

**ADRIANE TOLEDO DA SILVA**

**VIABILIDADE DO USO DE SOLVENTE EUTÉTICO PARA DISSOLUÇÃO  
SELETIVA DE COBALTO E LÍTIO ORIUNDOS DE BATERIAS ÍON-LÍTIO  
DESCARTADAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

Coorientadores: Nicolas Schaeffer  
Helena Isabel Souza Passos

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S586v  
2022  
Silva, Adriane Toledo da, 1998-  
Viabilidade do uso de solvente eutético para dissolução  
seletiva de cobalto e lítio oriundos de baterias íon-lítio  
descartadas / Adriane Toledo da Silva. – Viçosa, MG, 2022.  
1 dissertação eletrônica (67 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 62-67.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.457>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Lítio. 2. Cobalto. 3. Resíduos eletrônicos.  
4. Sustentabilidade. 5. Química verde. I. Hespanhol, Maria do  
Carmo, 1966-. II. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em  
Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 546.381

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB6/2552

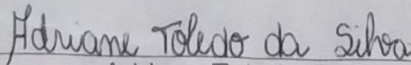
ADRIANE TOLEDO DA SILVA

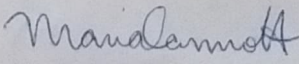
VIABILIDADE DO USO DE SOLVENTE EUTÉTICO PARA DISSOLUÇÃO  
SELETIVA DE COBALTO E LÍTIO ORIUNDOS DE BATERIAS ÍON-LÍTIO  
DESCARTADAS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 31 de maio de 2022.

Assentimento:

  
\_\_\_\_\_  
Adriane Toledo da Silva  
Autora

  
\_\_\_\_\_  
Maria do Carmo Hespanhol  
Orientadora

Dedico este trabalho primeiramente a Deus por me permitir chegar até aqui e aos meus pais, Maria Izabel e Ivair, por todo amor, carinho e por lutarem pelos meus objetivos e sonhos como se fossem seus.

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS, agradeço pela oportunidade de concluir mais essa etapa em minha vida.

À São José e Nossa Senhora das Graças pela proteção.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por permitirem a concretização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES 88887.497681/2020-00), pela concessão da bolsa de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior/Fundação para a Ciência e a Tecnologia (CAPES/FCT 88881.309048/2018-01), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (CNPq/INCTAA 465768/2014-8), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 306329/2017-4) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG CEX-PPM-00585-17) pelo auxílio financeiro.

À Professora Dra. Maria do Carmo Hespanhol, pela orientação, ensinamentos, experiência compartilhada e compreensão nos momentos mais difíceis.

À Dra. Helena Isabel Sousa Passos e ao Dr. Nicolas Schaeffer pela coorientação, paciência, ensinamentos e discussões que contribuíram muito para desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Eduardo Nery Duarte de Araujo pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de raios X por dispersão em energia, espectroscopia raman e difração de raio-x.

Ao professor Dr. Tiago Almeida Silva pelas análises de eletrodeposição.

À professora Dr. Pamela da Rocha Patrício por todo conhecimento compartilhado e por ter me incentivado desde a graduação a entrar na pós-graduação.

Aos membros da banca por terem aceito o convite.

À Jamille e ao Kaíque, pelas leituras, pelos ensinamentos, discussões e contribuições realizadas a este trabalho.

Aos colegas de trabalho do GAES, pela troca de conhecimento, ajuda e pelos momentos de descontração compartilhados.

Aos meus pais, Ivair e Maria Izabel, por serem meu ponto de apoio, força e incentivo. Obrigada por tanto, sem vocês essa conquista não seria possível!

À minha irmã, Angelica, por todo carinho e orações durante todo processo.

Aos meus sobrinhos, Isaac, Isaías, Isabella e Inácio pela doçura, carinho e amor sincero.

Aos meus padrinhos Ana e Sebastião, pelo carinho e cuidado.

À minha amiga, Debora, minha companhia da UEMG, que neste processo sorrimos, choramos, comemoramos e trabalhamos sempre juntas.

À minha amiga, Michele, que sempre me ouviu, incentivou e me deu forças para não desistir. Obrigada pelas boas vibrações e energias positivas!

Enfim, a todos que fizeram parte da realização deste trabalho, gostaria de expressar meu carinho e gratidão!

“Nada é tão nosso quanto nossos sonhos”

Friedrich Nietzsche

## RESUMO

SILVA, Adriane Toledo da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2022. **Viabilidade do uso de solvente eutético para dissolução seletiva de cobalto e lítio oriundo de baterias íon-lítio descartadas.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol. Coorientadores: Helena Isabel Sousa Passos e Nicolas Schaeffer.

O cobalto e o lítio têm sido muito demandados pela sociedade moderna levando a diminuição das reservas naturais. Para evitar a falta destes metais no mercado e minimizar os impactos ambientais gerados pela mineração e descartes inadequados, tem sido proposto o reaproveitamento de resíduos, como as baterias de íon-lítio (íon-Li) descartadas. O desafio para obtenção de cobalto e lítio com alta pureza a partir dessas fontes secundárias é a quantidade e variedade de metais concomitantes que dificultam o processo de recuperação. Em adição a isso, os ácidos normalmente empregados para a dissolução das baterias íon-Li são considerados poluentes e lixiviam igualmente todos os metais presentes. Assim, obter um meio de dissolução verde e seletivo para cobalto das baterias descartadas contribuirá para introduzir este metal no mercado de forma mais sustentável, contribuindo para economia circular. Neste trabalho foi investigada a viabilidade do uso de solvente eutético (ES) a base de cloreto de colina ([Ch]Cl) e ácidos orgânicos ácido cítrico (CiA), ácido acético (AcA) ou ácido metanossulfônico (MtA) para lixiviar os metais a partir de baterias íon-Li descartadas. Diferentes tipos de bateria íon-Li foram descarregadas e desmanteladas. O material correspondente ao cátodo foi calcinado em diferentes condições (1h a 300 °C e 5h a 550 °C), (1h a 300 °C e 5h a 650 °C) e (1h a 300 °C e 5h a 750 °C) a fim de remover fluoreto de polivinilideno (PVDF). O resíduo calcinado foi caracterizado por Espectroscopia Raman e Difratomia de raio-X. A (1h a 300 °C e 5h a 550 °C) de calcinação o PVDF foi completamente removido. O material calcinado é constituído por óxidos ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiCoMnO}_2\text{CoO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ ) e carbono. A lixiviação do material calcinado foi avaliada em função do tipo de solvente eutético ([Ch]Cl: CiA, [Ch]Cl: AcA, [Ch]: MtA), razão molar do ES [Ch]Cl: AcA (1:1, 1:2 e 2:1), quantidade de água adicionada (0 a 50 % (m/m)), temperatura (30 a 80 °C) e tempo (0 a 150 min). O ES foi preparado pela mistura de ChCl e CiA, AcA, ou MtA, seguida de sua caracterização por espectroscopia de

infravermelho por transformada de Fourier. Os resultados obtidos em cada condição experimental foram comparados e amplamente discutidos buscando compreender o mecanismo de lixiviação quando ES são empregados e encontrar a melhor condição de lixiviação. O ES [Ch]Cl:AcA na razão molar 1:2, porcentagem de água de 30 % (m/m), temperatura de 40 °C e 30 min de lixiviação possibilitaram obter uma mistura de cobalto e lítio com 94,6 % (m/m) de pureza em relação aos metais concomitantes. Os resultados demonstram a viabilidade do uso do ES para obtenção seletiva e sustentável de cobalto e lítio. Entretanto, a porcentagem de lixiviação de cobalto e lítio foi  $(32,6 \pm 0,2)$  e  $(49,8 \pm 0,4)$  % (m/m), respectivamente, mostrando a necessidade de novos estudos para melhoria da eficiência de lixiviação sem perda da seletividade.

Palavras-chave: Metais críticos. Resíduos eletroeletrônicos. Sustentabilidade. Química verde.

## ABSTRACT

SILVA, Adriane Toledo da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May 2022. **Feasibility of using eutectic solvent for selective dissolution of cobalt and lithium from discarded lithium-ion batteries.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol. Co-advisers: Helena Isabel Sousa Passos and Nicolas Schaeffer.

Cobalt and lithium have been in great demand by modern society, leading to the decrease of natural reserves. To avoid the lack of cobalt and lithium in the market and minimize the environmental impacts generated by mining and inadequate disposal, it has been proposed to reuse waste rich in these metals, such as discarded lithium-ion (Li-ion) batteries. The challenges for obtaining cobalt and lithium from these secondary sources are the amount and variety of concomitant metals that difficult obtaining high purity cobalt and lithium. In addition to this, the acids usually used for dissolving Li-ion batteries are considered pollutants and they can leach all metals present equally. Thus, obtaining a green and selective dissolution medium for cobalt from discarded batteries will contribute to introducing cobalt on the market in a more sustainable way, playing a role in the circular economy. In this work, it was investigated the feasibility of using eutectic solvent (ES) based on choline chloride ([Ch]Cl) and organic acids (citric acid (CiA), acetic acid (AcA, or methanesulfonic acid (MtA) to leach metals from discarded Li-ion batteries. Different types of Li-ion batteries were discharged and dismantled. The material corresponding to the cathode was calcined under different conditions (1h at 300 °C and 5h at 550 °C), (1h at 300 °C and 5h at 650 °C) and (1h at 300 °C and 5h at 750 °C) to remove polyvinylidene fluoride (PVDF). The calcined residue was characterized by Raman Spectroscopy and X-Ray Diffractometry. At (1h at 300 °C and 5h at 550 °C) of calcination, the PVDF was completely removed. The calcined material consists of oxides (LiCoO<sub>2</sub>, LiNiCoO<sub>2</sub>, LiNiCoMnO<sub>2</sub>CoO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) and carbon. The leaching of the calcined material was evaluated as a function of the type of eutectic solvent ([Ch]Cl: CiA, [Ch]Cl: AcA, [Ch]: MtA), molar ratio of ES [Ch]Cl: AcA (1:1, 1:2 and 2:1), amount of water added (0 to 50% (m/m)), temperature (30 to 80°C) and time (0 to 150 min). ES were prepared by mixing ChCl with CtA, AcA, or MtA. Then, they were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The results obtained in each experimental condition were compared and widely discussed to understand the leaching mechanisms when ES are used and to find the best leaching conditions. The

ES [Ch]Cl:AcA, in the molar ratio 1:2, percentage of water of 30 % (m/m), temperature of 40 °C and 30 min of leaching allowed to obtain a mixture of cobalt and lithium with 94.6 % purity in relation to the concomitant metals. The results demonstrate the feasibility of using ES for selective and sustainable production of cobalt and lithium. However, the percentages of cobalt and lithium leached were  $(32.6 \pm 0.2)$  and  $(49.8 \pm 0.4)$  %, respectively, showing the need for further studies to improve the leaching efficiency without the loss of selectivity.

Keywords: Critical metals. Electronic waste. Sustainability. Green chemistry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo da economia linear x economia circular. Adaptado de Pont et al, 2019. ....	20
Figura 2: Ilustração do princípio de funcionamento carga/descarga das baterias íon-lítio. Adaptada de Schiavi et al, 2021. ....	21
Figura 3: Estruturas e as interações realizadas pelos constituintes dos ES. Adaptada de Rahman et al, 2021. ....	25
Figura 4: Diagrama de fase de equilíbrio sólido-líquido de um DES (linha azul), ES (linha vermelha) e os constituintes isolados (linha preta). Adaptada de Martins et al, 2019. ....	26
Figura 5: Classificação dos ES com base na associação do HBD e HBA em meio aquoso. Adaptada de Shishov et al, 2020. ....	26
Figura 6: Componentes principais de uma bateria íon-Li desmantelada: a - bateria de íon-Li; b - invólucro metálico; c - invólucro polimérico e conectores; d - organização das folhas nas baterias; e - cátodo; f - ânodo; g - separador polimérico e h - pó de bateria íon-Li. ....	35
Figura 7: Espectro Raman do pó de bateria íon-Li na faixa de 400 a 800 $\text{cm}^{-1}$ .....	36
Figura 8: Espectro Raman do pó de bateria íon-Li na faixa de 800 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	37
Figura 9: Difratograma de raio-x do pó de bateria íon-Li calcinada (1h-300°C e 5h-550°C). ....	38
Figura 10: Concentração dos metais lixiviados no pó de bateria íon-Li (razão S/L-1/10, tempo = 180 min, $T = \pm 30^\circ\text{C}$ ) .....	40

Figura 11: Concentração dos metais lixiviados no pó de bateria íon-Li (razão S/L-1/10, tempo = 180 min, T= ± 30°C) .....	42
Figura 12: Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis dos lixiviados obtidos usando misturas ES [Ch]Cl: AcA (1:2): (verde) puro; (azul) - 70 % ES + 30 % H <sub>2</sub> O; (rosa)- 50 % ES + 50 % H <sub>2</sub> O.....	44
Figura 13: Equilíbrio da formação do complexo [CoCl <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup> na presença de água .....	45
Figura 14: Espectros na região do infravermelho do [Ch]Cl, ácido acético e (1 [Ch]Cl : 2 ácido acético (puro, 30 e 50 % (m/m) H <sub>2</sub> O).....	46
Figura 15: Concentração dos metais lixiviados no pó de bateria (razão S/L-1/10, tempo = 180 min, T= ± 30°C).....	48
Figura 16: Influência da temperatura na concentração dos metais lixiviados no pó de bateria íon-Li (razão S/L-1/10, tempo = 150 min, ES: 70 % (m/m) [Ch]Cl:ácido ACA (1:2) + 30 % (m/m) H <sub>2</sub> O.....	49
Figura 17: Influência da tempo na concentração dos metais lixiviados no pó de bateria íon-Li (razão S/L-1/10, tempo = ± 50°C, ES: 70 % (m/m) [Ch]Cl:ácido ACA (1:2) + 30 % (m/m) H <sub>2</sub> O.....	51
Figura 18: Relação entre as lixiviações dos metais: A - Mn em relação ao Co; B - Ni em relação ao Mn e C- Ni em relação ao Co. ....	53
Figura 19: Avaliação do modelo de núcleo não reagido para o Co, Mn e Ni lixiviados. ....	54
Figura 20: Eficiência de lixiação % (m/m) nas condições ótimas: Lixivante - 70 % [Ch]Cl: AcA (1:2) + 30% H <sub>2</sub> O, tempo – 30 min, temperatura – 40°C e razão S/L: 1/10 .....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das baterias íon-Li gastas.....	22
Tabela 2: Estruturas do HBD e HBA usado no preparo do ES.....	31
Tabela 3: Condições instrumentais MP-AES.....	33
Tabela 4: Condições instrumentais FAAS.....	33
Tabela 5: Composição química do pó de bateria Íon-Li após abertura completa com solução de água régia/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	38
Tabela 6: Propriedades físico químicas do HBA, HBD e ES.....	39
Tabela 7: Fator de seletividade do Co lixiviado usando diferentes soluções de lixiviação.....	43
Tabela 8: Fator de seletividade do Co em relação aos metais (Co, Li, Mn e Ni) em cada tempo estudado na faixa de 1-150 min. ....	52
Tabela 9: Concentração lixiviada dos metais variando a razão S/L. ....	56
Tabela 10: Abertura completa do pó restante da lixiviação. ....	56
Tabela 11: Condições otimizadas para a lixiviação do Co a partir do pó de bateria íon-Li. ....	57
Tabela 12: Concentração lixiviada dos metais na lixiviação sequencial em relação a etapa única.....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ES Solvente eutético

HBA Aceptor de ligação de hidrogênio

HBD Doador de ligação de hidrogênio

[Ch]Cl Cloreto de Colina

AcA Ácido acético

CiA Ácido Cítrico

MtA Ácido metanosulfônico

PVDF Fluoreto de polivinilideno

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 Economia circular no processo de reciclagem das baterias.....	19
1.2 Baterias íon-lítio.....	20
1.3 Processos de recuperação dos metais a partir de baterias íon-Li gastas.....	22
1.4 Solventes eutéticos .....	23
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
2.2 Objetivo geral.....	28
2.3 Objetivo específicos .....	28
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>29</b>
3.1 Materiais .....	29
3.2 Preparo da amostra de bateria Íon-Li .....	29
3.3 Caracterização do pó de bateria íon-Li.....	30
3.4 Preparo do solvente eutético .....	30
3.5 Lixiviação do pó de bateria íon-Li utilizando solvente eutético .....	31
3.6 Espectros de absorção molecular na região do ultra-violeta-visível (UV-Vis) .....	32
3.7 Quantificação dos metais lixiviados do pó de bateria íon-Li.....	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>35</b>
4.1 Caracterização do resíduo de bateria íon-Li calcinado.....	35
4.2 Otimização do processo de lixiviação.....	38
4.2.1 Influência do solvente eutético no processo de lixiviação .....	39
4.2.2 Variação da proporção molar do solvente eutético.....	47
4.2.3 Efeito da temperatura na lixiviação .....	48
4.2.4 Estudo da cinética do processo de lixiviação .....	50
4.2.5 Estudo da razão sólido/ líquido .....	55
4.2.6 Aplicação das condições otimizadas .....	
4.2.7 Lixiviação sequencial .....	58
4.3 Propostas futuras .....	59

<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>61</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As baterias íon-lítio (íon-Li) descartadas são fontes de metais não renováveis e a concentração destes metais é geralmente maior nas baterias em relação a seu mineral de origem.<sup>1,2</sup> Cobalto, lítio, manganês e níquel são os metais majoritários presentes nas baterias íon-Li. Estes resíduos depositados em locais inadequados causam toxicidade ao meio ambiente.<sup>3,4</sup> O cobalto por ser um metal crítico, devido sua demanda pelas indústrias e suas fontes naturais estarem se esgotando, possui um alto valor econômico:<sup>1,5,6</sup> cada tonelada custa 270.576 no ano de 2021.reais.<sup>7</sup> Já o hidróxido ou carbonato de lítio utilizado na produção de baterias possui um custo menor, em 2021 o valor estimado era entre 43.436 a 70.583 reais por tonelada,<sup>8</sup> mas a tendência é que estes valores aumentem ao longo dos anos, devido a sua alta demanda e esgotamento de reservas naturais em um futuro próximo.<sup>9-11</sup> A previsão para 2022 é que 236 bilhões de reais em baterias entrem em circulação no mercado mundial.<sup>3,12</sup>

