



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GABRIEL GONZAGA DOS SANTOS

UM ESTUDO DA PIRÓLISE REDUTIVA DO CATODO
NMC532 DE BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO
COM E SEM A ADIÇÃO DO MATERIAL DO ÂNODO.

GABRIEL GONZAGA DOS SANTOS

UM ESTUDO DA PIRÓLISE REDUTIVA DO CATODO
NMC532 DE BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO
COM E SEM A ADIÇÃO DO MATERIAL DO ÂNODO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio.

Londrina
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

G118u Santos, Gabriel Gonzaga dos.

Um estudo da pirólise redutiva do catodo NMC532 de baterias descartadas de íons de lítio com e sem a adição do material do ânodo / Gabriel Gonzaga dos Santos. - Londrina, 2024.
90 f. : il.

Orientador: Jair Scarminio.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.
Inclui bibliografia.

1. Baterias de íons de lítio - Tese. 2. Pirólise redutiva - Tese. 3. NMC532 - Tese. I. Scarminio, Jair. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

GABRIEL GONZAGA DOS SANTOS

**UM ESTUDO DA PIRÓLISE REDUTIVA DO CATODO
NMC532 DE BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO
COM E SEM A ADIÇÃO DO MATERIAL DO ÂNODO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof.^a Dra. Stephany Pires da Silva
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 27 de fevereiro de 2024.

*A todos aqueles que de alguma forma
estiveram e estão próximos de mim,
fazendo esta vida valer cada vez mais a
pena, dedico essa conquista.*

AGRADECIMENTOS

Durante estes anos de mestrado, marcados por intenso estudo, esforço e dedicação, gostaria de expressar minha profunda gratidão às pessoas que me acompanharam e foram fundamentais para a realização deste sonho.

Agradeço especialmente aos meus pais, Ademar e Célia, por terem sido os pilares mais importantes ao longo desta jornada e por continuarem sendo até hoje. Sem o apoio e estímulo deles, nada disso teria sido possível ou sequer começado.

Agradeço de forma incondicional à minha noiva Alexia, pelo amor, constante presença, incentivo e paciência, fazendo-me acreditar que posso mais do que imagino.

Agradeço ao professor Jair, meu orientador, pelo incondicional apoio e disponibilidade, pela compreensão em relação a algumas dilações, pelo aconselhamento assertivo e pelo estímulo constante, os quais contribuíram significativamente para minha formação.

Agradeço a todos os grandes amigos que adquiri durante todo esse período, desde a graduação até então, aos quais não me atrevo a listar, pois certamente seria injusto em esquecer de alguém.

Agradeço também ao Laboratório FILMAT, aos Laboratórios Multusuário LARX e ESPEC e à agência de fomento CAPES pelos recursos para a realização deste trabalho.

“O conhecimento é finito, o desconhecido, infinito; intelectualmente estamos numa ilhota no meio de um oceano ilimitado de inexplicabilidade. Nossa função em cada geração é reivindicar um pouco mais de terra firme”

T. H. Huxley

SANTOS, Gabriel Gonzaga dos. **Um estudo da pirólise redutiva do catodo NMC532 de baterias descartadas de íons de lítio com e sem a adição do material do ânodo.** 2024. 90 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

RESUMO

Para processar adequadamente a enorme quantia de baterias de íons de lítio (BILs) esgotadas que têm sido geradas atualmente, métodos e processos de reciclagem mais eficientes, de menor custo e menos poluidores vêm sendo constantemente pesquisados. Entre os métodos propostos recentemente, a pirólise redutiva à base de carbono tem se destacado-pela simplicidade e alta eficiência na recuperação do lítio das BILs na forma do carbonato Li_2CO_3 , além de reduzir os estados de oxidação dos demais metais, facilitando sua posterior recuperação por processos hidrometalúrgicos. O Li_2CO_3 é então separado dos demais produtos por simples lavagem com água. Apesar dos notáveis avanços, a técnica ainda carece de estudos mais aprofundados, em particular a identificação e quantificação dos produtos da pirólise e das suas reações em função da dosagem de carbono reativo e da temperatura das reações. Assim, este trabalho apresenta um estudo experimental da pirólise redutiva do catodo $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC532) em função de temperaturas reacionais até 800 °C, utilizando o *carbon black* e o PVDF presentes no catodo (carbono nativo - CN) como dosagem mínima de carbono reacional e sob a adição de 5% em massa do material do ânodo como fonte extra de carbono (CE). Medidas de DRX revelaram que a fase NMC532 se mantém estável até 500 °C, independentemente da concentração de carbono. Sob o carbono nativo, o NMC532 é parcialmente decomposto em 550 °C, mas já gerando o carbonato de Li. Em 600 °C o NMC532 é totalmente decomposto nas fases $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$, $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$, Ni metálico e Li_2CO_3 em maior concentração. A 700 e 800 °C nenhum produto novo foi obtido das pirólises. Sob a adição de CE, os produtos da pirólise do NMC532 a 550 e 600 °C foram os mesmos obtidos sob o CN, além de grafite não reagido. Em 700 °C, o Li_2CO_3 é a única fase contendo Li e em sua maior concentração, além dos produtos CoO, MnO, Ni e Co e grafite residual. Em 800 °C o CoO é reduzido para Co, restando as fases MnO, Ni e Co metálicos uma diminuição na concentração de Li_2CO_3 por sua volatilização. Medidas *in-situ* e *ex-situ* da massa dos produtos das pirólises por TG/DSC e balança analítica mostraram um aumento da massa em torno de 550 a 700 °C devido a formação do Li_2CO_3 pela captura do CO_2 gasoso gerado em reações com o CN e CE. Análises de FTIR dos produtos das pirólises confirmaram a formação do Li_2CO_3 e a dependência da sua concentração com a temperatura e concentração de carbono reacional. Observou-se ainda uma correlação entre as variações do modo vibracionais na região dos óxidos metálicos com os óxidos identificados por DRX nas diferentes pirólises. O estudo mostrou então que nas pirólises com o CN nem todo lítio do catodo NMC532 é recuperado como carbonato, independente da temperatura reativa. Por outro lado, sob adição de 5% CE, todo Li é convertido na pirólise a 700 °C em Li_2CO_3 e o Ni, Mn e Co em produtos metálicos ou monóxidos.

Palavras-chave: Baterias de íons de lítio; pirólise redutiva; NMC532;

SANTOS, Gabriel Gonzaga dos. **A study of reductive pyrolysis of the NMC532 cathode of discarded lithium-ion batteries with and without the addition of anode material.** 2024. 90 f. Dissertation (Master's degree in Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2024.

ABSTRACT

In order to properly process the huge amount of exhausted lithium-ion batteries (LIBs) that are currently being generated, more efficient, lower-cost and less polluting recycling methods and processes are constantly being researched. Among the recently proposed methods, carbon-based reductive pyrolysis has stood out for its simplicity and high efficiency in recovering lithium from LIBs in the form of Li_2CO_3 carbonate, as well as reducing the oxidation states of the other metals, facilitating their subsequent recovery by hydrometallurgical processes. Li_2CO_3 is then separated from the other products by simple washing with water. Despite the notable advances, the technique still lacks more in-depth studies, in particular the identification and quantification of the pyrolysis products and their reactions depending on the dosage of reactive carbon and the temperature of the reactions. Therefore, this work presents an experimental study of the reductive pyrolysis of the $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532) cathode as a function of reaction temperatures up to 800 °C, using the carbon black and PVDF present in the cathode (native carbon - NC) as the minimum dosage of reactive carbon and under the addition of 5% by mass of the anode material as an extra carbon source (EC). XRD measurements revealed that the NMC532 phase remains stable up to 500 °C, regardless of the carbon concentration. Under native carbon, NMC532 is partially decomposed at 550 °C, but already generating Li carbonate. At 600 °C, NMC532 is completely decomposed into the phases $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$, $\text{Li}_{0.185}\text{Co}_{0.815}\text{O}$, metallic Ni and Li_2CO_3 in higher concentration. At 700 and 800 °C, no new products were obtained from the pyrolysis. Under the addition of EC, the pyrolysis products of NMC532 at 550 and 600 °C were the same as those obtained under NC, plus unreacted graphite. At 700 °C, Li_2CO_3 is the only phase containing Li and in its highest concentration, as well as the products CoO , MnO , Ni and Co and residual graphite. At 800 °C, CoO is reduced to Co, with the MnO , Ni and Co metallic phases remaining and a decrease in the concentration of Li_2CO_3 due to its volatilization. In-situ and ex-situ measurements of the mass of the pyrolysis products by TG/DSC and analytical balance showed an increase in mass around 550 to 700 °C due to the formation of Li_2CO_3 by capturing the gaseous CO_2 generated in reactions with NC and EC. FTIR analysis of the pyrolysis products confirmed the formation of Li_2CO_3 and the dependence of its concentration on the reaction temperature and carbon concentration. A correlation was also observed between the vibrational mode variations in the metal oxide region and the oxides identified by XRD in the different pyrolysis. The study then showed that in pyrolysis with NC, not all the lithium from the NMC532 cathode is recovered as carbonate, regardless of the reaction temperature. On the other hand, with the addition of 5% EC, all Li is converted in the pyrolysis at 700 °C into Li_2CO_3 and Ni, Mn and Co into metallic products or monoxides.

