

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO HÍBRIDO MAIS SUSTENTÁVEL PARA
EXTRAÇÃO DE LÍTIO E COBALTO DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO**

Me. JOSÉ CRISTIANO MENGUE MODEL

Porto Alegre

2024

JOSÉ CRISTIANO MENGUE MODEL

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO HÍBRIDO MAIS SUSTENTÁVEL PARA
EXTRAÇÃO DE LÍTIO E COBALTO DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

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 à obtenção do título de doutor em Engenharia, na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre

2024

AGRADECIMENTOS

Foram longos anos de estudo, leituras, questionamentos, desapontamentos, aprendizado e experimentos para viabilizar a concretização dessa tese. Difícil lembrar de todos que de alguma forma fizeram parte durante essa trajetória, então reitero minha gratidão a todos.

Aos meus pais, Antônio e Lourdes, minhas irmãs, Maria Cristina e Cristiéle, e meu afilhado João Pedro. Família é a base e sem base não se constrói nada. Obrigado por sempre terem apoiado os meus estudos, assim como, pelo carinho e incentivo na minha vida profissional.

Ao professor Hugo que aceitou me orientar durante esse processo com troca de ideias, discussões, sugestões e melhorias.

Ao meu companheiro Giann Carlo que sempre me motivou nos meus objetivos, me dando suporte em todos os momentos.

Ao LACOR que possibilitou as atividades práticas em suas dependências e, ainda, às colaborações com questionamentos/dicas dos professores Álvaro, Andréa e Jane nos seminários de sexta-feira à tarde.

Aos colegas lacorianos com quem dividi bancada, sala e momentos de prosa na salinha do café.

Aos técnicos do LACOR Ivone, Martin e Regina sempre dispostos para dar aquela ajudinha/dica em algumas tarefas.

Aos meus grandes amigos que levarei para a vida toda, Ronei e Sandra, que fizeram alguns momentos de frustração serem levados de forma mais branda, compartilhando dificuldades em comum e dando apoio; no fim, boas risadas sempre foram o melhor remédio para contornar as situações.

À CAPES e ao CNPq que deram suporte financeiro permitindo a concretização desse estudo.

RESUMO

As baterias de íons de lítio (BIL) são as mais empregadas como fonte de energia para dispositivos portáteis devido à sua alta densidade de energia. As BIL são compostas principalmente por lítio, cobalto, manganês, alumínio e cobre, sendo que os metais de maior interesse, e presentes em maior teor mássico, a serem recuperados são o Li e o Co com cerca de 5 a 7% e 5 a 20 %, respectivamente. Após seu período de vida útil as BIL podem ser utilizadas como fonte secundária para obtenção desses materiais. Assim, este trabalho tem por objetivo o estudo de uma rota mais ambientalmente favorável com o uso de processamento mecânico e hidrometalurgia, testando um agente lixiviante orgânico (ácido DL-Málico) para concentrar e extrair lítio e cobalto de BIL provenientes de aparelhos celulares. As baterias foram cominuídas e separadas granulometricamente e a fração menor que 500 μm foi utilizada na etapa hidrometalúrgica. As lixiviações foram realizadas por ácido DL-málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) e comparadas com ácido sulfúrico (H_2SO_4), os experimentos foram conduzidos com e sem adição do agente oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Também foi feito um estudo do pré-tratamento térmico da amostra de 500 μm , a 650°C, para remoção prévia do aglutinante PVDF (fluoreto de polivinilideno), presente no pó catódico, e avaliar sua influência no teor de metais lixiviados. Os melhores rendimentos ocorreram na presença de H_2O_2 10 % v/v e com pré-tratamento térmico. Fazendo uma extrapolação dos melhores resultados obtidos, e considerando 1 tonelada de BIL, no processo realizado com ácido sulfúrico, seria possível recuperar 188,4 kg de Co e 24,2 kg de Li. Ao ser utilizado o ácido DL-málico, seria possível obter 169,6 kg de Co e 20,7 kg de Li. Mesmo sabendo que estes resultados referem-se a condições ideais de laboratório, os dados sugerem que o uso do ácido DL-málico possui grande potencial para ser utilizado em processos de lixiviação do Cobalto e do Lítio a partir dos resíduos de BIL.

Palavras-chave: Baterias de íons de Lítio, Reciclagem, Processamento Mecânico, Hidrometalurgia, ácido DL-Málico.

ABSTRACT

The lithium-ion batteries (LIB) are the most used because of their high energy density. The LIB are mainly composed by lithium, cobalt, manganese, aluminum, and copper, the metals of greatest interest, and present in higher mass content, to be recovered are Li and Co with about 5 to 7% and 5 to 20%, respectively. After their useful life, BIL can be used as a secondary source to obtain these materials. Therefore, this work aims to study a more environmentally favorable route using mechanic processing and hydrometallurgy, assessing an organic leaching agent (DL-Malic acid), to concentrate and extract lithium and cobalt from cellphone's LIB. The batteries were comminuted, granulometrically separated and, the fraction which the particles were smaller than 500 μm was used in the hydrometallurgical. The leaching were performed by DL-Malic acid ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) and compared with sulfuric acid (H_2SO_4); the experiments were conducted with and without addition of oxidant agent hydrogen peroxide (H_2O_2). A heat pretreatment study, at 650 $^\circ\text{C}$, also had been carried out for sample of 500 μm size aiming to remove the PVDF binder, present in the cathode powder, and evaluate its influence on the content of leached metals. The best yields occurred in presence of H_2O_2 10 % v/v, and with heat pretreatment. By extrapolating the best results obtained, and considering 1 ton of BIL, in the process carried out by sulfuric acid, it would be possible to recover 188.4 kg of Co and 24.2 kg of Li. When using DL-malic acid, it would be possible to obtain 169.6 kg of Co and 20.7 kg of Li. Even though these results refer to ideal laboratory conditions, the data suggest that the use of DL-malic acid has great potential for use in Cobalt and Lithium leaching processes from BIL waste.

Keywords: Lithium-Ion Batteries, Recycling, Mechanical Processing, Hydrometallurgy., DL-Malic acid.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SÍMBOLOS	12
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. Lítio.....	17
3.1.1. Abundância e obtenção	17
3.1.2. Aplicações	18
3.2. Cobalto	19
3.2.1. Abundância e obtenção	19
3.2.2. Aplicações	21
3.3. Baterias	21
3.3.1. História	21
3.3.2. Baterias de íons de lítio	22
3.3.2.1. Composição e capacidade de armazenamento	23
3.4. REEE.....	26
3.4.1. Geração de REEE	27
3.4.2. Legislações sobre Resíduos Eletroeletrônicos	30
3.5. Processos de reciclagem das BIL	30
3.5.1. Pré-tratamento.....	31
3.5.2. Hidrometalurgia	34
3.5.2.1. Lixiviação	35
3.5.3. LPirometalurgia.....	38
3.5.4. Biometalurgia.....	41
3.5.5. Processos comerciais para reciclagem de BIL	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47

4.1. Coleta e seleção das BIL	47
4.2. Caracterização	48
4.2.1. Carcaça, Coletor Anódico e Coletor Catódico	48
4.2.2. Pó Catódico	49
4.2.2.1. Análise por fluorescência de raio-X (FRX)	49
4.2.2.2. Análise por difração de raio-X (DRX)	49
4.2.2.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
4.2.2.4. Análise por ICP-OES	50
4.3. BIL – Rota de Reciclagem.....	51
4.3.1. Pesagem e Cominuição.....	51
4.3.2. Separação Granulométrica.....	51
4.3.3. Lixiviação	52
4.3.3.1. Lixiviação sem pré-tratamento térmico	52
4.3.3.2. Lixiviação com pré-tratamento térmico	53
5. RESULTADOS E ANÁLISE.....	55
5.1. Caracterização das BIL.....	55
5.1.1. Carcaça, Coletor Anódico e Coletor Catódico	55
5.1.2. Pó Catódico	56
5.2. Rota de Reciclagem	62
5.2.1. Pesagem, Cominuição e Separação Granulométrica	62
5.2.2. Lixiviação sem pré-tratamento térmico	65
O peróxido de hidrogênio se.....	Erro! Indicador não definido.
5.2.3. Lixiviação com pré-tratamento térmico	65
6. CONCLUSÕES	74
7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	76
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reserva mundial do minério de lítio para o ano de 2022.	17
Figura 3.2. Produção mundial de lítio para o ano de 2022.	18
Figura 3.3. Aplicações variadas do lítio em diferentes setores industriais.	18
Figura 3.4. Reserva mundial do minério de cobalto para o ano de 2022.	20
Figura 3.5. Produção mundial de cobalto para o ano de 2022.	20
Figura 3.6. Aplicações variadas do cobalto em diferentes setores industriais para o ano de 2017 e a expectativa para 2026.	21
Figura 3.7. Linha do tempo do desenvolvimento das baterias	22
Figura 3.8. Fluxo dos elétrons de uma BIL no processo de carga e descarga.	24
Figura 3.9. Vantagens e desvantagens do uso de BIL.	26
Figura 3.10. Produção de REEE, mundial e por habitante, no período de 2014 a 2030.	28
Figura 3.11. REEE mundial gerado e documentado (em Mt) no ano de 2019 e o percentual triado por continente para posterior tratamento.	28
Figura 3.12. Conhecimento dos brasileiros sobre REEE.	29
Figura 3.13. Sequência das etapas propostas como forma de pré-tratamento no processo de reciclagem de BIL.	32
Figura 3.14. Tipos de moinhos possíveis utilizados em processos de cominuição de BIL: a) de martelos, Shredder e c) de facas.	33
Figura 3.15. Fluxograma com as principais etapas do processo de reciclagem de BIL via hidrometalurgia.	36
Figura 3.16. Processos pirometalúrgicos aplicados às BIL.	39
Figura 3.17. Fluxograma do processo de biolixiviação de BIL.	42
Figura 3.18. Prós e contras dos processos hidro e pirometalúrgico.	46

Figura 4.1. Fluxograma geral do processo, até a etapa de lixiviação, para obtenção de lítio e cobalto de BIL obsoletas.....	47
Figura 4.2. Os cinco modelos de BIL mais abundantes e selecionados para estudo desse trabalho.....	48
Figura 4.3. Carcaça (a), lâmina suporte do cátodo (b) e lâmina suporte do ânodo (c) de uma BIL após ser manualmente desmontada, como exemplo a bateria da Samsung.	49
Figura 4.4. Pó catódico utilizado nas análises de caracterização.	49
Figura 4.5. Peneiras utilizadas no moinho na etapa de cominuição das BIL. Abertura de 10 mm (a) e 2 mm (b).....	51
Figura 4.6. Sistema de peneiras utilizado para separação granulométrica da amostra em três frações distintas.....	52
Figura 4.7. Cadinhos de porcelana contendo amostras F1 para serem tratadas termicamente à 650 °C.....	54
Figura 5.1. BIL desmontada para caracterização de seus componentes.	55
Figura 5.2. Picos das fases dos tipos de óxidos que compõem o pó do cátodo das BIL em análise feita por DRX: a) Samsung, b) LG, c) Nokia, d) Motorola, e) Apple.....	58
Figura 5.3. Detalhe do tamanho de partícula do pó de cátodo das BIL por MEV (15kV – barra de escala = 80µm – ampliação de 1000x) para Samsung (a), LG (b), Nokia (c), Motorola (d) e Apple (e).....	60
Figura 5.4. Frações das amostras após o processo de cominuição e separação granulométrica. F1: –500 µm (a); F2: 500–1000 µm (b); F3: +1000 µm (c).	63
Figura 5.5. Percentual mássico elementar, quantificado por ICP-OES, presente no licor de digestão para cada fração.	64
Figura 5.6. Curva de degradação térmica para determinar a temperatura de decomposição total do PVDF puro.....	66
Figura 5.7. Análise termogravimétrica para determinar o tempo de decomposição total do PVDF presente na fração F1.....	66
Figura 5.8. Percentual elementar de cobalto presente no licor de lixiviação de acordo com o tipo de processamento empregado na amostra.	68

Figura 5.9. Percentual elementar de lítio presente no licor de lixiviação de acordo com o tipo de processamento empregado na amostra.	69
Figura 5.10. Capacidade de lixiviação do ácido DL-Málico quando comparado com o ácido sulfúrico (100 %).	71
Figura 5.11. Teor de cobalto (kg/ton) para os processos de extração por ácido sulfúrico e DL-Málico, e para os minérios mais abundantes do metal.	72
Figura 5.12. Teor de lítio (kg/ton) para os processos de extração por ácido sulfúrico e DL-Málico, e para o minério mais abundante do metal.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Processos industriais de reciclagem de BIL.....	44
Tabela 4.1. Baterias triadas e selecionadas para o desenvolvimento do trabalho. ...	47
Tabela 4.2. Nomenclatura utilizada para as amostras lixiviadas sem pré-tratamento térmico.	53
Tabela 4.3. Nomenclatura utilizada para as amostras sob tratamento térmico.	54
Tabela 5.1. Especificações das baterias que foram caracterizadas.....	55
Tabela 5.2. Composição elementar do material que compõe a carcaça, o coletor do cátodo e o ânodo das BIL realizada por FRX.....	56
Tabela 5.3. Composição química do pó do cátodo pela técnica de FRX.	56
Tabela 5.4. Percentual mássico presente no licor de digestão, obtido diretamente por ICP-OES, dos principais elementos que compõem o pó do cátodo das BIL.....	61
Tabela 5.5. Massa inicial das frações que foram colocadas para digerir e massa final que foram digeridas e recuperadas.....	63
Tabela 5.6. Teor dos elementos, lixiviados por ácido sulfúrico e DL-Málico, com e sem peróxido de hidrogênio, presentes no licor de lixiviação e quantificados por ICP-OES.....	65
Tabela 5.7. Percentual elementar presente no licor de lixiviação, para a fração F1, dos experimentos conduzidos com H ₂ SO ₄ e ácido DL-Málico, com e sem adição de H ₂ O ₂ , com tratamento térmico de 1 e 3 horas e quantificados por ICP-OES.	67

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
€	Euro
°C	Grau Celsius
Al	Alumínio
C ₄ H ₆ O ₅	Ácido DL-málico
Co	Cobalto
Co ²⁺	Íon de cobalto bivalente
Co ³⁺	Íon de cobalto trivalente
Cu	Cobre
DP	Desvio Padrão
e ⁻	Elétron
Fe	Ferro
g	Gramas
g/cm ³	Densidade
GWh	Quantidade de energia gerada
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
Kg	Quilograma
Li	Lítio
Li ⁺	Íon de lítio
M	Mols por litro (Molar)
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
μm	Micrômetro
Mn	Manganês
Mt	Megatonelada
Ppm	Parte por milhão
T	Temperatura
T	Tempo
Ton	Tonelada
W/kg	Potência
Wh/kg	Densidade de energia

1. INTRODUÇÃO

As baterias de íons de lítio (BIL) são largamente utilizadas como forma de armazenamento de energia para diversas tecnologias, desde dispositivos portáteis a veículos elétricos. As baterias de íon de lítio apresentam desempenho elétrico superior quando comparadas a outros tipos de baterias. O conceito de bateria de íon de lítio foi proposto por vários pesquisadores na década de 1970 (Blomgren, 2017). Fonte de referências de cunho inovador são atribuídas a Mizushima *et al.* (1981) por trabalhos de desenvolvimento de BIL recarregáveis. Uma das primeiras patentes relatadas de uma BIL recarregável é creditada a Yoshino (2012).

A composição química da BIL integra uma variedade de materiais, incluindo metais valiosos, grafite e compostos orgânicos. Para obter alto desempenho elétrico numa bateria, o lítio é um elemento crucial, pois possui o menor potencial de redução entre todos os elementos, permitindo que as baterias à base de lítio tenham o maior potencial possível de célula. Pelo fato do lítio ter um dos menores raios iônicos torna-se possível que uma quantidade maior de íons seja inserida no material do eletrodo em comparação aos íons com raios maiores (Nitta *et al.*, 2015).

Para o cátodo são utilizados pós de metais de transição (como cobalto, manganês e níquel) e grafite para o ânodo, de acordo com a disponibilidade de recursos. Atualmente são utilizados alumínio e cobre como coletores do cátodo e do ânodo, respectivamente. Uma membrana polimérica porosa – capaz de permitir a passagem dos íons durante o processo de carga e descarga – é usada para separar o cátodo do ânodo com o preenchimento de um eletrólito que contém sais aditivos (como dimetil e etileno carbonatos com LiPF_6) (Deng, 2015).

As BIL são uma das soluções para o armazenamento de energia advinda de fontes renováveis, por exemplo, em lugares remotos em que se faz uso de energia solar fotovoltaica, não há produção de energia à noite e é mínima em dias nublados. Destacam-se pela manutenção mínima, sem efeito de memória (perda contínua de capacidade após o processo de descarga) quando

comparadas às baterias que utilizam níquel na sua composição. As BIL tiveram grande relevância no avanço de eletrônicos portáteis de alta performance, como *smartphones*, *laptops* e dispositivos médicos que se atribui à sua excelente densidade de energia e à sua potência (Deng, 2015).

Especificamente para a telefonia celular, últimos dados brasileiros divulgados pela Agência Nacional de Telecomunicações (Anatel) em março de 2022, mostram que a telefonia móvel registrou 258,3 milhões de linhas em operação. Cada um destes aparelhos possui uma bateria a partir do que se pode inferir um grande potencial de geração de resíduos após o consumo. A vida útil das BIL gira em torno de dois a três anos ou entre 300 e 500 ciclos completos de carga e descarga, levando-se em consideração o que for atingido primeiro (Battery University, 2021) apresentando significativa contribuição na geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE).

Com um crescimento anual de 3 a 5%, os REEE são os que apresentam a maior taxa de crescimento dentre as categorias de resíduos sólidos gerados, sendo anualmente geradas entre 30 e 50 milhões de toneladas em todo o mundo (Cucchiella *et al.*, 2015). Especificar a quantidade de resíduo gerada pelas BIL não é uma tarefa fácil e um tanto complicada, diante de toda a logística reversa necessária e a conscientização para a correta destinação da bateria obsoleta. De acordo com o estudo Mossali *et al.* (2020), apenas na China a quantidade de REEE, gerada por BIL obsoletas, saltou de 200 Mton em 2017 para 500 Mton em 2020.

A obsolescência programada assim como as constantes mudanças no tipo de tecnologia aplicada são fatores que contribuem em muito para a expressiva quantidade de REEE gerada. Especificamente para as BIL, estima-se a geração mundial de 11 milhões de toneladas até 2030, em contrapartida, cerca de apenas 5 % é reciclada devido à coleta ineficiente, após o tempo de vida útil, e aos custos inerentes aos processos de reciclagem, inclusive a mão de obra envolvida na logística reversa (Natarajan e Aravindan, 2018a).

A reciclagem de BIL envolve processos industriais já plenamente desenvolvidos, normalmente baseados em pirometalurgia – Heelan *et al.* (2011)

citam sete processos pirometalúrgicos contra apenas quatro hidrometalúrgicos –, assim como o estudo de diversos tipos de rotas sejam elas piro, hidro ou eletrometalúrgicas. Diversos pesquisadores têm buscado alternativas para processos de reciclagem mais econômicos e/ou de menor impacto ambiental (Thompson *et al.* 2021, Mohanty *et al.* 2021).

Este trabalho busca desenvolver uma rota hidrometalúrgica mais ambientalmente favorável e tecnicamente viável por meio do uso de um ácido orgânico a fim de recuperar o cobalto e lítio provenientes de baterias de íons de lítio obsoletas. Para isso, realizou-se a comparação entre uma lixiviação com ácido inorgânico tradicional, o ácido sulfúrico, e um ácido orgânico, o ácido málico. Também se avaliou a influência na eficiência da lixiviação através do uso de um agente oxidante, o peróxido de hidrogênio, e também o uso, ou não, de um pré-tratamento térmico para remoção prévia do ligante polimérico presente no material catódico.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral da tese é a comparação entre ácidos orgânico e inorgânico em uma rota hidrometalúrgica para recuperação de lítio e cobalto, provenientes de baterias de íons de lítio obsoletas.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar a composição dos materiais de interesse (cátodo, ânodo e carcaça) e em especial do pó do cátodo;
- Estudar a capacidade de extração, por lixiviação com ácidos orgânico e inorgânico, associado ou não a um agente oxidante, dos metais lítio e cobalto
- Estudar a influência na eficiência do processo na etapa de lixiviação de um pré-tratamento térmico para remoção prévia do ligante polimérico PVDF.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Lítio

É o metal de menor densidade entre os elementos sólidos sob condições normais de temperatura e pressão, inclusive menos denso que a água ($0,534 \text{ g/cm}^3$). Em sua forma elementar é macio e apresenta uma coloração branco-prateada, porém em contato com água ou ar é facilmente oxidado.

3.1.1. Abundância e obtenção

O lítio não é encontrado na sua forma nativa e sim na condição de composto químico iônico; em pequenas quantidades em minérios de rochas ígneas e em sais de fontes minerais. O lítio puro é produzido por eletrólise a partir de uma mistura de cloreto de lítio fundido e cloreto de potássio. Dos minerais que contêm lítio, o mais abundante na crosta terrestre é o espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), contendo até 3,73% Li (Garret, 2004). Devido à sua alta reatividade com o ar e a água, o lítio deve ser armazenado em óleo mineral (KREBS, 2006).

Os principais países e suas respectivas reservas de lítio podem ser observados na Figura 3.1, sendo o Chile detentor de mais da metade. Já para a produção mundial, mostrada na Figura 3.2, Austrália e Chile são os maiores produtores, com 54,4 % e 23,3 %, respectivamente.

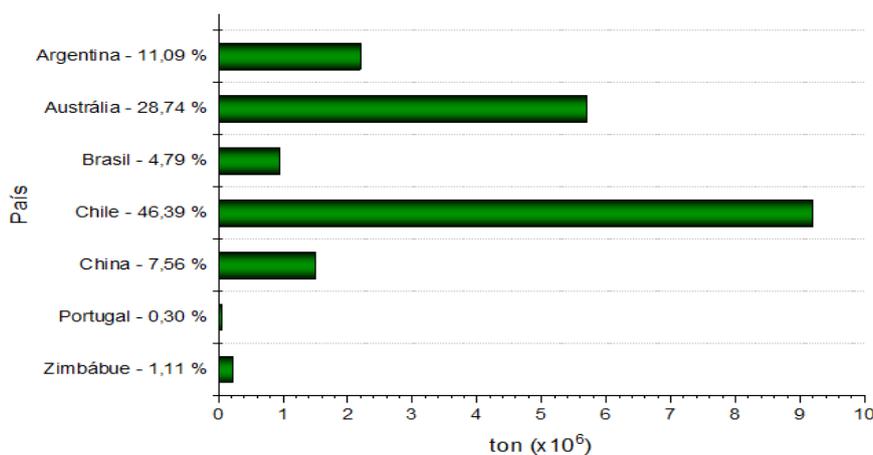


Figura 3.1. Reserva mundial do minério de lítio para o ano de 2022.
Fonte: Adaptado de USGS, 2022.

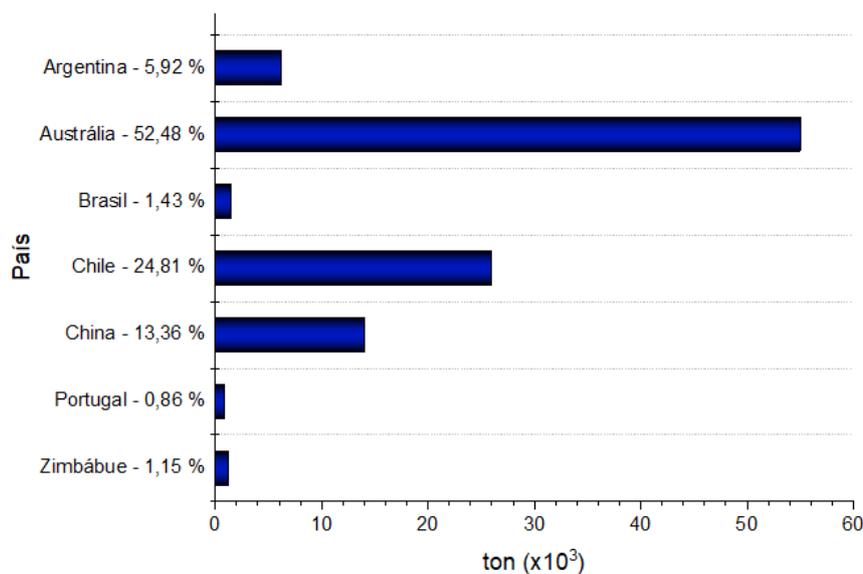


Figura 3.2. Produção mundial de lítio para o ano de 2022.
Fonte: Adaptado de USGS, 2022.