O tempo de duração dessas baterias não é muito longo, sua durabilidade nos equipamentos eletrônicos é por volta de 2 a 4 anos, já nos veículos é cerca de 5 a 8 anos.<sup>13</sup> Após seu uso as baterias são descartadas. Dependendo de como se dá o descarte, estes resíduos contaminam o meio ambiente e geram desperdício de metais. Portanto, utilizar métodos ambientalmente amigáveis e de baixo custo para recuperar estes metais favorecerá a redução da contaminação e agregará valor aos materiais que seriam desperdiçados, possibilitando que a economia circular seja uma realidade nos países que tornarem uma prática o reaproveitamento as baterias.<sup>5,14,15</sup>

Para a recuperação de metais a partir de resíduos são utilizados basicamente dois processos: a pirometalurgia e a hidrometalurgia. A pirometalurgia é um processo mais simples em relação ao processo hidrometalúrgico. Porém, na pirometalurgia se utiliza temperaturas elevadas, o custo é alto, a eficiência costuma ser baixa, e há liberação de gases poluentes na atmosfera. Já no processo hidrometalúrgico, em uma primeira etapa é realizada a transferência de metais para uma solução lixiviante ácida, seguida pela separação do metal de interesse, e como última etapa a purificação desse metal. Apesar de envolver mais etapas, a hidrometalurgia exigem custos menores, é de fácil aplicação tanto para menor quanto maior escala e apresenta alta eficiência na obtenção do metal de interesse purificado. No entanto, algumas

desvantagens podem ser salientadas. A utilização na etapa de lixiviação de ácidos fortes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) torna o processo em desacordo com os princípios da química verde. Uma vez que alguns dos ácidos são corrosivos e liberam gases nocivos ao meio ambiente. Em alguns casos, o processo consome grande quantidade de água e gera efluentes aquosos de elevada toxicidade.<sup>12,15,16</sup>

Na busca de meios mais verdes de recuperação de metais é a substituição dos ácidos inorgânicos por lixiviantes mais sustentáveis como os ácidos orgânicos e solventes alternativos como os solventes eutéticos (ES do inglês “eutectic solvents”). A maioria dos ácidos orgânicos são biodegradáveis, recicláveis e seus efluentes não são tão ácidos em comparação aos ácidos inorgânicos.<sup>17-20</sup> Porém, existem algumas limitações dos ácidos orgânicos, uma vez que possuem baixo potencial redutor e degradam facilmente. Em meio a estas características, investigações têm sido realizadas empregando os ES devido à sua boa capacidade de dissolução dos metais e ao seu bom poder redutor.<sup>14,21</sup>

Os ES são solventes formados por uma mistura de compostos líquidos ou sólidos. Estes constituintes separados possuem um alto ponto de ebulição. Ao serem misturados, o seu ponto de ebulição diminui devido as ligações realizadas entre os compostos, geralmente são feitas as ligações de hidrogênio. Diante disso, é possível ter um solvente líquido a uma temperatura menor. Eles são utilizados na dissolução de metais e são preparados usando componentes sustentáveis, atóxicos e biodegradáveis.<sup>5,20,22</sup>

Alguns exemplos de ES envolvendo a utilização de diferentes compostos que atuam como aceitadores hidrogênio (HBA, do inglês “*Hydrogen bond acceptor*”) e doadores de ligações (HBD, do inglês (“*Hydrogen Bonding Donor*”) na constituição dos ES são: cloreto de colina ([Ch]Cl): ácido cítrico (CiA)<sup>5</sup>, [Ch]Cl:*p*-toluenossulfônico<sup>18</sup> e [Ch]Cl:L-ácido ascórbico<sup>23</sup>. Estes ES apresentaram boa eficiência de lixiviação e recuperação, demonstrando o seu potencial para a recuperação de metais a partir de resíduos eletroeletrônicos. Entretanto, nestes estudos a lixiviação de todos os metais foi praticamente completa, obtendo-se uma solução lixiviante com uma mistura complexa de metais.

A lixiviação seletiva é mais interessante, pois minimiza a utilização de etapas de separação para a obtenção do metal de interesse. Porém, existem poucos estudos na literatura sobre o emprego de ES para realização de lixiviação seletiva de metais a partir de resíduos. Assim, buscando atender aos princípios da química verde e obter

uma etapa de lixiviação seletiva, o presente trabalho avaliou a viabilidade do emprego de ES para lixiviação seletiva de cobalto e lítio a partir de resíduos de bateria íon-Li. Para isto, foram avaliados o tipo de ES, [Ch]Cl e ácido orgânico (ácido cítrico (CiA), ácido acético (AcA), ou ácido metanossulfônico (MtA), razão molar (HBA:HBD), temperatura e tempo de lixiviação com intuito de investigar o lixiviante e as condições ótimas para que a lixiviação fosse mais eficiente e seletiva para o cobalto presente no pó da bateria íon-Li.

### **1.1 Economia circular no processo de reciclagem das baterias**

As inovações são constantes e a cada dia novos produtos são lançados no mercado propondo melhorias ao consumidor, gerando um consumo maior e conseqüentemente um maior descarte dos resíduos eletroeletrônicos (WEE) devido a necessidade de acompanhar o desenvolvimento tecnológico.<sup>24</sup>

O crescimento do WEE é muito maior em relação aos demais tipos de resíduos. A quantidade produzida no mundo por ano é estimada em torno de 45 milhões de toneladas e a cada ano a tendência é aumentar cerca de 3-5%.<sup>25</sup> Desta quantidade de resíduos produzida no mundo, apenas 20 % é reciclado.<sup>26</sup>

Os WEE são considerados resíduos perigosos por conterem metais tóxicos em sua composição e se descartados de forma incorreta podem contaminar o meio ambiente e ser prejudicial à saúde dos seres vivos.<sup>27</sup>

Os metais cobalto, níquel, lítio, manganês, cobre e dentre outros, tem sido fonte de interesse de diversas indústrias de produtos eletrônicos, porém suas fontes naturais estão sendo esgotadas e seus preços estão em alta devido à grande demanda.<sup>28</sup> O valor agregado a matéria prima secundária presente nos WEE é estimado em 55 bilhões de euros. Tendo em vista estas questões, realizar a reciclagem desses metais é de grande importância para inseri-los novamente na cadeia produtiva.<sup>27</sup>

A economia predominante, ainda é a linear, a qual não está de acordo com o desenvolvimento sustentável, este tipo de economia parte do princípio que a matéria prima utilizada será descartada. Entretanto, existe uma tendência cada vez maior da implementação da economia circular no mundo. A economia circular é descrita como uma economia que evita qualquer desperdício. Por exemplo, neste tipo de economia

busca-se recuperar resíduos que já não tem mais valor e que causavam impactos negativos para inseri-los novamente no mercado. A diferença entre as economia linear e circular pode ser observada da Figura 1.

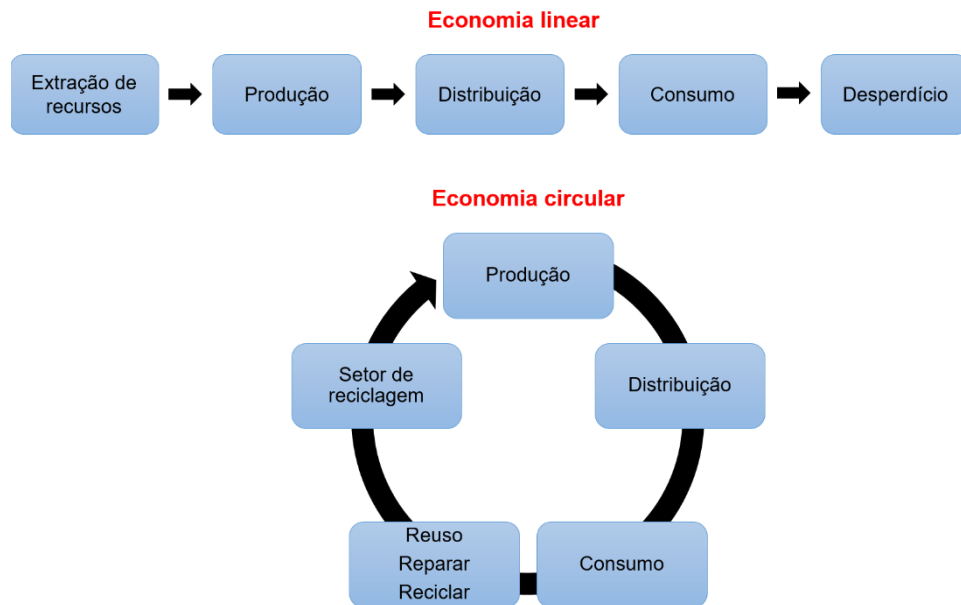


Figura 1: Modelo da economia linear x economia circular. Adaptado de Pont et al, 2019.

Ao colocar em prática a economia circular, os usos de matérias-primas primárias escassas serão evitados.<sup>29,30</sup> O processo de reciclagem precisa ser sustentável e economicamente viável para que seja adotado pelas indústrias. Dessa forma a economia linear que não é ambientalmente amigável está sendo trocada pela economia circular fazendo uso de processos de reciclagem baseados na química verde.<sup>28</sup>

## 1.2 Baterias íon-Lítio

As baterias íon-Li ganharam destaque a partir de 1991 devido suas características positivas como não possuem efeito de memória, são leves e produzem boa quantidade de energia. Por causa dessas vantagens, elas têm sido muito utilizadas em dispositivos eletrônicos, painel de energia solar e veículos elétricos. As baterias de íon-Li são recarregáveis, possuem células que transferem os íons de lítio

do cátodo para o ânodo durante o carregamento e o processo inverso ocorre durante o descarregamento.<sup>1,31,32</sup>

A Figura 2 ilustra o princípio de funcionamento das baterias de íon-lítio.<sup>6</sup> Essas baterias são compostas por um ânodo, cátodo, eletrólito e separador. O contato elétrico é obtido por meio da compressão, a laminação do ânodo, cátodo e separador. O cátodo é composto por uma placa de alumínio coberta por um material catódico ativo que geralmente é o  $\text{LiCoO}_2$ , um condutor elétrico, o aglutinante fluoreto de polivinilideno (PVDF) e alguns aditivos químicos. Já o ânodo é composto por uma placa de cobre coberto por grafite de carbono juntamente com o condutor elétrico e aditivos.<sup>32-34</sup>

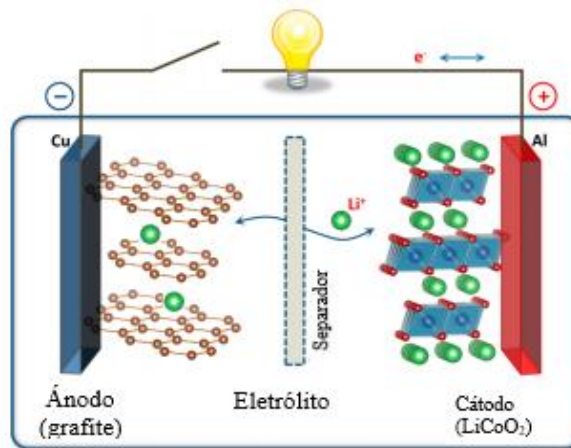


Figura 2: Ilustração do princípio de funcionamento carga/descarga das baterias íon-lítio. Adaptada de Schiavi et al, 2021.

No processo de descarga, o cátodo é positivo e o ânodo é negativo e acontece a seguinte reação<sup>9</sup>:



No processo de carga, ocorre o inverso das reações (1 e 2) sendo o cátodo negativo e o ânodo positivo.

A quantidade de baterias íon-Li produzidas até 2024, deve corresponder a um valor de 221 bilhões. Com esse grande consumo será gerado uma grande quantidade de bateria íon-Li gastas preocupante. Das baterias vendidas somente no ano de 2017, foram produzidas 25000 toneladas de resíduos. A reciclagem destas baterias ainda é

muito reduzida, apenas 5%.<sup>35</sup> Utilizar aterros sanitários para o descarte desses materiais causa sérios impactos ao meio ambiente e aos seres vivos, além de desperdiçar fontes de matérias primas secundárias para diversos metais críticos.<sup>36</sup>

### 1.3 Processos de recuperação dos metais a partir de baterias íon-Li gastas

O tipo e porcentagem dos metais presentes nas baterias íon-Li variam de acordo com o tipo de química catódica empregada pelos fabricantes como, por exemplo, baterias do tipo LCO ( $\text{LiCoO}_2$ ),<sup>18,37</sup> NMC ( $\text{LiN}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ )<sup>19</sup>, dentre outras. Porém, muitas pesquisas abordam no geral a seguinte composição das baterias gastas,<sup>4</sup> como descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Composição das baterias íon-Li gastas

Constituintes	% em massa de cada componente
Cátodo	15,1 - 41,4
Ânodo	2,4 - 26
Carcaça externa	12,2-24,5
Eletrólito	2,23-11
Separador	2,2-14

Os metais presentes nas baterias íon-Li são de grande interesse para as indústrias. Assim, existem alguns processos para recuperar os metais, sendo os principais o pirometalúrgico e o hidrometalúrgico.<sup>31,36</sup>

O processo pirometalúrgico é realizado em altas temperaturas, primeiramente, para a queima de materiais orgânicos. Posteriormente, os óxidos e metais presentes são reduzidos e fundidos. Em seguida, o material fundido é refinado fisicamente e quimicamente para obtenção do metal de interesse purificado.<sup>38</sup> Apesar de ser um processo muito usado, pois não necessita de realizar o pré-tratamento dos resíduos, o processo pirometalúrgico possui algumas desvantagens, como baixa capacidade de

recuperação de lítio, uso de elevada temperatura, alto custo energético e difícil recuperação do lítio devido a sua alta reatividade, ficando na escória.<sup>36,39</sup>

O processo hidrometalúrgico tem se tornado atrativo, devido a mais alta capacidade de recuperação do metal, principalmente quando se trata do lítio, metal considerado crítico e que não é possível recuperar na pirometalurgia. No processo hidrometalúrgico é constituído por três etapas: lixiviação, extração e purificação. A lixiviação é uma etapa fundamental para realizar a dissolução dos metais presentes nos resíduos. Normalmente, para dissolução, são utilizados ácidos inorgânicos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ ) que emitem gases nocivos como ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$  e  $\text{NO}_x$ ) durante a lixiviação.<sup>2,39,40</sup> Muitas vezes, a dissolução necessita do auxílio de agentes redutores, como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com o objetivo de melhorar a eficiência da lixiviação.<sup>40</sup> Apesar do processo hidrometalúrgico ser mais eficiente para a recuperação de metal, em relação ao pirometalúrgico, ele produz, em alguns casos, efluentes de elevada toxicidade pela utilização de soluções com alta acidez.<sup>36,41,42</sup>

Devido à eficiência na recuperação dos metais mostrada ao longo dos anos pelo uso do processo hidrometalúrgico. Novos procedimentos em busca da dissolução alternativa e seletiva dos metais têm sido tema de pesquisas recentes com intuito de diminuir os impactos ambientais e o custo. O uso dos ácidos inorgânicos na etapa de lixiviação pode ser substituído por ácidos orgânicos por serem uma opção mais ecológica e apresentarem resultados satisfatórios.<sup>43</sup> MtA,<sup>13</sup> CiA,<sup>44</sup>, ascórbico,<sup>45</sup> oxálico,<sup>46</sup> são exemplos de ácidos orgânicos utilizados. Além deles, os solventes eutéticos também vêm se destacando. Estes solventes apresentam características promissoras, como baixo custo e serem mais benignos ao ambiente e seres vivos.<sup>4</sup>

## 1.4 Solventes eutéticos

Os ES são solventes formados por uma mistura homogênea de compostos geralmente ambientalmente amigáveis e de baixo custo. Sua formação é versátil ampliando o número de possíveis aplicações devido a gama de constituintes que podem formar ES.<sup>2</sup> Muito dos ES hidrofílicos são preparados pela mistura de [Ch]Cl, um reagente barato, disponível no mercado, biodegradável e de baixa toxicidade<sup>6,43</sup>, com ácidos orgânicos<sup>9</sup>. A obtenção do ES é normalmente simples, bastando misturar os constituintes em uma determinada temperatura por um tempo específico. O ES obtido tipicamente possui baixo ponto de fusão em comparação aos seus constituintes. Além disso é miscível em água sendo, portanto, considerado um solvente mais sustentável e do futuro.<sup>47-51</sup>

ES são constituídos por uma mistura entre ácidos e bases de Bronsted ou de Lewis sendo capaz de ter diversas espécies catiônicas e aniônicas.<sup>48</sup> Os HBD utilizados na composição do ES são, por exemplo, ácidos, aminas, álcoois. Já os sais de amônio são os mais utilizados como HBA. Estes sais normalmente contém um halogeneto em sua composição.<sup>18,52-54</sup> A ligação de hidrogênio ocorre entre o íon halogeneto com o HBD favorecendo a diminuição do ponto de fusão da mistura em relação aos constituintes isolados.<sup>43,55</sup> Na figura 3 é mostrado as estruturas e as ligações que ocorrem entre o HBD (ácido fenilacético) e HBA ([Ch]Cl) como um exemplo da estrutura de um ES.<sup>56</sup>

Com base nos estudos de Martins et al., realizados em 2019, para definir o solvente eutético como simples ou profundo é necessário analisar dois pontos importantes: temperatura de fusão e composição. Como pode ser visto na Figura 4, a queda de temperatura ( $\Delta T_2$ ) é a diferença entre a temperatura do ponto eutético ideal ( $T_{E,ideal}$ ) e ponto eutético real ( $T_E$ ). Já a queda de temperatura ( $\Delta T_1$ ) é a diferença entre a temperatura da combinação linear dos componentes isolados ( $T_{m,1}$  e  $T_{m,2}$ ) utilizados na preparação do ES.  $\Delta T_1$  não pode ser utilizada para caracterizar um solvente eutético profundo (DES, do inglês “*deep eutetic solvent*”) pois essa variação não caracteriza uma mistura eutética, engloba diferentes tipos de misturas pelo fato de possuírem um ponto eutético no diagrama de fase líquido-sólido. A  $\Delta T_2$  consegue ser mais específica ao definir um DES. De acordo com  $\Delta T_2$  um DES formado não precisa ser necessariamente líquido, já que somente o desvio da idealidade termodinâmica é

importante. Para que ocorra a formação de um DES as interações entre HBD e HBA devem ser mais fortes do que as interações entre HBD-HBD e HBA-HBA.<sup>20</sup>