Key-words: Lithium-ion batteries; reductive pyrolysis; NMC532.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Previsão da demanda do mercado global para aplicação de BILs em GWh.....	19
Figura 2 –	Produção global dos principais materiais utilizados na confecção de BILs	20
Figura 3 –	Esquema dos principais componentes de uma célula de BIL	21
Figura 4 –	Principais rotas de reciclagem de BILs esgotadas e os respectivos produtos finais obtidos	24
Figura 5 –	Variação da energia livre de Gibbs de uma reação no estado padrão, Δ_rG° , com a temperatura, para as quatro combinações possíveis do sinal aritmético de Δ_rH° e Δ_rS°	40
Figura 6 –	Difratograma de raios X e refinamento pelo método de Rietveld da mistura dos materiais extraídos dos (a) catodos e dos (b) ânodos das BILs descartadas.....	44
Figura 7 –	Diagrama de Gibbs no estado padrão para os sistemas (a) C-O, (b) Li-C-O, (c) Ni-C-O, (d) Co-C-O e (e) Mn-C-O	51
Figura 8 –	Curvas simultâneas de TG, DTG e DSC resultantes da decomposição térmica da mistura dos materiais dos (a) catodos e dos (b) ânodos	54
Figura 9 –	Difratogramas de raios X dos produtos das pirólises redutivas do NMC/CN realizados de 100 à 500 °C sob fluxo de 0,1 L min ⁻¹ de Ar por 60 min.....	56
Figura 10 –	Parâmetros obtidos dos refinamentos pelo método de Rietveld dos produtos da pirólise redutiva do NMC/CN realizados de 100 à 500 °C sob fluxo de 0,1 L min ⁻¹ de Ar por 60 min.....	57
Figura 11 –	Difratogramas de raios X dos produtos da pirólise redutiva do NMC/CN realizados em 550, 600, 700 e 800 °C sob fluxo de 0,1 L	

..... min ⁻¹ de Ar por 60 min.....	59
Figura 12 – Difratogramas de raios X dos produtos das pirólises redutivas do NMC/CN+CE realizados de 100 à 500 °C sob fluxo de 0,1 L min ⁻¹ de Ar por 60 min.....	60
Figura 13 – Parâmetros obtidos dos refinamentos pelo método de Rietveld dos produtos da pirólise redutiva do NMC/CN+CE realizadas de 100 à 500 °C sob fluxo de 0,1 L min ⁻¹ de Ar por 60 min.....	61
Figura 14 – Difratogramas de raios X dos produtos da pirólise redutiva do NMC/CN+CE realizados em 550, 600, 700 e 800 °C sob fluxo de 0,1 L min ⁻¹ de Ar por 60 min.....	63
Figura 15 – Evolução do Mn no composto $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$ em função da temperatura da pirólise redutiva do NMC/CN+CE realizados em 550, 600, 700 e 800 °C	64
Figura 16 – Modelo reacional ilustrativo da pirólise redutiva do NMC532 na presença de carbono.....	67
Figura 17 – Variação da perda de massa dos produtos sólidos obtidos nas pirólises do redutivas do NMC/CN e NMC/CN+CE	69
Figura 18 – Espectros de transmitância no infravermelho por transformada de Fourier da pirólise redutiva do NMC/CN em diferentes temperaturas (a) na faixa de 400 à 4000 cm ⁻¹ , (b) na faixa correspondente às vibrações do CO_3^{2-} e (c) na faixa das vibrações do Me-O.....	72
Figura 19 – Espectros de transmitância no infravermelho por transformada de Fourier da pirólise redutiva do NMC/CN+CE em diferentes temperaturas (a) na faixa de 400 à 4000 cm ⁻¹ , (b) na faixa correspondente às vibrações do CO_3^{2-} e (c) na faixa das vibrações do Me-O.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais empresas reciclagem de baterias ao redor do mundo e suas respectivas capacidade de processamento e processos (M: Mecânico, P: Pirometalúrgico e H: Hidrometalúrgico) de reciclagem adotados em sua realidade industrial	26
Tabela 2 – Estudos anteriores sobre redução carbotérmica de diferentes materiais catódicos.....	30
Tabela 3 – Relação entre os sinais das propriedades termodinâmicas e a espontaneidade de um processo	35
Tabela 4 – Efeito da temperatura na espontaneidade de reações.....	39
Tabela 5 – Análise da composição química da mistura dos materiais extraídos dos catodos identificados por EDXRF	43
Tabela 6 – Concentrações em massa relativa das fases cristalinas dos produtos das pirólises redutivas do NMC/CN realizados em 550, 600, 700 e 800 °C	60
Tabela 7 – Concentrações em massa relativa das fases cristalinas dos produtos das pirólises redutivas do NMC/CN+CE realizados em 550, 600, 700 e 800 °C	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2WV	Veículo de Duas Rodas (do inglês, <i>Two-Wheeler Vehicle</i>)
AIE	Agência Internacional de Energia
BEV	Veículo Elétrico a Bateria (do inglês, <i>Battery Electric Vehicle</i>)
BILs	Baterias de Íons de Lítio
CAGR	Taxa Composta de Crescimento Anual (do inglês, <i>Compound Annual Growth Rate</i>)
CMC	Carboximetilcelulose (do inglês, <i>Carboxymethyl Cellulose</i>)
CN	Carbono Nativo
DMC	Carbonato de Dimetila (do inglês, <i>Dimethyl Carbonate</i>)
DEC	Carbonato de Dietila (do inglês, <i>Diethyl Carbonate</i>)
DTG	Termogravimetria Derivada (do inglês, <i>Derived Thermogravimetry</i>)
EC	Carbonato de Etileno (do inglês, <i>Ethylene Carbonate</i>)
EDXRF	Fluorescência de raios X por energia dispersiva (do inglês, <i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i>)
EMC	Carbonato de Etila Metila (do inglês, <i>Ethyl Methyl Carbonate</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
FHEV	Veículo Elétrico Híbrido Completo (do inglês, <i>Full Hybrid Electric Vehicle</i>)

ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LSEV	Veículo Elétrico de Baixa Velocidade (do inglês, <i>Low-Speed Electric Vehicle</i>)
MHEV	Veículo Elétrico Híbrido Leve (do inglês, <i>Mild Hybrid Electric Vehicle</i>)
MP-AES	Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma por Microondas (do inglês, <i>Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>)
PHEV	Veículo Elétrico Híbrido Plug-in (do inglês, <i>Plug-in Hybrid Electric Vehicle</i>)
PE	Polietileno (do inglês, <i>Polyethylene</i>)
PP	Polipropileno (do inglês, <i>Polypropylene</i>)
PVDF	Fluoreto de polivinilideno (do inglês, <i>Polyvinylidene Fluoride</i>)
RC	Redução Carbotérmica
SEI	Eletrólito Sólido de Interface (do inglês, <i>Solid Electrolyte Interface</i>)
TG	Termogravimetria (do inglês, <i>Thermogravimetry</i>)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (do inglês, <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