3.1.2. Aplicações

Dentre as várias aplicações do lítio em processos industriais, as que mais demandam matéria-prima são da indústria de baterias e a de cerâmicos e vidros, conforme pode ser analisado na Figura 3.3, com 75% e 15%, respectivamente.

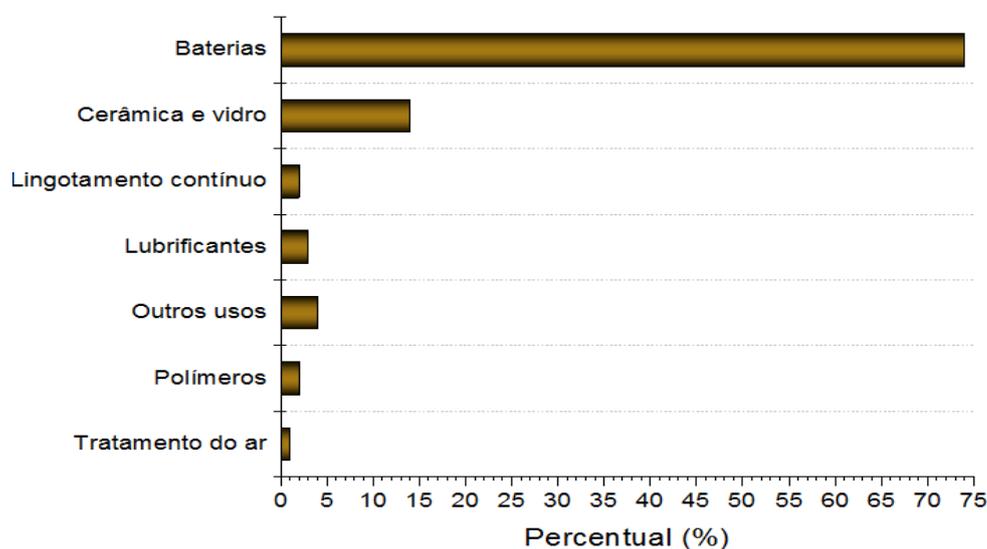


Figura 3.3. Aplicações variadas do lítio em diferentes setores industriais.
Fonte: Adaptado de USGS (2022).

Nas baterias o lítio é utilizado na forma de óxido como componente do eletrodo positivo. Na fabricação do vidro aplica-se o óxido de lítio como fundente

para reduzir o ponto de fusão e a viscosidade do dióxido de silício, bem como conferir um melhoramento nas propriedades físicas de cerâmicas pela redução do coeficiente de expansão térmica. Devido ser uma base forte, o hidróxido de lítio produz um sabão composto por estearato de lítio ao reagir com gordura; na indústria esse sabão é utilizado como lubrificante sob altas temperaturas devido sua capacidade de espessar os óleos. No processo de lingotamento contínuo a lubrificação de mancais de rolamentos, submetidos à fricção de cargas de extrema pressão e altas temperaturas, é feita por uma graxa de complexo de lítio proporcionando proteção ao desgaste e inibindo a oxidação em condições de operação sob calor intenso. Dada a sua propriedade higroscópica os sais de lítio (brometo e cloreto) são utilizados como dessecantes em correntes gasosas; em área confinadas, como naves espaciais e submarinos, faz-se uso de hidróxido e peróxido de lítio para absorver o dióxido de carbono ambiente. Na indústria de polímeros, o lítio é utilizado como catalizador na polimerização de olefinas, resultando nos compostos de organolítio que são vastamente utilizados na produção de polímeros e química fina (CETEM, 2018).

3.2. Cobalto

É um metal brilhante, de dureza semelhante a do ferro (também apresenta ferromagnetismo) e resistente à oxidação. É quebradiço e não maleável quando não está na forma de liga metálica (Krebs, 2006).

3.2.1. Abundância e obtenção

Por ser encontrado em apenas 0,001 % da crosta terrestre, o cobalto é considerado relativamente raro (Haynes, 2015).

Atualmente a obtenção se dá pelo processamento do subproduto da mineração de níquel e cobre, que ocorre a partir de dois minerais (cobaltita – CoAsS e eritrita – $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ mais comumente explorados pela indústria da mineração. Esses minerais, com teores médios de 23 ppm (23g/ton) (Ozturk *et al.*, 2000), são colocados em alto-forno para obter o arseneto de cobalto (Co_2As); subsequentemente realiza-se o tratamento com ácido sulfúrico para remoção do arsênio e produzir o tetraóxido de cobalto (Co_3O_4). Na última etapa, a redução

do óxido é dada pela reação com carbono sob aquecimento, conforme a equação 1 que resulta em cobalto na forma metálica.



Na Figura 3.4 são apresentados os principais países e suas respectivas reservas de cobalto; o Congo é detentor de mais da metade da reserva mundial, assim como também foi o maior produtor desse metal em 2021, representando quase 75 % de toda produção, conforme é apresentado na Figura 3.5.

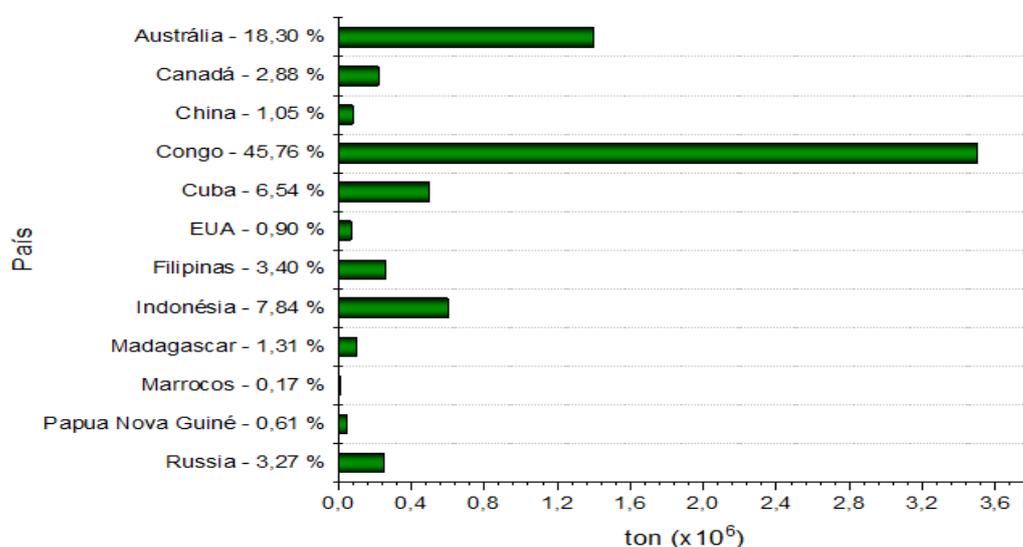


Figura 3.4. Reserva mundial do minério de cobalto para o ano de 2022.
Fonte: Adaptado de USGS (2022).

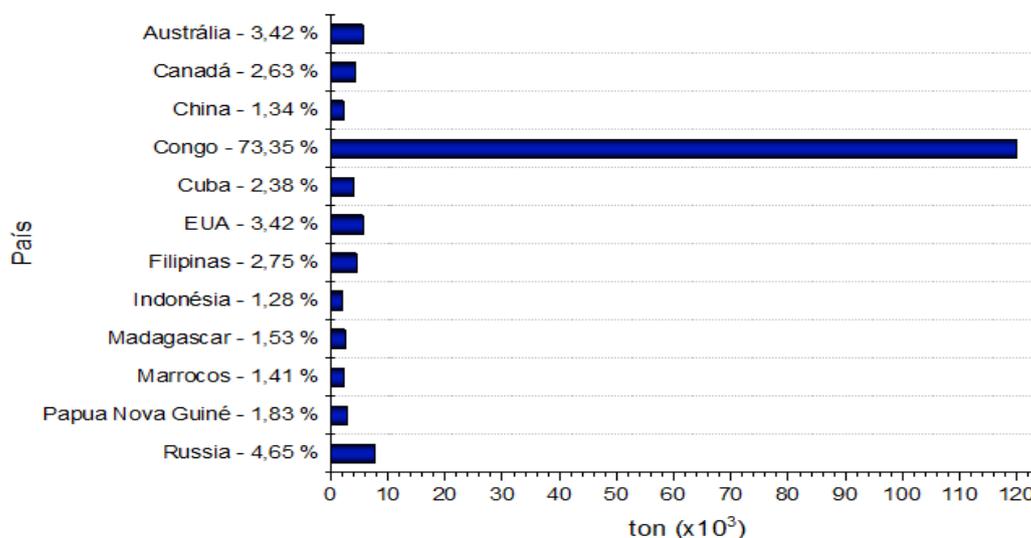


Figura 3.5. Produção mundial de cobalto para o ano de 2022.
Fonte: Adaptado de USGS (2022)

3.2.2. Aplicações

O cobalto é largamente utilizado em diferentes ramos da indústria e, de acordo com relatório da *German Mineral Resources Agency – DERA* (Barazi, 2018), aproximadamente 46 %, de todo o metal produzido no mundo, foi aplicado na fabricação de baterias recarregáveis. Na Figura 3.6 pode-se observar o aumento substancial que é esperado na produção de BIL do ano de 2017 até 2026, devido ao alavancamento causado pela indústria dos veículos elétricos (VE).

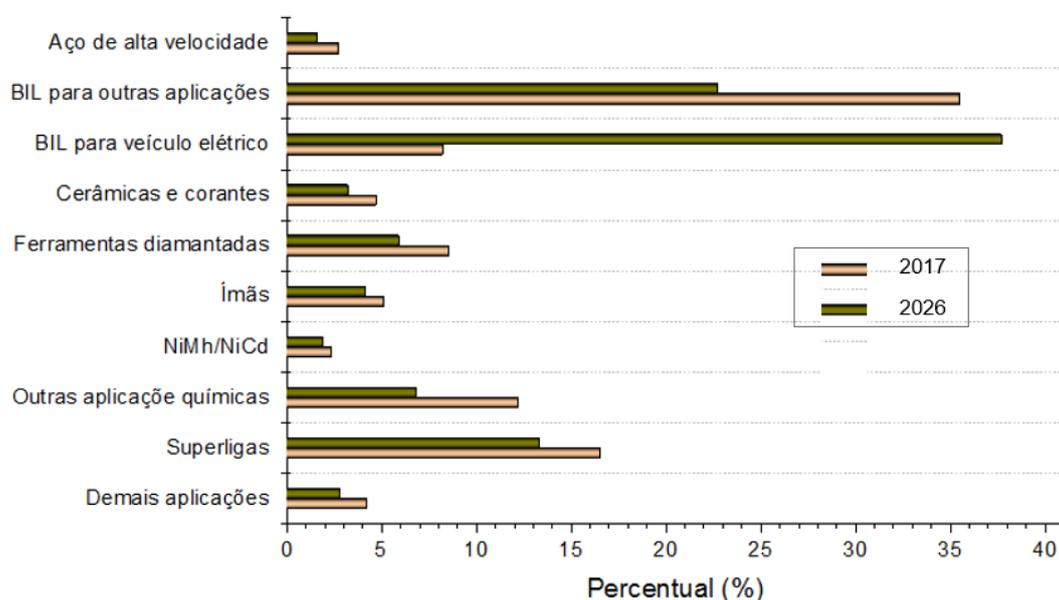


Figura 3.6. Aplicações variadas do cobalto em diferentes setores industriais para o ano de 2017 e a expectativa para 2026.

Fonte: Adaptado de Osbahr *et al.* (2020).

3.3. Baterias

3.3.1. História

Desde o início do estudo da eletroquímica, em 1600, a percepção da “eletricidade animal” por Galvani, em 1780, e a primeira pilha criada por Volta, em 1800, houve grandes avanços para o desenvolvimento das tão eficientes e modernas baterias que se tem à disposição atualmente. Um panorama simplificado da evolução é apresentado na Figura 3.7.

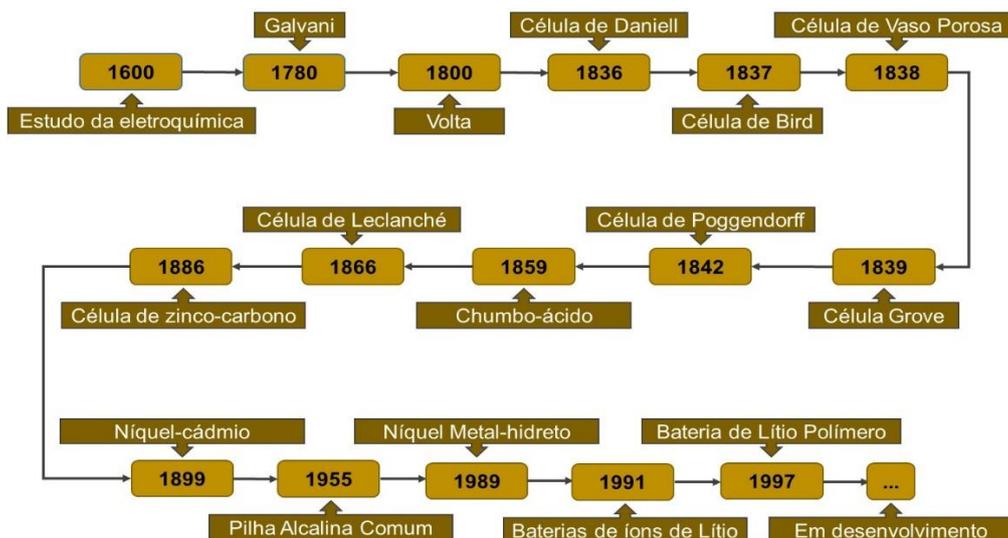


Figura 3.7. Linha do tempo do desenvolvimento das baterias

Fonte: Adaptado de Linden e Reddy (2011), Buchmann (2011).

Como pode ser visto, no fluxograma da história das baterias, a inserção das BIL no mercado ocorreu no início da década de 1990 e são, com suas melhorias contínuas, as mais comumente utilizadas nos dias de hoje, logo, há mais de 40 anos que o lítio é explorado para essa finalidade; em virtude dessa ser uma tecnologia bem consolidada é de suma importância que essa – BIL obsoletas – seja, cada vez mais, utilizada como fonte para recuperação do referido metal.

3.3.2. Baterias de íons de lítio

O desenvolvimento de baterias de lítio é relativamente recente, tendo se iniciado na década de 1970; elas possuem vantagens devido à alta densidade de energia, assim como uma larga faixa de temperatura de operação e maior tempo de vida útil quando comparadas com as de outro tipo de tecnologia de fabricação (Linden e Reddy, 2011).

Devido à instabilidade do lítio metálico, as tentativas de desenvolvimento de baterias recarregáveis falharam por problemas de segurança, então começaram a serem desenvolvidas baterias de óxidos de lítio, de forma não metálica, as BIL. Em 1991, após ser comprovada a segurança das BIL, a Sony Corporation comercializou a primeira bateria desse tipo (Buchmann, 2011).

A BIL pode ter o potencial operacional de cerca de 3,6 V ou mais, com alta densidade de energia e potência em relação ao seu peso. Atualmente as densidades de energia e potência estão na faixa de 70-250 Wh / kg e 200-3000 W / kg, respectivamente, de acordo com a composição da química da célula; esses valores são mais que o dobro de outras baterias tradicionais, por exemplo, as baterias de chumbo-ácido têm densidades de energia e potência de até 35 Wh / kg e 250 W / kg, respectivamente, e as baterias de níquel-metal hidreto têm até 85 Wh / kg e 250 W / kg (Linden e Reddy, 2011).

3.3.2.1. *Composição e capacidade de armazenamento*

As partes que compõem uma bateria de íons de lítio são: cátodo, ânodo, separador e eletrólito (Xu *et al.*, 2008, Ordoñez *et al.*, 2016).

O material de composição do cátodo geralmente são óxidos de lítio intercalados com algum outro metal, como, por exemplo, LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, entre outros. O material catódico mais promissor para o desenvolvimento de BIL, e que tem sido aplicado no ramo de veículos elétricos, é o $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, devido à grande capacidade de carga, baixo custo, estrutura estável e bom desempenho cíclico frente às baterias de NiMH (Yang *et al.*, 2016, Wang e Sun, 2015).

Desde o desenvolvimento da primeira BIL, o grafite tem sido utilizado de forma dominante como material para composição do ânodo. Uma grande vantagem é o baixo custo e seu fácil manuseio, devido não ser reativo quando exposto ao ar (Linden e Reddy, 2011).

A função do separador é evitar o contato direto entre o cátodo e o ânodo e, assim, impedir que ocorra um curto-circuito na BIL (Sun *et al.*, 2011). Os materiais mais comumente utilizados na fabricação são polietileno e polipropileno e, de acordo com a necessidade, podem ser fabricados em camada simples ou multicamadas.

O eletrólito de uma BIL é, geralmente, composto por um solvente e um soluto dissolvido que confere condutividade iônica. Os solventes utilizados são orgânicos e incluem dimetilsulfóxido (DMSO), propilenocarbonato (PC) e

dietilcarbonato (DEC); com o intuito de melhorar as propriedades é feita uma mistura de um ou mais dos solventes supracitados. LiClO_4 , LiPF_6 e LiBF_4 são alguns dos solutos mais comumente utilizados, em especial o LiPF_6 (Liu *et al.*, 2014). Também há situações em que o eletrólito utilizado pode ser sólido ou de polímero do tipo gel, sendo esses, condutores iônicos na temperatura de operação da célula (Linden e Reddy, 2011).

Atualmente, para as BIL, o cátodo é composto por óxido de lítio-cobalto e o ânodo de carbono (grafite). O cátodo tem uma estrutura em camadas em que os íons de lítio ficam intercalados na estrutura do óxido de cobalto (BIL no estado descarregado), durante a carga os íons de lítio se movem do cátodo para o ânodo; durante o descarregamento o fluxo ocorre no sentido oposto (do ânodo para o cátodo) (Mikolajczak *et al.*, 2013, Wang *et al.*, 2014) conforme apresentado na Figura 3.8. Durante a carga o LiCoO_2 é oxidado, em geral até atingir uma composição de $\text{Li}_{1/2}\text{CoO}_2$, segundo a equação 2. Os Li^+ liberados migram para o ânodo, onde ficam intercalados na estrutura de grafite levando-o à redução, conforme verifica-se na equação 3.

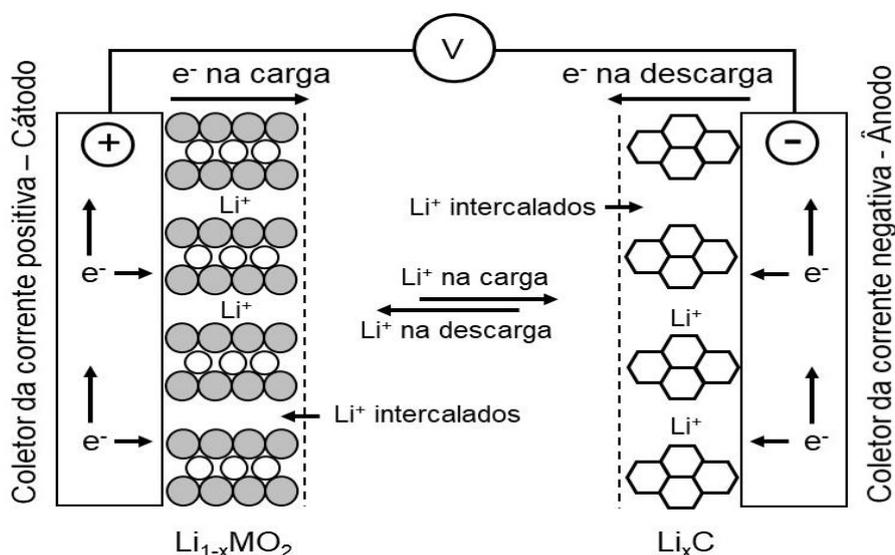
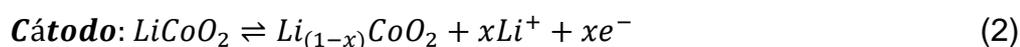


Figura 3.8. Fluxo dos elétrons de uma BIL no processo de carga e descarga.

Fonte: Adaptado de Linden e Reddy (2011).



A carga de baterias de íons de lítio é dividida em dois estágios: carga rápida (cerca de 70% a 80%) e carga lenta (20% a 30% restantes). O primeiro estágio é assim chamado porque compreende a fase mais rápida do processo; para o segundo é a etapa de finalização da carga, em que é mais difícil os íons se prenderem aos átomos de lítio, por isso representa o percentual de maior autonomia da bateria, já que no processo inverso (descarga: bateria em uso) os íons estão mais estáveis e não se desprenderão tão facilmente dos eletrodos (Buchmann, 2001).

A aderência, do pó do cátodo, na folha suporte de alumínio é feita pela adição de ligantes/aglutinantes orgânicos e o PVDF tem sido altamente empregado para essa finalidade devido às suas propriedades (Chen *et al.*, 2018, Costa *et al.*, 2020). Dentre algumas delas citam-se alta resistência dielétrica, rigidez, tenacidade, resistência à abrasão, resistência à fluência, inércia química, baixa inflamabilidade e baixa adsorção de umidade (Dallaev *et al.*, 2022).

Aprimorar os conhecimentos do comportamento do PVDF é extremamente importante, tanto para o desenvolvimento de novos ligantes como para entender sua influência no processo de recuperação do material ativo do cátodo proveniente de BIL obsoletas (Zheng *et al.*, 2012, Lestriez, 2010).

As BIL são utilizadas em larga escala em equipamentos eletrônicos e diversos portáteis, pois apresentam grande vantagem quanto a sua densidade de energia devido à alta reatividade do lítio. Se baterias do tipo níquel metal-hidreto ou níquel-cádmio fossem utilizadas, ao invés das BIL, essas teriam que ser duas ou três vezes maiores e mais pesadas, já que as baterias de íons de lítio são leves e pequenas com capacidade de armazenamento de uma grande quantidade de energia (Rao *et al.*, 2011, Saw *et al.*, 2015, Mossali *et al.*, 2020).

Ao fazer um estudo comparativo entre diferentes dispositivos de armazenamento de energia, Conte (2006) demonstrou a superior capacidade de armazenamento para as baterias de íons de lítio, assim como também alta eficiência, longo ciclo de vida, baixa taxa de descarga e alta tensão.

O mercado de BIL tem apresentado um crescimento constante e o esperado é que essa projeção continue positiva. Frente a essa grande demanda e significância para a portabilidade de dispositivos eletrônicos, muitos investimentos têm sido feitos objetivando aumentar a estabilidade e a robustez das baterias de íons de lítio. Um relatório com 18 cenários, que foi criado por meio de 8 demandas relacionadas à 4 condições de suprimentos diferentes, demonstra que a quantidade de lítio é crítica para o processo de transição de energias mais sustentáveis pelas quais o mundo clama (Greim *et al.*, 2020)

Algumas das principais vantagens e desvantagens das baterias de íons de lítio são apresentadas na Figura 3.9.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> • Células seladas, não é necessária manutenção • Longo ciclo de vida • Ampla faixa de temperatura de operação • Longa vida útil • Baixa taxa de auto-descarga • Capacidade de carga rápida • Alta velocidade, capacidade de descarga de alta potência • Alta eficiência energética • Energia específica e densidade de energia altas • Sem efeito-memória 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo inicial moderado • Degradação à alta temperatura • Necessidade de circuitos de proteção • Perda de capacidade ou fuga térmica quando sobrecarregada • Possível fuga térmica quando esmagada • Formatos cilíndricos oferecem menor densidade de potência que as de NiCd e NiMH

Figura 3.9. Vantagens e desvantagens do uso de BIL.

Fonte: Adaptado de Linden e Reddy (2011).