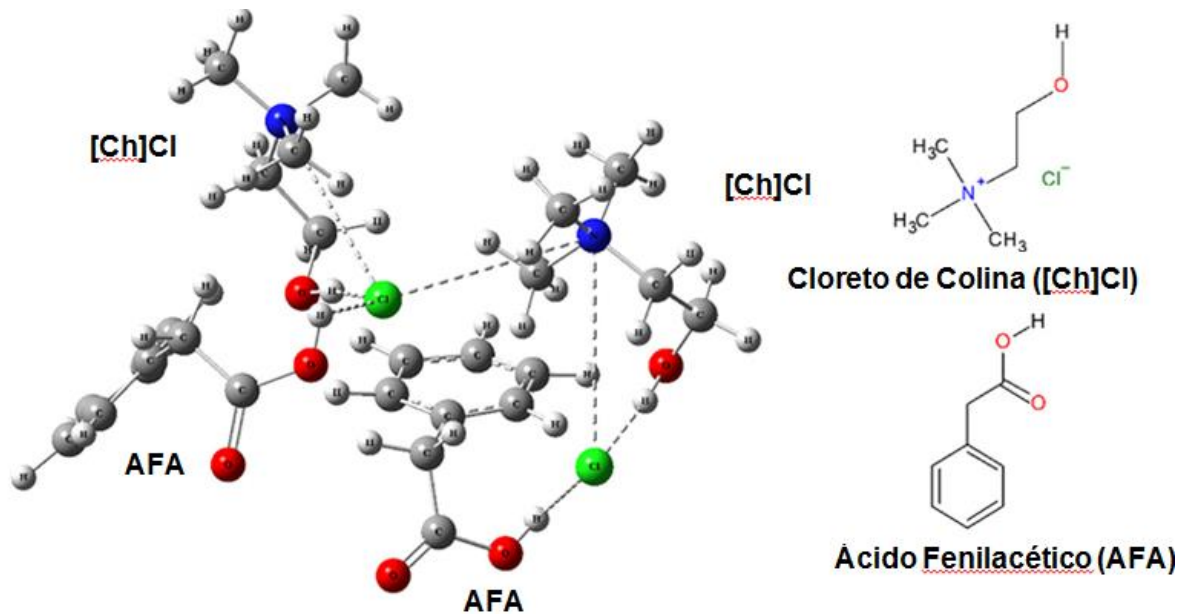


Figura 3: Estruturas e as interações realizadas pelos constituintes dos ES. Adaptada de Rahman et al, 2021.

A composição do ponto eutético está relacionada com as propriedades de fusão dos seus constituintes. Ela é o resultado da intersecção do ponto de fusão dos componentes do DES. Os ES são denominados profundos em razão da temperatura do ponto eutético ser inferior em relação uma mistura ideal. Dessa forma para classificar os ES em profundo ou simples é necessário ter disponível as propriedades de fusão de seus componentes juntamente com diagrama de fase de equilíbrio sólido-líquido para que seja possível construir a curva de solubilidade ideal. Porém, com poucos estudos sobre DES, essas informações sobre a mistura eutética são escassas, então, na ausência dessa informação, é mais correto rotular a mistura apenas como ES.<sup>20</sup>

Os ES podem ser classificados de acordo com sua dissociação na água. De acordo com a Figura 5, ES formados por HBA e HBD solúveis em água são considerados solventes eutéticos hidrofílicos. Já ES formados por HBA solúvel em água e HBD insolúvel, são ditos solventes quase-hidrofóbicos e por último ES formados por HBA e HBD insolúveis em água são denominados de solventes hidrofóbicos. Essas características são importantes para entender a estabilidade dos

solventes no meio aquoso, pois de acordo com sua solubilidade, a água estará interagindo com componentes dos ES e poderá funcionar como HBA e HBD.

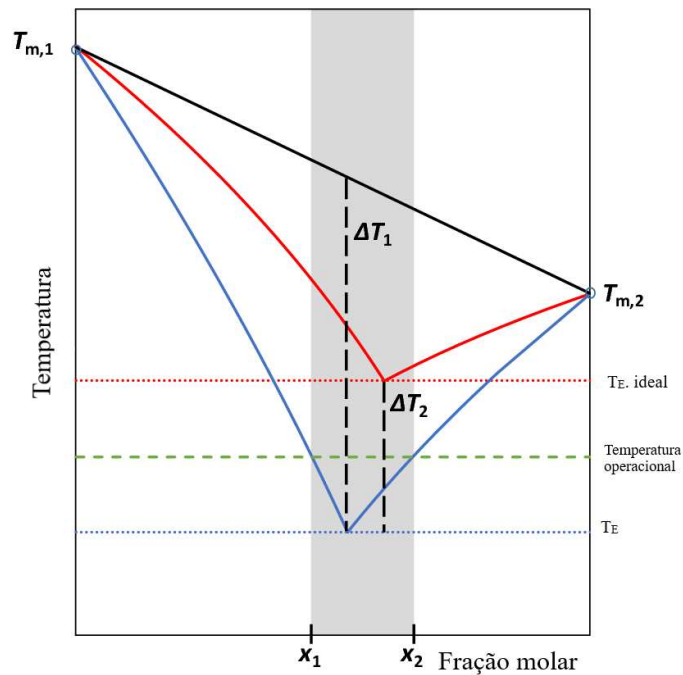


Figura 4: Diagrama de fase de equilíbrio sólido-líquido de um DES (linha azul), ES (linha vermelha) e os constituintes isolados (linha preta). Adaptada de Martins et al, 2019.

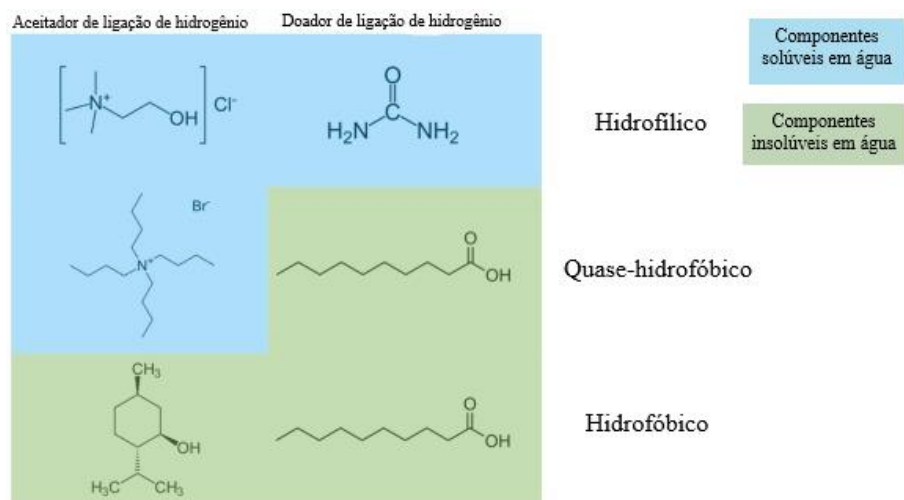


Figura 5: Classificação dos ES com base na associação do HBD e HBA em meio aquoso. Adaptada de Shishov et al, 2020.

Os ES têm sido usados em muitas aplicações, como nas separações, eletropolimento,<sup>57,58</sup> eletrodeposições de metais e ligas,<sup>59</sup> e solubilização de óxidos metálicos.<sup>18</sup> Esta última aplicação tem sido alvo de interesse de muitas pesquisas. Os percussores do ES (HBA e HBD) possuem papel importante na dissolução de óxidos metálicos e uma escolha correta destes constituintes pode favorecer a solubilidade do metal de interesse como mostrado a seguir.<sup>6</sup> No trabalho reportado por Rodriguez *et al.*, a solubilidade dos metais foi melhorada pela presença de prótons na solução favorecida pela alta acidez do ácido *p*-toluenossulfônico utilizado como HBD e também de acordo com a razão molar HBA:HBD empregada.<sup>18</sup> Wang *et al.* utilizaram um ES preparado pela mistura de [Ch]Cl e etilenoglicol, na razão molar 1:2 (HBD:HBA), para lixiviar pó de bateria íon-Li por 24 h a 180°C, utilizando 1 parte de sólido (pó de bateria) para 80 partes de agente lixiviante (ES). A eficiência de lixiviação foi satisfatória e igual 93, 92, 95 e 95 % para Co, Li, Mn e Ni, respectivamente.<sup>60</sup> Peeters *et al.* empregaram um ES constituído por [Ch]Cl de colina e CiA na razão molar 2:1 (HBD: HBA), 35 % (m/m) H<sub>2</sub>O, durante 60 min a 40°C, na razão S/L: 1/20 para lixiviar uma mistura de óxido de lítio e cobalto com alumínio e, ou cobre metálico com composição semelhante a um cátodo de bateria íon-Li. Neste caso, alcançando 98 e 93 % de Co e Li foi lixiviado. Estes trabalhos são exemplos da potencialidade do uso dos ES para a lixiviação de metais.<sup>5</sup>

## 2 OBJETIVOS

### 2.2 Objetivo geral

Lixiviar cobalto e lítio de bateria íon-Li descartadas de forma segura, limpa e seletiva usando solventes eutéticos compostos por ácidos orgânicos.

### 2.3 Objetivo específicos

- Avaliar os seguintes parâmetros:
- Diferentes ácidos orgânicos na composição do ES.
- Influência da água.
- Proporção molar [Ch]Cl: ácido orgânico.
- Temperatura de lixiviação.
- Cinética da lixiviação.
- Seletividade e eficiência de lixiviação dos metais de interesse.
- Estudar a cinética da lixiviação do pó de bateria íon-Li.
- Caracterizar o lixiviado do pó de bateria íon-Li por Uv-vis.
- Estudar a eletrodeposição do Co a partir do lixiviado.

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Materiais

Neste trabalho foram usados os seguintes reagentes: cloreto de colina (98 % puro), ácido cítrico (99,05 % puro) obtidos da Sigma Aldrich, ácido acético (99,7 % puro) obtido da Vetec, ácido metanossulfônico obtido da Êxodo Científica (99,5 % puro). Todas soluções padrões foram preparadas usando sal de metais: sulfato de manganês hidratado (98 % puro) obtido da Vetec, nitrato de cobalto (II) hexahidratado (98 % puro), níquel metálico (99,99 % puro), carbonato de lítio (99 % puro) obtidos da Sigma Aldrich, solução padrão de alumínio e de cobre obtidos da Specsol. O ácido nítrico (65 % em solução) usado no preparo das curvas analíticas foi obtido da Vetec, Fmaia e Merck.

### 3.2 Preparo da amostra de bateria Íon-Li

Diversos tipos de bateria íon-Li gastas foram previamente descarregadas em solução salina (NaCl) 5 % (v/v). As baterias foram desmanteladas manualmente para separar suas partes principais: ânodo, cátodo, separador e revestimento. Elas foram pulverizadas com o auxílio do almofariz e pistilo. A lavagem do pó resultante (cátodo e ânodo) com água deionizada sob agitação magnética pelo tempo de 2h foi realizada para remover o eletrólito. Após o procedimento de lavagem ter sido repetido 3 vezes, o pó passou pela secagem na estufa por 2h a 110 °C. Na folha de alumínio removida, continha pó aderido a ela, dessa forma ela foi cortada em pequenos pedaços, macerada e adicionada ao pó.

Após a mistura do pó da bateria com a folha de alumínio, foi realizado um tratamento térmico para queimar os orgânicos, carbono, fluoreto de polivinilideno e negro de acetileno. Os as três condições avaliadas baseadas na literatura para calcinação foram: (1h a 300 °C e 5h a 550 °C), (1h a 300 °C e 5h a 650 °C) e (1h a 300 °C e 5h a 750 °C).<sup>46,61</sup> A amostra foi levada para mufla e aquecida a 10 °C/min durante 30 min até chegar à temperatura de 300 °C. A amostra ficou nessa temperatura durante 1h e depois voltou a ser aquecida por 45 min até chegar em cada

segunda temperatura definida. Permaneceu nessas condições por 5h. Após o processo de calcinação, o pó contendo as folhas de alumínio foi macerado e peneirado removendo a maior parte do alumínio que estava presente em frações maiores, as frações menores ficaram no pó. Novamente, a amostra foi macerada e colocada em um frasco que era armazenado no dessecador.

### 3.3 Caracterização do pó de bateria íon-Li

Após a calcinação do pó, foi feito a espectroscopia Raman utilizando o equipamento micro-Raman Renishaw InVia com três linhas de lasers para excitação (514.5, 632.8 e 785 nm) com resolução espectral de até  $1 \text{ cm}^{-1}$ . O objetivo dessa caracterização era identificar os óxidos presentes no pó de bateria íon-Li e verificar em qual temperatura a decomposição do composto orgânico que contém flúor tinha ocorrido durante a calcinação. O Raio-X também foi realizado usando um difratômetro de raio-x Shimadzu, modelo XRD-6000, empregando radiação Cu Ka1 ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ),  $40^\circ\text{Kv}$ ,  $40^\circ\text{Ma}$ , faixa de varredura  $2\theta$  (2 a  $70^\circ$ ) e passo de varredura ( $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ ) com intuito de verificar a composição do material.

Além disso foi feito a abertura completa da amostra para determinar os metais presentes. Utilizou água régia (1  $\text{HNO}_3$ : 3  $\text{HCl}$ ) na proporção S/L: 1/25 durante 3 horas e meia, na temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , após esse período foi adicionado 3mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % (v/v) e deixado nas mesmas condições por mais 5h. A lixiviação foi realizada usando um sistema refluxo e uma chapa aquecedora e agitadora.

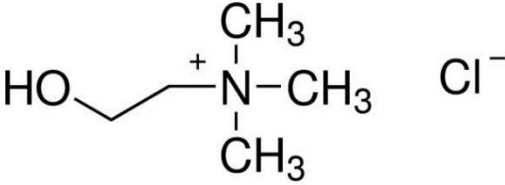
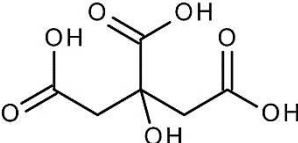
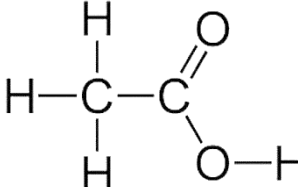
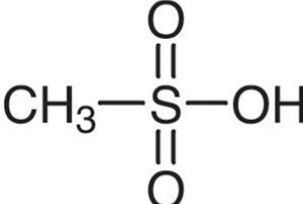
### 3.4 Preparo do solvente eutético

Os ES foram preparados utilizando diferentes razões molares ([Ch]Cl: ácido orgânico). Os ácidos utilizados foram: AcA, MtA e CiA. Na Tabela 2 estão as estruturas químicas dos constituintes dos ES. <sup>43,47</sup>

Os compostos foram pesados e colocados sob agitação magnética em um recipiente fechado. Os ES preparados com MtA e AcA foram agitados por 1 hora a temperatura ambiente. Já o eutético preparado com CiA foi agitado por 1h a  $100^\circ\text{C}$ . Após a obtenção de um líquido foram deixados nas mesmas condições por mais 1h. Os eutéticos foram arrefecidos a temperatura ambiente e posteriormente

armazenados no dessecador. O espectro infravermelho dos ES: [Ch]Cl: AcA (1:2), 70% [Ch]Cl: AcA (1:2) + 30% H<sub>2</sub>O, 50% [Ch]Cl: AcA (1:2) + 50% H<sub>2</sub>O e dos seus constituintes percussores ([Ch]Cl e ac acético) foram obtidos por meio de um espectrômetro de Fourier (FTIR) (660-IR, Varian, Eua) equipado com um acessório de refletância atenuada (GladiATR, PIKE Technologies, EUA) na região de 400-4000 cm<sup>-1</sup> com 16 varreduras e 4 cm<sup>-1</sup> de resolução espectral.

Tabela 2: Estruturas do HBD e HBA usado no preparo do ES

HBD	HBA
 <p data-bbox="395 1400 625 1433">Cloreto de Colina</p>	 <p data-bbox="997 1064 1157 1097">Ácido cítrico</p>  <p data-bbox="997 1366 1173 1400">Ácido acético</p>
	 <p data-bbox="925 1803 1236 1836">Ácido metanossulfônico</p>

### **3.5 Lixiviação do pó de bateria íon-Li utilizando solvente eutético**

A lixiviação foi realizada usando um sistema de refluxo. O pó foi pesado de acordo com a razão S/L: 1/10 e colocado em contato com o ES previamente pesado. Uma barra magnética foi inserida na solução e uma chapa agitadora foi usada para agitar e aquecer na temperatura desejada. Após o término da lixiviação, os lixiviados eram levados para centrifuga por 30 min, o sobrenadante era recolhido com o auxílio de uma seringa e passado por um filtro de seringa de PVDF (0,45  $\mu\text{m}$ ). O pó restante que ficava no balão e no tubo era lavado 3X (1 mL por vez) com água deionizada para as análises quantitativa. Para análise qualitativa por meio da espectrometria de absorção molecular na região do ultra-violeta-visível (UV-Vis) o lixiviado era recolhido e filtrado, mas sem lavagem, devido água influenciar na formação dos complexos. Após a filtragem o lixiviado era pesado, fotografado e armazenado na capela para todos estudos. Foi avaliado a influência do ácido presente no solvente eutético na lixiviação, as diferentes proporções molares do solvente eutético (1:1; 1:2 e 2:1), diferentes porcentagens de água (puro, 30 % (m/m) de H<sub>2</sub>O e 50 % (m/m) de H<sub>2</sub>O), variação da temperatura (30°C, 40°C, 50°C, 60°C e 80°C), razão S/L (1/10 e 1/25) e a cinética da lixiviação (1 min-150 min).

