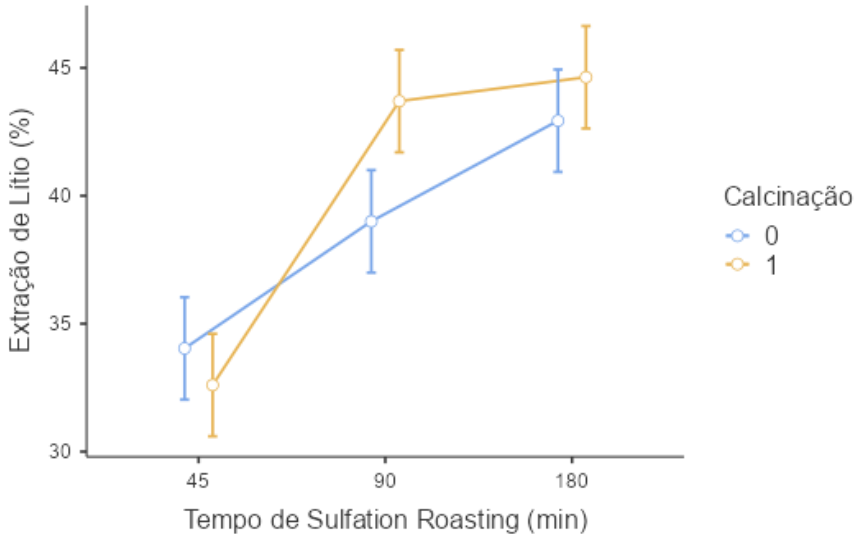
Comparações Post Hoc - Tempo de Sulfation Roasting (min)

Comparação							
Tempo de Sulfation Roasting (min)		**Tempo de Sulfation Roasting (min)**	**Diferença Média**	**Erro-padrão**	**gl**	**t**	**p_{tukey}**
45	-	**90**	-8,03	0,919	12,0	-8,74	<,001
	-	**180**	-10,47	0,919	12,0	-11,39	<,001
90	-	**180**	-2,43	0,919	12,0	-2,65	0,052

A média de extração de lítio em 45 minutos é diferente estatisticamente tanto da média de 90 minutos quanto da 180 minutos. As médias de 90 e 180 minutos são estatisticamente iguais.

Médias marginais estimadas

Tempo de Sulfation Roasting (min) ✻ Calcinação



Tanto quando é aplicada quando não é a aplicada a calcinação preliminar, as médias são estatisticamente semelhante em 90 e 180 minutos, mas 45 minutos resulta em médias diferentes em relação a 90 ou 180 minutos. Considerando o tempo de 45 minutos, não existe diferença estatística nas médias de extrações de lítio das amostras com ou sem calcinação preliminar. No tempo de 180 minutos, a calcinação preliminar também não resultou em médias diferentes estatisticamente. A calcinação preliminar aumentou a extração de lítio no tempo de 90 minutos.

The jamovi project (2024). *Jamovi*. (Version 2.6) [Computer Software]. Retrieved from https://www.jamovi.org.

R Core Team (2024). *R: A Language and environment for statistical computing*. (Version 4.4) [Computer software]. Retrieved from https://cran.r-project.org. (R packages retrieved from CRAN snapshot 2024-08-07).

Fox, J., & Weisberg, S. (2023). *car: Companion to Applied Regression*. [R package]. Retrieved from https://cran.r-project.org/package=car.

Lenth, R. (2023). *emmeans: Estimated Marginal Means, aka Least-Squares Means*. [R package]. Retrieved from https://cran.r-project.org/package=emmeans.