3.4. REEE

Resíduos de equipamentos elétrico-eletrônico referem-se a todos os itens de equipamentos elétricos e eletrônicos que são descartados pelo proprietário sem a intenção de fazê-lo útil para outro fim, as vezes o equipamento todo por ser obsoleto. Dentre algumas maneiras de classificar os REEE, uma das mais utilizadas é a divisão feita em seis categorias conforme Baldé *et al.* (2017):

- ✓ Equipamentos de refrigeração (geladeira, *freezer* etc);
- ✓ Telas e monitores (computador, televisão, *tablet* etc);
- ✓ Lâmpadas (luminárias fluorescentes, de LED etc);

- ✓ Equipamentos grandes (máquina de lavar/secar roupa, máquina de lavar louça, painel fotovoltaico etc);
- ✓ Equipamentos pequenos (micro-ondas, chaleira elétrica, barbeador elétrico, calculadora etc) e;
- ✓ Pequenos equipamentos de tecnologia da informação (GPS, celular, impressora, roteador etc).

Dos equipamentos supracitados, muitos utilizam sistema portátil de armazenamento energia (BIL), principalmente os aparelhos celulares. Essas baterias obsoletas são também classificadas como REEE e têm materiais nocivos, assim como partes que podem ser recicladas, por isso a importância em se dar o correto destino após o tempo de vida útil (Crowe *et al.*, 2003)

De forma geral, os resíduos eletrônicos podem conter até sessenta metais como cobalto, cobre, lítio, ouro, platina, prata, paládio etc; se eficientes metodologias para recuperação desses elementos fossem implementadas seria possível diminuir consideravelmente a obtenção a partir de minérios, o que implicaria em menor custo e também menos agressão ao meio ambiente (Mihai, 2016).

3.4.1. Geração de REEE

Na Figura 3.10 é apresentado um panorama da produção do REEE (mundial e por habitante) no período de 2014 a 2019 e a estimativa para 2020-2030; caso as previsões se confirmem, em 2030 ocorrerá um aumento de 23,3 e 39,4 % para a geração resíduo *per capita* e global, respectivamente, tomado como base o ano de 2019, quando os dados do relatório foram tomados (Forti *et al.*, 2020). Mundialmente, apenas 41 países possuem estatísticas oficiais sobre o manejo de REEE.

De acordo com Forti *et al.*, em 2019 (ano de referência do relatório *The Global E-Waste Monitor*), apenas 17,3 % – no relatório anterior, referente ao ano de 2016, segundo Baldé *et al.* foram 20 % – do REEE gerado no mundo foi documentado para coleta e reciclagem.

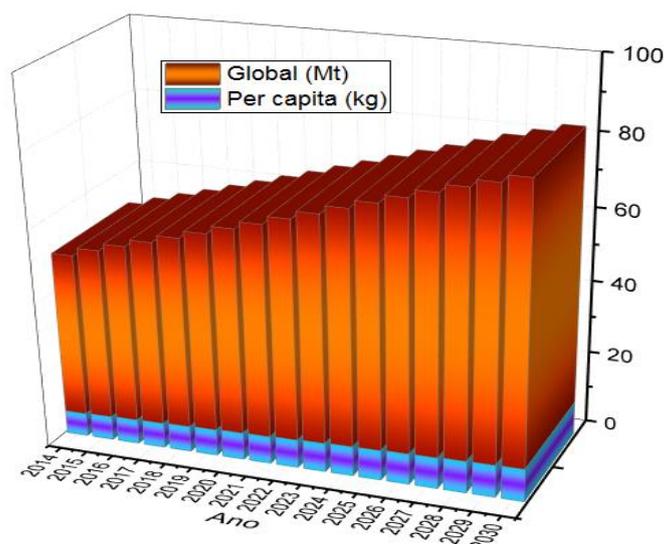


Figura 3.10. Produção de REEE, mundial e por habitante, no período de 2014 a 2030.
Fonte: Adaptado de Forti *et al.* (2020)

Na Figura 3.11 é apresentada a quantidade gerada e documentada para posterior destinação de acordo com cada continente: África 2,9 Mt e 0,03 Mt, América 13,1 Mt e 1,2 Mt, Ásia 24,9 Mt e 2,9 Mt, Europa 12 Mt e 5,1 Mt e Oceania 0,7 Mt e 0,03 Mt. O continente europeu foi o que mais triou os REEE para posterior tratamento (42,5%), em contrapartida o africano ficou com o menor valor (0,9 %) da quantidade gerada.

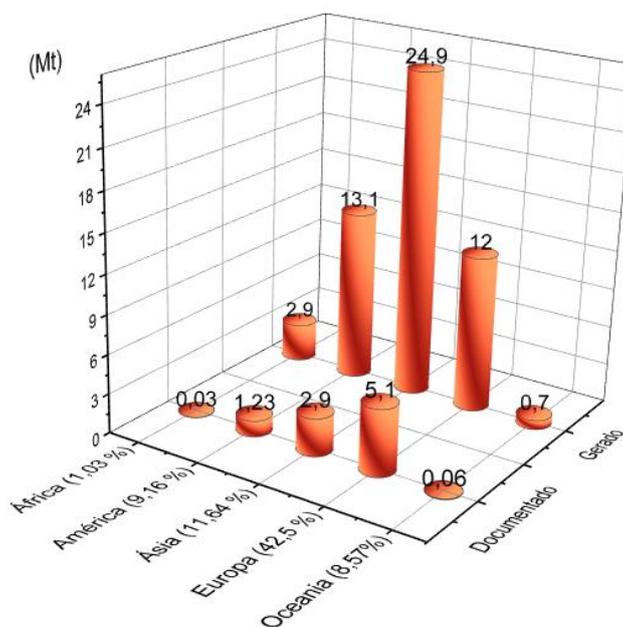


Figura 3.11. REEE mundial gerado e documentado (em Mt) no ano de 2019 e o percentual triado por continente para posterior tratamento.

Fonte: Adaptado de Forti *et al.* (2020).

No ano de 2019, conforme relatório da Universidade das Nações Unidas, o Brasil gerou mais de 2 milhões de toneladas de REEE – figurando como o quinto maior produtor –, no entanto, os resíduos que foram corretamente segregados e destinados à reciclagem, não corresponderam à 3 %. O impacto ambiental é duplamente prejudicial nesses casos, pois além da contaminação, passível de ocorrer pelos mais diversos materiais que compõem esses resíduos, também se leva em consideração o quão maior é o dano para obtenção de metais provindos da mineração quando comparados ao processo de reciclagem (Green Eletron, 2021).

A respeito do que se tratam os REEE, pode-se observar, conforme a Figura 3.12, que falta muito a ser feito na instrução/conscientização dos brasileiros, pois é primordial o conhecimento para a devida separação e correto destino, com isso se evita que essas fontes de matérias-primas possam acabar em lixões e/ou aterros.

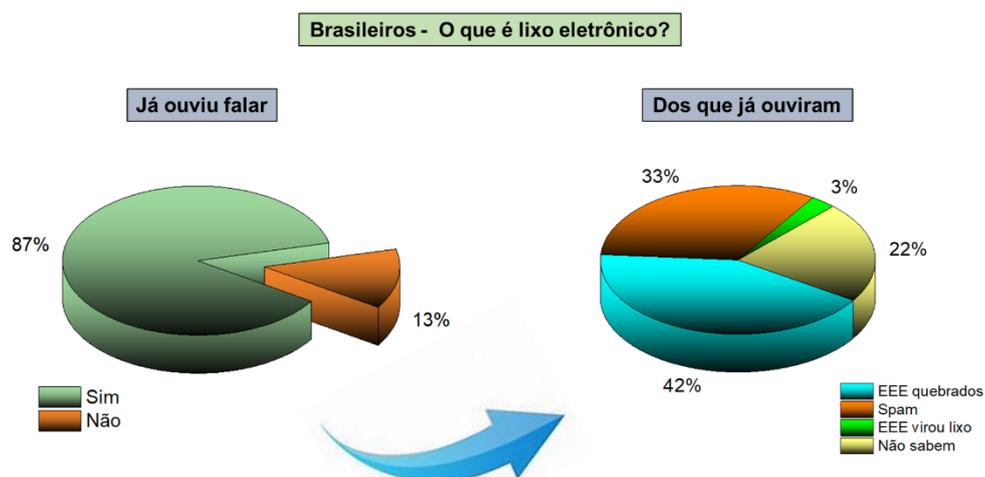


Figura 3.12. Conhecimento dos brasileiros sobre REEE.

Fonte: Adaptado de Agência Brasil (2021).

Mesmo sem saber o que realmente é, 87 % dos brasileiros, já ouviram falar sobre lixo eletrônico, 42% entende que sejam equipamentos eletroeletrônicos e eletrodomésticos quebrados, 33 % acham que diz respeito ao meio virtual – *spam* e demais mídias e meios eletrônicos – e 3 % acreditam que

é aquilo que já foi descartado, que já foi disposto como lixo (Agência Brasil, 2021).

3.4.2. Legislações sobre Resíduos Eletroeletrônicos

Existem diversas legislações que tratam do tema REEE ao redor do mundo. Algumas são mais antigas e serviram como inspiração para novas legislações que tem surgido nos últimos anos. Entre as mais tradicionais, estão a Diretiva 2002/96/CE (WEEE) reformulada pela Diretiva Europeia 2012/19/EU (WEEE2) e a Diretiva 2002/95 (conhecida como ROHS) também da União Europeia. Estas diretivas restringiram o uso de algumas substâncias perigosas para equipamentos elétricos e eletrônicos, assim como também implementaram políticas de coleta, reuso e reciclagem dos equipamentos obsoletos. A RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*), apresenta uma lista de compostos/substâncias como alguns metais tóxicos (chumbo, mercúrio, cádmio e cromo hexavalente), bifenilaspolibromadas (PBB) e éteres difenílicospolibromados (PBDE) que foram banidos ou possuem teores máximos permitidos em equipamentos eletroeletrônicos.

No Brasil, as diretrizes para o gerenciamento dos resíduos sólidos são dadas pela PNRS (Política Nacional de Resíduos Sólidos), instituída pela Lei nº 12.305/10. Em paralelo há regulamentações instituídas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) como a Resolução 401/2008 que trata da logística reversa para pilhas e baterias, após o seu ciclo de vida útil, e estabelece os limites máximos dos metais pesados/tóxicos presentes em sua composição (IBAMA, 2021).

3.5. Processos de reciclagem das BIL

Além do enorme impacto ambiental gerado, nos casos em que não é feito o descarte devidamente correto das BIL para posterior reciclagem, também acaba por tirar de circulação uma importante fonte de matéria-prima de onde podem ser recuperados metais de agregado valor econômico (Zhang *et al.*, 2021).

As baterias são a principal aplicação do consumo de todo o lítio produzido, e esse percentual tem aumentado nos últimos anos; de acordo com relatórios do *United States Geological Survey* (USGS), em 2018 foram 48%, 65% em 2020 e, com um crescimento contínuo impulsionado pela indústria dos veículos elétricos, atingiu 87 % em 2023.

Quanto aos tipos de processos que tem sido mais abundantemente estudado/empregados na reciclagem de BIL, citam-se: processos de pré-tratamento, hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos (Prazanová *et al.*, 2022); além do método de reciclagem direta (Harper *et al.*, 2019).

Processos piro e hidrometalúrgicos são uma forma consolidada de recuperação de metais valiosos provindos de BIL, porém possuem altos custos operacionais, assim como a geração de resíduo secundário; a biometalurgia tem sido estudada como uma alternativa para obter-se rotas de recuperação econômica e ambientalmente mais favoráveis (Roy *et al.*, 2021).

3.5.1. Pré-tratamento

Não há uma definição exata do que seria o pré-tratamento na reciclagem de BIL. Alguns autores (Xu *et al.*, 2008; Vanitha e Balasubramanian, 2013; Ordonez *et al.*, 2016) costumam dividir em separação mecânica, processo mecânico-químico, tratamento térmico e processo de dissolução. O pré-tratamento foi dividido, por Yao *et al.* (2018), em descarregamento, desmontagem e separação do material do cátodo, já Zhang *et al.* (2018) especificaram como tratamento manual, desmontagem e classificação, cominuição (tratamento mecânico), peneiramento, separação e tratamento mecânico-químico. Baseados nesses processos, uma rota de pré-tratamento, dividida em sete etapas, foi proposta por Kim *et al.* (2021) conforme é apresentada na Figura 3.13.

Com essa rota é possível realizar a reciclagem direta do pó do cátodo e utilizá-lo no reabastecimento de lítio para novas BIL, o restante do material segue para o processo de hidrometalurgia. O processo de pré-tratamento é usualmente aplicado de forma combinada como uma etapa que precede o hidrometalúrgico,

dessa maneira é possível concentrar os materiais de interesse a serem recuperados e, conseqüentemente, propiciar o aumento da eficiência.

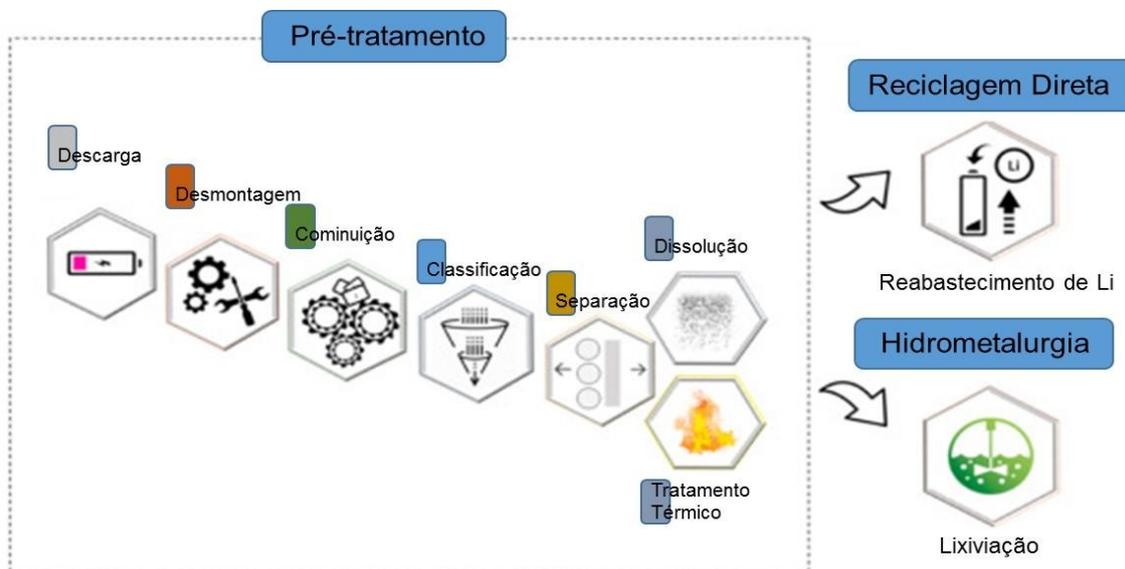


Figura 3.13. Sequência das etapas propostas como forma de pré-tratamento no processo de reciclagem de BIL.

Fonte: Adaptado de Kim *et al.* (2021)

De acordo com Espinosa e Mansur (2019) a etapa de seleção das BIL, que precede o processamento metalúrgico, pode ser feita de forma manual ou por equipamentos que foram especificamente desenvolvidos com algum tipo de tecnologia de segregação atrelada, como separação magnética, separação mecânica e ainda com algum tipo de sensor óptico capaz de ler o código de barras presente no resíduo. A separação magnética visa separar as partes magnéticas (como ferro e suas ligas) das não magnéticas; separação eletrostática usa da capacidade de condutividade dos materiais, dividindo-os basicamente em metais e não metais.

Independente das etapas presentes em um pré-tratamento, a etapa de descarregamento da carga remanescente nas BIL obsoletas é de suma importância, pois os riscos de explosão, nas etapas de processamento mecânico (desmontagem e cominuição), devem ser evitados para garantir a segurança do processo; usualmente essa etapa é realizada pela imersão numa solução salina

de NaCl. Visando à redução do impacto ambiental causado por esse método, Xiao *et al.* (2020) propuseram um estudo com diferentes soluções e encontraram resultados favoráveis com aplicação de $MnSO_4$, pois, além de atender o propósito (descarregamento total da BIL) evita a corrosão galvânica e, conseqüente, vazamento dos componentes orgânicos.

Torabian *et al.* (2022) testaram três diferentes soluções salinas ($NaCl$, Na_2S e $MgSO_4$) e o estudo concluiu que o processo de descarga foi em função da molaridade e não da força iônica da solução; os pesquisadores ainda fizeram testes imergindo as BIL nas soluções sob a ação de ultrassom, com isso obteve-se uma expressiva melhora, reduzindo o tempo de descarga em dez vezes.

Durante a cominuição, ou processamento mecânico, os diferentes materiais que compõem a BIL acabam se misturando, em virtude disso, metodologias que fazem uso de uma segregação prévia dos componentes, na etapa de desmontagem, tornam o processo de reciclagem mais enxuto inferindo na maior eficiência global (Sommerville *et al.*, 2020).

O tipo de moinho utilizado para cominuição das BIL vai de acordo com as características de cada processo. Na Figura 3.14 têm-se três diferentes tipos de moinhos rotacionais – moinho de martelos (a), Shredder (b) e moinho de facas (c) – dos quais resultam materiais com diferentes formas e tamanhos.

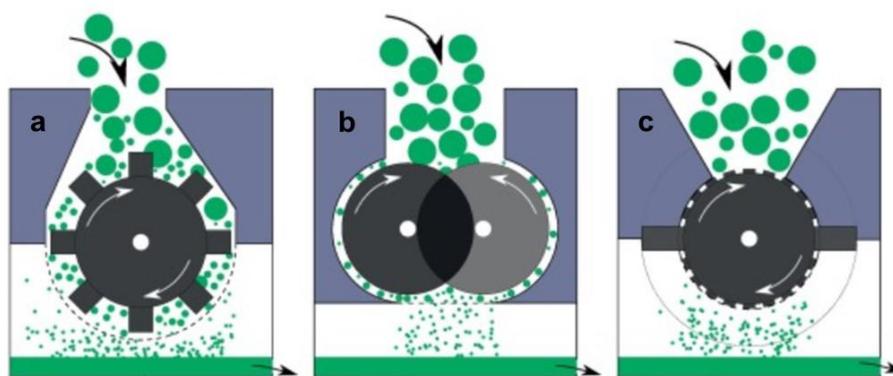


Figura 3.14. Tipos de moinhos possíveis utilizados em processos de cominuição de BIL: a) de martelos, Shredder e c) de facas.

Fonte: Adaptado de Sommerville *et al.* (2020)

O material resultante das BIL cominuídas segue para a etapa de peneiramento, em que, de acordo com as características de processo, serão utilizadas peneiras com malhas adequadas para separar nas frações desejadas.

Segundo os experimentos de Zhang *et al.* (2021), na fração das partículas maiores que 2 mm foram identificadas partes orgânicas da membrana de separação e também pedaços da carcaça de alumínio; o pó dos eletrodos ficou majoritariamente na fração de partículas menores que 250 μm .

Num estudo dirigido por Granata *et al.* (2012) a maior parte dos metais ficou concentrada na fração passante pela peneira com abertura de 1 mm, sendo de 82 % Li, 81 % Co, 88 % Mn e 62 % Ni, já o Cu e o Al ficaram nas partículas maiores que 1 mm, com 79 % e 67 %, respectivamente.

Uma metodologia de desmontagem automatizada, sem serem aplicadas forças destrutivas às BIL, foi proposta por Li *et al.* (2019); as folhas do cátodo e do ânodo estão enroladas/acomodadas num formato denominado “Z” que, ao serem esticadas e fazendo uso de ferramentas específicas para raspagem, é coletado de um lado o material do cátodo (LiCoO_2) e do outro o material do ânodo (grafite). Em processamento como esse tanto o óxido de lítio e cobalto como grafite podem ser diretamente aplicados na fabricação de novas BIL.

3.5.2. Hidrometalurgia

A hidrometalurgia consiste na separação do metal do seu respectivo minério ou resíduo por meio da dissolução em meio aquoso ou sal fundido com posterior processo de concentração/recuperação, como cementação, precipitação e extração por solvente.

Um das principais características desse processo é a geração de efluentes líquidos e resíduos sólidos indesejáveis; tratamentos subsequentes são necessários para recuperação de solventes/reagentes, assim como evitar que impurezas com valor agregado sejam desperdiçadas. Todavia, mesmo que não haja o que ser recuperado, esses efluentes não podem simplesmente serem descartados, antes disso precisam receber o devido tratamento para, só então,

serem dispostos como resíduo em local adequado sem oferecer riscos ao meio ambiente (Hayes, 2021).

3.5.2.1. Lixiviação

A etapa inicial do processo hidrometalúrgico de obtenção dos metais consiste na dissolução dos íons pela solução lixiviante; essa solução pode ser de natureza ácida ou básica e, ainda, os tipos de ácidos podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Metodologias consolidadas de hidrometalurgia são geralmente conduzidas por ácidos inorgânicos – não tão ambientalmente favoráveis – como HNO_3 , H_2SO_4 e HCl . Por isso esforços têm sido feitos para desenvolver rotas mais ecológicas com aplicação de ácidos orgânicos como o cítrico e DL-málico (Musariri *et al.*, 2019), ácido ascórbico e cítrico (Nayaka *et al.*, 2015).

Gerold *et al.* (2022) conduziram experimentos com ácidos orgânicos com o propósito de obter uma rota metalúrgica mais ambientalmente favorável. Dentre os ácidos testados, o cítrico, na presença do agente redutor peróxido de hidrogênio e à temperatura ambiente, foi o que se mostrou mais promissor como alternativa menos degradante ao meio ambiente.

Na Figura 3.15 são apresentadas as principais etapas dos processos hidrometalúrgicos aplicados à recuperação de materiais provenientes de BIL obsoletas.

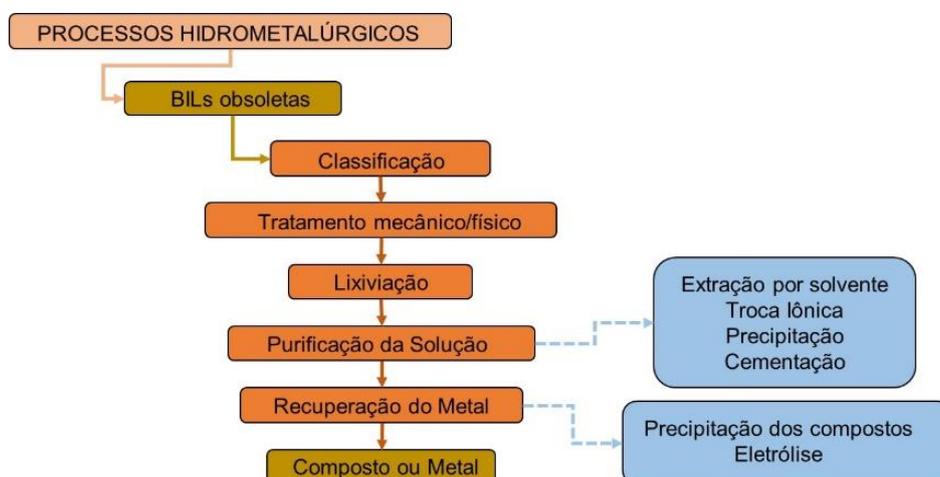


Figura 3.15. Fluxograma com as principais etapas do processo de reciclagem de BIL via hidrometalurgia.

Fonte: Adaptado de Hayes (2021)

Com o objetivo de melhorar a dissolução do material ativo, das BIL cominuídas, com ácido sulfúrico no processo de lixiviação, Vieceli *et al.* (2018) testaram alguns agentes redutores a serem adicionados nessa etapa; dentre eles o melhor foi o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e, dessa maneira, o estudaram mais aprofundadamente. A concentração inicial partiu de 0,1 M e verificou-se que não houve aumento de eficiência acima de 1,25 M. Um ganho de 80 % na lixiviação de Li, Mn, Co e Ni foi alcançado para os ensaios realizados em temperaturas acima de 60 °C; a recuperação dos metais, provindos do material ativo, atinge 90 % decorridos 30 min de processo.