A lixiviação sequencial também foi estudada. Após a separação do pó e sobrenadante era adicionado o mesmo volume de ES e deixado nas mesmas condições estudadas para realizar a lixiviação, novamente o sobrenadante era separado do pó, recolhido e adicionado junto com o primeiro lixiviado. O procedimento era repetido pela terceira vez, foi obtido um terceiro lixiviado que foi adicionado junto com o primeiro e segundo. Após a terceira lixiviação o pó restante era lavado com água deionizada 3X (1 mL por vez). O lixiviado foi armazenado para posterior quantificação dos metais.

### **3.6 Espectros de absorção molecular na região do ultra-violeta-visível (UV-Vis)**

O espectrômetro Shimadzu, modelo UV-2550, foi utilizado para obter os espectros de absorção molecular na região do ultra-violeta visível. Após a lixiviação utilizando cada ES, uma alíquota foi transferida para uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Quando era necessário fazer uma diluição do lixiviado, ela

era feita utilizando o ES correspondente da lixiviação. A faixa utilizada para obtenção dos espectros foi de 240 a 900 nm.

### 3.7 Quantificação dos metais lixiviados do pó de bateria íon-Li

As concentrações de Co, Li, Mn, Ni, Al e Cu nos lixiviados foram medidas com um espectrômetro de emissão atômica com plasma de micro-ondas (4100 MP-AES, Agilent technologies, Austrália) e por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS; Varian, AA-240, Austrália). As condições instrumentais utilizadas em todas as análises no MP-AES estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições instrumentais MP-AES

Elemento	Comprimento de Onda / nm
Co	340,512
Li	610,365
Mn	403,076
Ni	341,476

A posição de janela de visualização e a pressão do nebulizador empregada era otimizado em cada comprimento de onda (Tabela 3) para cada leitura da curva analítica do metal estudado.

As condições instrumentais utilizadas em todas as análises no FAAS estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições instrumentais FAAS

Elemento	Comprimento de Onda / nm	Corrente aplicada /mA	Resolução espectral / nm	Composição da chama
Co	240,7	7	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Li	670,8	5	1,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Mn	279,5	5	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Ni	232,0	4	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Al	309,3	10	0,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O
Cu	324,7	4	0,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

As curvas analíticas foram preparadas usando o método adição padrão, todas as amostras eram feitas em triplicadas usando HNO<sub>3</sub> 1 % v/v. A concentração lixiviada foi calculada em mol do metal lixiviado por kg do pó de bateria, como pode ser visto na equação 1:

(1)

$$X = Y / MM_{(\text{metal})}$$

Sendo, X a concentração obtida em mol kg<sup>-1</sup>, Y a concentração do metal lixiviado no pó (g kg<sup>-1</sup>) e MM a massa molar do metal.

As concentrações obtidas pelos lixiviados ES foram comparadas com a abertura completa e assim o resultado também pode ser expresso em percentual de lixiviação de acordo com a equação 2:

$$\% \text{lixiviação} = X / Z * 100 \quad (2)$$

Sendo, X a concentração obtida em mol kg<sup>-1</sup> dos lixiviados ES e Z a concentração encontrada em mol kg<sup>-1</sup> do metal no pó por meio da abertura completa.

O fator de seletividade foi calculado utilizando a equação 3 para analisar qual eutético lixiviava de forma mais seletiva o Co em relação aos restantes metais (Co, Li, Mn e Ni):

$$FS = X_{\text{Co}} / X_{\text{Total}} \quad (3)$$

Sendo, FS, o fator de seletividade, X<sub>Co</sub> a concentração do Co em mol kg<sup>-1</sup> e X<sub>Total</sub> o somatório das concentrações (mol kg<sup>-1</sup>) dos restantes metais (Co, Li, Ni e Mn)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização do resíduo de bateria íon-Li calcinado

As partes principais da bateria íon-Li após sua abertura são mostradas separadamente na Figura 6:



Figura 6: Componentes principais de uma bateria íon-Li desmontada: a - bateria de íon-Li; b - invólucro metálico; c - invólucro polimérico e conectores; d - organização das folhas nas baterias; e - cátodo; f - ânodo; g - separador polimérico e h - pó de bateria íon-Li.

A massa resultante de pó de bateria íon-Li após abrir 12 baterias íon-Li gastas de diferentes marcas e tipos catódicos foi de 274 g de pó de bateria + 212 g de folha de alumínio com pó de cátodo aderido. Antes de iniciar as lixiviações, foi necessário remover o PVDF do pó.

A calcinação do pó com a folha de alumínio no tempo de (1h a 300°C e 5h a 550°C) permitiu eliminar o PVDF.<sup>45,59,62,63</sup> Através dos resultados obtidos por análise Raman foi possível comprovar a eliminação deste composto. Além disso, o Raman mostrou bandas referentes a diversos óxidos presentes no material. A Figura 7 mostra o espectro Raman do pó de bateria íon-Li da amostra sem calcinação e das amostras calcinadas nas seguintes tempos e temperaturas, (1h a 300°C e 5h a 550°C), (1h a 300°C e 5h a 650°C) e (1h a 300°C e 5h a 750°C) no intervalo do número de onda de 400 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .

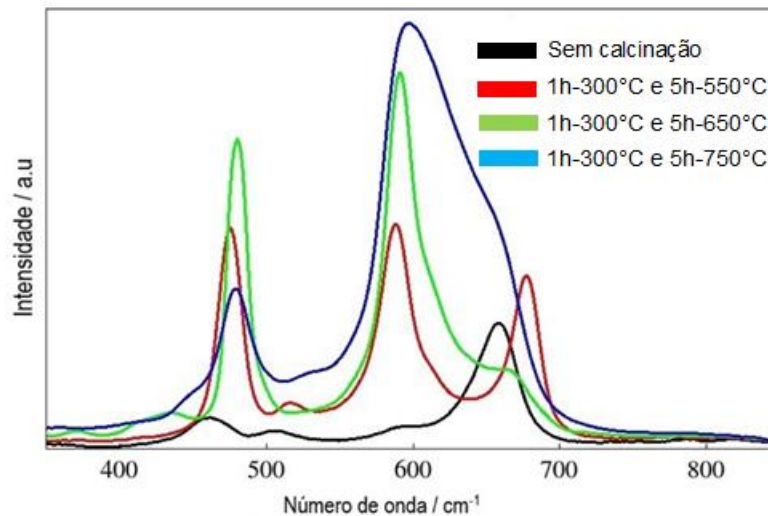


Figura 7: Espectro Raman do pó de bateria íon-Li na faixa de 400 a 800 cm<sup>-1</sup>

Os espectros mostram três bandas principais. As bandas localizadas em torno do número de onda 487 e 597 cm<sup>-1</sup> presentes na Figura 7, correspondem a uma sobreposição de bandas, podendo ser referente ao LiCoO<sub>2</sub>, LiNiCoO<sub>2</sub> e LiNiCoMnO<sub>2</sub>.<sup>64,65</sup> Este pico aparece para todas as amostras calcinadas, independente da temperatura, porém para a amostra sem calcinação, este pico não é evidente. Já a banda entre 675 cm<sup>-1</sup> a 700 cm<sup>-1</sup> corresponde ao CoO<sub>2</sub>.<sup>66</sup> Esta banda está melhor definida na amostra sem calcinação e na amostra calcinada com a menor temperatura (espectro vermelho), nas demais temperaturas este óxido está presente em menor proporção.

A Figura 8 mostra espectros Raman do pó de bateria íon-Li da amostra sem calcinação e das amostras calcinadas nas seguintes temperaturas, (1h a 300°C e 5h a 550°C), (1h a 300°C e 5h a 650°C), e (1h a 300°C e 5h a 750°C) variando o número de onda de 800 a 1800 cm<sup>-1</sup>.

A banda localizada no número de onda 1350 e 1590 cm<sup>-1</sup> na Figura 8 corresponde a bandas de carbono.<sup>65</sup> O pico aparece de forma mais intensa para a amostra que não foi calcinada. Já para as amostras calcinadas nas diferentes temperaturas, o pico em 1350 cm<sup>-1</sup> é pouco intenso e o pico de 1590 cm<sup>-1</sup> não aparece. A calcinação decompõe boa parte do carbono presente no pó de bateria íon-Li devido à ausência de um dos picos (1350 cm<sup>-1</sup>) referente ao carbono.

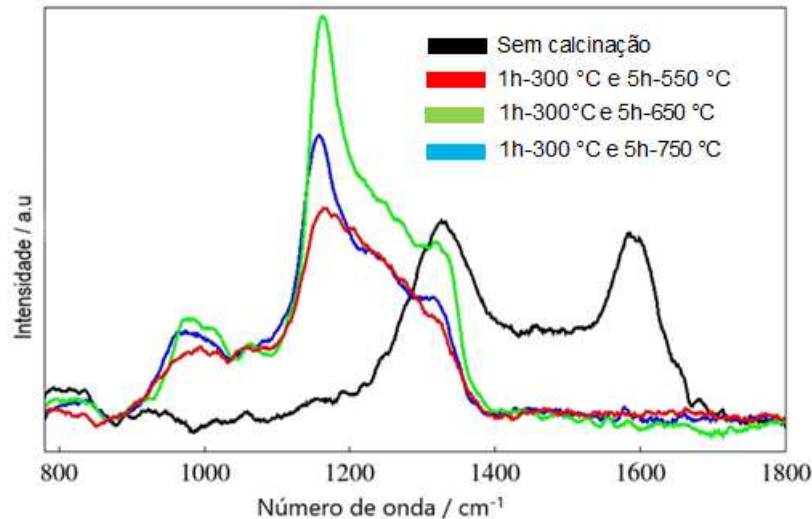


Figura 8: Espectro Raman do pó de bateria íon-Li na faixa de 800 a 1800  $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 8, a banda no número de onda  $1133 \text{ cm}^{-1}$  aparece para as amostras calcinadas (vermelha, verde e azul), já para a amostra sem calcinação (preta) ela não está presente. Isto acontece pois quando o PVDF é degradado ocorre a eliminação do ácido fluorídrico (HF) e ao mesmo tempo ocorre a formação de uma ligação dupla entre os carbonos. A banda referente a formação destas ligações duplas é nesta região de  $1113 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>67,68</sup>

Nos estudos de termogravimétrica (TGA) encontrados na literatura também foi observado que a degradação térmica do PVDF ocorre em temperaturas acima de  $500^\circ\text{C}$ .<sup>9,28</sup> Com base nesses estudos e nos resultados apresentados na Figura 8, a calcinação na menor temperatura (1h –  $300^\circ\text{C}$  e 5h- $550^\circ\text{C}$ ) é suficiente para eliminar este composto, dessa forma essa temperatura foi escolhida, visando um menor gasto energético.<sup>68</sup>

Além dos espectros Raman, foi realizada difratometria de raio X, como pode ser observado na Figura 9.

De acordo com o difratograma foi possível observar os seguintes óxidos no pó de bateria:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ . Além dos picos referentes a esses óxidos, é observado os picos referentes ao carbono.<sup>69-72</sup>

O pó obtido pela calcinação a (1h -  $300^\circ\text{C}$  e 5h -  $550^\circ\text{C}$ ) cujo o PVDF foi eliminado, passou pela separação das frações maiores do Al e logo foi pulverizado, mas a homogeneização dele não aconteceu, as partículas presentes no material continuaram com dimensões diferentes. A Tabela 5 apresenta a concentração em mol

kg<sup>-1</sup> dos principais metais que constitui o material após a dissolução completa realizada com água régia na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com base em trabalhos já reportados na literatura que também utilizaram essa solução ácida para obter a concentração total dos metais presente no pó de bateria íon-lítio.<sup>73-76</sup>

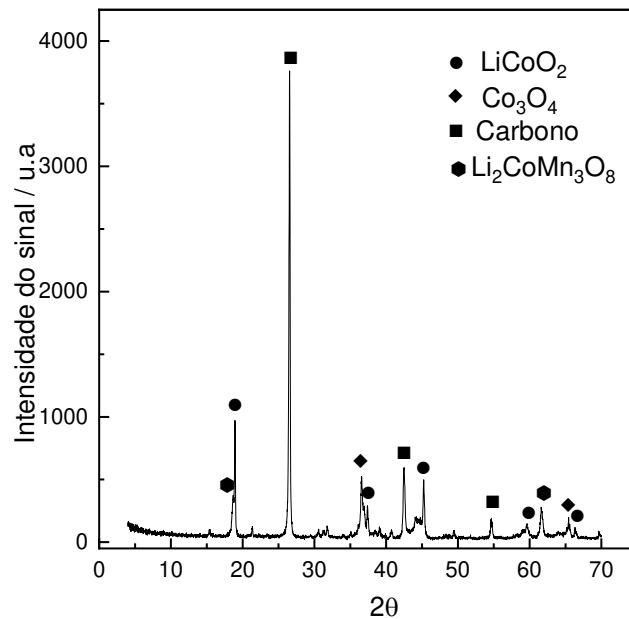


Figura 9: Difratograma de raio-x do pó de bateria íon-Li calcinada (1h-300°C e 5h-550°C).

Estas concentrações encontradas estão de acordo com dados previstos na literatura<sup>70-73</sup>, diante destes resultados, o pó da bateria usado neste estudo pode ser definido pela seguinte fórmula:  $\text{LiNi}_{0,14}\text{Co}_{0,82}\text{Mn}_{0,27}\text{O}_2$ .

Tabela 5: Composição química do pó de bateria Íon-Li após abertura completa com solução de água régia/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Metal	Concentração / mol kg <sup>-1</sup>
Co	4,66 ± 0,02
Li	5,68 ± 0,05
Mn	1,50 ± 0,02
Ni	0,794 ± 0,002
Al*	0,0169 ± 0,0000
Cu*	0,0519 ± 0,0003

\* Contaminação pela folha de alumínio que não foi possível separar completamente do pó do cátodo e contaminação de Cu devido a raspagem do pó do ânodo aderido na folha.

## 4.2 Otimização do processo de lixiviação

### 4.2.1 Influência do solvente eutético no processo de lixiviação

Os ES possuem propriedades físico-químicas que influenciam em seu desempenho como soluções de lixiviação. Algumas dessas propriedades são: viscosidade, condutividade, ponto de fusão, densidade, condutividade e acidez. Para os ES estudados neste trabalho, algumas propriedades estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Propriedades físico químicas do HBA, HBD e ES.

Amostra	Temperatura de fusão -°C	Viscosidade (25°C) / mPa s <sup>-1</sup>	Tensão superficial – mN/nm	Densidade (25°C) g/mL	Referência
Cloreto de Colina	216,70	-	-	-	[47]
CiA	193,45	-	-	-	[77]
AcA	16,63	-	-	1,05	[47]
MtA	20	-	-	1,48	[13]
[Ch]Cl: AcA (1:2)	< 25	50,85	-	1,11	[47]
[Ch]Cl: CiA (1:2)	165,04	1,08 x 10 <sup>6</sup>	41,36	3,10	[77]

Essas propriedades variam de acordo com HBD e HBA presente no ES como visto na Tabela 6. Neste estudo foram empregados ES formados por [Ch]Cl:ácido orgânico (ver Tabela 2). Os três tipos de ácidos usados na composição dos ES foram o CiA, AcA e MtA. Numa primeira fase, todos os ES foram preparados na mesma proporção [Ch]Cl:ácido orgânico 1:2. As condições foram mantidas as mesmas para cada uma das lixiviações. A temperatura da lixiviação foi ambiente (~30°C), o tempo de lixiviação foi 180 min<sup>78</sup> e a razão sólido-líquido S/L: 1/10<sup>79</sup> e a porcentagem de água 30 % (m/m) foi escolhida pois o ES puro preparado com CiA era muito viscoso (ver Tabela 6), sendo difícil trabalhar nessa condição. Após a lixiviação nestas condições para cada ES e realizada as quantificações no MP-AES/FAAS, foi obtida a concentrações para os metais Co, Li, Mn e Ni. Na Figura 10 estão apresentadas as concentrações lixiviadas em mol kg<sup>-1</sup> para cada um dos metais.

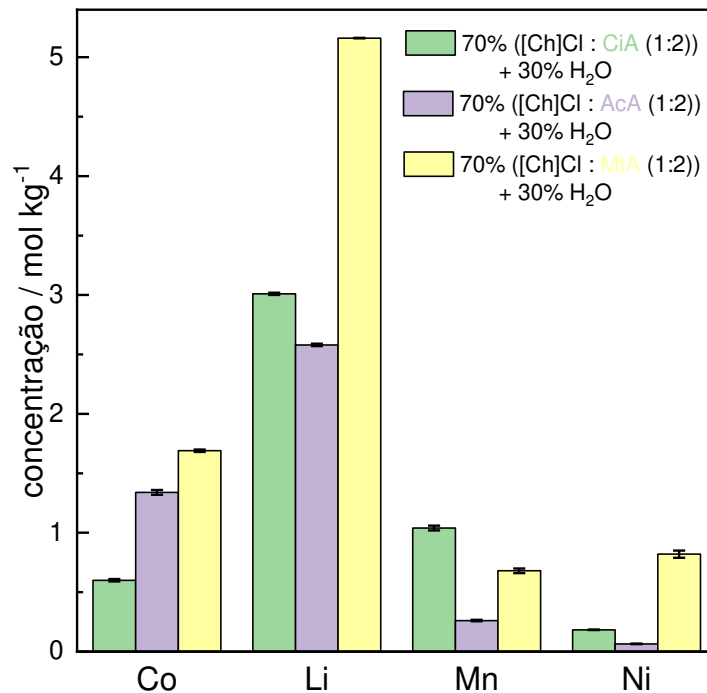


Figura 10: Concentração dos metais lixiviados no pó de bateria íon-Li (razão S/L-1/10, tempo = 180 min,  $T = \pm 30^{\circ}\text{C}$ )

De acordo com a Figura 10, a concentração lixiviada de Co em ordem decrescente para os diferentes ácidos foi: MtA > AcA > CiA. A eficiência de lixiviação do Co em relação a abertura completa foi respectivamente,  $(36 \pm 1)$ ,  $(28,8 \pm 0,1)$  e  $(12,9 \pm 0,1)$  % (m/m).