G	Energia livre de Gibbs
H	Entalpia
P	Pressão
S	Entropia
T	Temperatura
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta_r G^\circ$	Variação da energia livre de Gibbs da reação no estado padrão
$\Delta_f G^\circ$	Variação da energia livre de Gibbs de formação no estado padrão
$\Delta_r G_T^\circ$	Variação da energia livre de Gibbs de reação no estado padrão a uma temperatura T
ΔH	Variação da entalpia
ΔH_{sis}	Variação da entalpia do sistema
$\Delta_f H^\circ$	Variação da entalpia de formação no estado padrão
$\Delta_r H^\circ$	Variação da entalpia de reação no estado padrão
ΔS	Variação da entropia
ΔS_{sis}	Variação da entropia do sistema
ΔS_{univ}	Variação da entropia do universo
ΔS_{vizin}	Variação de entropia da vizinhança
$\Delta_f S^\circ$	Variação da entropia de formação no estado padrão
$\Delta_r S^\circ$	Variação da entropia de reação no estado padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	COMPOSIÇÃO ESTRUTURAL E PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS BILs	21
1.2	ESTADO DA ARTE DA RECICLAGEM INDUSTRIAL DE BILs	23
2	MOTIVAÇÃO E PROPOSTA DE TRABALHO	28
3	OBJETIVOS.....	32
3.1	OBJETIVOS GERAIS.....	32
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.1	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	33
4.2	PRÉ-TRATAMENTO DAS BILs DESCARTADAS.....	33
4.3	PIRÓLISE E REDUÇÃO CARBOTÉRMICA	34
4.3.1	Energia livre de Gibbs	34
4.3.1.1	Variações da energia livre padrão de reação	36
4.3.1.2	Energia livre e a dependência da temperatura de espontaneidade	37
4.3.2	Forno Reativo.....	40
4.4	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DAS MISTURAS CATÓDICAS E ANÓDICAS .	43
5.2	ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO LiMnO ₂	45
5.2.1	Análise termodinâmica das reações de redução carbotérmica do material eletroativo Li _{1,0} Ni _{0,5} Mn _{0,3} Co _{0,2} O ₂	46
5.3	ANÁLISES TÉRMICAS DAS MISTURAS DOS MATERIAIS DOS CATODOS E ÂNODOS POR TG, DTG E DSC.....	52
5.4	PRODUTOS DA PIRÓLISE REDUTIVA DO NMC532	56
5.4.1	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A PIRÓLISE REDUTIVA DO NMC/CN	56

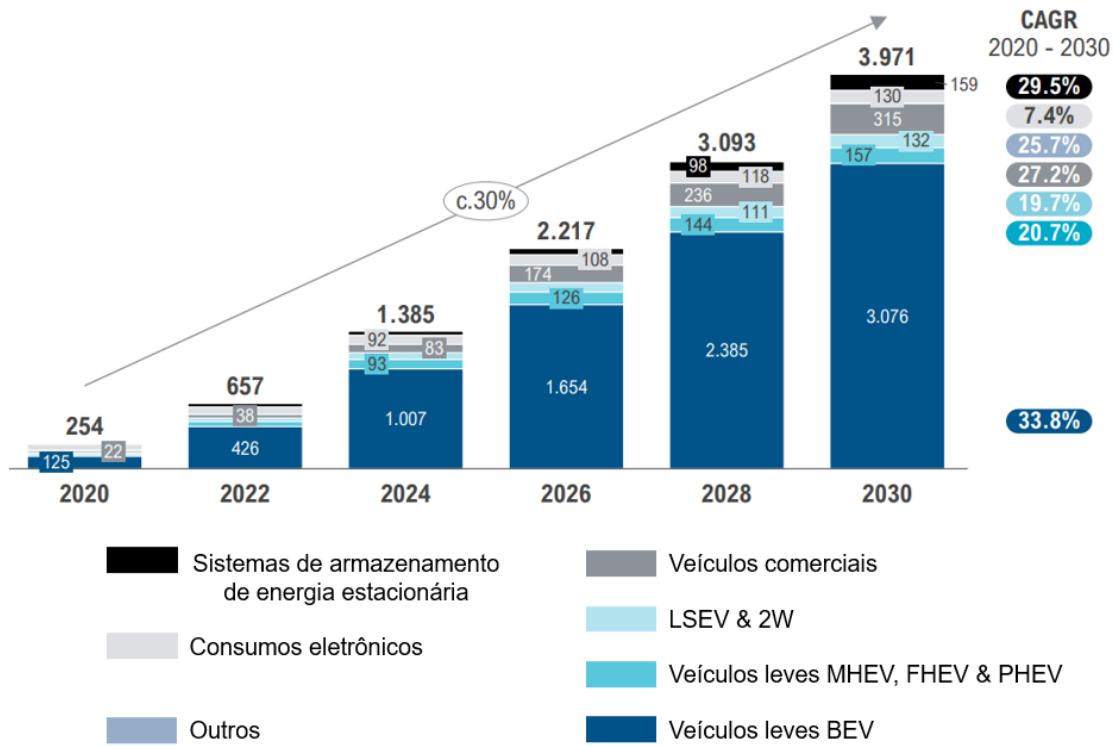
5.4.2	EFEITO DA ADIÇÃO DO MATERIAL DO ÂNODO NA PIRÓLISE REDUTIVA DO NMC/CN+CE EM DIFERENTES TEMPERATURAS	60
5.5	MODELO REACIONAL DA PIRÓLISE REDUTIVA DO NMC532 NA PRESENÇA DE CARBONO	65
5.6	MEDIDAS <i>EX-SITU</i> DA VARIAÇÃO DA MASSA NAS REAÇÕES CARBOTÉRMICAS	68
5.7	ANÁLISE ESPECTRAL NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	70
6	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS.....	76
	APÊNDICES	85
	APÊNDICE A – Propriedades Termodinâmicas no Estado Padrão.....	86
	APÊNDICE B – Cartões Cristalográficos.....	87
	ANEXOS	88
	ANEXO 1 – Artigos Publicados	89

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a principal causa do aquecimento global é atribuída ao gás de efeito estufa CO₂, que é amplamente produzido pela combustão de fontes de energia fóssil^[1]. Com o objetivo de reduzir as emissões de CO₂ e estabilizar a temperatura média global, diversos países ao redor do mundo comprometeram-se por meio de acordos internacionais como Protocolo de Quioto^[2], Acordo de Paris^[1], Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU^[2], Pacto Ecológico Europeu^[3], Plano Horizonte Europa^[3], entre outros, em realizar uma transição verde para a produção e utilização de energia limpa, incluindo a utilização de recursos energéticos renováveis, por exemplo, energia solar ou eólica, bem como transportes livres de emissões. Ambas as fontes de energia dependem de tecnologias adequadas de conversão e armazenamento, quer devido à produção intermitente de energia, quer devido a necessidades de fontes de energia móveis.^[1]

O armazenamento de energia eletroquímica na forma de baterias recarregáveis representa nesse aspecto a solução mais eficiente para vários tipos de aplicações, incluindo sistemas de armazenamento móveis e estacionários.^[4] Em 1991, a comercialização da tecnologia de baterias de íons de lítio (BILs) estabeleceu um novo marco na história do armazenamento de energia e estimulou ao longo dos anos o desenvolvimento contínuo e melhoria de novos materiais para as BILs, alcançando maiores capacidade e estabilidade eletroquímica e menores custo. Hoje, as BILs não são apenas empregadas como fonte de energia de dispositivos eletrônicos portáteis móveis (smartphones, laptops, tablets, etc.), mas também como a tecnologia mais promissora e adequada para os diferentes tipos de veículos elétricos e híbridos, sistemas de armazenamento de energia estacionário e outros dispositivos eletroeletrônicos.^[5,6] O sucesso e desenvolvimento contínuo das BILs podem ser verificados através de previsões da taxa composta de crescimento anual (CAGR, do inglês Compound Annual Growth Rate) de 30% de 2020 a 2030, onde as BILs para aplicações de mobilidade responderão pela grande maioria da demanda em 2030 – cerca de 3.680 GWh, como observado na Figura 1, uma tendência não surpreendente, visto que aplicações em mobilidade cresce continuamente.^[7]

Figura 1 - Previsão de demanda do mercado global para aplicação de BILs em GWh.