Em um processo *closed loop* (ciclo fechado) para recuperação de cobalto, lítio, cobre, ferro e manganês, Dutta *et al.* (2018) desenvolveram uma rota hidrometalúrgica ambientalmente favorável sem a geração de resíduos perigosos. Nesse estudo foram otimizados parâmetros de processo como diferentes tipos e concentrações de agentes lixiviantes, controle de pH, temperatura, influência de agente oxidante e tempo de processo. À solução do lixiviado, que contém os metais, foi adicionado persulfato de amônio para precipitar Fe e Mn, após essa etapa Cu foi extraído por solvente seletivo LIX 84 IC[®], Co também por extração de solvente seletivo (Cyanex 272[®]) restando Li na solução que foi obtido por evaporação. A máxima eficiência do processo foi atingida para o ácido sulfúrico 2 M na presença de peróxido de hidrogênio 10 % v/v, pH na faixa de 4 – 4,2, à temperatura ambiente durante 2 h de lixiviação; com essa otimização foram recuperados 97 % de Co na forma metálica e 99 % de Li na forma de sal.

Atia *et al.* (2019), depois da etapa de pré-tratamento de cominuição das BIL e concentração do material ativo do eletrodo, conduziram a lixiviação com posterior purificação pela remoção de Fe por precipitação, extração líquido-líquido e uma proposta inovadora para de separação do Li pela adição de NaOH; foram recuperados grafite de alta qualidade, óxido e oxalato de cobalto com 83

e 93 % de pureza respectivamente, e carbonato de lítio com 99,8 % de pureza. A recuperação de grafite foi de 80 %, Co 85 % e Li 72 %.

Musariri *et al.* (2019) estudaram a viabilidade técnica de um agente lixiviante mais ambientalmente favorável para recuperar os metais de interesse de BIL obsoletas; essa abordagem consistiu na lixiviação pela ação de ácidos orgânicos (cítrico e DL-málico). Às condições de 1,5 M, adição de agente oxidante H₂O₂ 2 % v/v e temperatura de 95 °C, o ácido cítrico se mostrou o mais eficiente e foi capaz de dissolver até 95 % do Li e Co. Diferentemente nesse trabalho realizado, os ensaios ocorreram à temperatura ambiente, o que torna ainda mais ambientalmente favorável.

Com uma mistura aquosa de ácido cítrico e ascórbico, Nayaka *et al.* (2015) lixivaram BIL obsoletas e por precipitação seletiva foram obtidos Co e Li na forma oxalato de cobalto e fluoreto de lítio pela adição de ácido oxálico e fluoreto de amônio, respectivamente.

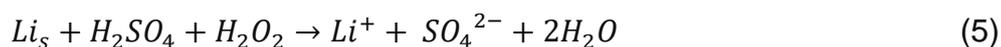
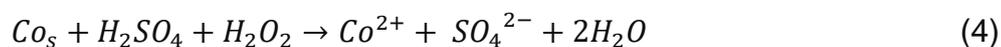
A presença de agente oxidante durante o processo de dissolução é crucial, pois à temperatura de 90 °C e sem adição de H₂O₂, a lixiviação com H₂SO₄ 3M, recuperou 92 % de Li, 68 % Co e 34,8 % de Mn; após a adição de H₂O₂ 4 % v/v, a eficiência de lixiviação dos metais aumentou mais de 98%, mesmo quando realizada à uma temperatura de 50 °C (Sattar *et al.*, 2019).

Nos processos de reciclagem de BIL, por hidrometalurgia, é comumente adicionado um agente redutor na etapa de dissolução dos metais, isso faz com que o Co³⁺ seja reduzido a Co²⁺ e, conseqüentemente, aumente o percentual de recuperação de cobalto (Zheng *et al.*, 2018).

Li *et al.* (2018) desenvolveram um estudo em micro e macro escala para avaliar a viabilidade técnica, econômica e ambiental de uma rota hidrometalúrgica de recuperação com o uso dos ácidos orgânicos acético e maleico. Os resultados obtidos pelo ácido maleico foram superiores devido à sua capacidade de esterificar – estabelecer uma rede estável de quelação dos íons metálicos – a solução formando um gel, ao passo que o acético formou impurezas em virtude das fracas ligações que forma ao quelar os íons. Quanto

aos parâmetros econômicos e ambientais, o processo se mostrou favorável, pois o custo de ácidos orgânicos é menor, houve menos consumo energético e redução do tempo de lixiviação para obtenção de produtos com valor agregado e elevado grau de pureza.

Para aumentar a eficiência dos processos hidrometalúrgicos realizados por lixiviação ácida é de praxe a utilização de um agente oxidante à reação, pois o ácido tem maior capacidade de dissolução dos óxidos do que os compostos em sua forma elementar (Dutta *et al.*, 2018; Nicol, 2020; Vieceli *et al.* 2023). Um oxidante comumente utilizado é o peróxido de hidrogênio como pode ser observado nas equações 4 e 5.



3.5.3. LPirometalurgia

Processos pirometalúrgicos utilizam altas temperaturas e são largamente utilizados na obtenção de metais e outros tipos de materiais; esse tipo de processamento permite à mudança das estruturas físicas e químicas conferindo características e propriedades diferentes, as quais não é possível de atingir em temperatura ambiente. As reações químicas, assim como a transferência de massa sofrem influência direta da quantidade de calor, isto é, mais energia (aumento da temperatura) pode ser dada ao sistema a fim de se acelerar o processo. Na pirometalurgia são utilizados fornos à altas temperaturas a fim de reduzir os óxidos à uma liga metálica; além dessa liga são resultantes a escória e os gases (Hayes, 2021).

BIL submetidas à pirometalurgia podem resultar numa liga de Fe, Co e Cu, na escória – composta por Al, Mn e Li que podem ser posteriormente recuperados via hidrometalurgia – e na fração gasosa. Os gases são formados por compostos orgânicos, o eletrólito e a membrana separadora que se decompõem à baixas temperaturas, mais os ligantes – usualmente o PVDF – que são decompostos em temperaturas superiores à 600 °C (Zheng *et al.*, 2018).

Uma vantagem significativa da pirometalurgia é que uma grande quantidade de BIL pode ser processada numa única batelada e sem a necessidade de se realizar pré-tratamento para concentração do material, como é usualmente feito em processos hidrometalúrgicos (Zhang *et al.*, 2018; Meng *et al.*, 2018).

Pré-tratamentos térmicos para recuperar o material catódico consistem na incineração, calcinação e pirólise; para o processo subsequente de enriquecimento (concentração dos materiais de interesse) utilizam-se fundição e ustulação; os gases gerados nesses tipos de processamento tem sido um problema técnico e busca-se alternativas para minimizá-los. A Umicore possui um sistema integrado de tratamento de gases no qual não ocorre a volatilização da fração orgânica, tem-se completa remoção de pós gerados e um baixo volume de gás produzido (Rumbu, 2019).

Na Figura 3.16 são apresentadas algumas possibilidades para o uso de processos pirometalúrgicos na reciclagem dos materiais das BIL e os produtos obtidos. Nota-se que em alguns casos pode haver um pré-tratamento e em outros não. Da mesma forma, podemos ver que os “produtos” gerados também podem ser tratados posteriormente por hidro ou pirometalurgia.

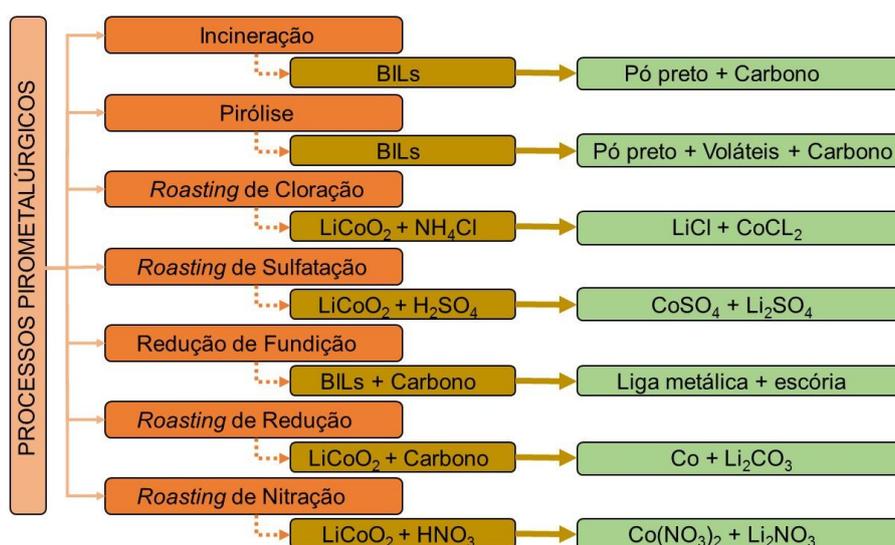


Figura 3.16. Processos pirometalúrgicos aplicados às BIL.

Fonte: Adaptado de Makuza *et al.* (2021).

Os processos de incineração e pirólise utilizam altas temperaturas para recuperação de materiais (Wang *et al.*, 2023). A principal diferença entre eles é que no primeiro é realizado na presença de oxigênio enquanto no segundo na ausência ou quantidade ínfima. O *roasting* de sulfatação consiste em aquecer o óxido de lítio-cobalto na presença de ácido sulfúrico para obtenção de dois sais dos metais de interesse a serem recuperados e, em etapas seguintes, purificá-los de acordo com as necessidades do produto que se deseja obter. Tem-se o mesmo objetivo, quando se aplica no processo, o *roasting* de cloração pela reação do óxido de lítio-cobalto com cloreto de amônio em que resultam os sais cloreto de lítio e cloreto de cobalto. O processo de fundição com redução se dá pela adição de carbono às BIL e resulta numa liga metálica (Co, Cu e Fe), o alumínio e o lítio ficam na escória, sendo um dos grandes desafios recuperar o Li (Qu *et al.*, 2023). No caso do material que alimenta o processo ser o óxido de lítio-cobalto e adicionado carbono, se tem um *roasting* de redução em que o produto obtido é mais purificado (cobalto metálico e carbonato de lítio) – menos subprodutos e/ou escória. No processo de *roasting* de nitração – alimentação com óxido de lítio-cobalto e ácido nítrico – são obtidos dois sais nitrogenados, o nitrito de cobalto e o nitrato de lítio (Hayes, 2021).

Num estudo apresentado por Assefi *et al.* (2020), durante o aquecimento das BIL na faixa entre 150 – 500 °C houve liberação/decomposição dos solventes orgânicos e eletrólitos. Com o tratamento térmico entre 1400 – 1700 °C foram adicionados agentes redutores (grafite, carvão ativado, folhas de alumínio, NaHSO₄, CaCl₂, NH₄Cl) e modificadores de escória (Al₂O₃, CaO, MgO e SiO₂) e resultaram numa liga de Co, CoO, Co₃O₄, Li₂O, Li₂CO₃ e resíduo de escória.

Por meio da análise termogravimétrica (TGA), com um sistema de espectrometria gasosa de massas acoplado, Kwon e Sohn (2020) avaliaram o comportamento da termodinâmica e da cinética das reações das BIL durante o processamento pirometalúrgico à alta temperatura; a rampa iniciou à temperatura ambiente, com um aquecimento constante de 20 °C/min, até serem atingidos 1500 °C. Confirmaram, de acordo com os cálculos termodinâmicos teóricos previamente mensurados, que a transferência de massa ocorre

rapidamente nas isotermas de redução entre 850 - 1000 °C e, ainda, o estudo demonstrou que a temperatura ótima de operação do processo, para recuperar os materiais de interesse das BIL, ficou entre 880 – 1200 °C.

Com o propósito de avaliar os impactos ambientais causados, Rajaeifar *et al.* (2021) escolheram dois processos pirometalúrgicos emergentes para serem aplicados pela indústria de reciclagem de BIL, com o propósito de avaliar suas contribuições para o efeito de aquecimento global (EAG) e demanda por energia (DE). Desses, um envolve a tecnologia de fundição por plasma provida por corrente contínua (P1) e um segundo consiste na primeira tecnologia, porém é realizado pré-tratamento do material (P2); esses dois foram confrontados com o tradicional e largamente utilizado forno UHT (*ultra high temperature* – ultra alta temperatura). Ao serem comparadas as emissões que contribuem para o EAG, houve redução de 5 vezes ao ser aplicado P2 ao invés do UHT. Apesar de P1 e P2 serem ambientalmente mais favoráveis, porque demandam menos energia e emitem menos poluentes, a implantação dessas tecnologias esbarra no quesito das taxas de recuperação dos metais, que não são tão significativas quanto o UHT.

Apesar das muitas vantagens dos processos pirometalúrgicos, eles não são favoráveis à recuperação do lítio da BIL obsoletas, pois ele acaba ficando na escória. Visando um processo que possa recuperar o lítio de maneira direta, Kern *et al.* (2021) propuseram o conceito de reator IndutRed em escala laboratorial. Esse processo, operado entre 800 – 1000 °C, apresentou alta recuperação para níquel, cobalto e manganês, além de evitar que 90 % do lítio fosse para a escória.

3.5.4. Biometalurgia

É um processo relativamente vantajoso quando comparado aos tradicionais, hidro e pirometalúrgico, pois consiste numa tecnologia que faz uso de microrganismos, tais como fungos, bactérias quimiolitotróficas e acidófilas (Moazzam *et al.*, 2021).

Essa biotecnologia, originalmente desenvolvida para minérios, é resultante da ação dos microrganismos que metabolizam as impurezas, sulfetos, por exemplo, e os transforma em ácido sulfúrico e, esse ácido, promove a dissolução do metal de interesse proveniente de minérios de baixos teores. Alguns parâmetros devem ser considerados no processo de biolixiviação, como o tipo de bactéria a ser utilizado, temperatura, pH, tempo de residência – importante, pois as populações crescem de acordo com a quantidade de substrato ofertada – e a quantidade de oxigênio (Hayes, 2021).

Considerada uma tecnologia mais amigável ambientalmente, a biometalurgia/biolixiviação tem-se mostrado como uma promissora rota de recuperação de metais provenientes quer sejam de minérios ou de materiais recicláveis, pois as operações são realizadas de forma mais segura, assim como dispõem de menor quantidade energética (Roy *et al.*, 2021). Todavia, em decorrência da cinética lenta de reação dos microrganismos, não são processos aplicáveis em larga escala (Pathak *et al.*, 2017).

O resumo do fluxograma do processo de biolixiviação, com pré-tratamento realizado como na hidrometalurgia, é apresentado na Figura 3.17. A parte mais complexa está em manter as variáveis de acordo com as atividades da cultura microbiana.



Figura 3.17. Fluxograma do processo de biolixiviação de BIL.
Fonte: Adaptado de Roy *et al.* (2021).

3.5.5. Processos comerciais para reciclagem de BIL

Em virtude de diferentes políticas adotadas – inclusive a ausência de alguma qualquer – para o manejo dos REEE, a reciclagem de BIL não é uniforme ao redor do mundo; esse fato resulta em significativas diferenças regionais e varia entre um país e outro, pode até mesmo oscilar dentro da mesma nação. Em alguns países e/ou continentes as taxas de coleta e reciclagem são altas enquanto em outros são muito baixas e até inexistentes.

Segundo Heelan *et al.* (2016) a taxa anual de reciclagem de BIL na América do Norte foi de apenas 3 %. Gu *et al.* investigaram o sistema de coleta e reciclagem de BIL na China e o percentual foi de menos de 5 %. As regulamentações nos países europeus são um pouco mais rígidas e isso reflete num melhor manejo das BIL obsoletas, atingindo uma taxa de 45 % e 50 % para o sistema de coleta e reciclagem, respectivamente (Nowak e Winter, 2017).

Operações de reciclagem de BIL, em escala industrial, estão localizadas na América do Norte, Europa e alguns países da Ásia (Heelan *et al.*, 2016). Na Tabela 3.1 são apresentados os processos industriais, suas respectivas capacidades de operação e tipo de processamento empregado na recuperação dos materiais.

No Brasil a reciclagem de BIL é inexistente, porém espera-se uma melhora nesse contexto em virtude do Decreto Federal 10240/2020 que define metas para os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes em relação à quantidade dos Pontos de Entrega Voluntária (PEVs) a serem instalados, gradualmente, até o ano de 2025. Foi estabelecido que devem ser coletados e destinados para reciclagem 17 %, em peso, dos produtos eletrônicos colocados no mercado em 2018, ano base de estudo do decreto publicado.

No Brasil não existe nenhuma planta de reciclagem de BIL operante, apenas a Energy Source que foi fundada em 2016 está engatinhando no processo de Scale-Up (Energy Source, 2024). Atualmente, o que existe, são alguns programas de coleta como o Claro Recicla (empresa de telefonia Claro), Motorola Solutions (Motorola), Vivo Sustentável (empresa de telefonia Vivo) e

Recarregue o Planeta (empresa de telefonia TIM) que colaboram na logística reversa.

Tabela 3.1. Processos industriais de reciclagem de BIL.

Companhia	País	Capacidade (ton/ano)	Processo
Umicore	Bélgica	7000	Pirometalúrgico
Umicore	China	5000	Pirometalúrgico
Retriev	Canadá/EUA	4500	Hidrometalúrgico
GEM High-Tech Co.	China	25000-30000	Hidrometalúrgico
Brunp Co	China	10000	Hidrometalúrgico
Batrec	Suíça	1000	Pirometalúrgico
Accurec	Alemanha	6000	Pirometalúrgico
Recupyl	França	110	Hidrometalúrgico
Akkuser Ltd.	Finlândia	4000	Mecânico
Inmetco	EUA	6000	Pirometalúrgico

Fonte: Adaptado de Heelan *et al.* (2016).

Após o processamento pirometalúrgico da Umicore (2021) são obtidas uma liga de Co, Ni e Cu e a escória – onde ficam as impurezas e o Li – que ou segue para a indústria da construção civil ou para um processo de recuperação.

Em seu processo de reciclagem, a Retriev (2022) utiliza um triturador imerso numa solução aquosa – para evitar reações e fuga de gases – que resulta em três frações: metais sólidos, solução aquosa com metais dissolvidos e fragmentos poliméricos. A solução aquosa é encaminhada para uma outra empresa para ser processada e recuperar os materiais de valor.

GEM High-Tech Co utiliza hidrometalurgia e o principal produto obtido do processo de reciclagem é o tetraóxido de cobalto.

A Brunp (2021), realiza uma etapa de pré-tratamento em que as BIL obsoletas passam por cominuição, pirólise e separação magnética (repetidas passagens) para obter um concentrado de níquel, cobalto e manganês que, posteriormente, segue para a etapa hidrometalúrgica. Na etapa subsequente são adicionados hidróxido e carbonato de sódio – agentes precipitantes – à solução para obter-se um material ternário composto por Ni, Co e Mn.

Em seu processo de reciclagem, a Bratec (2021) realiza a cominuição das BIL em atmosfera controlada, após ter sido feita a classificação prévia das mesmas. A pirolise é realizada a 800 °C; o lítio é neutralizado fazendo com que o processo ocorra sem poluição atmosférica e os demais metais são separados para serem utilizados como matéria-prima (BATREC, 2020).

O processo da Accurec consiste numa etapa inicial – realizada por uma empresa terceirizada – de separação manual das baterias seguido por pirólise em forno rotativo para remover as partes plásticas e os compostos voláteis. Um processo específico foi desenvolvido pela Accurec para separar, mecanicamente, as frações ferrosas das não-ferrosas, na etapa posterior, Cu, Ni e Co são obtidos como produtos comercializáveis por meio de um processamento metalúrgico e o carbono é utilizado, predominantemente, como agente redutor do processo (Friedrich, 2017).

Pelo processo Recupyl, as BIL são trituradas numa atmosfera inerte, na presença de argônio e CO₂, a fim de evitar alguma reação violenta causada pelo lítio. Algumas frações, de diferentes tamanhos, composições e densidades, são obtidas; a fração de interesse é a que contém os pós finos (óxidos de metal e carbono) e é separada das demais quando ainda se encontra em atmosfera inerte. Quando essa fração é colocada em contato com água há liberação de hidrogênio e formação de hidróxido de lítio, então carbonato de sódio ou ácido fosfórico é adicionado para recuperar o lítio da solução. Os demais elementos são recuperados por lixiviação por ácido sulfúrico. O cobre fica junto com as impurezas, o cobalto é obtido, por eletrólise, na forma metálica e o lítio, remanescente, na forma de sulfato de lítio (Tedjar e Foudraz, 2010).

A Akkuser utiliza um processo diferente dos demais, no qual não é feita a utilização de produtos químicos. Na etapa inicial é realizada uma rigorosa separação das BIL, a fim de evitar posterior contaminação por diferentes teores de cada material existente nelas. Devidamente classificadas, as BIL são esmagadas e trituradas até atingirem o aspecto de um pó fino, os gases resultantes passam por uma sequência de tratamentos através de um sistema de filtros. Após passar por uma sequência de processamentos mecânicos, as frações mais leves (plástico e papel) são separadas das metálicas que são

segregadas de acordo com sua natureza e enviadas para posterior tratamento metalúrgico – processo realizado por outra empresa (Pudas *et al.*, 2011)

No processo da Inmetco as BIL são adicionadas juntamente com um material redutor em forno rotativo; um forno de arco elétrico é utilizado para refinar os materiais provenientes da etapa anterior recuperando Co, Fe e Ni na forma de uma liga metálica. Os demais materiais vão para a escória e a parte orgânica é volatilizada (Martinez *et al.*, 2019)

Como visto nos processos comerciais de reciclagem de BIL, há o uso basicamente de pirometalurgia e hidrometalurgia. Na Figura 3.18 são apresentados alguns prós e contras de cada processo segundo Zheng *et al.*, 2018.

Processo	Vantagens	Desvantagens	Impactos ambientais
Pirometalurgia	Grande capacidade Operação simples	Alta temperatura Alto consumo de energia Baixa taxa de recuperação do metal	Resíduo gasoso Poeira
Hidrometalurgia	Baixo consumo de energia Alta taxa de recuperação do metal Produto de alta pureza	Processo longo de recuperação Alto consumo de reagentes químicos	Resíduo aquoso

Figura 3.18. Prós e contras dos processos hidro e pirometalúrgico

Fonte: Adaptado de Zheng *et al.* (2018).

Da mesma forma, no presente trabalho de pesquisa também foi utilizado majoritariamente o processo hidrometalúrgico, porém com uma etapa de pré-tratamento do material via aquecimento à 650 °C (calcinação em atmosfera ambiente).

Assim, a revisão bibliográfica apresentada traz os principais tópicos necessários para embasar o presente trabalho, incluindo definições sobre REEE e BIL, dados de produção e geração, que servem para justificar novos estudos, incluindo este trabalho e os conceitos de processamento mecânico, hidrometalurgia e pirometalurgia, que foram essenciais no desenvolvimento da metodologia a ser apresentada no próximo capítulo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 4.1 é apresentado o fluxograma do processo geral de recuperação.

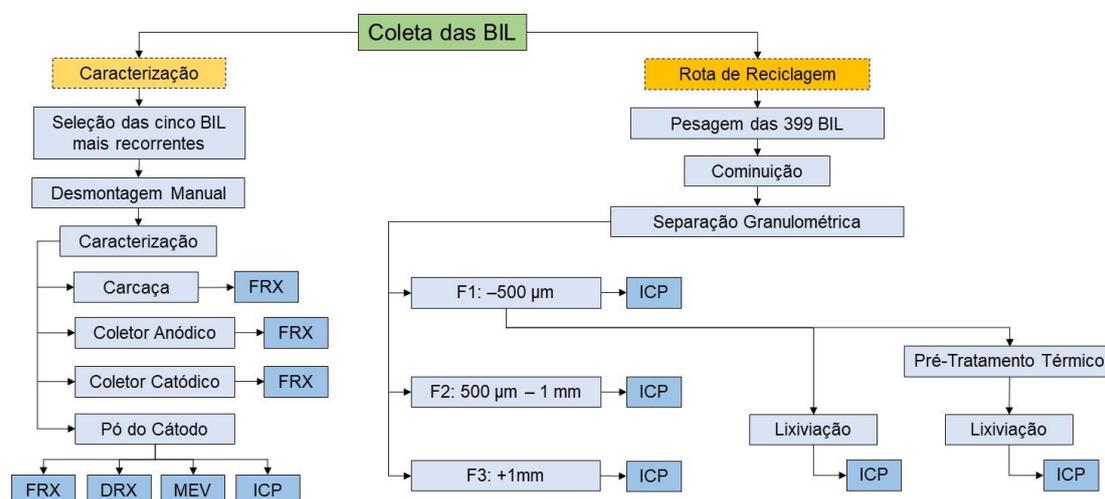


Figura 4.1. Fluxograma geral do processo, até a etapa de lixiviação, para obtenção de lítio e cobalto de BIL obsoletas.