O pKa do AcA é 4,73, já o CiA como é um ácido poliprótico possui três valores de pKa distintos, são eles,  $\text{pKa}_1 = 3,15$ ;  $\text{pKa}_2 = 4,77$ ;  $\text{pKa}_3 = 6,40$ , o MtA possui  $\text{pKa} = -1,9$ . Sabendo que quanto menor o pKa do ácido, maior será a sua constante de acidez, pode ser observado que o MtA, dentre os estudados é o ácido mais forte. Como a acidez do ES é influenciada pela presença do HBD,<sup>46</sup> o ES com MtA apresentou maior eficiência de lixiviação para todos os metais. Já o ES com CiA apresentou menor eficiência de lixiviação para Co. O solvente eutético preparado com CiA possui maior viscosidade, nomeadamente devido à maior dimensão das moléculas dos íons citrato e a presença de três grupos carboxilas, fazendo com que exista mais ligações de hidrogênio, aumentando as forças de ligação entre HBD e HBA, diminuindo o volume do ES, acarretando um ES mais viscoso<sup>5,18,77</sup>. A viscosidade e baixa acidez do ES preparado com CiA dificulta o processo de lixiviação,

o que pode ter afetado na lixiviação do Co, tornando-a menos eficiente. Apesar de não ser um ácido tão forte, o AcA apresentou eficiência de lixiviação para o Co próxima ao MtA. Porém, lixiviou uma concentração mais baixa de Ni, 8 % (m/m), e Mn, 17 % (m/m), em relação aos outros ácidos reportados.

O AcA é um ácido promissor devido seu baixo custo e melhor seletividade, visto que separar Co e Ni exige processos secundários, o que torna inviável o uso dos outros eutéticos.<sup>80</sup> O fator de seletividade do Co versus (Co, Li, Mn e Ni foi calculado):  $0,126 \pm 0,001$  ([Ch]Cl: CiA);  $0,203 \pm 0,001$  ([Ch]Cl: MtA) e  $0,317 \pm 0,003$  ([Ch]Cl: AcA). Como esperado, o ES preparado com AcA possui maior seletividade para Co. Visto que o ES com MtA é o mais eficiente e o ES com CiA é o mais seletivo, a próxima etapa do trabalho foi realizada somente com estes dois ES. O ES com CiA não foram feitos mais estudos com ele devido a sua baixa eficiência de lixiviação para o Co.

Para confirmar a eficiência do solvente eutético foi realizada a lixiviação somente com o ácido orgânico para comparar. A concentração do MtA no ES [Ch]Cl:met (1:2) puro corresponde a  $6,0 \text{ mol kg}^{-1}$  e na solução de ES 70 % [Ch]Cl:met (1:2) + 30 % H<sub>2</sub>O a corresponde a  $4,0 \text{ mol kg}^{-1}$ . Já a concentração do AcA na solução do ES 70 % [Ch]Cl: AcA (1:2) + 30 % H<sub>2</sub>O corresponde a  $5,0 \text{ mol kg}^{-1}$ . Para efeitos de comparação foram ainda realizadas as lixiviações com ES puro para ambos os ácidos (AcA e MtA) e ainda em solução de 50 % [Ch]Cl: AcA + 50 % H<sub>2</sub>O, com o intuito de analisar a influência da adição de água no processo de lixiviação. A temperatura da lixiviação foi 30°C, o tempo de lixiviação foi 180 min e a razão S/L: 1/10. A Figura 11A e 11B mostram a concentração dos metais Co, Li, Mn e Ni em  $\text{mol kg}^{-1}$  lixiviados para cada um dos ácidos em comparação com as respectivas soluções de ES.

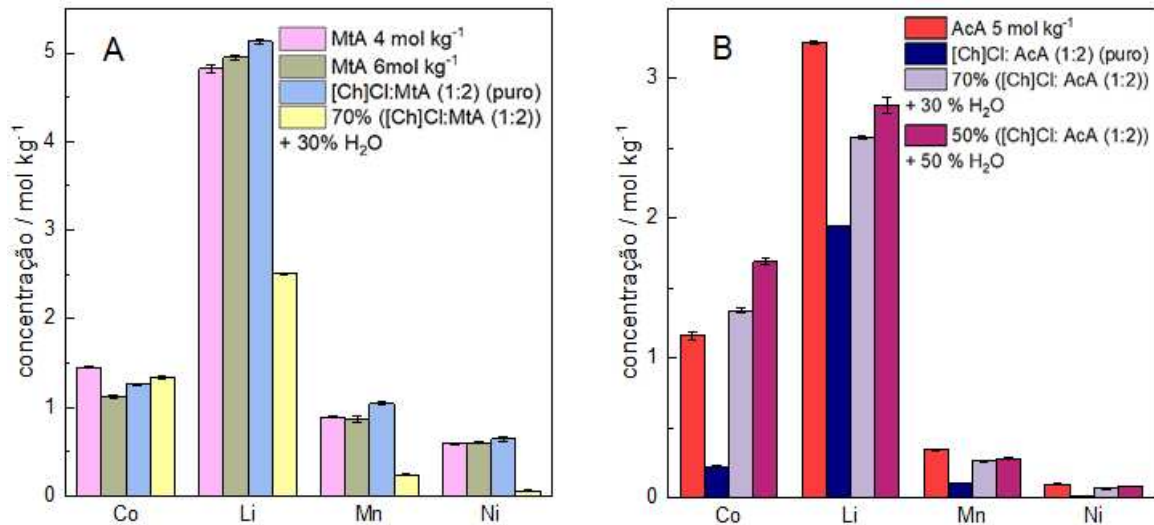


Figura 11: Concentração dos metais lixiviados no pó de bateria íon-Li (razão S/L-1/10, tempo = 180 min,  $T = \pm 30^{\circ}\text{C}$ )

A eficiência de lixiviação do Co para todas soluções de MtA e soluções de solvente eutéctico não sofreu muitas alterações. Já para Li, Mn e Ni as soluções de MtA e o ES [Ch]Cl: MtA (1:2) puro, a eficiência de lixiviação destes metais também não sofreu variações tão relevantes, porém, ao analisar o ES 70% [Ch]Cl: MtA (1:2) + 30% H<sub>2</sub>O, a eficiência de lixiviação para os metais (Li, Mn e Ni) é bem menor em relação ao demais lixivantes estudados. Diante disso, o ES 70% [Ch]Cl: MtA (1:2) + 30% H<sub>2</sub>O é o mais seletivo para Co.

Ao analisar a solução de AcA 5 mol kg<sup>-1</sup> é visto que a eficiência de lixiviação do Co é menor em comparação ao seu ES 70 % [Ch]Cl: AcA (1:2) + 30 % H<sub>2</sub>O. Para que os ácidos orgânicos tenham uma boa eficiência de lixiviação de Co é necessário o emprego de um agente redutor como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que promova a redução do Co<sup>3+</sup> em Co<sup>2+</sup>, já que a lixiviação do Co ocorre principalmente na sua forma bivalente.<sup>5</sup> Porém, o uso de um agente redutor torna a lixiviação menos ambientalmente amigável.<sup>8</sup> O ácido e o sal presente no ES são importantes na dissolução dos metais, fazendo com que o ES possua um bom poder redutor, o que o torna mais eficiente em relação a lixiviação usando apenas ácido orgânico.<sup>14,21</sup> O fator de seletividade do Co para estes lixivantes, como pode ser vista na Tabela 7 é menor quando tem apenas a presença do ácido. Diante disso, o ES consegue lixiviar uma concentração maior de Co e possui uma maior seletividade, então ele continuou a ser empregado.

Tabela 7: Fator de seletividade do Co lixiviado usando diferentes soluções de lixiviação.

Lixivante	Fator de seletividade para Co em relação (Co, Li, Mn e Ni)	Eficiência de lixiviação para Co / %
MtA 4 mol kg <sup>-1</sup>	0,187 ± 0,002	31,1 ± 0,1
MtA 6 mol kg <sup>-1</sup>	0,148 ± 0,003	24,0 ± 0,1
[Ch]Cl: MtA (1:2) puro	0,156 ± 0,002	27,0 ± 0,1
70 % [Ch]Cl: MtA (1:2) + 30 % H <sub>2</sub> O	0,203 ± 0,001	36 ± 1
AcA 5 mol kg <sup>-1</sup>	0,239 ± 0,006	24,9 ± 0,1
[Ch]Cl: AcA (1:2) puro	0,0148 ± 0,0005	4,81 ± 0,02
70 % [Ch]Cl: AcA (1:2) + 30 % H <sub>2</sub> O	0,317 ± 0,003	28,5 ± 0,1
50 % [Ch]Cl: AcA (1:2) + 50 % H <sub>2</sub> O	0,349 ± 0,006	36,3 ± 0,2

Visto que o ES possui maior eficiência de lixiviação para o Co, a variação da porcentagem de água foi realizada com intuito de descobrir em qual porcentagem a lixiviação seria mais eficiente e seletiva. De acordo com a Figura 11A e a Tabela 7, o ES puro composto por MtA apresentou menor concentração de Co lixiviado, assim como menor eficiência de lixiviação e menor seletividade. O mesmo aconteceu para o ES com AcA, à medida que foi aumentando a porcentagem de água, a concentração de Co lixiviada também aumentou, como pode ser visto na Figura 11B. De acordo com a Tabela 7, a eficiência de lixiviação e o fator de seletividade também aumentou com o aumento da porcentagem de água. O teor de água tem uma influência significativa na viscosidade, o ES com 75 % [Ch]Cl:AcA (1:2) + 25 % H<sub>2</sub>O possui a viscosidade igual a 5,84 mPa. S<sup>-1</sup>, já o ES com 57,27 % [Ch]Cl:AcA (1:2) + 42,73 % H<sub>2</sub>O o valor é 3,73 mPa. S<sup>-1</sup> e com 50 % [Ch]Cl:AcA (1:2) + 50 % H<sub>2</sub>O a viscosidade é 3,30 mPa. S<sup>-1</sup> <sup>47</sup> ela está relacionada com as ligações de hidrogênio entre HBA e HBD, com a presença da água, estas ligações ficam mais fracas, fazendo com que a viscosidade seja menor.<sup>81</sup> Então quanto menos viscoso, a tendência é aumentar a eficiência de lixiviação.

A presença da água no solvente eutético modifica os complexos formados entre os metais lixiviados e o ES, o que pode facilitar a lixiviação dos metais. Dentre o solvente eutético com 30% (m/m) H<sub>2</sub>O preparado com MtA e AcA, O ES com AcA é o mais seletivo para Co como visto na Tabela 7 e ele também lixiviou concentrações próximas ao ES com MtA como já foi relatado. Dessa forma o ES com AcA foi escolhido para os próximos estudos.

Para verificar os complexos formados de acordo com a porcentagem de H<sub>2</sub>O no ES, a espectroscopia de UV-Vis foi realizada com objetivo de caracterizar os lixiviados. A Figura 12 mostra o espectro de absorção molecular na região do UV-Vis na região de 240 nm a 800 nm do lixiviado do pó de bateria íon-Li. O espectro foi obtido dos seguintes lixiviados: [Ch]Cl: AcA (1:2) puro, 70 % [Ch]Cl: AcA (1:2) + 30% H<sub>2</sub>O e 50 % [Ch]Cl: AcA (1:2) + 50% H<sub>2</sub>O.

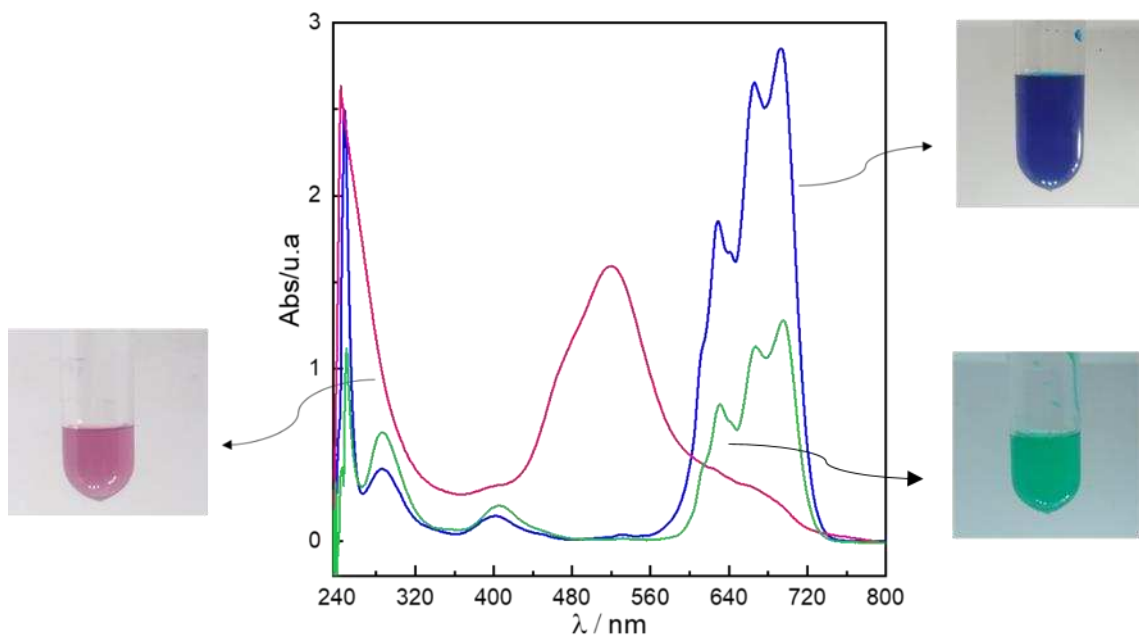


Figura 12: Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis dos lixiviados obtidos usando misturas ES [Ch]Cl: AcA (1:2): (verde) puro; (azul) - 70 % ES + 30 % H<sub>2</sub>O; (rosa)- 50 % ES + 50 % H<sub>2</sub>O.

A banda entre 600 nm e 720 nm corresponde ao complexo tetraédrico  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  formado pelo cobalto e os íons cloro presentes na solução. Este complexo possui a cor azul. No espectro, esta banda aparece para o ES puro e 30% (m/m) de H<sub>2</sub>O, o lixiviado utilizando ES puro apresentou um pico menos intenso devido a menor concentração do complexo no lixiviado.<sup>82</sup> Diante do aumento da proporção de água o complexo  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  deixa de ser formado, dessa forma a banda não aparece para o lixiviado com 50% (m/m) de H<sub>2</sub>O. Porém, nessas condições, a banda desloca para a região de 440 nm a 600 nm que corresponde ao complexo hexaédrico formado pelo cobalto e as moléculas de água  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . A coloração deste complexo é rosa.<sup>82</sup>

Ao aumentar a proporção de 30% (m/m) de H<sub>2</sub>O para 50 % (m/m) de H<sub>2</sub>O no ES, ocorre a seguinte reação no sentido inverso de acordo com a Figura 13.<sup>82</sup>

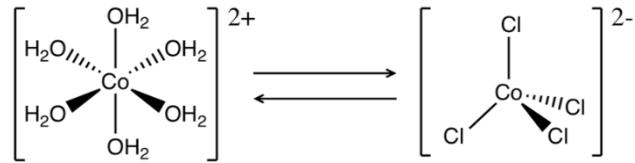


Figura 13: Equilíbrio da formação do complexo [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> na presença de água

Com base na Figura 13 ao adicionar uma porcentagem maior de água no eutético o cobalto presente na solução tende a formar complexos com a água. Isso pode ser explicado pelo princípio de Le Châtelier, ao ser adicionado água no produto desta reação, o equilíbrio deslocará no sentido da formação dos reagentes.<sup>82</sup>

Além dos complexos formados pelo cobalto e referidos anteriormente, em torno de 430 nm tem-se uma banda referente ao NiCl<sub>4</sub>.<sup>2</sup> Esse complexo é comum em solução iônica rica em íons cloreto.<sup>83</sup> De acordo com a Figura 12, essa é banda em torno de 430 nm aparece no espectro do ES puro e com 30% (m/m) de água, não sendo observado no lixiviado composto por 50% (m/m) ES. Nestas condições o meio já não é mais rico em cloreto o que justifica a ausência dessa banda para essa solução de lixivação.

Outra banda presente nesse espectro próxima a 280 nm é referente ao CuCl<sub>2</sub>.<sup>5</sup> À semelhança do que acontece com o complexo de Ni, essa banda aparece para o ES puro e com 30 % (m/m) de H<sub>2</sub>O, já o ES com 50 % (m/m) de H<sub>2</sub>O não possui esta banda.

Para analisar as estruturas das ligações químicas dos constituintes do ES, [Ch]Cl e ácido orgânico e dos ES preparados com diferentes proporções de água foi obtido os espectros FTIR. O espectro foi realizado do ES que apresentou melhor seletividade e eficiência de lixivação. A Figura 14 mostra o espectro do [Ch]Cl, AcA, [Ch]Cl: AcA (1:2) sem adição de água (puro), com adição de 30 e 50 % (m/m) de água.