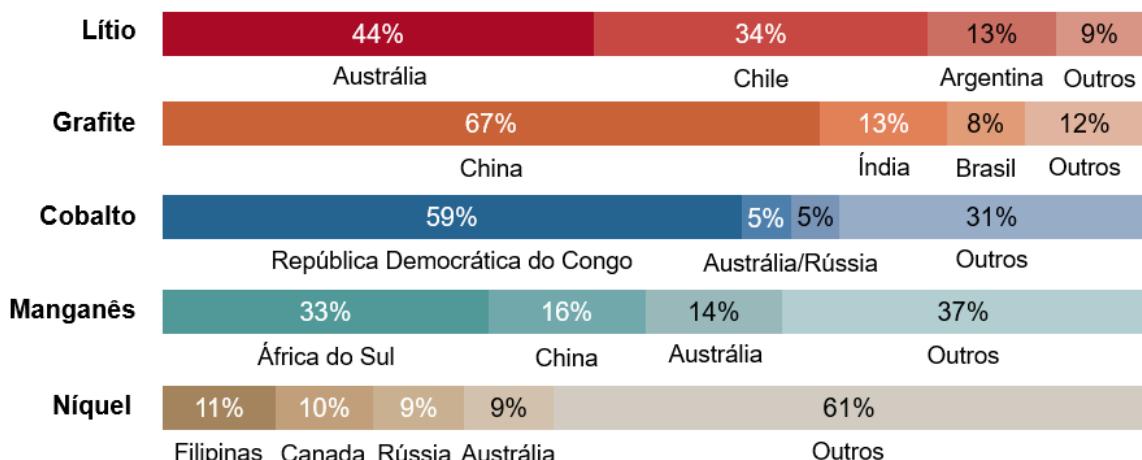
Fonte: Adaptado de [7].

À medida que o mundo passou a fazer uso das aplicações das BILs, tanto sua fabricação quanto seu descarte tornaram-se temas cada vez mais discutíveis do ponto de vista econômico, social e ambiental.^[8] As BILs contêm materiais tóxicos que se descartadas inadequadamente ao fim de suas vidas úteis podem causar grave poluição ambiental e representar uma ameaça à saúde humana. A Agência Internacional de Energia (AIE), por exemplo, prevê que no próximo ano cerca de 264 mil toneladas de resíduos BILs sejam gerados podendo-se chegar até 8 milhões de toneladas no ano de 2040.^[4, 9-11] Deve-se considerar ainda que as BILs empregam em sua composição uma quantidade significativa de metais escassos e de alto custo relativo.^[12]

Desse modo, olhando para um futuro não muito distante, todos os mercados baseados na tecnologia de BILs terão de enfrentar grandes desafios, uma vez que a produção, consumo e consequentemente descarte aumentarão fortemente. A produção dos materiais presentes nos componentes das BILs consome grandes quantidades de energia nos processos que usam forno de alta

temperatura (refinaria de metal, síntese de material ativo, etc.) e na montagem das células eletroquímicas (controle de umidade, secagem do eletrodo, etc.). A situação futura do abastecimento da matéria prima usada na fabricação das BILs é especialmente crítica e já preocupante.^[4] Por exemplo, prevê-se a escassez de alguns elementos usados na fabricação das BILs, particularmente àqueles que são menos abundantes na natureza ou estão disponíveis em depósitos minerais presentes em apenas alguns lugares do mundo, conferindo-lhes status de materiais estratégicos.^[13] De todos os elementos presentes nas BILs o Co, Li e o Grafite são frequentemente considerados como matéria prima crítica para a sua produção, devido as suas reservas limitadas e/ou distribuição desigual ao redor do mundo^[3,14] como mostra a Figura 2. Mais da metade do cobalto disponível no mundo vem da República Democrática do Congo. A Austrália e o Chile juntos controlam 78% da produção de lítio, enquanto a China controla 67% do grafite natural do mundo.^[13] Como resultado, desastres naturais, guerras, decisões políticas ou financeiras de governos ou companhias podem alterar de forma impactante a disponibilidade desses materiais bem como seu valor de mercado.^[8]

Figura 2 - Produção global dos principais materiais utilizados na confecção de BILs.



Fonte: Adaptado de [13].

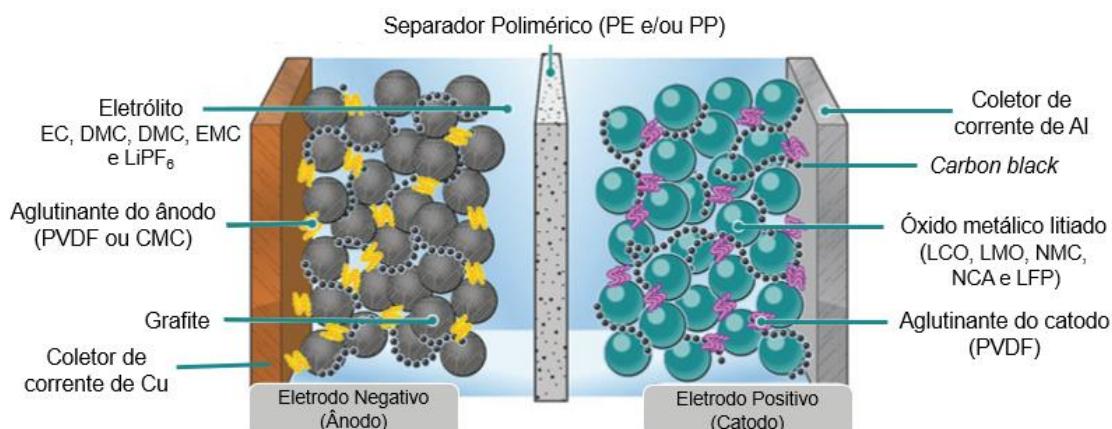
Tendo esses desafios em vista, a reciclagem de BILs esgotadas auxilia na conservação e sustentabilidade dos recursos naturais, mitiga o impacto ambiental advindos da sua produção e descarte e garante um processamento mais seguro de materiais perigosos. Em vista disso várias iniciativas estão em andamento para aumentar a taxa de reciclagem de BILs esgotadas, incluindo programas

governamentais e esforços do setor privado. Além disso, um número crescente de empresas está se especializando no campo da reciclagem de BILs, e muitas estão desenvolvendo processos de reciclagem mais eficientes e econômicos. Devido então à crescente demanda por BILs e às previsões de custos cada vez maiores de seus materiais constituintes é crucial desenvolver abordagens eficientes e de baixo custo relativo para a reciclagem de BILs esgotadas.

1.1 COMPOSIÇÃO ESTRUTURAL E PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS BILs

As BILs são baterias recarregáveis que embora sejam construídas de diferentes tamanhos e formas, operam sob os mesmos princípios. Uma BIL é constituída de uma ou mais células, com cada célula individual funcionando para produzir eletricidade. Uma única célula consiste basicamente de quatro componentes principais: o ânodo (eletrodo negativo), o catodo (eletrodo positivo), o separador e o eletrólito^[2,10], conforme mostrado na Figura 3. Esses componentes por sua vez são empilhados ou enrolados e colocados dentro de um invólucro.^[3,5]

Figura 3 – Esquema dos principais componentes de uma célula de BIL.



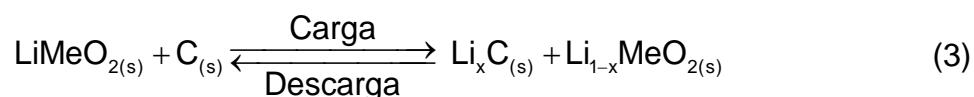
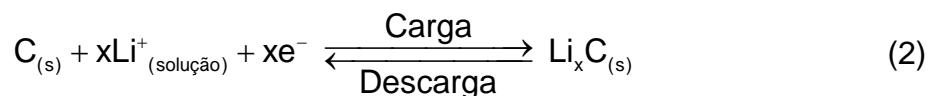
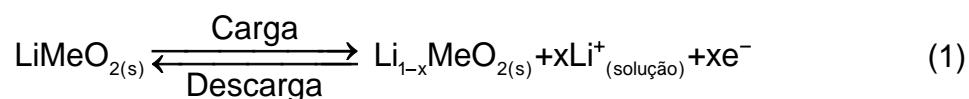
Fonte: Adaptado de [1].