4.1. Coleta e seleção das BIL

As baterias foram coletadas em lojas de assistência técnica de telefones celulares em Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. Primeiramente foram separadas e selecionadas, manualmente, as baterias de íons de lítio das provenientes de outras tecnologias de fabricação (de polímero de íon de lítio e níquel metal hidreto). Das baterias de interesse para o desenvolvimento do trabalho foram selecionadas 404 unidades de diferentes marcas, conforme é apresentado na Tabela 4.1, as demais foram devolvidas para o sistema de coleta das assistências técnicas.

Tabela 4.1. Baterias triadas e selecionadas para o desenvolvimento do trabalho.

Marca	Quantidade	Percentual (%)
Samsung	178	44,0
Nokia	49	12,1
LG	28	6,9
Motorola	37	9,2
Apple	19	4,7
Outras	93	23,0
Total	404	100,0

4.2. Caracterização

A fim de identificar os principais materiais presentes nas BIL foi realizada primeiramente uma etapa de caracterização. Esta etapa é importante para avaliar se diferentes marcas de BIL utilizam os mesmos materiais na produção dos principais componentes, além de certificar que os dados já existentes na literatura também se aplicam as BIL usadas neste trabalho.

Para cada uma das cinco marcas mais abundantes, foi escolhido um modelo para a caracterização, os quais são apresentados na Figura 4.2. Da esquerda para a direita têm-se Samsung, LG, Nokia, Motorola e Apple.



Figura 4.2. Os cinco modelos de BIL mais abundantes e selecionados para estudo desse trabalho.

Na sequência os 5 modelos foram desmontados manualmente a fim de caracterizar individualmente os principais componentes: Carcaça, Coletor Anódico, Coletor Catódico e o Pó Catódico.

4.2.1. Carcaça, Coletor Anódico e Coletor Catódico

A análise da composição da carcaça, da lâmina suporte do cátodo e da lâmina suporte do ânodo, para os 5 modelos escolhidos, foi realizada por meio de um único método, com o auxílio de um espectrômetro portátil, Thermo Scientific modelo NITON XL3t GOLDD+, em que o feixe foi diretamente direcionado sobre a amostra. Na Figura 4.3 (a), (b) e (c) são apresentadas cada uma das respectivas partes depois das BIL serem manualmente desmontadas.



Figura 4.3. Carcaça (a), lâmina suporte do cátodo (b) e lâmina suporte do ânodo (c) de uma BIL após ser manualmente desmontada, como exemplo a bateria da Samsung.

4.2.2. Pó Catódico

Para a caracterização do pó catódico, apresentado na Figura 4.4, foram utilizadas quatro técnicas distintas a fim de obter a maior quantidade possível de informações a respeito do material.



Figura 4.4. Pó catódico utilizado nas análises de caracterização.

4.2.2.1. *Análise por fluorescência de raio-X (FRX)*

Para o pó do cátodo (colocado num porta-amostra) foi realizada análise por fluorescência de raio-X num espectrômetro Shimadzu modelo XRF 1800 em que a pistola foi diretamente direcionada sobre a amostra. Padrões internos foram utilizados como referência.

4.2.2.2. *Análise por difração de raio-X (DRX)*

Para a análise por DRX o pó catódico pulverizado ou desagregado foi depositado em um porta-amostra específico para pó procurando-se preservar a desorientação das partículas onde todos os minerais ou estruturas cristalinas

são analisados. Os minerais e/ou fases cristalinas são identificados através da medida das distâncias interplanares (valores de “*d*”) e das intensidades relativas dos picos nos difratogramas.

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro de raios X marca Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 (θ - θ) equipado com tubo de ânodo fixo de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA no feixe primário e monocromador curvado de grafite no feixe secundário.

As amostras foram analisadas no intervalo angular de 5 a $80^\circ 2\theta$ em passo de $0.05^\circ/1s$ utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e 0.2 mm no detector.

4.2.2.3. *Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As amostras do pó do cátodo das cinco BIL selecionadas foram depositadas sobre o porta-amostras que contém uma fita adesiva, cuidadosamente o excesso foi removido com ar comprimido antes de colocá-las no microscópio eletrônico de varredura (marca Phenom e modelo Pro-X), com aumento de 1000 vezes, para identificar a forma das partículas do pó.

4.2.2.4. *Análise por ICP-OES*

Para realizar as análises via ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* - Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente), amostras, em triplicata, de 0,5 g do pó do cátodo foram digeridas em 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) grau P.A. por 20 minutos em forno de micro-ondas (modelo Multiwave, da marca Anton Paar), segundo método 3051A (USEPA - *United States Environmental Protect Agency*). Após o processo de digestão, as amostras foram filtradas para reter as partículas não dissolvidas durante o processo de digestão e avolumadas a 100 mL; a partir dessas matrizes, alíquotas foram coletadas para fazer as diluições (100 e 1000 vezes) de acordo com a capacidade de detecção do equipamento (ICP-OES, modelo 5110 da marca Agilent Technologies).

4.3. BIL – Rota de Reciclagem

Após a etapa de caracterização dos componentes das BIL, uma nova etapa foi realizada a fim de estudar uma rota de reciclagem através da lixiviação dos materiais avaliando um ácido orgânico em comparação com um ácido inorgânico. Também foi avaliado o efeito do uso de um agente redutor, peróxido de hidrogênio e a realização ou não de um pré-tratamento térmico no material antes da etapa de lixiviação. As principais etapas estão detalhadas a seguir.

4.3.1. Pesagem e Cominuição

Um total de 399 baterias (404 coletadas menos as cinco que foram utilizadas no processo de caracterização) foram pesadas e levadas para a cominuição. Um moinho de facas da marca Retsch, modelo SM2000 foi utilizado para triturar das baterias. Na primeira etapa, uma peneira com abertura de 10 mm foi utilizada, conforme pode ser visto na Figura 4.5 (a); a massa resultante foi colocada novamente no moinho para se atingir uma granulometria final menor, porém, dessa vez, foi utilizada uma peneira com abertura menor (2 mm) apresentada na Figura 4.5 (b).

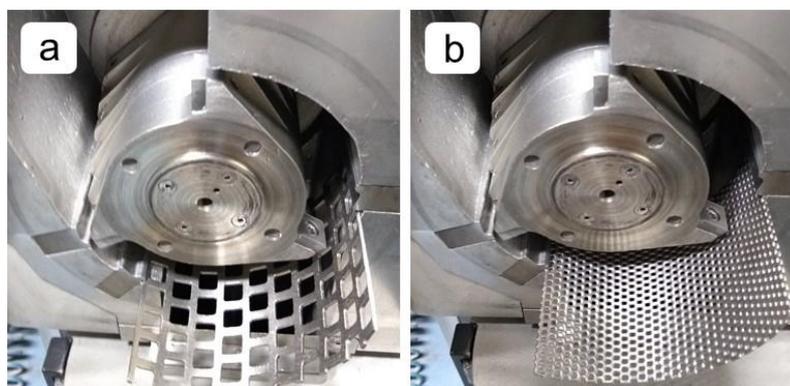


Figura 4.5. Peneiras utilizadas no moinho na etapa de cominuição das BIL. Abertura de 10 mm (a) e 2 mm (b).

4.3.2. Separação Granulométrica

Após moagem, um conjunto de peneiras da marca Bertel, com aberturas de 1 mm e 500 μm – vide Figura 4.6 –, foi utilizado para dividir a massa total em três frações, de acordo com o tamanho da partícula:

- ✓ F1: para partículas menores ou iguais a 500 μm ;
- ✓ F2: para partículas maiores que 500 μm e menores que 1 mm e;
- ✓ F3: para partículas maiores que 1 mm.

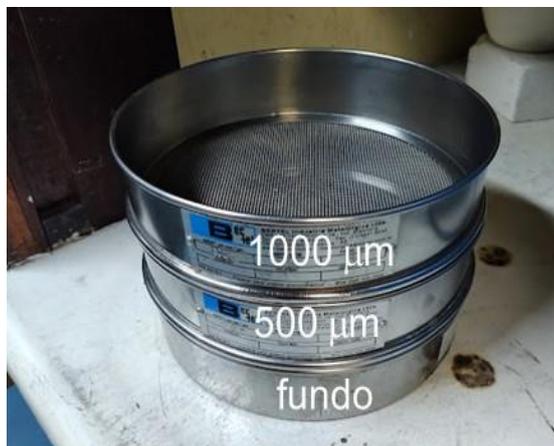


Figura 4.6. Sistema de peneiras utilizado para separação granulométrica da amostra em três frações distintas.

Cada uma das 3 frações foi analisada quimicamente e os teores elementares foram quantificados pelo mesmo método (3051A) conforme descrito na seção 4.2.2.4.

4.3.3. Lixiviação

A etapa de lixiviação foi realizada apenas com a fração granulométrica F1, pois verificou-se que o lítio e o cobalto estão concentrados especialmente nesta fração. Além disso, foram realizadas lixiviações em amostras com e sem pré-tratamento térmico e na presença ou ausência de um agente oxidante.

Desta forma, o capítulo a seguir irá detalhar a metodologia da lixiviação sem pré-tratamento térmico.

4.3.3.1. *Lixiviação sem pré-tratamento térmico*

Algumas condições desta etapa de lixiviação foram baseadas no trabalho de Dutta *et al.* (2018) e foram tomadas a fim de avaliar a eficiência de um processo ambientalmente mais favorável com o emprego do ácido DL-Málico. As amostras F1 foram lixiviadas por 2 horas à temperatura ambiente, com ácido

sulfúrico 2M ou ácido DL-Málico 1,5M, razão sólido/líquido de 75g/L, sem ou com peróxido de hidrogênio 10 % v/v. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Depois de lixiviadas as soluções resultantes foram filtradas para reter o que não foi lixiviado e/ou o que não é lixiviável, como o grafite, avolumadas a 100 mL e uma alíquota tomada para quantificação dos elementos via ICP-OES.

Para estas amostras, a nomenclatura adotada está listada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Nomenclatura utilizada para as amostras lixiviadas sem pré-tratamento térmico.

Amostra	Condições	
SSP	Lixiviação com H ₂ SO ₄	sem H ₂ O ₂
SCP	Lixiviação com H ₂ SO ₄	com H ₂ O ₂
MSP	Lixiviação com C ₄ H ₆ O ₅	sem H ₂ O ₂
MCP	Lixiviação com C ₄ H ₆ O ₅	com H ₂ O ₂

SSP = sulfúrico sem peróxido; SCP = sulfúrico com peróxido; MSP = málico sem peróxido; MCP = málico com peróxido.

4.3.3.2. *Lixiviação com pré-tratamento térmico*

Nestes ensaios de lixiviação, uma etapa térmica prévia, para avaliar a remoção do ligante polimérico (PVDF), contido no pó do cátodo das BIL cominuídas, foi realizada a fim de investigar um ganho na eficiência de recuperação/lixiviação dos elementos de interesse.

Para viabilizar este pré-tratamento térmico, foi realizada uma análise termogravimétrica do PVDF (puro – apenas o polímero) para obter a curva do comportamento de degradação térmica deste material. O equipamento utilizado foi da TA Instruments – modelo Q50. A análise termogravimétrica (TGA) do PVDF foi realizada com uma rampa de aquecimento de 20 °C/min e na presença de ar atmosférico. Este ensaio forneceu a temperatura adequada a fim de degradar/eliminar este ligante polimérico presente no pó do cátodo.

Na sequência, colocou-se 100 g de amostra F1 em cadinhos de porcelana, conforme apresentados na Figura 4.7, e foram mantidos em forno à temperatura de 650 °C (temperatura obtida pelo TGA), em atmosfera ambiente; esse procedimento foi feito para 1 h (TT1) e 3 h (TT3) de permanência.



Figura 4.7. Cadinhos de porcelana contendo amostras F1 para serem tratadas termicamente à 650 °C.

Depois desse tratamento térmico (TT) as amostras foram deixadas resfriando à temperatura ambiente; após esse processo foram submetidas à lixiviação com ácido sulfúrico e ácido DL-málico sob mesmas condições utilizadas nas seções 4.3.3.1. . A nomenclatura utilizada para estes ensaios e amostras está apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Nomenclatura utilizada para as amostras sob tratamento térmico.

Amostra		Condições	
SSPTT1	Lixiviação com H ₂ SO ₄	sem H ₂ O ₂	1 h de tratamento térmico
SCPTT1	Lixiviação com H ₂ SO ₄	com H ₂ O ₂	1 h de tratamento térmico
SSPTT3	Lixiviação com H ₂ SO ₄	sem H ₂ O ₂	3 h de tratamento térmico
SCPTT3	Lixiviação com H ₂ SO ₄	com H ₂ O ₂	3 h de tratamento térmico
MSPTT1	Lixiviação com C ₄ H ₆ O ₅	sem H ₂ O ₂	1 h de tratamento térmico
MCPTT1	Lixiviação com C ₄ H ₆ O ₅	com H ₂ O ₂	1 h de tratamento térmico
MSPTT3	Lixiviação com C ₄ H ₆ O ₅	sem H ₂ O ₂	3 h de tratamento térmico
MCPTT3	Lixiviação com C ₄ H ₆ O ₅	com H ₂ O ₂	3 h de tratamento térmico

SSP = sulfúrico sem peróxido; SCP = sulfúrico com peróxido; MSP = málico sem peróxido; MCP = málico com peróxido; TT1 = tratamento térmico de 1h; TT3 = tratamento térmico de 3h.

Após a realização de todas as lixiviações, sem e com pré-tratamento térmico, as soluções obtidas foram filtradas e avolumadas e uma alíquota foi analisada via ICP-OES.;

5. RESULTADOS E ANÁLISE

5.1. Caracterização das BIL

Cada uma das 5 baterias foi manualmente desmontada para posterior caracterização dos materiais que a compõe, conforme é apresentado na Figura 5.1. O pó do cátodo e do ânodo foram raspados, da lâmina suporte de alumínio e cobre, respectivamente, com o auxílio de uma espátula; o pó do ânodo não seguiu para caracterização, pois não é de interesse recuperá-lo neste trabalho.

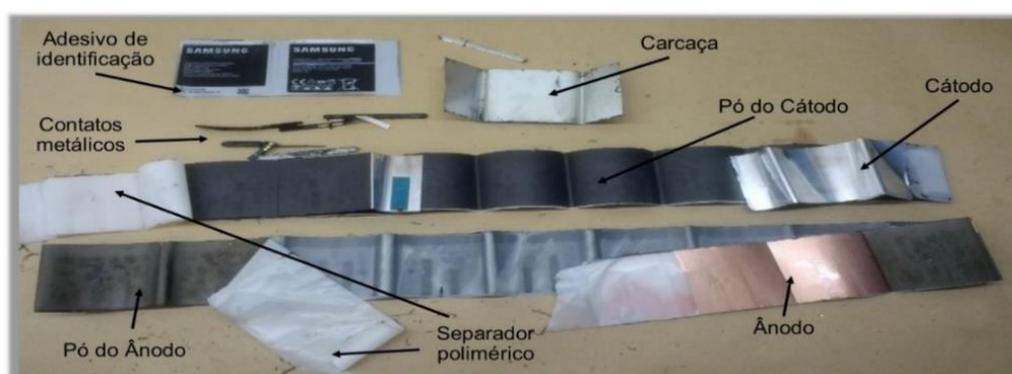


Figura 5.1. BIL desmontada para caracterização de seus componentes.

As marcas e modelos, assim como algumas especificações técnicas, das baterias estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Especificações das baterias que foram caracterizadas.

Amostra	Peso (g)	Corrente (mAh)	Tensão (V)	Potência (Wh)
Samsung	42,26	2600	3,8	9,88
LG	47,98	2940	3,8	11,2
Nokia	20,24	1020	3,7	3,8
Motorola	42,28	2800	3,8	10,6
Apple	39,72	2750	3,8	10,45

5.1.1. Carcaça, Coletor Anódico e Coletor Catódico

A carcaça, o coletor anódico e o coletor catódico foram analisados por FRX e os resultados estão apresentados na Tabela 5.2, onde verifica-se que a composição majoritária, mais de 99% Al e quase 100% Cu, é dada para o coletor do cátodo e o coletor do ânodo, respectivamente. Embora num percentual um pouco menor (todas amostras com teor > 95 %), a carcaça é composta basicamente por alumínio.

Tabela 5.2. Composição elementar do material que compõe a carcaça, o coletor do cátodo e o ânodo das BIL realizada por FRX.

Amostra	Carcaça		Coletor do Cátodo		Coletor do Ânodo	
	Al (%)	Outros (%)	Al (%)	Outros (%)	Cu (%)	Outros (%)
Samsung	96,0	4,0	99,4	0,6	99,9	0,1
LG	96,5	3,5	99,1	0,9	99,9	0,1
Nokia	97,6	2,4	98,9	1,1	99,9	0,1
Motorola	95,0	5,0	99,6	0,4	99,8	0,2
Apple	95,8	4,2	99,8	0,2	99,3	0,7

5.1.2. Pó Catódico

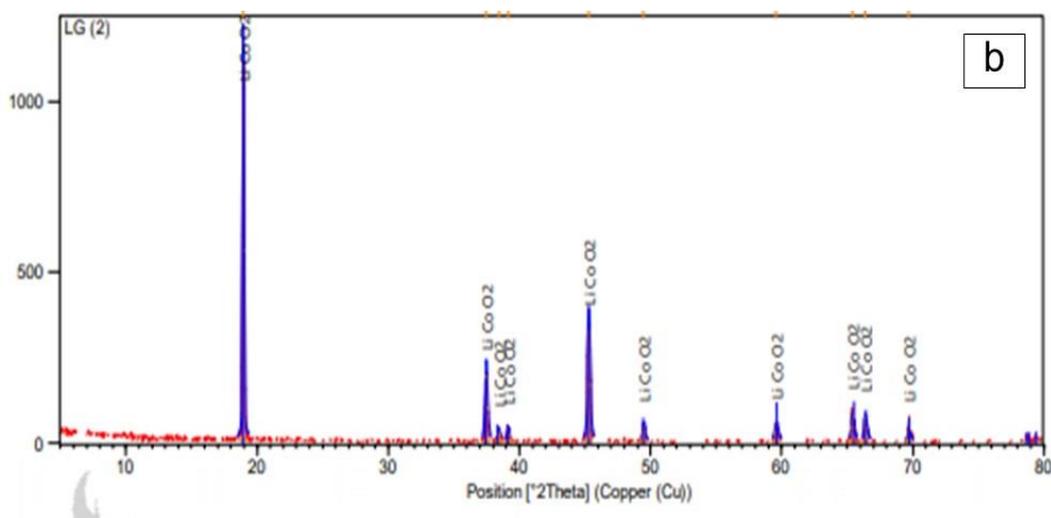
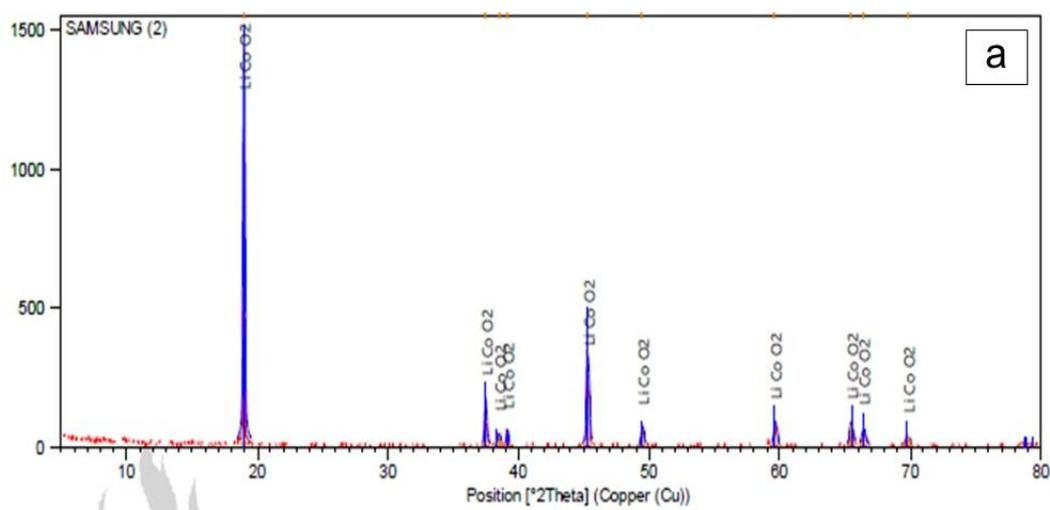
O pó catódico foi caracterizado utilizando algumas técnicas (analíticas e microscopia). Os resultados da análise por FRX estão apresentadas na Tabela 5.3. A composição majoritária do pó do cátodo das BIL é dada por óxido de cobalto e por flúor, porém nessa análise não foi contabilizado o percentual de lítio, pois a técnica não é capaz de detectá-lo devido ao seu baixo peso molecular. No entanto, a literatura cita um percentual de cerca de 86% de LiCoO_2 (Barrios *et al.*, 2022), corroborando com os teores apresentados na Tabela 5.3. A presença do elemento flúor é devido a composição do ligante PVDF, polímero utilizado como aglutinante do pó do cátodo à lâmina suporte, devido à sua inércia a solventes orgânicos e boa estabilidade físico-química em altas tensões operacionais. Solvay e Arkema são algumas das empresas que produzem, respectivamente – a base de PVDF –, os polímeros Solef[®] e Kynar[®] utilizados como aglutinantes para os pó dos eletrodos de BIL. O teor de PVDF misturado ao pó catódico é em torno de 10% em massa, conforme relatado por Park *et al.* (2012) que utilizaram PVDF no desenvolvimento de um cátodo de BIL.

Tabela 5.3. Composição química do pó do cátodo pela técnica de FRX.

Amostra	Elemento			
	Co_2O_3 (%)	F (%)	Al (%)	Outros (%)
Samsung	88,2	9,3	0,6	2,0
LG	91,8	6,8	0,4	0,9
Nokia	88,0	11,3	0,4	0,4
Motorola	88,7	8,4	1,0	1,9
Apple	91,4	7,1	0,9	0,7

Na sequência, o pó catódico foi analisado pela técnica de DRX a fim de verificar as fases presentes. Esta análise também foi realizada para os 5 tipos de baterias. Pela análise da Figura 5.2, as amostras apresentam essencialmente

os picos da fase LiCoO_2 , indexados pela ficha cristalográfica 00-016-0427. No entanto, alguns picos levemente alargados e de baixa intensidade sugerem a presença da fase CoCo_2O_4 . Neste sentido, apesar da possibilidade da presença da fase CoCo_2O_4 , os picos de difração foram indexados pela fase LiCoO_2 , uma vez que o alargamento de determinados picos pode ter origem em uma desordem do plano (hkl) em nível de estrutura cristalina, entre outros possíveis motivos, como a degradação/decomposição do óxido de lítio cobalto durante a vida útil da bateria (Wang *et al.*, 2021).