De acordo com espectro do [Ch]Cl, a banda em 1477 cm<sup>-1</sup> corresponde aos grupos de CH<sub>2</sub>. Essa banda está presente em todos ES estudados. O sinal em 3015 cm<sup>-1</sup> mostrado no espectro do [Ch]Cl está sobre a banda correspondente ao alongamento da ligação O-H presente nas ligações de hidrogênio, o que indica a

presença de demais bandas sobrepostas nessa região do espectro. Esse sinal aparece também no espectro do ES puro.<sup>47</sup>

A banda no espectro do AcA em torno de 1290 a 1390  $\text{cm}^{-1}$  indica o alongamento da ligação C-O. Próximo de 1440 a 1395  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação no plano do grupo C-O-H. Ao observar os espectros do ES estas bandas são pouco notadas, o que indica que no ES o ácido carboxílico faz ligação de hidrogênio, rompendo os dímeros presente no ácido puro. Estas ligações de hidrogênio confirmam a existência do ES. Em 1410  $\text{cm}^{-1}$  a banda presente está relacionada com o grupo  $\text{CH}_3$  perto da carbonila presente na estrutura do ácido. Em 1710  $\text{cm}^{-1}$ , a banda indica o alongamento da ligação dupla da carbonila no ácido carboxílico.<sup>47</sup>

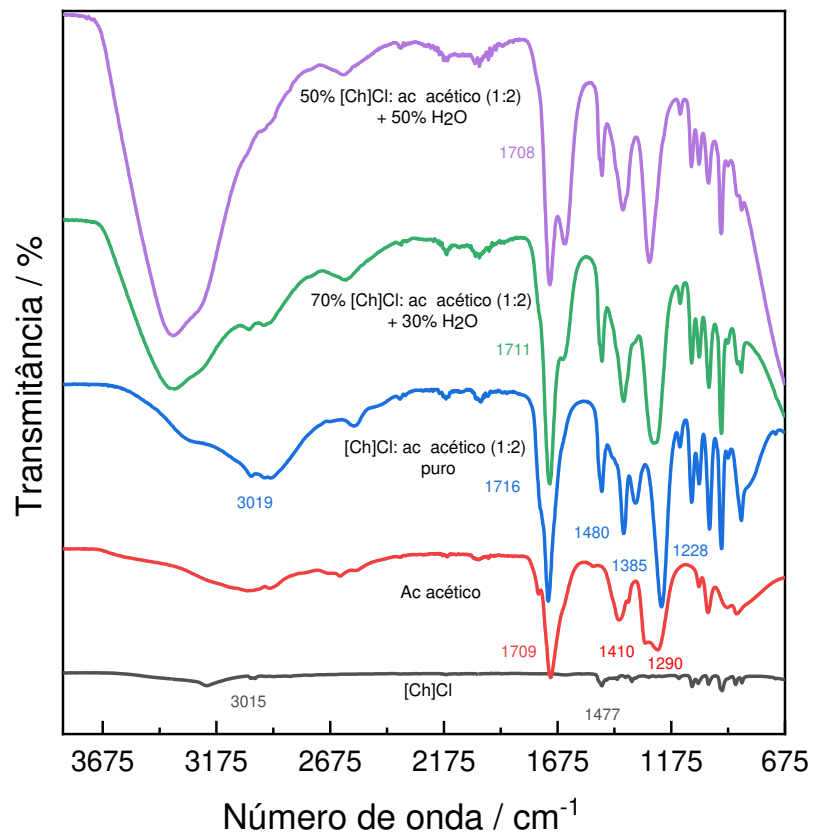


Figura 14: Espectros na região do infravermelho do [Ch]Cl, ácido acético e (1 [Ch]Cl : 2 ácido acético (puro, 30 e 50 % (m/m)  $\text{H}_2\text{O}$ )).

Em  $3200$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  a banda presente no espectro do AcA e no [Ch]Cl: AcA (1:2) puro é referente ao alongamento da ligação OH, esta ligação indica a ligação de ácidos carboxílicos com hidrogênio formando ligações de hidrogênio o que corresponde a formação do ES. Nos espectros dos ES com porcentagens de  $\text{H}_2\text{O}$ , é notado uma banda larga entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a ligações H-O-H assimétricas e simétricas. ao aumentar a porcentagem de água a intensidade desta banda aumenta diminuindo a visualização da banda entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$ .<sup>47</sup>

Outra banda característica da presença de água é em  $1638\text{ cm}^{-1}$ , essa banda aparece no ES com 30 % (m/m) de  $\text{H}_2\text{O}$  e é mais intensa com 50 % (m/m) de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ela corresponde a duas ligações C-O oriunda do ânion carboxílico. Essa banda indica que a presença de água é responsável pela dissociação do ácido carboxílico, fazendo com que ocorra a descaracterização do ES. Além da presença dessa banda, é visto no espectro a diminuição da intensidade da banda por volta de  $1709\text{ cm}^{-1}$ , diante disso a ligações entre o HBA e HBD do ES teve um decréscimo devido ao maior número de moléculas de água formando ligações de hidrogênio.<sup>47</sup>

Diante do FTIR e UV-Vis é visto que o ES com 50 % (m/m)  $\text{H}_2\text{O}$  é descaracterizado, sendo apenas uma solução aquosa. Na literatura autores afirmam também que somente até 42% (m/m) de  $\text{H}_2\text{O}$  as ligações de hidrogênio do ES são mantidas. Dessa forma foi escolhido como a porcentagem de água ótima 30% (m/m) de  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>5,84</sup> Esta condição apresenta uma concentração de Co lixiviada e uma seletividade parecida com 50 % (m/m) de  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### **4.2.2 Variação da proporção molar do solvente eutético**

Com o intuito de definir a proporção molar que possui maior eficiência de lixiviação e maior seletividade do cobalto, soluções com 70 % de ES [Ch]Cl: AcA nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 + 30 % (m/m) de  $\text{H}_2\text{O}$  foram preparadas e avaliadas como agentes de lixiviação. Na Figura 15 estão apresentados estes resultados. De acordo com os resultados apresentados na Figura 15, à medida que diminui a proporção de ácido, a concentração lixiviada do Co tende a diminuir, sendo,  $2:1 < 1:1 < 1:2$ . O ácido orgânico possui maior influência na acidez do ES, causando um impacto mais evidente na eficiência da lixiviação.<sup>43</sup> Das três proporções molares estudadas, 1:2, 1:1

e 2:1, o fator de seletividade para o Co foi:  $0,317 \pm 0,003$ ,  $0,294 \pm 0,003$  e  $0,257 \pm 0,003$  respectivamente. Em comparação com a abertura completa, a porcentagem de lixiviação nessa mesma ordem para Co foi,  $(28,8 \pm 0,1) \%$ ;  $(28,5 \pm 0,1) \%$  e  $(22,3 \pm 0,5) \%$ . Diante destes valores, a razão molar 1:2 foi escolhida devido a melhor eficiência e seletividade para o Co.

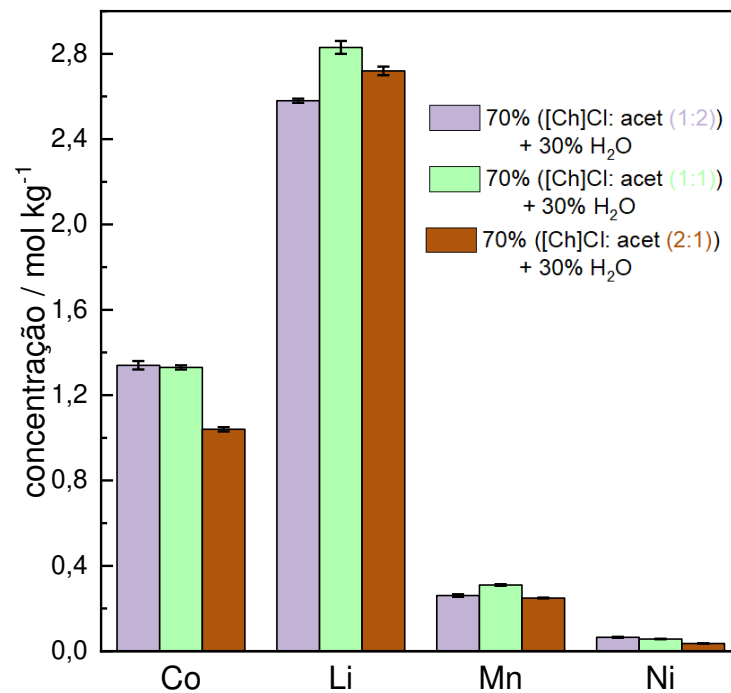


Figura 15: Concentração dos metais lixiviados no pó de bateria (razão S/L-1/10, tempo = 180 min,  $T = \pm 30^\circ\text{C}$ ).

#### 4.2.3 Efeito da temperatura na lixiviação

A temperatura foi estudada com o intuito de descobrir qual a temperatura seria mais eficiente e seletiva para a lixiviação do Co. Cinco temperaturas foram estudadas: 30, 40, 50, 60 e 80°C. As condições foram mantidas as mesmas para cada uma das lixiviações: tempo de lixiviação foi 150 min e S/L: 1/10. O eutético usado como lixiviante foi [Ch]Cl:AcA na proporção 1:2 com 30 % (m/m) de H<sub>2</sub>O. A Figura 16 mostra a evolução das concentrações em mol kg<sup>-1</sup> para os metais Li, Co, Mn e Ni com o aumento da temperatura.

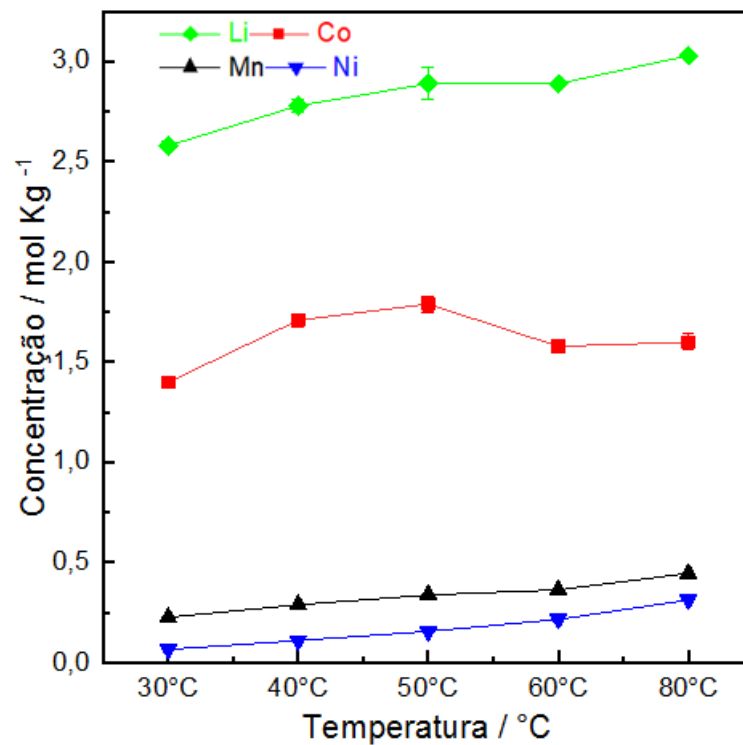


Figura 16: Influência da temperatura na concentração dos metais lixiviados no pó de bateria íon-Li (razão S/L-1/10, tempo = 150 min, ES: 70 % (m/m) [Ch]Cl:ácido ACA (1:2) + 30 % (m/m) H<sub>2</sub>O).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 16 a concentração dos metais Li, Mn e Ni aumenta com o aumento da temperatura. Essa tendência pode ter ocorrido devido ao processo de lixiviação ser endotérmico temperaturas mais altas contribuiriam para solubilização dos metais no solvente eutético.<sup>85</sup> O aumento da temperatura também diminui a viscosidade, o que pode favorecer a lixiviação destes metais.<sup>79</sup> As colisões entre as moléculas está relacionada com a energia cinética, com aumento da temperatura ocorre um aumento da energia cinética, fazendo com as moléculas colidam com maior frequência ocorrendo uma lixiviação mais eficiente.<sup>86</sup>

Para o Co, a concentração lixiviada aumentou até os 50°C, após essa temperatura, a concentração diminui. Essa tendência já foi reportada por um trabalho anterior, ao aumentar a temperatura para 70°C e 80°C a lixiviação do Co diminui, dessa forma utilizaram 50°C como temperatura ótima.<sup>23</sup> Em outro trabalho, perceberam que aumentar a temperatura da lixiviação acima de 65°C, usando CiA ou fórmico, a lixiviação do Co diminui, devido à alta energia cinética das moléculas contendo o metal, fazendo com que a ligação de hidrogênio entre o metal e ácido orgânico se torne mais fraca.<sup>9</sup> Utilizando o AcA como lixiviante, os autores perceberam

que a eficiência de lixiviação do Co aumentou até 60°C, mas que além dessa temperatura a eficiência diminuiu.<sup>87</sup>

A seletividade do Co em relação (Co, Li, Mn e Ni) para as diferentes temperaturas estudadas em ordem crescente foram as seguintes:  $0,329 \pm 0,003$ ;  $0,351 \pm 0,005$ ;  $0,35 \pm 0,01$ ;  $0,314 \pm 0,004$  e  $0,298 \pm 0,008$ . Ao utilizar a temperatura de 40°C ou 50°C a seletividade não sofre nenhuma alteração. Porém com visto na Figura 16, a um aumento pouco significativo na concentração do Co lixiviada quando subimos a temperatura de 40°C para 50°C. Diante disso, a temperatura definida como ótima foi 40°C.

#### **4.2.4 Estudo da cinética do processo de lixiviação**

O tempo de lixiviação foi investigado para definir em qual tempo permitia alcançar a maior eficiência de lixiviação para Co e maior seletividade. O tempo estudado foi na faixa de 1 min a 150 min. As demais condições foram mantidas constante, como temperatura de 50°C e S/L: 1/10. O eutético usado como lixiviante foi [Ch]Cl:AcA na proporção (1:2) com 30 % (m/m) de H<sub>2</sub>O. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 17.

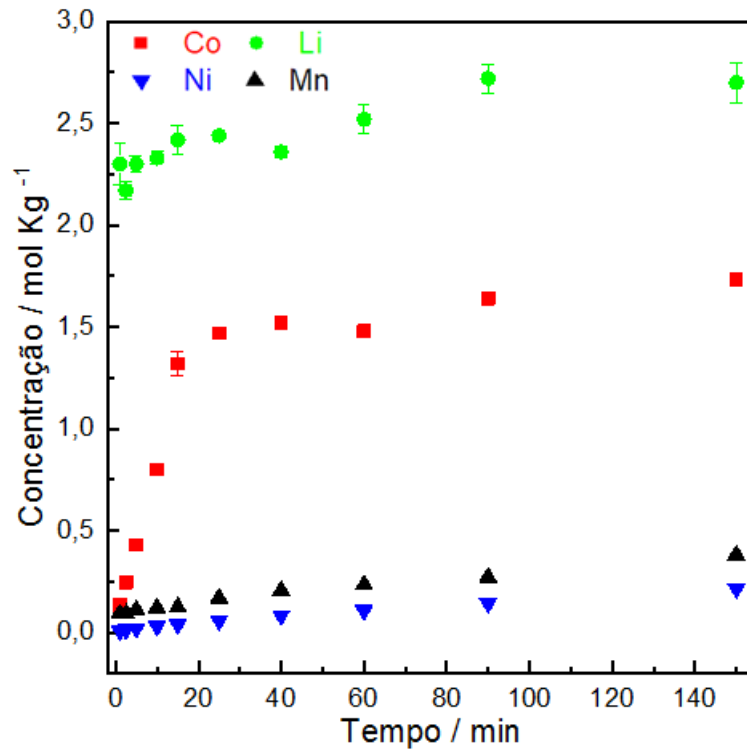


Figura 17: Influência da tempo na concentração dos metais lixiviados no pó de bateria íon-Li (razão S/L-1/10, tempo =  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ , ES: 70 % (m/m) [Ch]Cl:ácido ACA (1:2) + 30 % (m/m)  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Pelos resultados apresentados na Figura 17, é possível concluir que o metal cuja lixiviação ocorre mais rapidamente é o Li, sendo que se obtém  $(40,5 \pm 0,4)$  % de Li lixiviado no primeiro minuto. A porcentagem de Li lixiviada não sofre uma variação significativa até em torno de 40 min, sendo  $(41,5 \pm 0,4)$  %. Após esse tempo a concentração aumentou e pareceu estabilizar em 150 min. O lítio é lixiviado primeiro em relação aos demais metais, devido não precisar ser reduzido como ocorre para Co e Mn.<sup>88</sup> Para o Co, a lixiviação é crescente até os 30 min, e a partir deste tempo o aumento não é significativo da concentração lixiviada. Na Tabela 8, o fator de seletividade do Co em relação aos metais de transição foi calculado para cada tempo estudado no intervalo de 1-150 min.

Com base nos valores de seletividade para Co na Tabela 8, o tempo que possui maior seletividade está entre os 25 min e 40 min, visto na Figura 17 que para o Co os primeiros 30 min são essenciais para sua lixiviação. Dessa forma o tempo de 30 min foi definido como ótimo.

A lixiviação de Ni e Mn aumenta gradualmente medida que o tempo vai avançando. No primeiro minuto a % de lixiviação para Ni é  $(1 \pm 1)$  % (m/m) e para Mn

é  $(6 \pm 2) \% (m/m)$ . Já em 150 min, foi lixiviado  $(27 \pm 1) \% (m/m)$  e  $(25 \pm 3) \% (m/m)$  de Ni e Mn, respectivamente.

Tabela 8: Fator de seletividade do Co em relação aos metais (Co, Li, Mn e Ni) em cada tempo estudado na faixa de 1-150 min.

Tempo	Fator de seletividade Co
1	0,053
2,5	0,097
5	0,150
10	0,24
15	0,34
25	0,355
40	0,36
60	0,341
90	0,34
150	0,344

A lixiviação do Co não possui baixa dependência com a lixiviação do Li, isto pode ser comprovado ao analisar a Figura 18A: o valor de  $R^2 = 0,62$  indica baixa correlação entre a lixiviação de ambos metais. Já em relação a lixiviação de Ni, como está representado na Figura 18B, à medida que começa a aumentar a concentração de Ni, a partir de 30 min, é quando a concentração de Co estabiliza, ou seja, a lixiviação do Ni é afetada pela lixiviação do Co. De acordo com a Figura 17, a lixiviação do Mn e Ni aumentam de forma mais ou menos linear ao longo do tempo, e suas lixiviações são simultâneas, o que pode ser observado ao analisar a Figura 18C: a concentração de Ni lixiviada em  $mol\ kg^{-1}$  foi plotada em relação a concentração de Mn lixiviada em  $mol\ kg^{-1}$ , com um valor de  $R^2 = 0,99$  o que indica a linearidade entre a lixiviação dos dois metais ao longo do tempo de reação.