O catodo e o ânodo são constituídos de materiais eletroativos na forma de pós aos quais são incorporados *carbon black* para aumentar a condutividade elétrica. Os pós são formatados como uma camada aderida a seus respectivos coletores de corrente por meio de um aglutinante orgânico. Em sua maioria, os óxidos metálicos litiados (LiMeO_2) como LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCA) e LiFePO_4 (LFP) são os principais materiais eletroativos catódicos, enquanto a folha de alumínio (Al) desempenha o

papel de coletor de corrente. O material eletroativo anódico, utiliza-se grafite, acompanhado por uma folha de cobre (Cu) como coletor de corrente.^[10,14] Fluoreto de polivinilideno (PVDF) e carboximetilcelulose (CMC) são normalmente usados para aglutinar o material eletroativo aos coletores de corrente do catodo e ânodo, respectivamente.^[15] O eletrólito é formado por sais de lítio como o hexafluorofosfato de lítio (LiPF₆) e perclorato de lítio (LiClO₄) dissolvidos por misturas de carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC) e/ou carbonato de etila metila (EMC). O separador é feito de um material polimérico poroso normalmente, polietileno (PE) ou polipropileno (PP), enquanto o invólucro onde os componentes da bateria ficam inseridos, são fabricados em plástico, aço inoxidável ou saco plástico aluminizado.^[5-6, 16]

Quando as BILs estão em operação nos processos descarregamento e carregamento, o íon de lítio (Li⁺) transita entre o catodo e o ânodo, causando a conversão mútua entre energia elétrica e energia química, e realizando o armazenamento e a liberação de energia. Neste processo, os materiais do ânodo e do catodo são os principais locais de reação do Li⁺, com o material eletroativo do catodo contendo originalmente a quantidade de íons de Li⁺ que poderão ser intercalados e deintercalados entre os eletrodos.^[5] Durante os processos de carga e descarga, o Li⁺ em movimento livre é o elemento ativo da reação. O eletrólito fornece um meio para o movimento do Li⁺ entre os eletrodos devendo ter boa condutividade iônica e alta fluidez.^[6] O separador é utilizado para evitar autodescarga ou mesmo curto-círcuito entre os eletrodos sendo permeável ao movimento do Li⁺ no eletrólito.

As reações químicas que ocorrem no catodo, ânodo e a reação geral são descritas pelas Equações (1), (2) e (3), respectivamente.



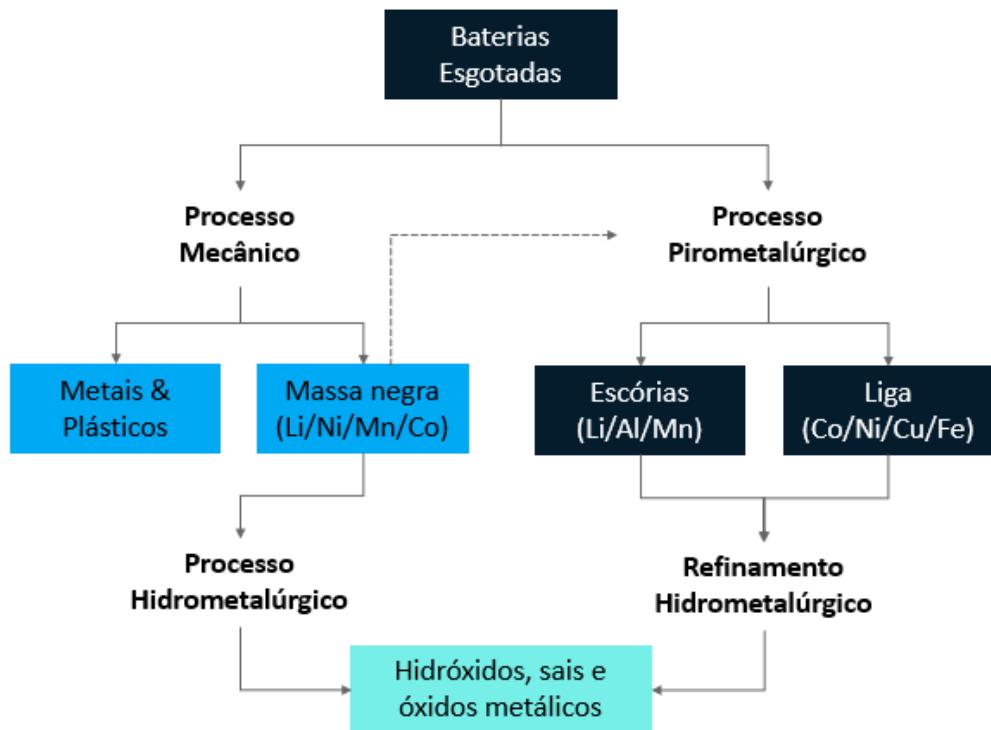
onde x descreve a fração molar dos íons Li⁺ dentro dos eletrodos e Me é um metal de transição.

1.2 ESTADO DA ARTE DA RECICLAGEM INDUSTRIAL DE BILs

A reciclagem de BILs requer uma sequência de diferentes processos para separar e recuperar os diferentes tipos de materiais presentes nos componentes da bateria.^[17] Essas sequências de processos são descritas a seguir como rotas de reciclagem. O material eletroativo do catodo e do ânodo são vistos como o componente chaves a serem recuperados, e consequentemente, a grande maioria dos processos de reciclagem referem-se a técnicas e métodos dirigidas a estes materiais.^[17] Entre os processos de reciclagem três rotas podem ser identificadas: a mecânico-física, a pirometalúrgica e a hidrometalúrgica.^[3, 17-18]

Os processos mecânicos-físicos de reciclagem de BILs iniciam-se com a cominuição, envolvendo britagem e moagem para a liberação dos materiais e componentes das BILs.^[18] Posteriormente, os fragmentos dos materiais e componentes são separados e classificados com base em suas propriedades físicas, através de operações unitárias como peneiramento, separação magnética e correntes parasitas, levando em consideração características como tamanho das partículas, forma, densidade, e propriedades elétricas e magnéticas.^[10,17,19] As frações comuns obtidas consistem em frações plásticas, frações de peças fundidas em aço (invólucros metálicos) e de Al e Cu dos coletores de corrente, respectivamente, e uma fração fina denominada *black mass* (do inglês, massa negra), composta pelos materiais dos eletrodos.^[3,10] Geralmente, no processamento mecânico, essas frações são concentradas para posterior tratamento metalúrgico.^[19] Com exceção da massa negra, todas as demais frações obtidas podem ser direcionadas para processos de reciclagem industrial já estabelecidos. A massa negra, por sua vez, é a fração mais valiosa do processamento mecânico devido alto teor de Li, Ni, Mn e Co. Devido à sua composição química complexa e altamente variável, não se encaixa na maioria dos processos metalúrgicos disponíveis industrialmente. A massa negra pode ser tratada diretamente por processos piro e/ou hidrometalúrgicos^[20], sendo ambas as abordagens seguidas industrialmente, conforme observado na Figura 4.

Figura 4 – Principais rotas de reciclagem de BILs esgotadas e os respectivos produtos finais obtidos.



Fonte: Adaptado de [20].