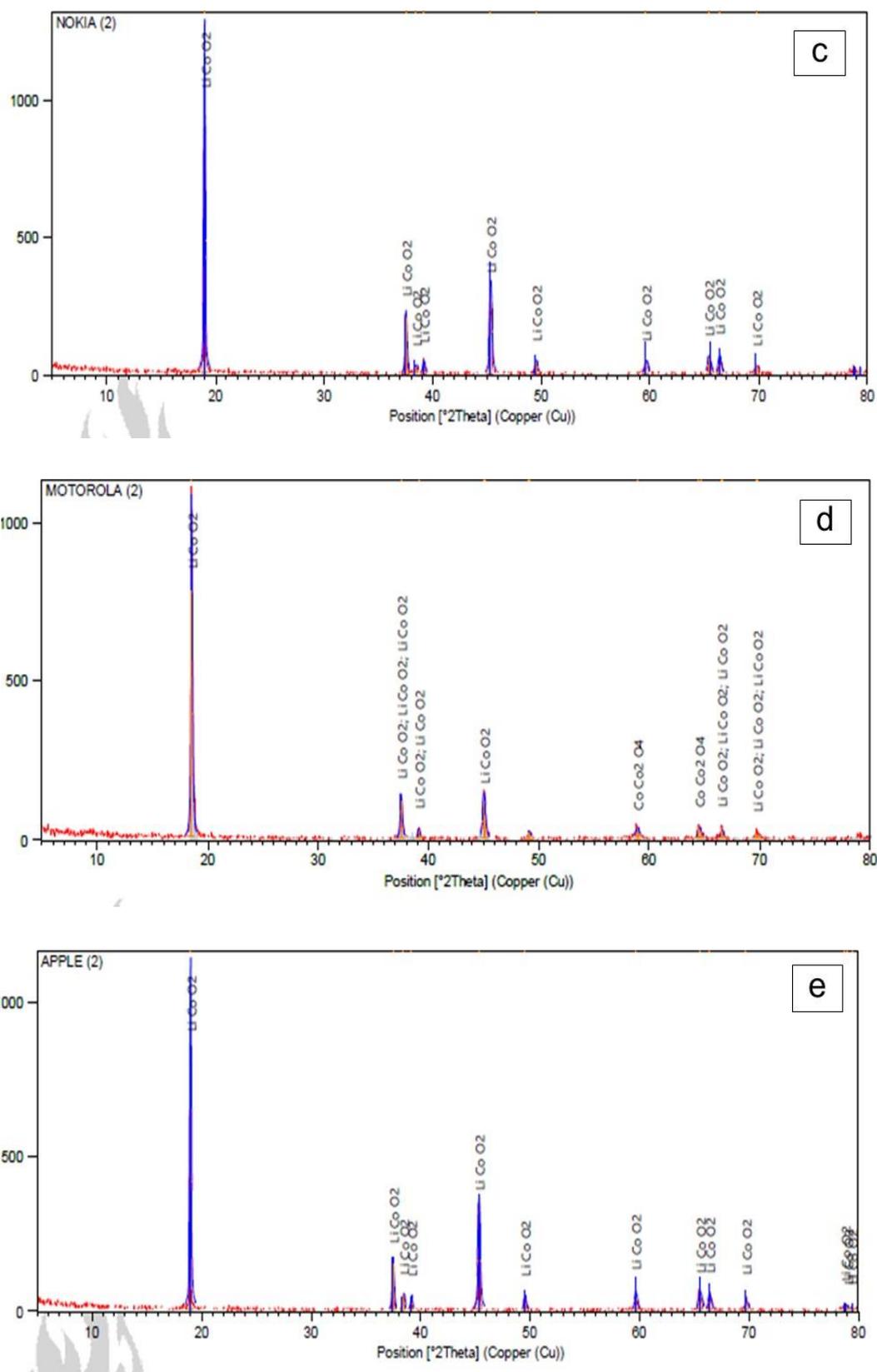


Figura 5.2. Picos das fases dos tipos de óxidos que compõem o pó do cátodo das BIL em análise feita por DRX: a) Samsung, b) LG, c) Nokia, d) Motorola, e) Apple.

O pó catódico também foi analisado via microscopia. Todas as amostras analisadas no MEV foram submetidas à mesma tensão (15 kV), assim como todas as imagens apresentadas na Figura 5.3 possuem o mesmo *zoom* (1000x). A escala, presente no canto inferior esquerdo de todas as imagens, é de 80 μm . Avaliando-os, percebe-se que o tamanho de partícula do material do pó do cátodo é semelhante para todas as amostras (a, b, d, e e), similar ao trabalho de Barrios *et al.* (2022), exceto para o Nokia (c), que apresentou um tamanho de grão menor. Um tamanho de grão menor também significa uma área superficial maior e provavelmente uma necessidade maior de aglutinante, o que fica demonstrado na Tabela 5.3, onde a bateria da Nokia é a que possui o maior teor de flúor, indicando conseqüentemente uma maior quantidade de PVDF.

Para averiguar o porquê da diferença somente para a bateria da Nokia, fez-se uma busca pelos modelos de celulares que utilizavam as baterias em questão e seus respectivos anos de lançamento:

1. Bateria EB-BG530CBB foi desenvolvida para os celulares J2 Prime e J5 da SAMSUNG, ambos lançados em 2016 (ANATEL, 2016);
2. Bateria BL-53YH foi desenvolvida para ser utilizada no celular LG G3 que teve seu lançamento no ano de 2014 (LG, 2014);
3. Bateria BL-5C foi desenvolvida para ser utilizada no Nokia N91 que foi lançado em 2005 (Microsoft, 2005);
4. Bateria GK40 foi desenvolvida para ser utilizada nos celulares Moto G4 Plus e Moto E4, lançados em 2016 e 2017, respectivamente (Railcom, 2016) e;
5. Bateria APN 61600042 foi desenvolvida para o iPhone 6 Plus que foi lançado no ano de 2014 (Apple, 2014).

Os dados supracitados corroboram para que a diferença do tamanho do grão da bateria da Nokia, frente às demais, seja em função do tipo de tecnologia empregado na fabricação à época, visto que essa bateria possui cerca de 10 anos a mais que os outros modelos. Ainda, de acordo com a Tabela 5.1, é verifica-se uma capacidade (mAh) inferior da bateria da Nokia (cerca de apenas 30 %) quando comparadas com as demais, fato que vai de encontro às poucas

funções que os aparelhos celulares desempenhavam à época (ano de 2005) e, conseqüentemente, demandavam menor potência.

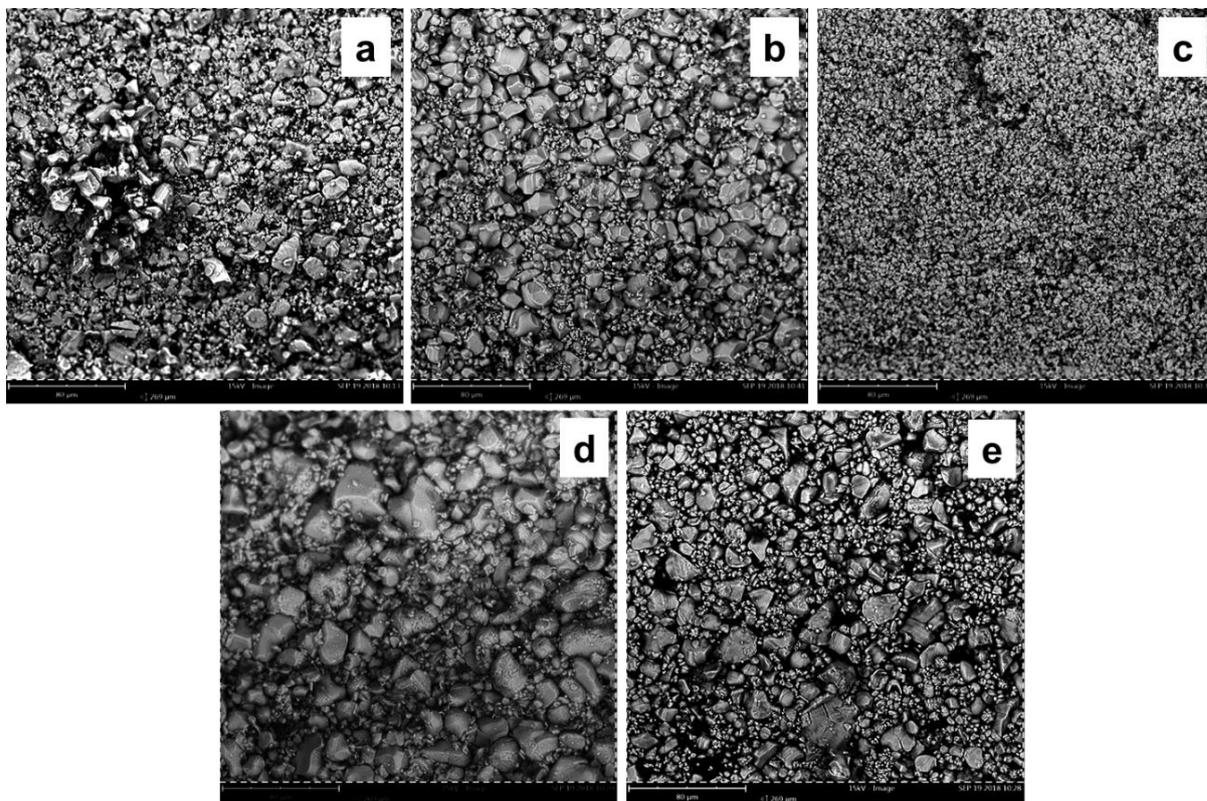


Figura 5.3. Detalhe do tamanho de partícula do pó de cátodo das BIL por MEV (15kV – barra de escala = 80 μ m – ampliação de 1000x) para Samsung (a), LG (b), Nokia (c), Motorola (d) e Apple (e).

Por fim, o pó catódico foi caracterizado via ICP-OES. De acordo com as técnicas anteriores foi possível identificar os principais elementos que compõem os materiais das BIL. No entanto, a análise por ICP-OES foi utilizada, por ser mais sensível, para quantificar a composição e corroborar com as demais técnicas utilizadas.

Tabela 5.4. Percentual mássico presente no licor de digestão, obtido diretamente por ICP-OES, dos principais elementos que compõem o pó do cátodo das BIL.

Amostra	Elemento	Massa (%)	DP
Samsung	Al	0,10	0,01
	Co	58,00	1,69
	Li	6,15	0,10
	Mn	0,01	0,00
LG	Al	0,04	0,01
	Co	52,35	0,82
	Li	5,40	0,27
	Mn	ND	-
Nokia	Al	0,02	0,01
	Co	53,41	0,61
	Li	4,99	0,02
	Mn	ND	-
Motorola	Al	0,24	0,03
	Co	60,96	1,95
	Li	6,43	0,04
	Mn	ND	-
Apple	Al	0,01	0,01
	Co	52,60	3,01
	Li	5,76	0,05
	Mn	ND	-

ND = não detectado

Percebe-se na Tabela 5.4 que, para as cinco BIL, a composição majoritária do pó do cátodo é dada por cobalto e lítio, como já era esperado; a presença do alumínio justifica-se pelo fato de que pequenas quantidades do metal foram removidas da folha suporte (feita de alumínio) durante o processo manual de raspagem do pó do cátodo. O percentual restante para completar o total da massa inicial dissolvida deve-se à possíveis quantidades de Al, Co, Li e Mn não dissolvidos (a solução lixiviante pode não ter sido capaz de dissolver todo o material existente, esse permaneceu na forma sólida e foi removido por filtração) e ao oxigênio, hidrogênio, carbono e flúor que também fazem parte da composição (em virtude da presença do aglutinante PVDF), porém não são possíveis de serem detectados por essa técnica.

Estes resultados indicam que mais de 50% da massa do pó catódico é composta por cobalto e cerca de 6 % é composto por lítio. Estes resultados estão de acordo com outros autores que também caracterizaram BIL, como Tao *et al.* (2022), Barrios *et al.* (2022) e Kpetemey *et al.* (2023) que encontraram 52,19 % de Co e 6,77 de Li, 57,87 % de Co e 4,68 % de Li, e 65,30 % de Co e 5,39 % de Li, respectivamente.

Os resultados das diferentes análises realizadas – FRX, DRX, MEV e ICP-OES – corroboram para as BIL serem uma fonte secundária de obtenção de lítio e cobalto, assim como nos estudos realizados por Aaltonen *et al.* (2017) e Xiao *et al.* (2020).

5.2. Rota de Reciclagem

Após as baterias terem sido caracterizadas, uma rota de reciclagem foi estudada utilizando uma rota híbrida contendo etapas de processamento mecânico, térmico e hidrometalurgia. Para esta parte do trabalho utilizaram-se 399 baterias (404 coletadas menos 5 baterias usadas na etapa de caracterização).

5.2.1. Pesagem, Cominuição e Separação Granulométrica

O peso total das 399 BIL, antes da cominuição foi de 13068,6 g e após foi de 12090,7 g. A perda de massa foi de 977,9 g (7,48 %) durante o processamento em virtude da evaporação de gases e partículas muito leves arrastados pelo sistema de exaustão.

Após a cominuição das baterias inteiras, foi realizada a separação granulométrica em 3 frações distintas. As frações mássicas, após a separação granulométrica, são mostradas na Figura 5.4 (a, b e c) e representam 69,1 % (F1), 12,7 % (F2) e 18,1 % (F3), respectivamente.



Figura 5.4. Frações das amostras após o processo de cominuição e separação granulométrica. F1: $-500 \mu\text{m}$ (a); F2: $500-1000 \mu\text{m}$ (b); F3: $+1000 \mu\text{m}$ (c).

O percentual mássico maior foi para as partículas com tamanho inferior a $500 \mu\text{m}$ (69%), onde visualmente é possível verificar uma maior presença do pó catódico (característico pela sua cor escura/preta), que é o material de interesse a ser recuperado (LiCoO_2). Assim, para certificar isso, cada fração foi analisada quimicamente conforme descrito na metodologia. Na Tabela 5.5 são apresentados os dados referentes ao teor digerido em água-régia, ou seja, quanto de cada amostra foi efetivamente dissolvido. Foram tomados 500 mg de amostra para cada ensaio, logo a diferença entre a massa inicial e o total dissolvido, deve-se à possíveis quantidades de Al, Co, Cu, Fe, Li e Mn que não foram dissolvidas, mas principalmente a elementos sabidamente presentes que não são digeridos por este método, como o grafite (proveniente do pó anódico) e possíveis polímeros presentes.

Tabela 5.5. Massa inicial das frações que foram colocadas para digerir e massa final que foram digeridas e recuperadas.

Amostra	Massa Inicial (mg)	Massa Final (mg)
F1	$500,09 \pm 0,04$	$373,92 \pm 7,80$
F2	$500,12 \pm 0,06$	$370,71 \pm 9,10$
F3	$500,10 \pm 0,05$	$235,49 \pm 8,35$

Tanto a F1 quanto a F2 possuem elevadas taxas de digestão, cerca de 75%, o que demonstra uma maior concentração nestas frações de materiais metálicos (especialmente Cu, Al e Fe) e de material catódico. Na F3 a digestão atingiu menos de 50%, indicando provavelmente uma maior presença de polímeros.

Os teores, para cada elemento analisado, presentes nas três frações – F1, F2 e F3 –, ou seja, como cada elemento está distribuído de acordo com a fração granulométrica são mostrados na Figura 5.5.

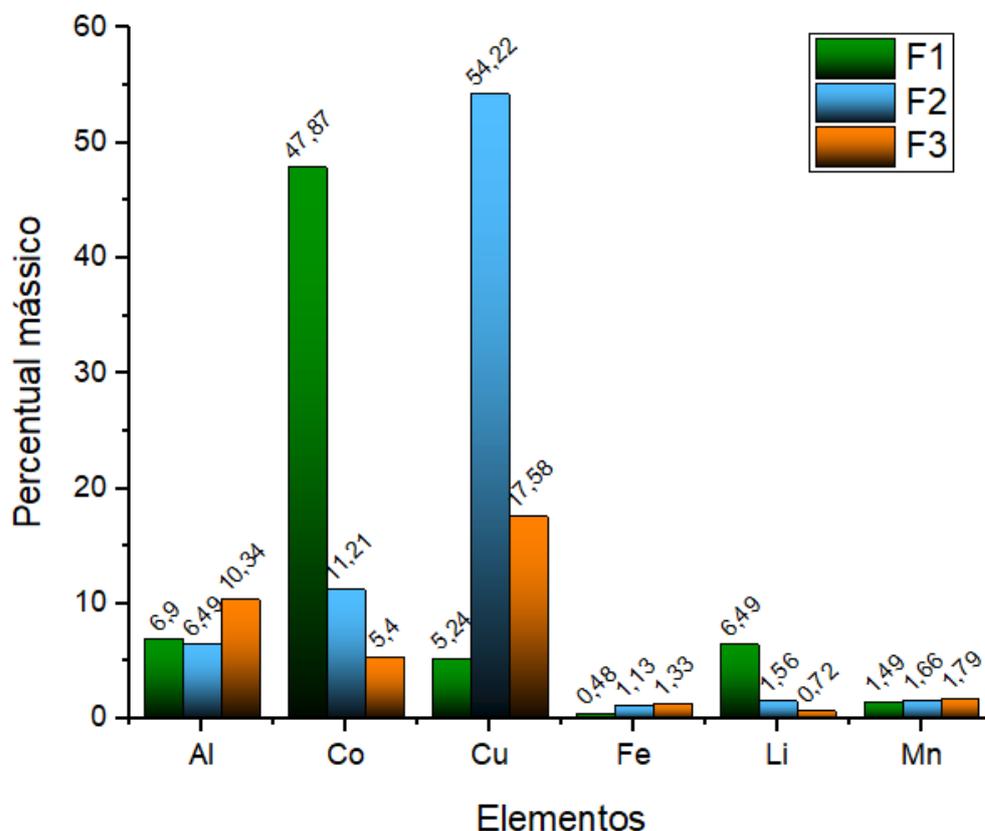


Figura 5.5. Percentual mássico elementar, quantificado por ICP-OES, presente no licor de digestão para cada fração.

Os dados da Figura 5.5 comprovam que o material catódico (LiCoO_2) realmente fica concentrado na fração de menor granulometria (F1), o que já era esperado devido ao tamanho da partícula que o compõe, conforme visto nas análises de MEV (seção 5.1.2). Estes resultados também corroboram para F1 ser a fração de interesse de trabalho por conter o maior percentual mássico dos elementos a serem recuperados, $(47,87 \pm 4,66) \%$ para o cobalto e $(6,49 \pm 0,65) \%$ para o lítio do total digerido.

A fração F2 apresenta alta concentração de cobre, provavelmente oriundo do coletor anódico (folha de cobre puro). A folha coletora catódica (folha de alumínio) aparentemente está distribuída nas 3 frações granulométricas não apresentando tendência de se concentrar em nenhuma fração.

5.2.2. Lixiviação sem pré-tratamento térmico

Nesta etapa foram realizadas as lixiviações da F1 usando ácido sulfúrico ou ácido málico, com e sem peróxido de hidrogênio. Nestas amostras não foi realizado o pré-tratamento térmico antes da lixiviação. Na Tabela 5.6 são apresentados os percentuais dos elementos recuperados por H₂SO₄ 2 M (SSP e SCP) e por C₄H₆O₅ 1,5 M (MSP e MCP). Percebe-se um ganho na eficiência de extração de lítio e de cobalto ao ser adicionado o agente oxidante H₂O₂ (SCP e MCP). Para os metais de interesse, lixiviados por H₂SO₄, houve um incremento de 26,72 % para o cobalto e 9,24 % para o lítio (valor obtido pelo cálculo da razão entre lixiviação sem peróxido e com peróxido). Quando lixiviados por C₄H₆O₅ os ganhos na recuperação de cobalto e lítio foram de 58,49 % e 32,80 %, respectivamente. O restante da massa, a completar o somatório, corresponde ao percentual de Al, Co, Cu, Fe, Li e Mn não lixiviados e ao O₂ e grafite (não lixiviáveis). Os resultados corroboram para o peróxido de hidrogênio ser um bom oxidante para auxiliar/otimizar a dissolução de metais no processo de extração/lixiviação.

Tabela 5.6. Teor dos elementos, lixiviados por ácido sulfúrico e DL-Málico, com e sem peróxido de hidrogênio, presentes no licor de lixiviação e quantificados por ICP-OES.

Amostra	Média DP	Média DP	Média DP	Média DP	Média DP	Média DP
	Al (%)	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	Li (%)	Mn (%)
SSP	2,39 0,02	20,58 0,60	0,16 0,03	0,10 0,02	2,92 0,02	1,83 0,05
SCP	2,14 0,09	26,08 0,46	2,44 0,19	0,07 0,01	3,19 0,05	3,07 0,26
MSP	0,87 0,03	11,54 0,23	0,07 0,01	0,03 0,00	1,89 0,08	2,08 0,06
MCP	1,20 0,03	18,29 0,37	2,74 0,23	0,03 0,01	2,51 0,20	2,35 0,11

5.2.3. Lixiviação com pré-tratamento térmico

Nesta etapa de lixiviação todas as amostras passaram previamente por um tratamento térmico com o objetivo de eliminar o PVDF antes da lixiviação. O experimento de pré-tratamento para remoção do PVDF, da fração F1, foi realizado à 650 °C. Essa temperatura foi obtida pelo resultado do TGA no PVDF puro, apresentado na Figura 5.6, onde verifica-se (curva verde) que, aproximadamente, à temperatura de 630 °C a perda de massa foi totalizada. Esse resultado é semelhante ao valor encontrado por Kim *et al.*, 2021.

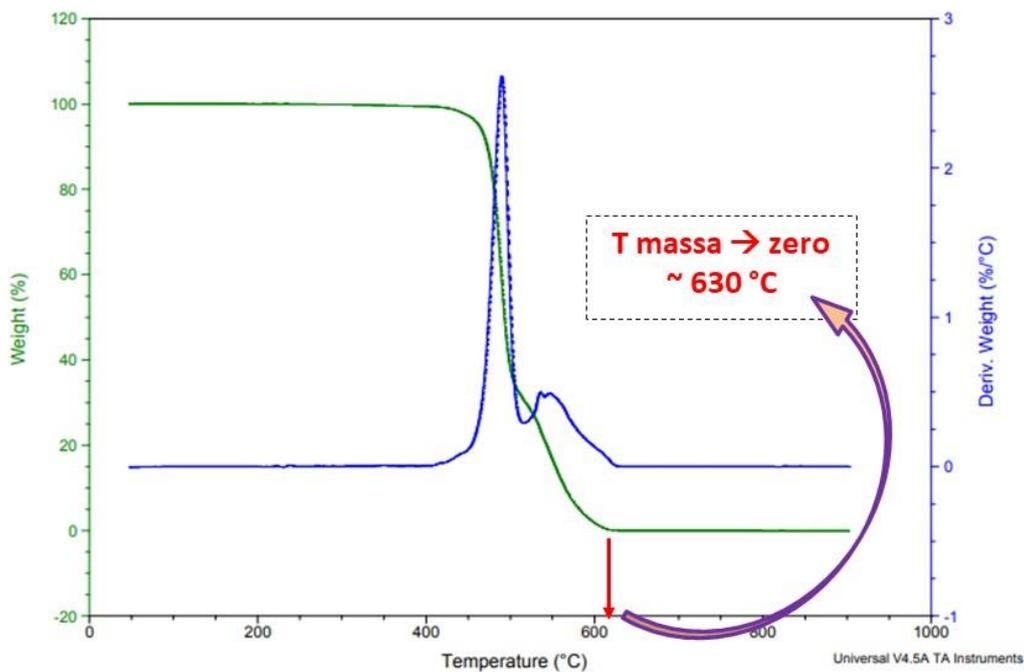


Figura 5.6. Curva de degradação térmica para determinar a temperatura de decomposição total do PVDF puro.

Na Figura 5.7 é apresentado o comportamento da perda de massa, pela degradação térmica do PVDF em uma amostra real da fração F1.

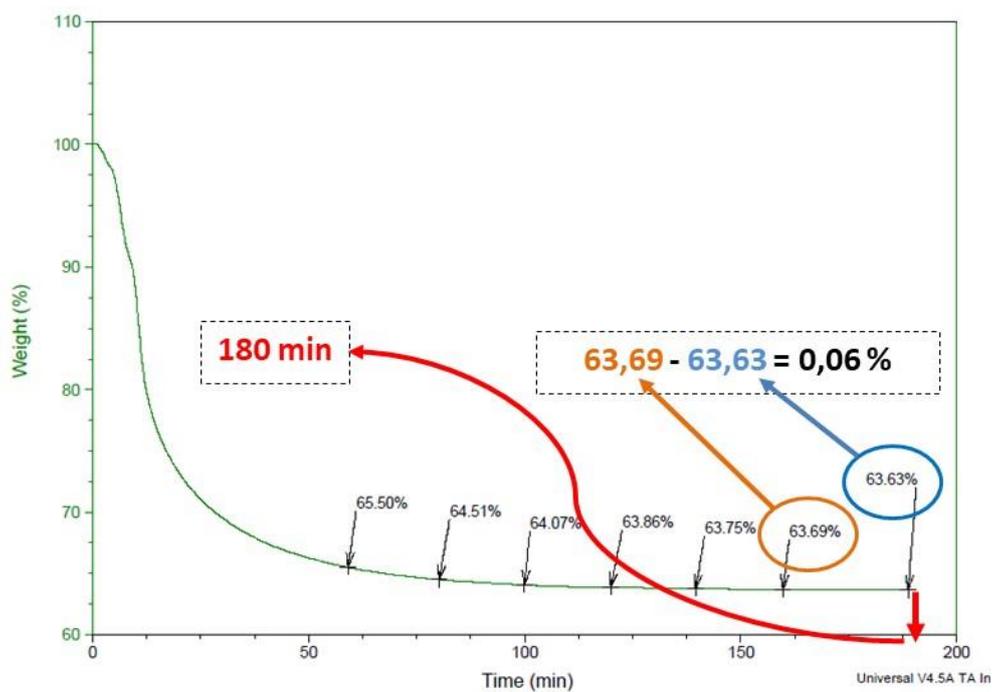


Figura 5.7. Análise termogravimétrica para determinar o tempo de decomposição total do PVDF presente na fração F1.