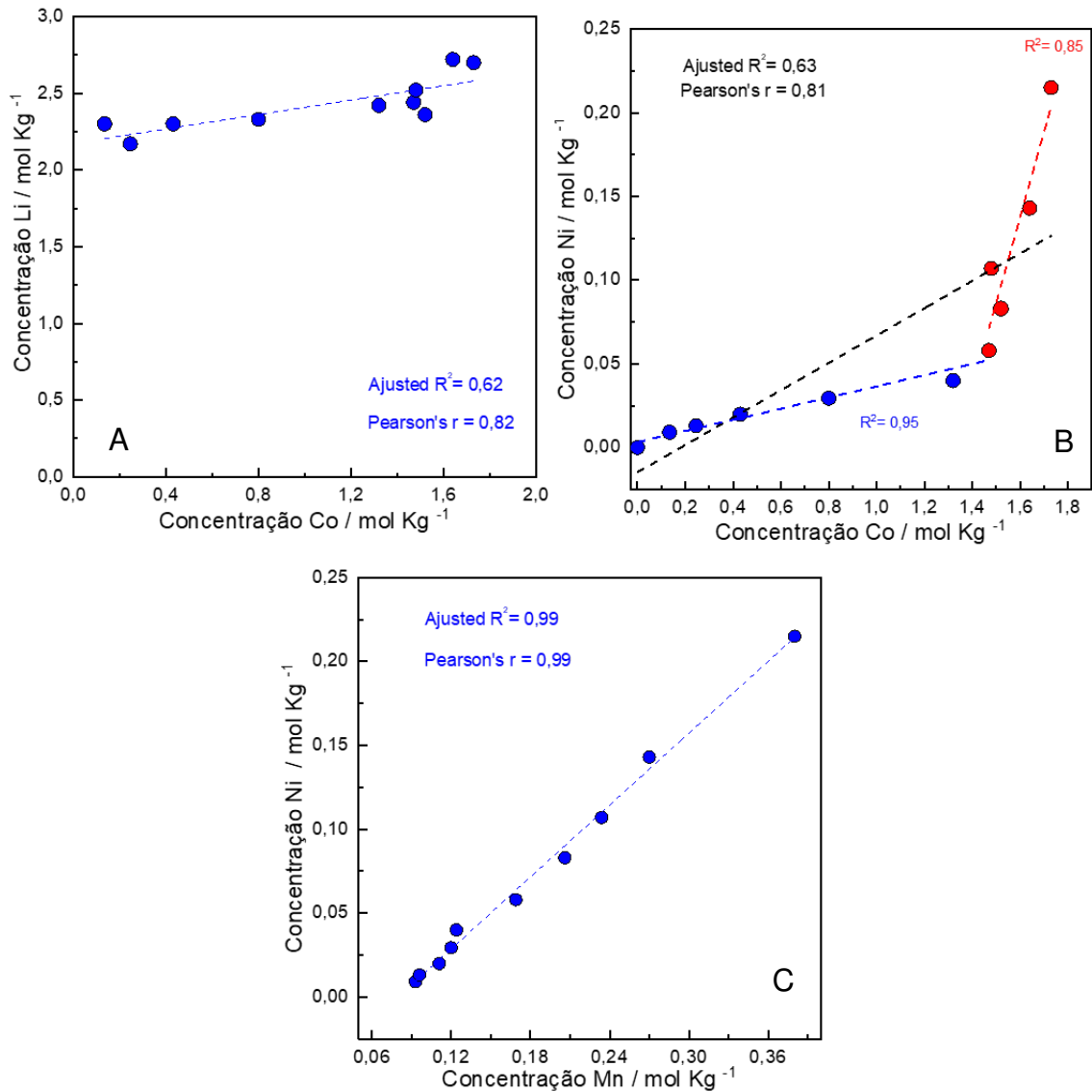


Figura 18: Relação entre as lixiviações dos metais: A - Mn em relação ao Co; B - Ni em relação ao Mn e C- Ni em relação ao Co.

Com intuito de verificar o mecanismo de lixiviação que ocorre entre o pó de bateria e o lixiviante, a cinética da reação de lixiviação foi estudada. De acordo com o modelo de núcleo não reagido<sup>85,89</sup> a lixiviação pode ocorrer em diferentes etapas de reação:

1- Difusão no filme

$$t \propto X$$

2- Reação química na superfície entre o sólido e o líquido

$$t \propto 1 - (1 - X)^{1/3}$$

### 3- Difusão do líquido sobre a partícula do sólido

$$t \propto 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$$

Onde, X representa a conversão e é igual à % de metal lixiviado a dividir por 100 e t é o tempo de lixiviação (min). Estas equações foram usadas para analisar a cinética do processo de lixiviação avaliado neste trabalho. A Figura 19 mostra a aplicação do modelo para o Co, Mn e Ni em relação ao tempo.

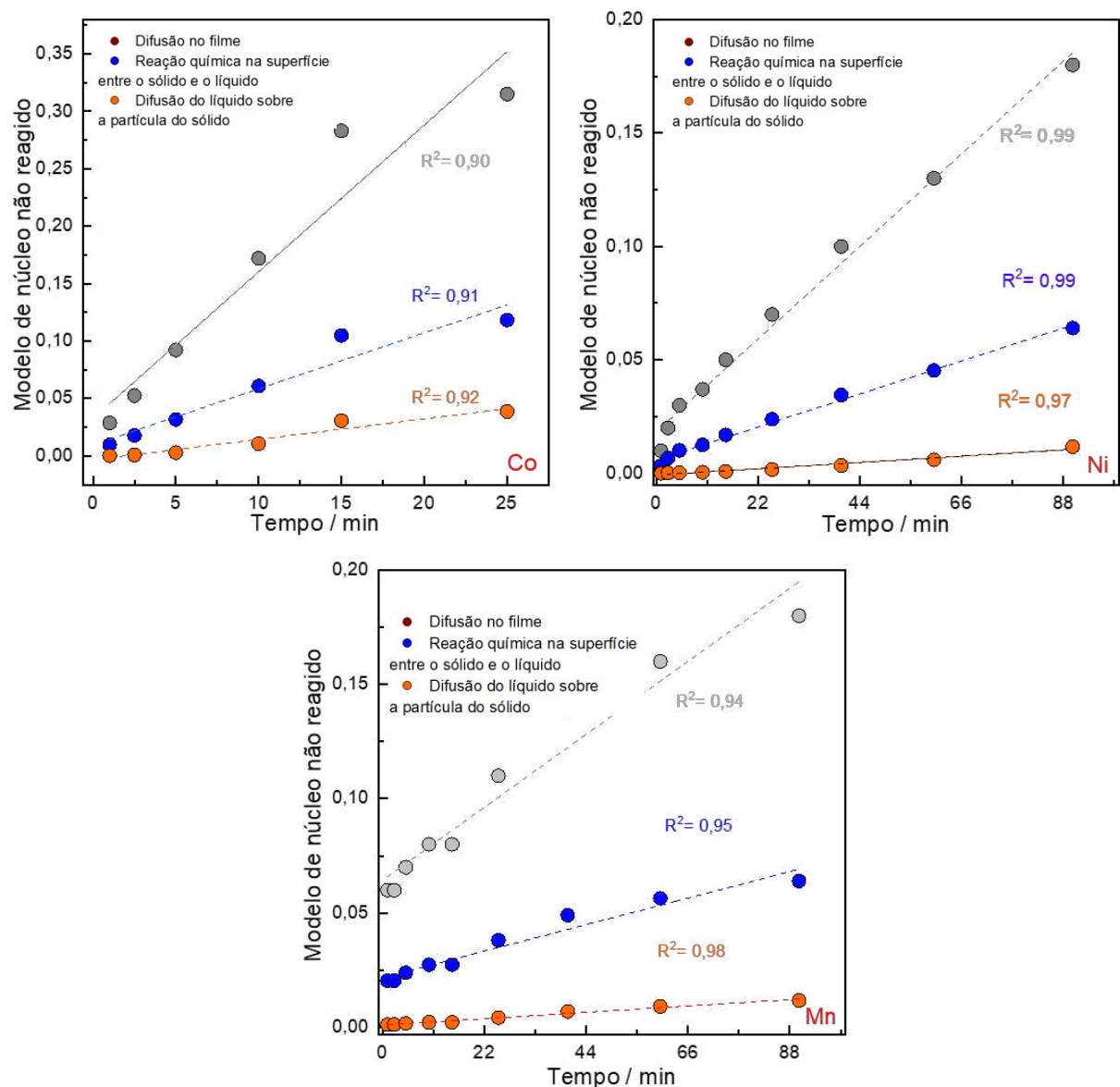


Figura 19: Avaliação do modelo de núcleo não reagido para o Co, Mn e Ni lixiviados.

De acordo com os valores obtidos de  $R^2$  para a lixiviação do Co, o ajuste para o modelo não foi muito bom em comparação aos valores de  $R^2$  obtidos pelos outros metais. O maior  $R^2$  foi 0,92 para a etapa de difusão do líquido sobre a partícula do sólido. Para a lixiviação do Mn, o melhor ajuste foi para a etapa que prevê a difusão do líquido sobre a partícula do sólido, tendo como valor  $R^2 = 0,98$ . Com base nos valores obtidos de  $R^2$  para a lixiviação do Ni, o ajuste do modelo foi ótimo para este metal, com um  $R^2 = 0,99$  para as etapas de difusão no filme e ocorrência de reação química na superfície do sólido.

#### 4.2.5 Estudo da razão sólido/ líquido

A razão sólido/líquido foi estudada com intuito de definir a melhor razão que lixivia a maior concentração de Co com a melhor seletividade. A lixiviação foi realizada usando o ES 50% [Ch]Cl: AcA (1:2) + 50% H<sub>2</sub>O, à 50°C durante 30 min, aumentando a razão S/L de 1/10 para 1/25. Essas condições foram usadas pois ainda não tinha realizado as análises dos ES no FTIR, onde foi visto que a 50% (m/m) de H<sub>2</sub>O possui a banda no número de onda 1638 cm<sup>-1</sup> devido a dissociação do ácido carboxílico e a banda em 1709 cm<sup>-1</sup> com menor intensidade por causa da redução do número de ligações entre HBA e HBD diante da presença de água que realizam ligações de hidrogênio. Estas bandas mostram a descaracterização do ES. Com base nisso, será necessário realizar este estudo utilizando uma porcentagem menor de água e uma temperatura menor (40°C), que de acordo com estudo da temperatura não ocorreu um aumento significativo da concentração de Co lixiviada e a seletividade se mantém quando aumenta a temperatura para 50°C. A Tabela 9 mostra os resultados das concentrações obtidas dos metais lixiviados na razão S/L: 1/25 em comparação com a razão S/L:1/10.

O resultado para Co foi diferente do esperado, ao aumentar a proporção molar, o esperado seria o aumento da concentração dos metais lixiviados, como foi visto em trabalhos reportados na literatura que utilizam uma razão S/L maior em relação ao que estava sendo estudado neste trabalho. Já para os outros metais ocorre um aumento da sua lixiviação com o aumento da proporção molar, como o Co não teve aumento,

esse resultado faz com que a razão S/L: 1/25 tenha uma seletividade menor em relação ao Co do que na razão S/L: 1/10.

Tabela 9: Concentração lixiviada dos metais variando a razão S/L.

Metal	Razão S/L	
	1/10 mol kg <sup>-1</sup>	1/25 mol kg <sup>-1</sup>
Co	1,49 ± 0,02	1,40 ± 0,06
Li	3,02 ± 0,02	3,18 ± 0,02
Mn	0,283 ± 0,009	0,321 ± 0,002
Ni	0,0850 ± 0,002	0,149 ± 0,004
Al	0,186 ± 0,003	0,230 ± 0,002
Cu	0,0064 ± 0,0001	0,0201 ± 0,0002

Diante destes resultados foi realizada a abertura completa do resíduo restante da lixiviação realizada nas condições estabelecidas. Esta etapa foi feita para buscar justificativas devido ao fato de não ocorrer mudança significativa na concentração lixiviada de Co quando varia a proporção sólido/líquido. A Tabela 10 mostra os resultados encontrados após a dissolução completa do pó restante.

Tabela 10: Abertura completa do pó restante da lixiviação.

Metal	[Restante do pó / água régia] / mol kg <sup>-1</sup>
Co	3,21 ± 0,04
Li	2,52 ± 0,02
Mn	1,06 ± 0,03
Ni	0,628 ± 0,007
Al*	-
Cu	0,02962 ± 0,00003

\* O Al não foi quantificado pois a lixiviação foi total para este metal.

Os resultados da Tabela 10 mostra que os metais não lixiviados ficam no pó restante, devido ao fechamento do balanço de massa quando somado o valor da

concentração da Tabela 9 + Tabela 10 e comparado com os valores da Tabela 5, que são os resultados da abertura completa do pó.

Ao verificar que não estava ocorrendo nenhum erro na lixiviação será necessário realizar o DRX do pó restante para analisar os óxidos presentes no pó restante e o motivo do Co não sere lixiviado.

#### 4.2.6 Aplicação das condições otimizadas

Após todo estudo realizado as condições ótimas estabelecidas para a lixiviação eficiente e seletiva do Co a partir do pó de bateria íon-Li estão sumariadas na Tabela 11.

Tabela 11: Condições otimizadas para a lixiviação do Co a partir do pó de bateria íon-Li.

Lixiviante	[Ch]Cl: AcA
Proporção molar (HBA:HBD)	1:2
Porcentagem de água	30 % (m/m)
Temperatura	40°C
Tempo	30 min

As condições apresentadas na Tabela 11 foram aplicadas num último passo de lixiviação e os resultados obtidos em termos de eficiência de lixiviação % (m/m) em comparação com a abertura completa realizada com água régia/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, estão representados na Figura 20:

De acordo com a Figura 20, o percentual de lixiviação obtido para os diferentes metais em % (m/m) foram: Co -  $32,6 \pm 0,2$ ; Li -  $49,8 \pm 0,5$ ; Mn -  $8 \pm 2$ ; Ni -  $7 \pm 3$ ; Al -  $37,101 \pm 0,003$  e Cu -  $33 \pm 2$ . A seletividade para o Co em relação (Co, Li, Mn e Ni) nessas condições otimizadas foi de  $0,336 \pm 0,007$ . Utilizando estas condições foi possível obter uma ótima pureza para (Co e Li) com 94,6 % (m/m) em relação aos demais metais (Co, Li, Mn, Ni, Al e Cu). Outras pesquisas alcançaram um potencial de lixiviação acima de 90% para o Co, mas em contrapartida os outros metais também são lixiviados em torno de 90%, o que diminui a seletividade. Por exemplo, em um estudo utilizaram um ES composto por [Ch]Cl:etilenoglicol (1:2) conseguiram recuperar do pó de bateria íon-Li 92,52 % de Co, 91,63 % de Li, 94,92 % de Ni e 95,47

% de Mn, usando uma temperatura de 180°C e no tempo de 24h.<sup>58</sup> Outro estudo, usou simultaneamente dois ácidos (0,5 mol kg<sup>-1</sup> de AcA e 0,2 mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico) para lixiviar pó de bateria íon-Li a 50°C durante 40 min, a recuperação foi mais de 98% de Co, Li, Mn e Ni.<sup>26</sup>

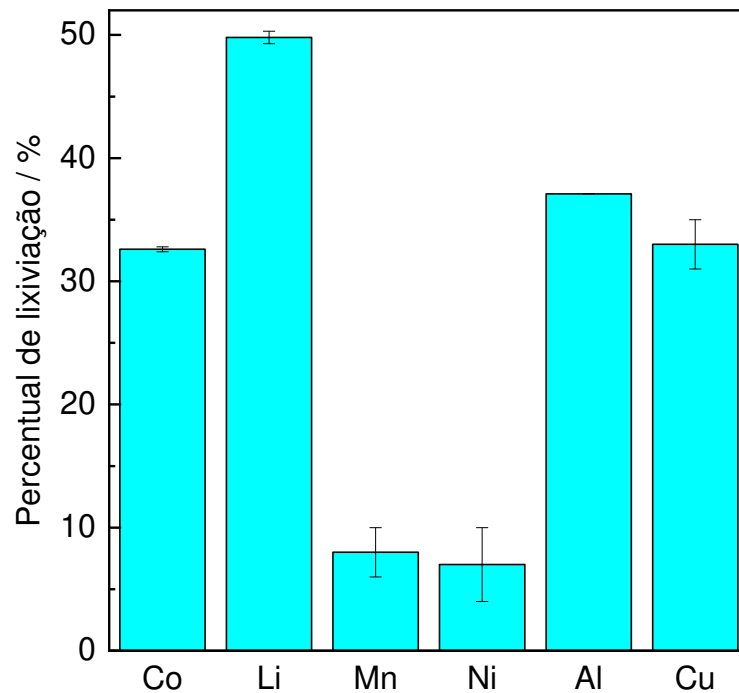


Figura 20: Eficiência de lixiviação % (m/m) nas condições ótimas: Lixivante - 70 % [Ch]Cl: AcA (1:2) + 30% H<sub>2</sub>O, tempo – 30 min, temperatura – 40°C e razão S/L: 1/10

Diante desses resultados se destaca as seguintes vantagens: a quantidade de ácido consumida é pequena, devido a porcentagem de água ser 30 % (m/m), o que torna o lixivante de baixo custo, a lixiviação seletiva do Co ocorre em um tempo curto (30 min), o que seria interessante para aplicações industriais, além de ter um gasto energético menor, visto que a temperatura de 40°C não é uma temperatura alta.

#### 4.2.7 Lixiviação sequencial

A lixiviação sequencial foi realizada com objetivo de aumentar o percentual de lixiviação do Co mas sem perder a seletividade em relação aos demais metais lixiviados. A lixiviação foi realizada usando o ES 50% [Ch]Cl: AcA (1:2) + 50% H<sub>2</sub>O, à

50°C durante 30 min, na razão S/L: 1/10. Conforme descrito no tópico 4.3.5, a lixiviação foi realizada nessas condições pois não sido feita a análise FTIR dos ES. Dessa forma, este estudo deverá ser realizado utilizando as novas condições ótimas estabelecidas. A Tabela 12 mostra os resultados obtidos em relação a lixiviação na etapa única:

Tabela 12: Concentração lixiviada dos metais na lixiviação sequencial em relação a etapa única.

	Água régia / mol kg <sup>-1</sup>	Lixiviação única etapa / mol kg <sup>-1</sup>	Lixiviação sequencial / mol kg <sup>-1</sup>
Co	4,66 ± 0,02	1,49 ± 0,02	1,76 ± 0,03
Li	5,68 ± 0,05	3,02 ± 0,02	3,72 ± 0,03
Mn	1,50 ± 0,02	0,283 ± 0,009	0,50 ± 0,01
Ni	0,794 ± 0,002	0,0850 ± 0,002	0,226 ± 0,000
Al	0,169 ± 0,000	0,186 ± 0,003	0,287 ± 0,003
Cu	0,0519 ± 0,0003	0,0064 ± 0,0001	0,0296 ± 0,002

Os resultados obtidos são diferentes do esperado, ao realizar a lixiviação sequencial esperava que tivesse um aumento da concentração lixiviada do Co, porém foi obtido praticamente o mesmo resultado. Além disso a concentração dos demais metais lixiviados aumentou, diminuindo conseqüentemente a seletividade do Co na lixiviação sequencial. Diante desses resultados é confirmado mais uma vez a importância de estudar o pó restante da lixiviação e os demais fatores que podem estar interferindo da lixiviação dos metais.