A reciclagem pirometalúrgica pode usar a massa negra como matéria-prima, mas, ao contrário do processamento hidrometalúrgico, não necessariamente a exige.^[20] A pirometallurgia é o único processo que permite a versatilidade de processar BILs esgotadas de diferentes geometrias e composições químicas, e até mesmo outros tipos de baterias como Ni-hidreto metálico (NiMH), níquel cádmio (NiCd), pilhas alcalinas, entre outras.^[3,21] Além disso, é o processo mais maduro tecnologicamente em escala industrial, tornando-o capaz de processar grandes fluxos de BILs esgotadas.^[22] Normalmente durante o processo, as BILs esgotadas ou a somente a massa negra obtida mecanicamente são fundidas diretamente em um forno em altas temperaturas (1000 a 1500 °C) para a decomposição e redução dos compostos metálicos com ou sem a implementação de aditivos e a queima de materiais orgânicos, visando somente a produção de ligas metálicas de Co-Ni-Cu-Fe para a comercialização direta e a produção de escórias de Li, Al, Mn que é tipicamente dirigida a mercados de baixa qualidade.^[3,10,17,19,21,23-25] Tanto a liga quanto a escória metálica podem ser posteriormente refinadas por meio de operações hidrometalúrgicas para a recuperação e separação seletiva dos

metais na forma de hidróxido, sais e óxidos.^[10,26] Esse processo é propenso a gerar grande quantidade de emissões nocivas (compostos de flúor, orgânicos tóxicos e alguns gases de efeito estufa) sendo necessários custos adicionais para o tratamento dos gases de escape.^[3,10,26]

A hidrometalurgia, baseada em processos químicos em meio aquoso, é frequentemente utilizada como etapa final em cadeias de produção devido à sua capacidade de gerar produtos de alta qualidade com baixo consumo energético e emissão reduzida de gases tóxicos.^[19] Os processos hidrometalúrgicos compreendem três etapas principais: a lixiviação, separação e purificação.^[10,19,24,25,27] Na primeira etapa os metais são dissolvidos, geralmente por meio de ácidos, bases ou sais inorgânicos, e posteriormente, na segunda e terceira etapa são separados e purificados por meio de técnicas de precipitação química, extração por solvente, cristalização, troca iônica e/ou eletrólise, resultando em hidróxidos, sais e óxidos metálicos.^[17,24,25,28] No entanto, as baixas taxas de recuperação purificação ainda representam desafios em escala industrial, visto que ao longo desses processos, é crucial otimizar e controlar rigorosamente parâmetros como a concentração de reagentes, faixa de pH, temperatura e tempo reacionais, entre outros, a fim de alcançar o máximo rendimento e pureza dos metais recuperados, tornando o processo altamente complexo.^[26] Além disso, o uso de reagentes químicos caros e potencialmente tóxicos, juntamente com a grande geração efluentes, que requerem posterior processamento, tornam o processo hidrometalúrgico relativamente custoso quando comparado com os demais.^[17,27,28]

Em todo o mundo, esses diferentes processos de reciclagem são adotados (e às vezes integradas entre si) por diferentes empresas, que processam BILs como sua alimentação principal ou como um insumo secundário, resultando em diferentes eficiências de reciclagem e pureza de materiais recuperados.^[3,29,30] A Tabela 1 resume as principais empresas de reciclagem de BILs ao redor do mundo relatando suas respectivas capacidades de processamento por ano e processos de reciclagem adotados em sua linha industrial, de acordo com as informações declaradas da literatura científica. Como se pode observar algumas empresas que adotam a combinação de dois ou mais processos estão organizadas em centros deslocados, que realizam a coleta de BILs e a separação mecânica da massa negra, que é então tratada em uma única instalação piro ou hidrometalúrgica, minimizando o custo de transporte e os riscos inflamáveis. Outras empresas interrompem o

processo de reciclagem na massa negra, que depois é direcionada a outras empresas de reciclagem.

Embora várias tecnologias de reciclagem de baterias estejam atualmente disponíveis, nenhuma delas oferece uma solução perfeita para este problema. Por conta disso, tem havido um crescente esforço da comunidade científica e industrial em criar e viabilizar novas técnicas de reciclagem de BILs esgotadas, que sejam eficientes no processo de recuperação dos componentes, menos poluidoras, tenham pouco ou nenhum impacto ambiental e na saúde de seres vivos e de baixo custo.

Tabela 1 - Principais empresas reciclagem de baterias ao redor do mundo e suas respectivas capacidade de processamento e processos (M: Mecânico, P: Pirometalúrgico e H: Hidrometalúrgico) de reciclagem adotados em sua realidade industrial.

Companhia Localização (Cid., País)	Tipo de bateria reciclada	Capacidade (tons / ano)	Processo de Reciclagem
Li-Cycle Gilbert, AZ, US.	BIL	10.000	M
Rochester, NY, US.	BIL	5.000	M
Kingston, ON, CA.	BIL	5.000	M
Tuscaloosa, AL, US.	BIL	60.000	H
Akkuser Oy Nivala, FI.	BIL	1.000 – 4.000	M, P, H
Batrec Industrie AG Wimmis, CH.	BIL	200	M
Euro Dieuze Industrie Dieuze, FR.	BIL	200	M
Redux Recycling GmbH Bremerhaven, DE.	BIL	10.000	M
Offenbach, DE.	BIL	50.000	P, H
Erasteel Recycling (Valdi) Commentry, FR.	BIL	20.000	P
Nippon Recycle Centre Corp. Osaka, JP	BIL, NiCd, NiMH e AA	5.000	P
Inmetco Ellwood, PA, US.	BIL e NiMH	6.000	P
GRS Batteries Hamburg, DE.	BIL	-----	P
Retriev Technologies Trail, BC, CA.	BIL	3.500 - 4.500	M, H
Ohio, US.	BIL	4.000	M, H
Recupyl Valibat Grenoble, FR.	BIL	110 - 300	M, H

SNAM Viviez, FR	BIL, NiMH e NiCd	300	M, P
Kobar Haman, KR.	BIL, NiCd e NiMH	800 – 1.200	M, P
Duesenfeld GmbH Wendeburg, DE	BIL	1.500 – 3.000	M, H
RecycLiCo Surrey, BC, CA.	BIL	150	M, H
Neometals West Perth, AU	BIL	10.000	M, H
Northvolt AB Frederikstad, NO Stockholm, SE.	BIL BIL	8.000 -----	M, H M, H
Fortum Oyj Harjavalta, FI. Gotemburgo, SE.	BIL BIL	3.000 10.000	M, H M, H
SungEel HiTech Gunsan, KR.	BIL	8.000	M, H
Huayou Cobalt Zhejiang, CN.	BIL	65.000	M, H
Guanghua Sci-Tech Guangdong, CN.	BIL	10.000 à 12.000	M, H
Brupn Recycling Tech. Human, CN.	BIL, NiMH	10.000 à 30.000	M, H
Tele Battery Recycling Shenzhen, CN.	BIL	3.000	M, H
JX Nippon Mining and Metals Tsuruga, JP	BIL	5.000	M, H
Umicore Valeas Hoboken, BE.	BIL	7.000 à 12.000	P, H
Glencore (Xstrata) Baar, CH.	BIL	3.000 à 7.000	P, H
Sony & Sumitomo Namie, JP.	BIL	150	P, H
Dowa Eco-System Co Ltd Tóquio, JP	BIL	1.000 - 6.500	P, H
Primobius Recycling GmbH Hilchenbach, DE.	BIL	3650	M, P, H
Shenzhen Green Eco Manufacturer Hi Tech (GEM) Jingmen, CN	BIL e NiMH	20.000 à 30.000	M, P, H
Accurec Recycling GmbH Krefeld, DE.	BIL	4.000 à 6.000	M, P, H
Highpower International Shenzhen, CN	BIL, NiMH	10.000	M, P, H

Fonte: Compilado de [3, 5, 9, 17, 24, 26, 31].

2 MOTIVAÇÃO E PROPOSTA DE TRABALHO

Dentre os métodos propostos mais recentes, a pirólise redutiva a base de carbono, comumente chamada de redução carbotérmica (RC) têm-se destacado pela alta eficiência na recuperação do Li do material do catodo das BILs na forma de carbonato de lítio (Li_2CO_3) e, ao mesmo tempo, por reduzir os estados de oxidação dos metais presentes nos catodos, facilitando sua recuperação posterior por técnicas hidrometalúrgicas.^[32-37] Em comparação com os processos piro e hidrometalúrgicos tradicionais, esta abordagem resolve em partes o problema de altas temperaturas, altos custos operacionais, alta poluição secundária e baixas taxas de recuperação/separação e purificação de metais presentes nas BILs, visto ser uma técnica economicamente viável e de baixo impacto ambiental.