A massa restante, da fração F1, após 160 min de tratamento térmico foi de 63,69 % da massa inicial e para 180 min foi de 63,63 %, o que justifica cessar o ensaio, pois essa diferença percentual (0,06 %) é menor que o limite do erro de detecção do equipamento (0,10 %). Este resultado vai de encontro aos dados da literatura, como os trabalhos de Meng *et al.* (2017) e Natarajan *et al.* (2018b).

Considerando que a partir de 60 minutos a perda de massa começa a estabilizar, os ensaios de pré-tratamento térmico nas amostras reais da F1 foram avaliados em testes de 1h e 3 h.

Definida a temperatura e os tempos do pré-tratamento térmico e realizados estes ensaios, seguiu-se a lixiviação com ácido sulfúrico ou málico, com e sem peróxido de hidrogênio. A nomenclatura utilizada para diferenciar todas estas condições está descrita no capítulo 4.3.3.2. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Percentual elementar presente no licor de lixiviação, para a fração F1, dos experimentos conduzidos com H₂SO₄ e ácido DL-Málico, com e sem adição de H₂O₂, com tratamento térmico de 1 e 3 horas e quantificados por ICP-OES.

Amostra	Média	DP										
	Al (%)		Co (%)		Cu (%)		Fe (%)		Li (%)		Mn (%)	
SSPTT1	2,59	0,02	28,65	0,24	0,00	0,00	0,22	0,00	4,10	0,04	2,96	0,02
SCPTT1	2,61	0,12	33,49	0,44	2,64	0,38	0,14	0,01	4,63	0,07	2,91	0,06
SSPTT3	2,54	0,07	32,40	0,49	0,00	0,00	0,23	0,03	4,64	0,33	3,47	0,10
SCPTT3	2,42	0,15	36,36	0,57	2,61	0,70	0,22	0,01	4,74	0,21	3,52	0,06
MSPTT1	0,47	0,01	22,25	0,11	0,00	0,00	0,07	0,00	2,45	0,41	2,75	0,03
MCPTT1	0,78	0,04	29,78	0,58	2,12	0,03	1,24	1,64	3,44	1,66	2,88	0,08
MSPTT3	0,63	0,05	22,81	0,83	0,00	0,00	0,12	0,02	3,55	0,21	3,38	0,25
MCPTT3	0,81	0,04	32,73	0,52	1,88	0,05	0,09	0,01	3,99	0,20	3,25	0,06

Para as amostras lixiviadas por ácido sulfúrico e submetidas ao pré-tratamento térmico durante 1 hora (SSPTT1 e SCPTT1), observou-se, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, um aumento no percentual de recuperação de 28,65 para 33,49 % para Co quando adicionado agente oxidante. Para o lítio, o teor aumenta de 4,10 para 4,63 %, após a adição de H₂O₂. Quando submetidos a 3 horas de pré-tratamento térmico (SSPTT3 e SCPTT3), os teores para a melhor condição (com o agente oxidante) foram de 36,36% para o Co e 4,64% para o Li.

Nas amostras lixiviadas por ácido DL-Málico e 1 hora de pré-tratamento térmico (MSPTT1 e MCPTT1), os melhores teores também ocorreram com adição de agente oxidante. Observou-se uma melhora de 22,25 para 29,78% para o Co, e para o Li um aumento de 2,45 para 3,44%. Quando submetido a 3 horas de pré-tratamento térmico, observou-se o mesmo comportamento, o percentual de recuperação passou de 22,81 para 32,73 % para o Co e para o Li de 3,55 para 3,99 %.

Conforme a Figura 5.8, quando comparadas as amostras SCP, SCPTT1 e SCPTT3 (no caso do cobalto lixiviado por ácido sulfúrico e H₂O₂), observou-se um aumento de SCP para SCPTT1 (26,08 para 33,49 %, ganho de 28,41 %), e uma melhora menor de SCPTT1 para SCPTT3 (33,49 para 36,36%, ganho de 8,56%). Fazendo esta mesma análise para as amostras MCP, MCPTT1 e MCPTT3 (no caso do cobalto lixiviado por ácido DL-Málico e H₂O₂), observou-se uma grande melhora de MCP para MCPTT1 (18,29 para 29,78%, ganho de 62,82%) e uma ganho de 9,90 % (29,78 para 32,73 %) de MCPTT1 para MCPTT3. Para ambos os ácidos, fica evidente que a maior melhora ocorreu do não pré-tratamento térmico para 1 hora de pré-tratamento. A melhora de 1 hora para 3 horas de pré-tratamento não impactou tão fortemente a lixiviação do cobalto. Esse melhoramento na eficiência de extração é devido à remoção, por aquecimento, do ligante PVDF.

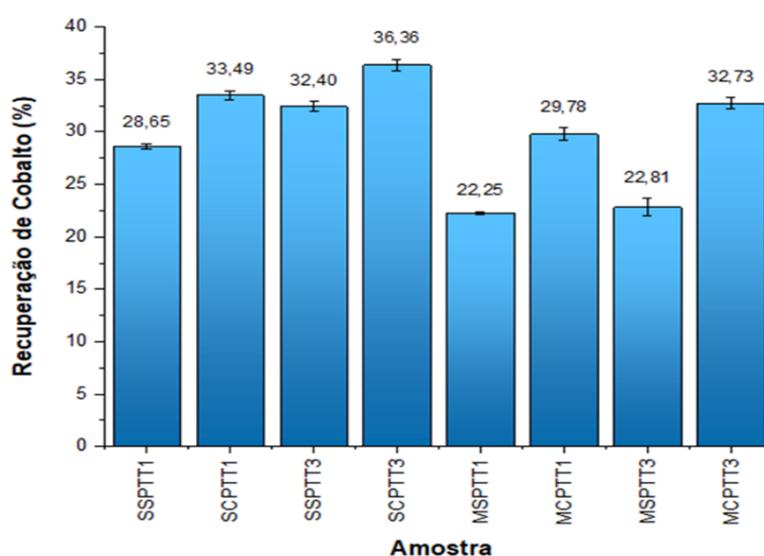


Figura 5.8. Percentual elementar de cobalto presente no licor de lixiviação de acordo com o tipo de processamento empregado na amostra.

Em relação ao lítio, conforme mostrado na Figura 5.9, foi observada uma melhora de 45,14% (para o lítio lixiviado por ácido sulfúrico e H_2O_2) da amostra SCP para SCPTT1 (3,19 para 4,63 %, respectivamente). Porém, de SCPTT1 para SCPTT3 não houve melhora na taxa de lixiviação do Lítio. Quando as amostras foram lixiviadas por ácido DL-Málico e H_2O_2 observou-se um grande aumento de MCP para MCPTT1 (2,51 para 3,44 %, respectivamente), porém uma melhora menor, de 15,98%, foi observada de MCPTT1 para MCPTT3 (3,44 para 3,99 %, respectivamente).

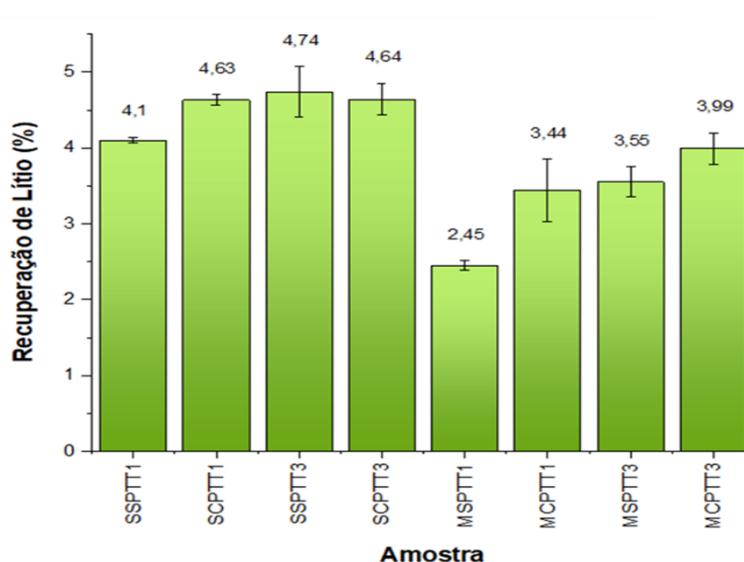


Figura 5.9. Percentual elementar de lítio presente no licor de lixiviação de acordo com o tipo de processamento empregado na amostra.

Avaliando os teores elementares dos licores de lixiviação com ácido sulfúrico para a amostra SCPTT1 (1 h de pré-tratamento e H_2O_2) e para a amostra SCPTT3 (3 h de pré-tratamento e H_2O_2), observou-se um ganho de 8,56% (aumento de 33,49 a 36,36 %) para o cobalto e nenhum para o lítio. Fazendo esta mesma análise para ácido DL-Málico, para a amostra MCPTT1 (1 h de pré-tratamento e H_2O_2) e a amostra MCPTT3 (3 h de pré-tratamento e H_2O_2), houve um ganho de 9,90% (aumentou de 29,78 para 32,73%) para o cobalto e a melhora para o lítio ficou dentro da faixa de desvio padrão.

Os dados demonstram que o ácido sulfúrico foi mais eficiente que o málico, o que era esperado, porém a diferença entre as melhores condições (Ácido sulfúrico – 36,36% para Ácido Málico – 32,73%) deve ser mais bem avaliada em termos de viabilidade econômica e sustentabilidade para definir se

a comparação entre o custo da energia gasta, em 2 horas a mais de pré-tratamento térmico, e o ganho na eficiência de recuperação será positivo ou negativo.

Do ponto de vista ambiental, o uso do ácido DL-Málico como agente lixiviante é viável. Além de ser mais solúvel em água, os efluentes do ácido DL-Málico são mais facilmente tratados quando comparado ao ácido sulfúrico (Yuliusman *et al.*, 2018) – amplamente utilizado em processos hidrometalúrgicos estabelecidos (Chen *et al.*, 2015) –. Além de causar mais danos ao meio ambiente devido à liberação de gases, como o SO₃ durante o processo de dissolução dos metais, os efluentes líquidos resultantes de lixiviação feita por ácido sulfúrico são uma constante preocupação/ameaça em caso de algum acidente (Yuliusman *et al.*, 2018). Outros estudos, dirigidos por Sun *et al.* (2018) e Ning *et al.* (2020), também buscaram no ácido DL-Málico uma alternativa ambientalmente mais favorável na recuperação de materiais provindos de BIL obsoletas.

Em relação a eficácia, tanto o ácido sulfúrico quanto o ácido málico atingiram os objetivos, ou seja, ambos são capazes de extrair cobalto e lítio de resíduos de baterias. Os resultados de caracterização deste trabalho corroboram com os dados da literatura, em que o pó catódico possui em torno de 50% de cobalto e 6 % de lítio, em massa. Esses são valores de caracterização (obtidos, por exemplo, da digestão exclusiva do pó catódico em ácido nítrico) e que não podem ser transferidos para uma lixiviação real, que utiliza toda a bateria cominuída e lixiviantes mais brandos, como o ácido sulfúrico.

Partindo destas premissas, usou-se a equação 6 a fim de quantificar a capacidade de extração de cobalto e lítio usando o ácido DL-Málico. Para isso, considerou-se o teor lixiviado para cada elemento com ácido sulfúrico como referência, ou seja, como sendo 100%.

Onde:

- $E_{DL-Málico} f(t)$: Eficiência de extração do elemento químico usando o ácido DL-Málico como lixiviante em relação ao ácido sulfúrico, em função do tempo de pré-tratamento, em porcentagem (%).

- $R_{DL-Málico} f(t)$: Teor de extração do elemento químico usando o ácido DL-Málico em função do tempo de pré-tratamento, em porcentagem (%)

- $R_{Sulfúrico} f(t)$: Teor de extração do elemento químico usando o ácido sulfúrico em função do tempo de pré-tratamento, em porcentagem (%).

$$E_{DL-Málico} f(t) = \frac{R_{DL-Málico} f(t)}{R_{Sulfúrico} f(t)} \cdot 100 \quad (6)$$

Para o cobalto, o ácido málico foi capaz de extrair 88,92% e 90,02% para 1 h e 3 h de pré-tratamento térmico, respectivamente, para o caso do lítio, a extração atingiu 74,30 % (1 h) e 85,99 % (3 h), conforme pode ser observado na Figura 5.10

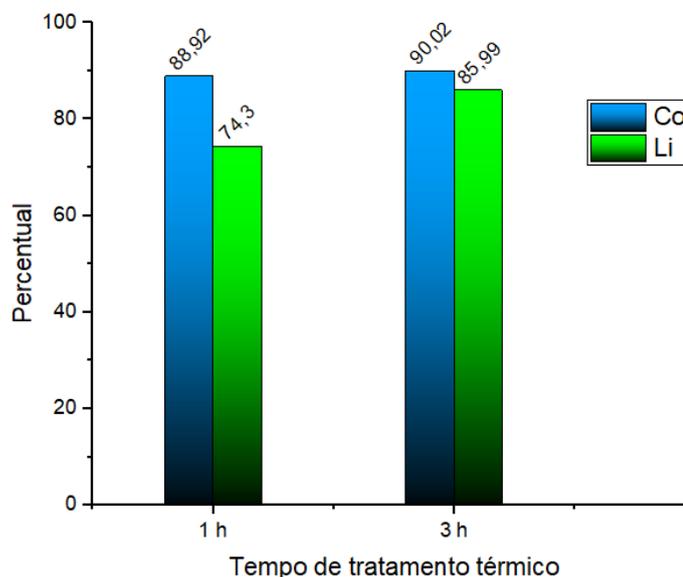


Figura 5.10. Capacidade de lixiviação do ácido DL-Málico quando comparado com o ácido sulfúrico (100 %).

Tomando as amostras SCPTT1 e SCPTT3 – lixiviadas por ácido sulfúrico – e MCPTT1 e MCPTT3 – lixiviadas por ácido DL-Málico – como as melhores

condições de lixiviação, é possível extrapolar um valor de recuperação por tonelada de BIL processada. Do total, 69,1 % correspondente à F1 (fração de interesse) e quando realizada a digestão – condição ideal, no entanto não factível em escala industrial – foram recuperados 373 mg da amostra inicial de 500 mg (cerca de 75 %), logo dos 691 kg apenas 518,25 kg seriam lixiviados.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 5.11, para o cobalto seria possível extrair 173,5 kg (SCPTT1) e 188,4 kg (SCPTT3), e 154,3 kg (MCPTT1) e 169,6 kg (MCPTT3). Levando em consideração todo o impacto ambiental evitado, tanto pela não obtenção do metal a partir de mineração primária quanto pelo correto destino dado a essa fonte secundária (BIL), percebe-se que o teor de cobalto é satisfatório, pois os minérios mais abundantes possuem 355,2 kg (cobalita), 295,3 kg (eritrita) e 179,5 kg (skutterudita) de Co por tonelada (Robert *et al.*, 2017).

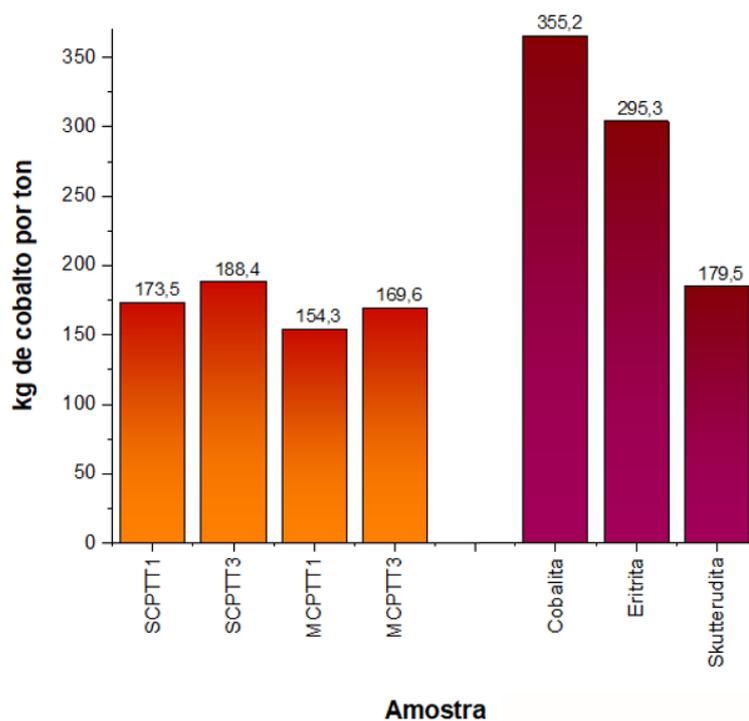


Figura 5.11. Teor de cobalto (kg/ton) para os processos de extração por ácido sulfúrico e DL-Málico, e para os minérios mais abundantes do metal.

Na Figura 5.12 são apresentados os teores de lítio (kg/ton) possíveis de serem obtidos pelos processos estudados – 24,0 kg (SCPTT1) e 24,2 kg

(SCPTT3), e 17,8 kg (MCPTT1) e 20,7 kg (MCPTT3) – e para o espudomênio (minério mais explorado com de 70 kg/ton – Barbosa *et al.*, 2015).

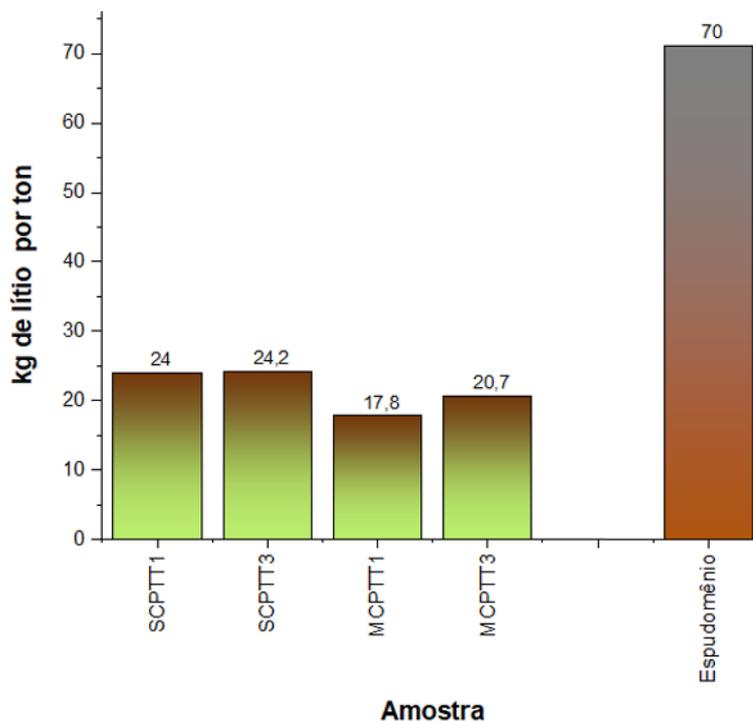


Figura 5.12. Teor de lítio (kg/ton) para os processos de extração por ácido sulfúrico e DL-Málico, e para o minério mais abundante do metal.

A fração de interesse avaliada nesse estudo (F1), proveniente das BIL obsoletas, tem potencial para ser uma fonte secundária de obtenção de cobalto quando comparados aos teores presentes nos minérios do metal. Em relação ao lítio, embora o percentual recuperado das BIL seja pouco mais da metade do encontrado no minério, ainda assim pode ser uma importante fonte de obtenção secundária do metal.

6. CONCLUSÕES

Quanto à caracterização dos principais materiais presentes nas BIL, verificou-se que a carcaça e o coletor do cátodo são majoritariamente de alumínio, assim como o coletor do ânodo é de cobre. O pó do cátodo é composto majoritariamente por óxido de lítio e cobalto, LiCoO_2 , tendo cerca de 50% de cobalto e 6 % de lítio, em massa. Através da microscopia, verificou-se que o pó catódico tem um tamanho de grão da ordem de 10 μm , com exceção da marca Nokia, que possuía grão menores.

Após as BIL serem cominuídas e passarem pelo processo de separação granulométrica, a fração que concentrou a maior quantidade do material de interesse, ou seja, do pó catódico, é a inferior a 500 μm . Esta fração representa cerca de 70% da massa das BIL cominuídas e contem cerca de 50% de cobalto e 6% de lítio, em massa.

Na etapa de lixiviação, a primeira conclusão que pode ser obtida é que a adição de peróxido de hidrogênio é importante para aumentar a taxa de extração dos metais. Este efeito é mais pronunciado para o cobalto do que para o lítio, embora aumente para este também.

Ainda na lixiviação, uma outra conclusão importante foi obtida a partir do estudo de pré-tratamento térmico. A decomposição prévia do PVDF, que está presente como aglutinante no pó catódico, ocorre em torno de 630 °C, e melhorou todas as taxas de lixiviação, seja para o cobalto ou para o lítio, seja para o ácido sulfúrico ou ácido málico. Porém, para uma clara definição da melhor condição do pré-tratamento térmico, se 1 ou 3 horas de processamento, é necessária uma melhor avaliação econômica e ambiental para determinar se o custo de aquecimento gasto em 2 horas a mais de processo pode ser justificado pelo ganho na eficiência.

Por fim, podemos concluir que o principal objetivo deste trabalho foi alcançado com a obtenção de uma rota de reciclagem mais sustentável utilizando um agente de lixiviação orgânico, o ácido DL-Málico. Comparando as melhores condições para os dois ácidos utilizados neste processo, verificou-se

que o ácido DL-Málico atingiu um potencial de lixiviação de 88,92% e 90,02 % para Co, e 74,30 % e 85,99 % para o Li em relação ao potencial de lixiviação do ácido sulfúrico, para 1 e 3 horas, respectivamente. Traduzindo isso para massa, teríamos em uma condição ideal de reciclagem de 1 tonelada de BIL, a obtenção de 188,4 kg de Co e 24,2kg de Li fazendo o processo com ácido sulfúrico e 169,6 kg de Co e 20,7kg de Li fazendo o processo com o ácido DL-Málico.

7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Como etapas complementares ao desenvolvimento desse trabalho são sugeridas:

- Remoção prévia das impurezas (Al, Fe e Mn) por precipitação seletiva presentes no licor lixiviado;
- Obtenção do Cu e Co via extração seletiva por solventes e;
- Obtenção do lítio na forma de sal por evaporação, visto que será o elemento restante na solução.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AALTONEN, M., Peng, C., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2017). **Leaching of metals from spent lithium-ion batteries**. *Recycling*, vol. 2, 2017. doi.org/10.3390/recycling2040020

AGÊNCIA BRASIL - Brasil é o quinto maior produtor de lixo eletrônico. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2021-10/brasil-e-o-quinto-maior-produtor-de-lixo-eletronico#:~:text=Apenas%20o%20Brasil%20descartou%2C%20em,algum%20eletroeletr%C3%B4nico%20no%20lixo%20comum>. Acesso em: 25/01/2022

ANATEL – Disponível em: <https://www.gov.br/anatel/pt-br/assuntos/noticias/balanco-dos-servicos-de-telecom-mostra-crescimento-expressivo-da-banda-larga>. Acesso em 19/05/2022.

ANATEL 2016 – Manual Samsung – Disponível em: https://fccid.io/ANATEL/04120-16-00953/Manual_SM-G532MT/C0B3E828-BFC6-433C-B6AD-37DA40F28E87/PDF. Acesso em 06/10/2023.

APPLE – Manual iPhone “6 Plus – Disponível em: https://support.apple.com/kb/sp706?locale=pt_BR. Acesso em: 06/10/2023.