### 4.3 Propostas futuras

Diante dos resultados encontrados será necessário realizar novos estudos em busca de resultados ainda mais promissores. Como observado no espectro do FTIR e discutido no tópico 4.2, o ES a partir da concentração, 30% (m/m) de água começa a ter uma descaracterização do ES, este estudo precisa ser realizado em porcentagens de água menores, por exemplo, 10% e 20% (m/m) de água para verificar

melhor a influência dela no ES, visto que na literatura têm-se poucos trabalhos sobre o limite de água que pode ser adicionado no ES ([Ch]Cl: AcA (1:2)).

Outra questão que precisa ser verificada é o estudo da razão S/L nas condições ótimas e também o estudo da lixiviação sequencial, pois ambos estudos foram realizados utilizando o ES com 50% (m/m) de H<sub>2</sub>O e na temperatura de 50°C. Além disso é necessário quantificar os metais lixiviados em cada etapa da lixiviação sequencial ao invés de juntar todas etapas e realizar apenas uma única quantificação. Fazendo dessa forma será possível verificar a influência de cada etapa adicional do processo de lixiviação.

Para verificar o que ocorre tanto na lixiviação sequencial quanto no aumento da razão S/L, visto que o percentual de lixiviação dos metais continua praticamente o mesmo, principalmente para o Co, será necessário fazer o DRX com intuito de analisar os óxidos presentes que podem está influenciando na lixiviação do Co.

Para recuperação do Co, o trabalho propõe a eletrodeposição do metal utilizando o lixiviado nas condições ótimas. Este lixiviado é muito seletivo para Co devido as baixas concentrações de Ni e Cu, que poderiam influenciar no processo de recuperação do metal de interesse.

## 5 CONCLUSÃO

Neste estudo é possível lixiviar Co e Li de forma seletiva do pó de bateria íon-Li por meio de uso de solvente de baixo custo e biodegradável. Ao reutilizar Co de baterias íon-Li usadas, o trabalho está em linha com a economia circular, agregando valor aos produtos usados que seriam desperdiçados e poderiam ocasionar contaminações ao meio ambiente. Além de evitar a extração de matérias primas e esgotar as reservas deste metal.

O trabalho buscou as condições ótimas da lixiviação com intuito de propor um método com menor gasto de reagentes, consumo de energia e tempo. Após a otimização das condições para lixiviação do pó de bateria íon-Li foi possível definir um lixiviante eficiente e seletivo para Co e Li. O solvente eutético utilizado foi: 70 % [Ch]Cl: AcA (1:2) + 30% H<sub>2</sub>O na temperatura de 40°C e no tempo de 30 min. Diante dessas condições foi possível lixiviar  $(32,6 \pm 0,2)$  % (m/m) de Co e  $(49,8 \pm 0,4)$  % (m/m) de Li. O fator de seletividade do Co em relação (Co, Li, Mn e Ni) é  $0,336 \pm 0,007$  e a eficiência de lixiviação do (Co e Li) em relação aos demais metais (Co, Li, Mn, Ni, Cu e Al) é 94,6 % (m/m).

Ao conseguir lixiviar seletivamente o Co em relação aos metais de transição, usando este ES, evita que processos secundários sejam realizados e necessitem do uso de extratantes para separá-los. As condições ótimas estabelecidas também possuem baixo custo energético devido a temperatura não ser alta e o tempo de lixiviação ser curto, além de gastar uma quantidade pequena de ácido devido a adição de 30% de H<sub>2</sub>O e o ES empregado, [Ch]Cl: AcA (1:2) é um solvente eutético ambientalmente amigável e de baixo custo.

## 6 REFERÊNCIAS

1. NAYAKA, Girish Praveen et al. Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries. **Waste management**, v. 51, p. 234-238, 2016.
2. SCHAEFFER, Nicolas et al. Recovery of metals from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using unconventional solvents based on ionic liquids. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 13-15, p. 859-922, 2018.
3. ALMEIDA, Jenifer Rigo et al. Composition analysis of the cathode active material of spent Li-ion batteries leached in citric acid solution: A study to monitor and assist recycling processes. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 589-595, 2019.
4. MESHRAM, Pratima et al. Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids—A review. **Chemosphere**, v. 242, p. 125291, 2020.
5. PEETERS, Nand; BINNEMANS, Koen; RIAÑO, Sofía. Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents. **Green Chemistry**, v. 22, n. 13, p. 4210-4221, 2020.
6. SCHIAVI, Pier Giorgio et al. Selective Recovery of Cobalt from Mixed Lithium Ion Battery Wastes Using Deep Eutectic Solvent. **Chemical Engineering Journal**, p. 129249, 2021.
7. LIANG, Zhilin et al. Hydrometallurgical recovery of spent lithium ion batteries: environmental strategies and sustainability evaluation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 17, p. 5750-5767, 2021.
8. DUFFNER, Fabian et al. Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure. **Nature Energy**, v. 6, n. 2, p. 123-134, 2021.
9. DE OLIVEIRA DEMARCO, Jessica et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids. **Hydrometallurgy**, v. 190, p. 105169, 2019.
10. GEORGI-MASCHLER, Tim et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries. **Journal of power sources**, v. 207, p. 173-182, 2012.
11. JASKULA, Brian W. Minerals Yearbook: Lithium. **US Geological Survey (Reston, VA: US Department of the Interior and US Geological Survey, 2011)**, p. 44.1-44.11, 2010.
12. NATARAJAN, Subramanian; BAJAJ, Hari C. Recovered materials from spent lithium-ion batteries (LIBs) as adsorbents for dye removal: Equilibrium, kinetics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4631-4643, 2016.
13. WANG, Bin et al. Recycling LiCoO<sub>2</sub> with methanesulfonic acid for regeneration of lithium-ion battery electrode materials. **Journal of Power Sources**, v. 436, p. 226828, 2019.
14. WANG, Shubin et al. A novel method for screening deep eutectic solvent to recycle the cathode of Li-ion batteries. **Green Chemistry**, v. 22, n. 14, p. 4473-4482, 2020.
15. MOSSALI, Elena et al. Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. **Journal of environmental management**, v. 264, p. 110500, 2020.

16. ZHENG, Xiaohong et al. Spent lithium-ion battery recycling—Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite. **Waste management**, v. 60, p. 680-688, 2017.
17. CHAGNES, Alexandre; POSPIECH, Beata. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 7, p. 1191-1199, 2013.
18. RODRIGUEZ RODRIGUEZ, Nerea; MACHIELS, Lieven; BINNEMANS, Koen. p-Toluenesulfonic Acid-Based Deep-Eutectic Solvents for Solubilizing Metal Oxides. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 4, p. 3940-3948, 2019.
19. LI, Zheng et al. Separation of transition metals from rare earths by non-aqueous solvent extraction from ethylene glycol solutions using Aliquat 336. **Separation and Purification Technology**, v. 201, p. 318-326, 2018.
20. MARTINS, Mónia AR; PINHO, Simão P.; COUTINHO, João AP. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures. **Journal of Solution Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 962-982, 2019.
21. TRAN, Mai K. et al. Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries. **Nature Energy**, v. 4, n. 4, p. 339-345, 2019.
22. KHANDELWAL, Sarita; TAILOR, Yogesh Kumar; KUMAR, Mahendra. Deep eutectic solvents (DESS) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 345-386, 2016.
23. HUA, Yunhui et al. Ionization potential-based design of deep eutectic solvent for recycling of spent lithium ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 436, p. 133200, 2022.
24. ALTHAF, Shahana; BABBITT, Callie W.; CHEN, Roger. Forecasting electronic waste flows for effective circular economy planning. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 151, p. 104362, 2019.
25. BRESSANELLI, Gianmarco et al. Circular Economy in the WEEE industry: A systematic literature review and a research agenda. **Sustainable Production and Consumption**, v. 23, p. 174-188, 2020.
26. SETHURAJAN, Manivannan; GAYDARDZHIEV, Stoyan. Bioprocessing of spent lithium ion batteries for critical metals recovery—A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 165, p. 105225, 2021.
27. AWASTHI, Abhishek Kumar et al. Circular economy and electronic waste. *Nature Electronics*, v. 2, n. 3, p. 86-89, 2019.
28. YANG, Yue et al. On the sustainability of lithium ion battery industry—A review and perspective. **Energy Storage Materials**, v. 36, p. 186-212, 2021.
29. PONT, Ana; ROBLES, Antonio; GIL, Jose A. e-WASTE: everything an ICT scientist and developer should know. **IEEE Access**, v. 7, p. 169614-169635, 2019.
30. XAVIER, Lúcia Helena et al. Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining. **Resources Policy**, v. 74, p. 101467, 2021.
31. ZHENG, Xiaohong et al. A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries. **Engineering**, v. 4, n. 3, p. 361-370, 2018.

32. ORDOÑEZ, J.; GAGO, E. Jadraque; GIRARD, Aymeric. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 195-205, 2016.
33. ZHANG, Tao et al. Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: an approach by multi-analytical techniques. **Waste management**, v. 34, n. 6, p. 1051-1058, 2014.
34. GOODENOUGH, John B.; PARK, Kyu-Sung. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 4, p. 1167-1176, 2013.
35. BINNEMANS, Koen; JONES, Peter Tom. Solvometallurgy: an emerging branch of extractive metallurgy. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 3, p. 570-600, 2017.
36. MA, Yayun et al. A promising selective recovery process of valuable metals from spent lithium ion batteries via reduction roasting and ammonia leaching. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123491, 2020.
37. ENTEZARI-ZARANDI, Ali; LARACHI, Faïçal. Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents. **Journal of Rare Earths**, v. 37, n. 5, p. 528-533, 2019.
38. AN, Liang. **Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries**. Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2019.
39. MENG, Kui et al. Comparison of the Ammoniacal Leaching Behavior of Layered  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x= 1/3, 0.5, 0.8$ ) Cathode Materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 8, p. 7750-7759, 2019.
40. CHEN, Xiangping et al. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. **Journal of hazardous materials**, v. 326, p. 77-86, 2017.
41. YAO, Lu et al. Recycling and synthesis of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from waste lithium ion batteries using d, l-malic acid. **RSC Advances**, v. 6, n. 22, p. 17947-17954, 2016.
42. CHEN, Xiangping et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries. **Waste management**, v. 38, p. 349-356, 2015.
43. QIN, Hao et al. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications. **Green Energy & Environment**, v. 5, n. 1, p. 8-21, 2020.
44. NAYAKA, G. P. et al. Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. **Hydrometallurgy**, v. 151, p. 73-77, 2015.
45. LI, Li et al. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 21-27, 2012.
46. SUN, Liang; QIU, Keqiang. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Waste management**, v. 32, n. 8, p. 1575-1582, 2012.
47. DE ALMEIDA PONTES, Paula Virginia et al. Choline chloride-based deep eutectic solvents as potential solvent for extraction of phenolic compounds from olive leaves:

- Extraction optimization and solvent characterization. **Food Chemistry**, v. 352, p. 129346, 2021.
48. SMITH, Emma L.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. **Chemical reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 2014.
49. ABBOTT, Andrew P. et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains Electronic supplementary information (ESI) available: plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride (2: 1). See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b106357j>. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2010-2011, 2001.
50. SANTANA-MAYOR, Alvaro et al. Deep eutectic solvents. The new generation of green solvents in analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 134, p. 116108, 2021.
51. SANTOS, Luana Bastos et al. Deep eutectic solvents in liquid-phase microextraction: Contribution to green chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 146, p. 116478, 2022.
52. ROLDÁN-RUIZ, María Jesús et al. Highly Efficient p-Toluenesulfonic Acid-Based Deep-Eutectic Solvents for Cathode Recycling of Li-Ion Batteries. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 14, p. 5437-5445, 2020.
53. MILLIA, Luca et al. Bio-inspired choline chloride-based deep eutectic solvents as electrolytes for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 323, p. 44-48, 2018.
54. FLORINDO, Catarina et al. Hydrophobic deep eutectic solvents: a circular approach to purify water contaminated with ciprofloxacin. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 17, p. 14739-14746, 2019.
55. SILVA, Joana M. et al. Design of functional therapeutic deep eutectic solvents based on choline chloride and ascorbic acid. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 8, p. 10355-10363, 2018.
56. RAHMAN, Md Sajjadur et al. Formulation, structure, and applications of therapeutic and amino acid-based deep eutectic solvents: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114745, 2021.
57. SHISHOV, Andrey et al. Deep eutectic solvents are not only effective extractants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, p. 115956, 2020.
58. ABBOTT, Andrew P. et al. Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 36, p. 4214-4221, 2006.
59. ABBOTT, Andrew P. et al. The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 7, p. 2443-2449, 2012.
60. WANG, Kang et al. Efficient Recovery of Value Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by Combining Deep Eutectic Solvents and Coextraction. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2021.
61. CHEN, Yongming et al. Thermal treatment and ammoniacal leaching for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v. 75, p. 469-476, 2018.

62. WANG, Mengmeng et al. A Facile, Environmentally Friendly, and Low-Temperature Approach for Decomposition of Polyvinylidene Fluoride from the Cathode Electrode of Spent Lithium-ion Batteries. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 15, p. 12799-12806, 2019.
63. HANISCH, Christian et al. Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes. **Journal of cleaner production**, v. 108, p. 301-311, 2015.
64. FLORES, Eibar; NOVÁK, Petr; BERG, Erik J. In situ and operando Raman spectroscopy of layered transition metal oxides for li-ion battery cathodes. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, p. 82, 2018.
65. GROSS, Toni; HESS, Christian. Raman diagnostics of LiCoO<sub>2</sub> electrodes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 220-225, 2014.
66. LEWANDOWSKA, Renata; OKADA, Miyoko; NUMATA, Tomoko. Raman Spectroscopy Applied to the Lithium-ion Battery Analysis, 2014.
67. MARSHALL, Jean E. et al. On the solubility and stability of polyvinylidene fluoride. **Polymers**, v. 13, n. 9, p. 1354, 2021.
68. PAPP, Joseph K. et al. Poly (vinylidene fluoride)(PVDF) binder degradation in Li-O<sub>2</sub> batteries: a consideration for the characterization of lithium superoxide. **The journal of physical chemistry letters**, v. 8, n. 6, p. 1169-1174, 2017.
69. LIE, Jenni; TANDA, Stefani; LIU, Jhy-Chern. Subcritical water extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Molecules**, v. 25, n. 9, p. 2166, 2020.
70. CHENG, Eric Jianfeng et al. Elastic properties of lithium cobalt oxide (LiCoO<sub>2</sub>). **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 5, n. 2, p. 113-117, 2017.
71. JIANG, Youzhou et al. Pursuing green and efficient process towards recycling of different metals from spent lithium-ion batteries through Ferro-chemistry. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, p. 131637, 2021.
72. SHIH, Yu-Jen et al. Chemical leaching, precipitation and solvent extraction for sequential separation of valuable metals in cathode material of spent lithium ion batteries. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 100, p. 151-159, 2019.
73. MUSARIRI, Bruce et al. Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries. **Minerals Engineering**, v. 137, p. 108-117, 2019
74. PAGNANELLI, Francesca et al. Acid reducing leaching of cathodic powder from spent lithium ion batteries: glucose oxidative pathways and particle area evolution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3201-3207, 2014.
75. GRANATA, Giuseppe et al. Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. **Journal of Power Sources**, v. 206, p. 393-401, 2012.
76. DHIMAN, Soniya; GUPTA, Bina. Partition studies on cobalt and recycling of valuable metals from waste Li-ion batteries via solvent extraction and chemical precipitation. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 820-832, 2019.
77. SHAFIE, Muhammad Hakimin; YUSOF, Rizana; GAN, Chee-Yuen. Synthesis of citric acid monohydrate-choline chloride based deep eutectic solvents (DES) and

- characterization of their physicochemical properties. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 111081, 2019.
78. SATTAR, Rabia et al. Recycling of end-of-life  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  batteries for rare metals recovery. **Environmental Engineering Research**, v. 25, n. 1, p. 88-95, 2020.
79. AL-DAWSARI, Jiyad N. et al. Fitting of experimental viscosity to temperature data for deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 310, p. 113127, 2020.
80. KIM, Kwiyoung et al. Selective cobalt and nickel electrodeposition for lithium-ion battery recycling through integrated electrolyte and interface control. **Nature communications**, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2021.
81. DAI, Yuntao et al. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. **Food chemistry**, v. 187, p. 14-19, 2015.
82. PACHUTA, Kevin G.; PENTZER, Emily B.; SEHIRLIOGLU, Alp. Cation deficiency associated with the chemical exfoliation of lithium cobalt oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 9, p. 5603-5612, 2019.
83. AMPHLETT, J. T. M.; CHOI, Sungyeol. The effect of increasing water content on transition metal speciation in deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 332, p. 115845, 2021.
84. HAMMOND, Oliver S. et al. Resilience of malic acid natural deep eutectic solvent nanostructure to solidification and hydration. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 31, p. 7473-7483, 2017.
85. BEHERA, S. S.; PARHI, P. K. Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid. **Separation and Purification Technology**, v. 160, p. 59-66, 2016.
86. NATARAJAN, Subramanian; BORICHA, Arvind B.; BAJAJ, Hari C. Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v. 77, p. 455-465, 2018.
87. GAO, Wenfang et al. Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries—process development and kinetics evaluation. **Journal of cleaner production**, v. 178, p. 833-845, 2018.
88. XUAN, Wen et al. New insights in the leaching kinetics of cathodic materials in acidic chloride media for lithium-ion battery recycling. **Hydrometallurgy**, v. 204, p. 105705, 2021.
89. LIDDELL, KNona C. Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation. **Hydrometallurgy**, v. 79, n. 1-2, p. 62-68, 2005.