Na última década tem havido um extensivo estudo teórico e experimental da técnica da redução carbotérmica como parte do processo de reciclagem de BILs descartadas. Diferentes fontes de carbono (C) têm sido usadas nesses estudos, como grafite comercial,^[38-48] carvão coque^[49], e lignito^[50,51], *carbon black*^[52], gás CO_2 ^[50,53], PVDF^[54], diferentes tipos de biomassa^[55-59], material do ânodo^[53,60,61] e entre outras, conforme relatado na Tabela 2. Tem sido analisado os efeitos da temperatura e tempo de permanência de reação, da dosagem de carbono e do fluxo do gás inerte, quando utilizado, nos produtos das reações carbotérmicas, em especial na eficiência da recuperação do lítio como carbonato.^[62] As técnicas empregadas nas análises dos produtos das reações incluem difração de raios X *ex-situ* e *in-situ*^[61,63-66]; análises térmicas por TG e DSC^[49,67-70]; análises espectroscópicas como FTIR e XPS^[44,60,61,71-73]; analisadores de gases para identificar os produtos gasosos da pirólise^[33,74]; métodos de análise de elementos como ICP-OES e MP-AES, entre outras.^[32-37]

Apesar dos notáveis avanços no conhecimento obtido nos estudos da redução carbotérmica como técnica de reciclagem, estudos mais aprofundados são necessários, particularmente sobre os produtos resultantes das reações de redução carbotérmica e suas cinéticas em função da dosagem da massa relativa do material do catodo e do ânodo, quando este é usado como fonte de carbono para a redução. Além disso os mecanismos envolvendo as transformações da estrutura cristalina do material do catodo nas reações carbotérmicas não estão ainda totalmente esclarecidos, sendo então essencial novos estudos para otimizar a

eficiência da técnica garantindo sua viabilidade operacional e econômica em escala industrial.

Portanto, neste trabalho propomos realizar um estudo experimental sobre a pirólise redutiva a base de carbono do material do catodo $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC532) extraído de BILs descartadas em função da dosagem do material do ânodo usado como fonte de carbono, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Em especial, analisamos os resultados da pirólise do material do catodo sem a presença de carbono extra, ou seja, apenas com o carbono nativo (CN) provenientes do *carbon black* (CB) condutor e do ligante orgânico, ambos presentes no material do catodo. Esse estudo foi estimulado pelo fato que esta ser a menor dosagem possível de carbono na redução do material do catodo e, curiosamente, até onde pudemos saber nenhum estudo foi feito até o momento nessa condição. Para comparação, foi feito também um estudo experimental da pirólise redutiva do material do catodo com 5% em massa do material do ânodo (grafite). Os diferentes produtos obtidos dessas pirólises nos permitiram formular uma modelo da transformação da estrutura do NMC532 até os produtos das pirólises.

Tabela 2 - Estudos anteriores sobre redução carbotérmica de diferentes materiais catódicos.

Material do Catódico	Redutor	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Atmosfera	Produtos Sólidos Finais Obtidos	Ref.
LCO	Grafite	1000	30	N ₂	C, Co, Li ₂ CO ₃	[38]
NMC	Lignito	650	180	Ar	Ni, Co, MnO, Li ₂ CO ₃	[50]
NMC	Lignito	550	180	CO ₂	Ni, Co, MnO, Li ₂ CO ₃	[51]
LCO	Grafite	900	180	Vácuo	C, Co, Li ₂ CO ₃	[39]
NMC (111, 532, 622)	Carvão coque	650	30	Ar	Ni, Co, NiO, MnO, Li ₂ CO ₃	[49]
NMC (111, 532, 622)	<i>Carbon black</i>	550	30	Ar	Ni, Co, NiO, MnO, Li ₂ CO ₃	[52]
LCO	Grafite	700	30	Vácuo	Co, CoO, Li ₂ CO ₃	[40]
LCO, LMO, LNO	Grafite	700	45	N ₂	Co, CoO, Ni, NiO, Mn, Mn ₃ O ₄ , Li ₂ O, Li ₂ CO ₃	[41]
NMC	Grafite (Ânodo)	600	180	Ar	CoO, NiO, MnO e Li ₂ CO ₃	[60]
NMC	Grafite	650	60	Ar	Ni, Co, (NiO) _x (MnO) _y , Li ₂ CO ₃	[48]
LCO, LMO, NMC	Grafite	700	30	Vácuo	C, Co, CoO, Ni, NiO, MnO, Li ₂ CO ₃	[42]
LMO	Grafite	800	45	N ₂	MnO, Li ₂ CO ₃	[43]
NMC532	Grafite	600	120	N ₂	Co, CoO, Ni, NiO, MnO, Li ₂ CO ₃	[44]
LMO	Grafite	600	30	Ar	C, MnO, Mn ₃ O ₄ e Li ₂ CO ₃	[45]
NMC111	Grafite	A/M	15	N ₂	Ni, Co, MnO, Li ₂ CO ₃	[46]
NMC111	Grafite	800	30	N ₂	NiO, Ni, CoO, Co, MnO, C e Li ₂ CO ₃	[71]

Continuação

NMC622	Crofton weed	800	0	N ₂	Co, Ni, MnO, Li ₂ CO ₃	[55]
NMC811	Grafite (Ânodo)	800	180	N ₂ /CO ₂	C, Ni, Co, MnO e Li ₂ CO ₃	[53]
NMC (111, 811)	PVDF e acetylene black	600	120	Ar	Co, CoO, Ni, NiO, Li ₂ CO ₃	[54]
NMC	SC e SC _p ¹	600	120	N ₂	Ni, NiO, Co, MnO e Li ₂ CO ₃	[56]
LMO	Grafite (Ânodo)	500	60	N ₂	MnO, Li ₂ CO ₃	[61]
NMC111	Grafite	600	120	Ar	NiO, Co ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , MnO ₂ e Li ₂ CO ₃	[47]
NMC	WAP ²	700	120	Ar	Ni, Co, MnO e Li ₂ CO ₃	[57]
LCO	CS, RS e SD ³	700	30	N ₂	CoO, C e Li ₂ CO ₃	[59]
NMC	SMN ⁴	700	25	Vácuo	Ni, Co, MnO e Li ₂ CO ₃	[58]
LCO	Grafite	600	120	Ar	CoO, C e Li ₂ CO ₃	[37]
NMC	SAG ⁵	700	60	Ar	C, Ni, Co, MnO e Li ₂ CO ₃	[74]

¹ SC: Carbono sintetizado (do inglês, *synthesized carbon*) e SC_p: Carbono sintetizado pirolisado (do inglês, *pyrolyzed synthesized carbon*).

² WAP: Pó residual de Areca (do inglês, *waste areca powder*).

³ CS: Talo de milho (do inglês, *corn stalk*), RS: Palha de arroz (do inglês, *rice straw*) e SD: Pó de serra (do inglês, *saw dust*).

⁴ SMN: Cascas de nozes de macadâmia (do inglês, *shells of macadamia nuts*).

⁵ SAG: Grafite gasto do ânodo (do inglês, *spent anode graphite*).

Fonte: o próprio autor.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudo experimental da pirólise redutiva a base de carbono do material do catodo extraído de BILs apenas com o carbono nativo (CN) e com a adição de carbono extra (CE), proveniente do material do ânodo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Seleção, abertura e extração do material eletroativo de BILs esgotas.
- ✓ Pirólise redutivas a base de carbono apenas com carbono nativo e com 5% em massa de carbono extra proveniente do material do ânodo.
- ✓ Estudo e investigação da evolução térmica, da estrutura cristalina, transições de fases cristalográficas utilizando técnicas de fluorescência e difração de raios X, refinamento Rietveld, análise termogravimétrica, termogravimétrica diferencial e calorimetria de varredura diferencial e espectroscopia no infravermelho dos materiais eletroativos como extraídos e dos produtos resultantes das pirólises redutivas.
- ✓ Descrição de uma modelo reacional para a pirólise redutiva do NMC532 na presença de carbono.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Um total de 20 baterias de íons de lítio (BILs), de formato cilíndrico, modelo 18650 e marca desconhecida, provenientes de um pacote de baterias de um patinete elétrico descartado, foram gentilmente cedidos pela empresa brasileira GM&C Soluções em Logística Reversa e Reciclagem LTDA.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS BILs DESCARTADAS

Por segurança, antes de qualquer processamento, as BILs foram previamente descarregadas até 3,0 V com auxílio de potenciómetro (Arbin Instrument, BT200/MSTAT8000) e, em seguida, abertas manualmente para a remoção do rolo de componentes internos, composto pelos eletrodos (catodo e ânodo) e separador embebidos pelo eletrólito, o qual foi recuperado por evaporação térmica à 100 °C em vácuo e condensação em armadilha de nitrogênio líquido. Após a remoção do eletrólito o rolo dos componentes permaneceu em capela sob exaustão por 24 h para evaporação do eletrólito remanescente. Após isso, os componentes do rolo foram separados entre si resultando nas tiras do catodo, ânodo e separador polimérico.