ARKEMA - Disponível em: https://www.extremematerials-arkema.com/en/markets-and-applications/renewable-energy/lithium-ion-battery/?campaignid=433911777&adgroupid=22798677177&adid=177032991837&gclid=CjwKCAjwltH3BRB6EiwAhj0IUkceJxN4PJiRwDRniFRNcQpagrjdnwZSDePsWkmVNmFpO0gA_zX9tRoCs10QAvD_BwE. Acesso em 25/06/20

ARMBRUSTER, T. and Danisi, R. M. **Highlights in Mineralogical Crystallography**, Berlin, München, Boston: De Gruyter, 2016.

ASSEFI, M., Maroufi, S., Yamauchi, Y., Sahajwalla, V. **Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview**. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 24, pp 23-31, 2020.

ATIA, T. A., Elia, G., Hahn, R., Altimari, P., Pagnanelli, F. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 35, pp. 220-227, 2019.

BALDÉ, C.P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P. **The Global E-waste Monitor 2017 – Quantities, Flows, and Resources**. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.

BARAZI, S. A. DERA - German Mineral Resources Agency. Disponível em: (https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/DERA_Rohstoffinformationen/rohstoffinformationen-

36.pdf;jsessionid=A33AB159C5690DAEF92B1B4507457EB9.1_cid331?__blob=publicationFile&v=3. Acesso em 10/06/22.

BARBOSA, L. I., González, J. A., Ruiz, M. C. **Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride.** *Thermochimica Acta*, vol. 605, pag.63-67, 2015.

BARRIOS, O. C., Yarivith C. González, Y. C., Barbosa, L. I., Orosco, P. **Chlorination roasting of the cathode material contained in spent lithium-ion batteries to recover lithium, manganese, nickel and cobalt.** *Minerals Engineering*, Volume 176, 2022.

BATTERY UNIVERSITY - Disponível em: <https://batteryuniversity.com/article/bu-808-how-to-prolong-lithium-based-batteries>. Acesso em: 06/10/2021

BLOMGREN, G. E. **The development and future of lithium ion batteries.** *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, p. 5019-5025, 2017.

BRATEC – Disponível em: <https://batrec.ch/en/battery-recycling/portable-and-consumer-batteries>. Acesso em: 201/12/2021

BRUNP CO - Disponível em: <https://en.brunp.com.cn/intro/16.html>. Acesso em: 20/12/2021

BUCHMANN, I. *Batteries in a portable world - a handbook on rechargeable batteries for non-engineers*, 3rd ed. 2011.

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Disponível em: <https://www.cetem.gov.br/antigo/clipping/item/2520-3-seminario-sobre-litio-brasil>. Acesso em: 06/01/2022

CHEN, S. F. X; Chen, Y.; Zhou, T.; Liu, D.; Hu, H. **Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries**, *Waste Management*, vol. 38, pp. 349–356, 2015.

CHEN, H., Ling, M., Hencz, L., Ling, H.Y., Li, G., Lin, Z., Liu, G., Zhang, S. **Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices.** *Chem. Rev.*, 118 (18) (2018), pp. 8936-8982.

CHOUBEY, P. K.; Dinkar, O. S.; Panda, R.; Kumari, A.; Jha, M. K.; Pathak, D. D. **Selective extraction and separation of Li, Co and Mn from leach liquor of discarded lithium ion batteries (LIB).** *Waste Management*, Volume 121, pg. 452-457, 2021.

CONTE, F. V. **Battery and battery management for hybrid electric vehicles: A review**, *Elektrotechnik und Informationstechnik*, vol. 123, no. 10, pp. 424–431, 2006.

COSTA, C. M., Lizundia, E., Méndez, S. L. **Polymers for advanced lithium-ion batteries: State of the art and future needs on polymers for the different battery componentes.** Prog. Energ. Combust., 79 (2020), p. 100846

CROWE, D. M., Elser, A., Gopfert, B., Mertins, L., Meyer, T. e Schmid, J., "Waste from electrical and electronic equipment (WEEE) - quantities, dangerous substances and treatment methods," *Eur. Environ. Agency*, vol. 1, p. 37, 2003.

CUCCHIELLA, F., D'Adamo, I., Koh, S.C.L e Rosa, P. Recycling of WEEEs: An economic assessment of presente and future e-waste streams. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 263–272, nov. 2015.

DALLAEV, R.; Pisarenko, T.; Sobola, D.; Orudzhev, F.; Ramazanov, S.; Trčka, T. **Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential.** Polymers. Vol. 14, 4793, 2022.

DEBARAJ, M., Jin, K. D., Ralph, D. E., Gwan, A. J., Ha, R. Y. **Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using Acidithiobacillus ferrooxidans.** Waste management, vol. 28, 2008.

DENG, D. **Li-ion batteries: basics, progress and challenges**, Energy Science and Engineering, vol. 3, p. 385-418, 2015.

DIRECTIVE 2002/95/EC - Official Journal of the European Union," *Communities*, vol. 4, no. 11, pp. 42–46, 2003.

DUTTA, D., Kumarib, A., Pandab, R., Jhab, S., Guptab, D., Goela, S. Jhab, M. K. **Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries.** Separation and Purification Technology, vol. 200, pag. 327-334, 2018.

ECE – European Commission Environment. Fonte: http://ec.europa.eu/environment/waste/hazardous_index.htm Acesso em: 09/03/22.

ENERGY SOURCE 2024. Disponível em: <https://www.energysource.com.br/sobre.html>. Acesso em: 07/03/24

ESPINOSA, D. C. R., Mansur, M. B. Waste Electrical and Electronic Equipament (WEEE) – Handbook, 2ª ed., pp. 378, Woodhead Publishing, 2019

FORTI, V., Baldé, C. P., Kuehr, R., Bel, G. **The Global E-Waste Monitor 2020 - Quantities, flows, and the circular economy potential.** United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA).

FRIEDRICH, B., Audit summary Li-Ion. Metallurgical Innovations and Materials for Industrial Technology Improvement. Aachen, Germany, 2017. Disponível em:

<https://accurec.de/wp-content/uploads/2018/04/Audit-Certificate-Li-Ion.pdf>.
Acesso em: 03/02/2021

GARRETT, D. E. *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride: Their Deposits, Processing, Uses and Properties*. 1st edition, Great Britain: Elsevier Academic Press, 2004.

GEROLD, E., Schinnerl, C., Antrekowitsch, H. **Critical Evaluation of the Potential of Organic Acids for the Environmentally Friendly Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries**. *Recycling*, vol. 7, 2022.

GIM, J., Zhang, Y., Gao H., Xu, G. L., Guo, F., Ren, Y. Amine, K, Chen, Z. **Probing Solid-State Reaction through Microstrain: A Case Study on Synthesis of LiCoO₂**. *Journal of Power Sources*, Volume 469, 2020.

GLENCORE – Xstrata Nickel. Disponível em: <https://www.glencore.com/what-we-do/recycling/operations>. Acesso em: 03/02/2021.

GRANATA, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F, Trabucco, F., Toro, L. **Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: lab scale tests and process simulations**. *Journal of Power Sources*, vol. 206, pp. 393-401, 2012.

GREEN ELETRON – Gestora de Logística Reversa – Resíduos Eletroeletrônicos no Brasil, 2021. Acesso em: 09/12/2021

GREIM, P., Solomon, A. A. Breyer, C. **Assessment of lithium criticality in the global energy transition and addressing policy gaps in transportation**. *Nature Communication* vol. 11, 2020.

GU, F., Guo, J., Yao, X., Summers, P. A., Widijatmoko, S. D., Hall, P. **An investigation of the current status of recycling spent lithium-ion batteries from consumer electronics in China**. *Journal of Cleaner Production*, vol. 161, p. 765-780, 2017.

HARPER, G, Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbott, A., Ryder K., Gaines, L., Anderson P. **Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles**. *Nature*, vol. 575 pp. 75-86, 2019.

HAYES, P. **Process Principles in Minerals and Materials Production – with a Focus on Metal Production and Recycling**. 4th edition, Hayes Publishing Co., Queensland, 2021.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 95th ed., CRC Press, New York 2015.

HAZEN, R. M., Hystad, G., Golden, J.J., Hummer, D. R., Liu, C., Downs, R. T., Morrison, S. M., Ralph, J., Grew, E, S. **Cobalt mineral ecology**. *American Mineralogist*, vol. 102, pag. 108–116, 2017.

HEELAN, J., Gratz, E., Zheng, Z., Wang, Q., Chen, M., Apelian, D., Wang, Y. Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, vol. 68, p. 2632–2638, 2016.

KERN S. W., Holzer, A., Ponak, C., Raupenstrauch, H. Pyrometallurgical Lithium-Ion-Battery Recycling: Approach to Limiting Lithium Slagging with the InduRed Reactor Concept. *Processes*, vol. 84, 2021.

KIM, S., Bang, J., Yoo, J., Shin, Y., Bae, J., Jeong, J., Kim, K., Dong, P., Kwon, K. **A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling**. *Journal of Cleaner Production*, vol. 294, 2021.

KPETEMEY, A., Tchegueni, S., Bodjona, M. B., Degbe, K, A., Kili, K., Tchangbedji, G., Idouhli, R. **Quantification of Recoverable Components of Spent Lithium-Ion Batteries** *Oriental Journal Of Chemistry*, Vol. 39, pg. 925-932, 2023.

KREBS, R. E. **The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide**. 2th edition, London: Greenwood Press, 2006.

KWON, O. S., Sohn, I. **Fundamental thermokinetic study of a sustainable lithium-ion battery pyrometallurgical recycling process**. *Resources, Conservation and Recycling*. Vol. 158, 2020.

LESTRIEZ, B. **Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries**. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, pp. 1341-1350, 2010.

LG – LG G3 Battery – Disponível em: <https://www.lg.com/us/mobile-accessories/lg-BL-53YH>. Acesso em; 06/10/2023.

LI, L., Bian, Y., Zhang, X., Xue, Q., Fan, E., Wu, F., Chen, R. Economical recycling process for spent lithium-ion batteries and macro- and micro-scale mechanistic study. *Journal of Power Sources*, vol. 377, pp. 70-79, 2018.

LI, L., Zheng, P., Yang, T., Sturges, R., Ellis, M. W., Li, Z. **Disassembly automation for recycling end-of-life lithium-ion pouch cells** *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 71, 2019.

LIANG, Z., Cai, C., Peng, G., Hu, J., Hou, H., Liu, B., Liang, S., Xiao, K., Yuan, S., Yang, J. Hydrometallurgical Recovery of Spent Lithium Ion Batteries: Environmental Strategies and Sustainability Evaluation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 17, pp. 5750-5767, 2021.

LINDEN, D, REDDY, T. B. **Linden's Handbook of Batteries**. New York, McGrawHill, 2011.

LIU, Y. L., Dai, C. S., Jia, Z., Zhao, L. Treatment technology of used Li-ion battery electrolytes. **Battery Bimonthly**, vol. 44, p. 124-126, 2014.

MAKUZA, B., Tian, Q., Guo, X., Chattopadhyay, K., Yu, D., **Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review.** Journal of Power Sources, vol. 491, 2021.

MARTÍNEZ, O. V., Valio, J.; -Aarnio, A. S., Reuter, M.; Guerrero, R. R. **A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective.** Batteries vol. 68, 2019.

MENG, Q., Zhang, Y., Dong, P. **Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries.** Waste Management, vol. 64, 2017.

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, vol. 180, pp. 64-70, 2018.

MICROSOFT – Bateria BL-5C. Disponível em: http://nds1.webapps.microsoft.com/files/support/lam/phones/guides/Nokia_N91_UserGuide_PT.pdf

MIHAI, F. C. **E-Waste in Transition - From pollution to Resource**, 1st ed., Rijeka: InTechOpen, 2016

MIKOLAJCZAK, C., Kahn, M., White, K. and Long, R. T. **Lithium-ion Batteries Hazard and use Assessment.** 2013.

MIZUSHIMA, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J, Goodenough, J. B. **LixCoO2 (0<x≤1): A new cathode material for batteries of high energy density.** Solid State Ionics, vol. 3-4, p. 171-174, 1981.

MOAZZAM, P., Boroumand, Y., Rabiei, P., Baghbaderani, S. S., Mokarian, P., Mohagheghian, F., Mohammed, L. J., Razmjou, A. **Lithium bioleaching: An emerging approach for the recovery of Li from spent lithium ion batteries.** Chemosphere, vol. 277, 2021.

MOHANTY, A., Sahu, S., Sukla, L. B., Devi, N. **Application of various processes to recycle lithium-ion batteries (LIB): A brief review.** Materials Today: Proceedings, Vol. 47, pg. 1203-1212, 2021

MOLENDÁ, J., Molenda, M. Composite cathode material for Li-ion batteries based on LiFePO₄ system. Metal Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses, Intech, p. 635-650, 2011.

MOSSALI, E., Picone, N., Gentilini, L., Rodríguez, O., Pérez, J. M., Colledani, M. Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments, Journal of Environmental Management, Volume 264, 2020,

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/política-de-resíduos-sólidos>. Acesso em: 25.09.18

MUSARIRI, B., Akdogan, G., Dorfling, C., Bradshaw, S. **Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries.** Minerals Engineering, vol. 37, pp. 118-117, 2019.

NATARAJAN, S., Aravindan, V. **Burgeoning Prospects of Spent Lithium-Ion Batteries in Multifarious Applications.** Advanced Energy Materials, Vol. 8, 2018a.

NATARAJAN, S., Boricha, A. B., Bajaj, H. C. **Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries.** Waste Management, vol. 77, 2018b

NAYAKA, G. P., Manjanna, J., Pai, K. V., Vadavi, R., Keny, S. J., Tripathi, V. S. **Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids.** Hydrometallurgy, vol. 151, pp. 73-77, 2015.

NICOL, M. J. **The role and use of hydrogen peroxide as an oxidant in the leaching of minerals. 1. acid solutions.** Hydrometallurgy, Vol.193, 2020.

NING, P., Meng, Q., Dong, P., Duan, J., Xu, M., Lin, Y., Zhang, Y. **Recycling of cathode material from spent lithium ion batteries using an ultrasound-assisted DL-malic acid leaching system.** Waste Manag., Volume 103, pg. 52-60, 2020.

NITTA, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin, G. **Li-ion battery materials: present and future,** Materials Today, vol.18, p. 252-264, 2015.

NOWAK, S., Winter, M. **The Role of Sub- and Supercritical CO₂ as “Processing Solvent” for the Recycling and Sample Preparation of Lithium Ion Battery Electrolytes.** Molecules, vol. 22, p.403, 2017.

O’CONNOR, J.T. Iron and manganese. In: AWWA. Water quality and treatment. A Handbook of Public Water Supplies. 3. ed. 1971. Cap.11, p.378-396

OSBAHR, I., Odebrecht, L., Schulz, S. U. Cooperation opportunities for German companies in the Canadian raw materials sector – DERA Rohstoffinformationen, p.42-58; Berlin, 2020. Disponível em: https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/DERA_Rohstoffinformationen/rohstoffinformationen-42-en.pdf?__blob=publicationFile&v=2. Acesso em 13/06/22.

ORDONEZ, J., Gago, E. J., Girard, A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. **Renew Sustain Energy Reviews**, vol.60, p.195–205, 2016.

OZTURK, B. D.; Filik, H.; Tutem, E.; Apak, R. **Simultaneous derivative spectrophotometric determination of cobalt (II) and nickel (II) by dithizone without extration.** Talanta, v. 53, p. 263-269, 2000.

PARK, Y., Seo, D., Kim, B. et al. **Tailoring a fluorophosphate as a novel 4 V cathode for lithium-ion batteries.** Scientific Reports, vol. 2, n. 704, 2012.

PATHAK, A., Morrison, L., Healy, M. G. **Catalytic potential of selected metal ions for bioleaching, and potential techno-economic and environmental issues: a critical review.** Bioresources Technology, vol. 229, pp. 211-221, 2017.

PRAZANOVÁ, A., Knap, V., Stroe, D. I. Literature Review, Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles, Part I: Recycling Technology. Energies, vol. 15, 2022.

PUDAS, J., Erkkila, A., Viljamaa, J. Battery recycling method. Patent: WO2011113860A1, 2011

QU, G.; Li, B.; Wei, Y. **A novel approach for the recovery and cyclic utilization of valuable metals by co-smelting spent lithium-ion batteries with copper slag.** Chemical Engineering Journal, vol. 451, 2023.

RAILCOM – Easily find out the age of your battery with motorola date codes. Disponível em: <https://www.railcom.net/downloads/motorola/motorola-battery-date-codes.pdf>. Acesso em: 06/10/2023.

RAJAEIFAR, M. A., Raugei, M., Steubing, B., Hartwell, A., Anderson, P. A., Heidrich, O. **Life cycle assessment of lithium-ion battery recycling using pyrometallurgical technologies.** Journal of Industrial Ecology, vol. 25, pp. 1560-1571, 2021.

RAO, Z., Wang, S and Zhang, G. “Simulation and experiment of thermal energy management with phase change material for ageing LiFePO₄ power battery,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, pp. 3408–3414, 2011.

RETRIEV Technologies. Disponível em: <https://www.retrievtech.com/lithiumion>. Acesso em: 04/01/2022.

ROBERT, H.; Grethe, H.; Joshua, G.; Hummer, D.; Liu, C.; Downs, R.; Morrison, S.; Ralph, J.; Grew, E. **Cobalt mineral ecology.** *American Mineralogist*. Vol. 102, pp. 108–116, 2017.

ROY, J. J., Cao, B., Madhavi, S. **A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIB) by the bioleaching approach.** Chemosphere, 282, 2021.

RUMBU, R. **Lithium Extractive metallurgy – Lithium-ion cells recycling.** 2RA-Edition, 1^a ed., 2019.

SATTAR, R., Ilyas, S., Bhatti, H. N., Ghaffar, A. **Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries.** Separation and Purification Technology, vol.209, pp. 725-733, 2019.

SAW, L. H., Ye, Y. and Tay, A. A. O. "Integration issues of lithium-ion battery into electric vehicles battery pack," *J. Clean. Prod.*, vol. 113, pp. 1032–1045, 2015.

SOLVEY - <https://www.solvey.com/en/brands/solef-pvdf/solef-pvdf-li-ion-batteries>. Acesso em 25/06/20

SOMMERVILLE, R., Stewart, J. S., Goodship, V., Rowson, N., Kendrick, E. **A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries.** *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 25, 2020.

SPEIRS, J., Contestabile, M., Houari, Y. and Gross, R. "The future of lithium availability for electric vehicle batteries," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 35, pp. 183–193, 2014.

SUN, M. L., Tang, H. L., Pan, M. A review on the separators of power Li-ion batteries. **Materials Review A**, vol. 25, p. 44–50, 2011.

SUN, C., Xu, L., Chen, X., Qiu, T., Zhou, T. **Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect.** *Waste Manag Res.*, Volume 36, pg. 133-120, 2018.

TAO, R., Xing, P., Li, H., Sun, Z., Wu, Y. **Recovery of spent LiCoO₂ lithium-ion battery via environmentally friendly pyrolysis and hydrometallurgical leaching.** *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 176, 2022.

TEDJAR, F. e Foudraz, J. C., Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells. Patent: US7820317B2, 2010.

THOMPSON, D., Hyde, C., Hartley, J. M., Abbott, A. P., Anderson, P. A., Harper, G. D. J. **To shred or not to shred: A comparative techno-economic assessment of lithium ion battery hydrometallurgical recycling retaining value and improving circularity in LIB supply chains.** *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 175, 2021.

TORABIAN, M.M., Jafari, M., Bazargan, A. **Discharge of lithium-ion batteries in salt solutions for safer storage, transport, and resource recovery.** *Waste Management & Research*, vol. 40, pg. 402-409, 2022.

UMICORE – Specialty & Materials. Disponível em: <https://csm.umicore.com/en/battery-recycling/our-recycling-process>. Acesso em: 03/02/2021.

URBAŃSKA, W. **Recovery of Co, Li, and Ni from Spent Li-Ion Batteries by the Inorganic and/or Organic Reducer Assisted Leaching Method.** *Minerals*, vol. 10, pag. 555, 2020.

USGS 2018 - United States Geological Survey. Disponível em: <https://d9-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/mineral-pubs/lithium/mcs-2018-lithi.pdf>. Acesso em: 10/06/22

USGS 2022 - United States Geological Survey. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lithium.pdf>. Acesso em: 20/04/22.

USGS 2022 - United States Geological Survey. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-cobalt.pdf>. Acesso em: 20/04/23.

USGS 2024 - United States Geological Survey. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024-lithium.pdf>. Acesso em: 07/03/24.

VANITHA, M., Balasubramanian, N. **Waste minimization and recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – a review**. Environmental Technology Reviews, vol. 2, 2013

VIECELI, N., Nogueira, C. A., Guimarães, C., Pereira, M. F. C., Durão, F. O., Margarido, F. **Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite**. Waste Management, vol. 71, pp. 350-361, 2018.

VIECELI, N., Piamcheewa, B., Raksina, P., Pia, H., Magnus, P., Martina, P. **Effect of Hydrogen Peroxide and a Dosing Method on the Leaching of LCO, NMC Oxides, and Industrial Black Mass**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Vol.11, 2023.

WANG, H.; Liu, C.; Qu, G.; Zhou, S.; Li, B.; Wei, Y. **Study on Pyrolysis Pretreatment Characteristics of Spent Lithium-Ion Batteries**. Separations, vol. 10, 2023.

WANG, J., Sun, X. Olivine LiFePO₄: the remaining challenges for future energystorage. **Energy & Environmental Science**, vol. 8, p.1110-1138, 2015.

WANG, X., Gaustad, G., Babbitt, C. W. Richa, K. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. **Resources , Conservation and Recycling**, vol. 83, pp. 53–62, 2014.

WANG, Y., Wang, E., Zhang, X., Yu, H. High-Voltage “Single-Crystal” Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Energy & Fuels*, Volume 35, pg. 1948-1932, 2021

XIAO, J., Li, J., Xu Z. **Challenges to Future Development of Spent Lithium Ion Batteries Recovery from Environmental and Technological Perspectives**, Environmental Science and Technology, vol. 54, pp. 9–25, 2020

XIAO, J., Guo, J., Zhan, L., Xu, Z. **A cleaner approach to the discharge process of spent lithium ion batteries in different solutions**, Journal of Cleaner Production, vol. 255, 2020.

XIN, B., Zhang, D., Zhang, X., Xia, Y., Wu, F., Chen, S., Li, L. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*, vol.100, 2009.

XU, J. Q., Thomas, H. R., Francis, R. W., Lum, K. R., Wang, J. W., Liang, B. **A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries.** *Journal of Power Sources*, vol. 177, p. 512–27, 2008.

YAO, Y., Zhu, M, Zhao, Z., Tong, B., Fan, Y., Hua, Z. **Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: a critical review.** *ACS Sustainable Chemical and Engineering*, vol. 6, 2018.

YANG, Y., Huang, G., Xu, S., He, Y., Liu, X. **Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries.** *Hydrometallurgy*, vol.165, p.390-396, 2016.

YANG, S. X. Y; Liu, F.; Song, S.; Tang, H.; Ding, S.; Sun, W.; Lei, S. **Recovering valuable metals from the leaching liquor of blended cathode material of spent lithium-ion battery.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*. vol. 8, no. 5, 2020.

YOSHINO, A. The birth of lithium ion battery. *Angewandte Chemie*, vol. 51, 5798 – 5800, 2012

YULIUSMAN, Amiliana, R. A., Wulandari, P.T., Ramadhan, I.T., Kusumadewi, F. A. **Selection of organic acid leaching reagent for recovery of zinc and manganese from zinc-carbon and alkaline spent batteries.** *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, Volume 333, 2018.

ZHANG, X., Li, L., Fan, E., Xue, Q., Bian, Y., Wu, F., Chen, R. **Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries.** *Chemical Society Reviews*, vol. 47, 2018.

ZHANG, G., Yuan, X., He, Y., Wang, H., Zhang, T., Xie, W. **Recent advances in pretreating technology for recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries.** *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 406, 2021

ZHENG, R., Yang, Z., Gao, L., Song, X.Y., V.S. Battaglia, V.S. **Cooperation between active material, polymeric binder and conductive carbon additive in Lithium ion battery cathode.** *Journal of Physical Chemical*, vol.116, p. 4857-4882, 2012.

ZHENG, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., Sun, Z. A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. *Engineering*, vol.4, p. 361-370, 2018.