Os materiais eletroativos dos catodos, formados pela mistura de óxidos metálicos litiados, carbon black e aglutinante, foram extraídos através da dissolução da folha de alumínio por uma solução alcalina de NaOH, 2,0 M, proporção sólido/líquido de 100 g L⁻¹ e tempo reacional de 2 h em temperatura ambiente e posteriormente filtrados utilizando um filtro de membrana de éster de celulose com 0,45 µm de abertura de poro.^[75,76]

Os materiais eletroativos dos ânodos, formados pela mistura de grafite, carbon black e aglutinante, aderentes a folha de cobre foram separados por cavitação ultrassônica em água deionizada por 30 min e posteriormente aquecida à 100 °C para evaporação.^[75]

Após retirados, das vinte baterias, os pós dos materiais dos catodos e ânodos foram secos em uma estufa, selecionados por granulação em uma peneira

vibratória (Bertel, N 2403) sob malha de 170 mesh (abertura de 90 µm), misturados e manualmente homogeneizados, perfazendo um total de cerca de 337 g de catodos e 187 g de ânodos, respectivamente.

4.3 PIRÓLISE E REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

Como o objetivo principal deste trabalho é analisar os produtos resultantes da pirólise redutiva do material do catodo NMC532 com e sem a presença de carbono extra, foi feita uma modelagem termodinâmica da variação da energia livre de Gibbs no estado padrão das possíveis reações que possam ocorrer pela pirólise em função da temperatura reacional. Essa abordagem teórica foi concebida como uma ferramenta para compreender e auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nos experimentos das pirólises e ainda para selecionar e prever as condições ideais da redução carbotérmica.

Os dados termodinâmicos no estado padrão utilizados para desenvolver essa modelagem foram extraídos do CRC Handbook of Chemistry and Physics e estão detalhados no Apêndice A. A consistência dos resultados teóricos foi investigada através da comparação com os resultados experimentais obtidos nas pirólises realizadas. Esse processo visou assegurar a validade e confiabilidade da abordagem teórica adotada, fornecendo uma base sólida para a interpretação dos resultados experimentais e para a identificação das condições ideais de redução carbotérmica.

4.3.1 Energia livre de Gibbs

Um dos desafios de usar a segunda lei da termodinâmica para determinar se um processo é espontâneo ou não, é que devemos determinar as mudanças de entropia do sistema e do entorno (vizinhança). Uma abordagem alternativa envolvendo uma nova propriedade termodinâmica definida em termos de propriedades do sistema foi introduzida no final do século XIX pelo matemático americano Josiah Willard Gibbs^[77]. Essa nova propriedade chamada de energia livre de Gibbs (G) (ou simplesmente energia livre), é definida em termos de entalpia (H) e entropia (S) de um sistema como:

$$G = H - TS \quad (4)$$

A energia livre é uma função de estado e, à temperatura (T) e pressão (P) constantes, a variação da energia livre (ΔG) é expressa da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5)$$

onde podemos entender a relação entre essa propriedade do sistema e a espontaneidade de um processo usando a expressão da segunda lei da termodinâmica:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{vizin}} = \Delta S_{\text{sis}} + \left(\frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T} \right)$$

Multiplicando ambos os lados por $-T$, e reorganizando obtém-se:

$$-T \Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}} \quad (6)$$

Comparando as Equações (5) e (6), vemos que a variação da energia livre em um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes, ΔG , é igual a $-T \Delta S_{\text{univ}}$. Sabemos que para processos espontâneos, ΔS_{univ} é positivo. Assim, o sinal de ΔG fornece-nos informações extremamente valiosas sobre a espontaneidade de processos que ocorrem a temperatura e pressão constantes. Se tanto T quanto P são constantes, a relação entre o sinal de ΔG e a espontaneidade de um processo é como segue descrito na Tabela 3.

Tabela 3 - Relação entre os sinais das propriedades termodinâmicas e a espontaneidade de um processo.

ΔS_{univ}	ΔG	Característica do processo:
> 0	< 0	Espontâneo
$= 0$	$= 0$	Em equilíbrio
< 0	> 0	Não espontâneo

Fonte: Adaptado de [77].

4.3.1.1 Variações da energia livre padrão de reação

A energia livre é uma função de estado, portanto seu valor depende apenas das condições dos estados inicial e final do sistema que sofreu alguma mudança. Uma abordagem conveniente e comum para o cálculo de mudanças de energia livre para reações físicas e químicas é o uso de compilações de dados termodinâmicos de estados padrões, amplamente disponíveis na literatura.^[77,78] O método envolve o uso de entalpias e entropias padrão para calcular as mudanças de energia livre padrão de reação de acordo com a seguinte relação,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (7)$$

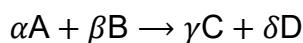
onde a variação das entalpias e entropias no estado padrão de uma reação é a soma das entalpias e entropias de formação dos produtos menos as entalpias e entropias de formação dos reagentes.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_n n \Delta_f H^\circ (\text{Produtos}) - \sum_m m \Delta_f H^\circ (\text{Reagentes}) \quad (8)$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_n n \Delta_f S^\circ (\text{Produtos}) - \sum_m m \Delta_f S^\circ (\text{Reagentes}) \quad (9)$$

onde n e m são os coeficientes estequiométricos de cada produto e reagente na equação química balanceada.

Mudanças de energia livre também podem usar a energia livre padrão de formação ($\Delta_f G^\circ$), para cada um dos reagentes e produtos envolvidos na reação. A energia livre padrão de formação é a mudança de energia livre que acompanha a formação de um mol de uma substância a partir de seus elementos em seus estados padrão de temperatura (298,15 K) e pressão (1,0 Bar).^[77] A abordagem para calcular a mudança de energia livre para uma reação usando esta abordagem é a mesma demonstrada anteriormente para mudanças de entalpia e entropia. Assim, para a reação genérica:



$$\Delta_r G^\circ = \gamma \Delta_f G^\circ(C) + \delta \Delta_f G^\circ(D) - [\alpha \Delta_f G^\circ(A) + \beta \Delta_f G^\circ(B)]$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_n n \Delta_f G^\circ(\text{Produtos}) - \sum_m m \Delta_f G^\circ(\text{Reagentes}) \quad (10)$$

onde novamente m e n são os coeficientes estequiométricos de cada produto e reagente na equação química balanceada.

4.3.1.2 Energia livre e a dependência da temperatura de espontaneidade

A temperatura desempenha um papel crucial na determinação da espontaneidade de um processo.^[79] Analogamente às transições de fase que ocorrem de maneira espontânea em direções específicas com base na temperatura, algumas reações químicas também podem alterar sua preferência entre produtos e reagentes em equilíbrio, dependendo das condições térmicas.

Para elucidar esse conceito, consideramos a Equação (7), para reações em equilíbrio, onde $\Delta_r G^\circ$ é escrita como uma soma de duas contribuições, um termo de entalpia, $\Delta_r H^\circ$, e um termo de entropia, $-T\Delta_r S^\circ$. Uma vez que o valor $-T\Delta_r S^\circ$ depende diretamente da temperatura absoluta T, isso significa que $\Delta_r G^\circ$ variará com a temperatura. T, em unidade Kelvin, é um número positivo para todas as temperaturas. Sabemos que o termo de entalpia, $\Delta_r H^\circ$, pode ser positivo ou negativo. O termo de entropia, $-T\Delta_r S^\circ$, pode também ser positivo ou negativo. Quando $\Delta_r S^\circ$ é positivo, o que significa que o estado final é mais desordenado que o inicial, o termo $-T\Delta_r S^\circ$ é negativo. Quando $\Delta_r S^\circ$ é negativo, o termo $-T\Delta_r S^\circ$ é positivo.

Logo, a extensão de uma reação química, conforme refletida no sinal aritmético de sua mudança padrão de energia livre, é então determinada pelos sinais das mudanças de entalpia e entropia e, em alguns casos, pela temperatura absoluta. Portanto, existem quatro possibilidades em relação aos sinais das mudanças de entalpia e entropia:

1. Tanto Δ_rH° quanto Δ_rS° são positivos. Essa condição descreve um processo endotérmico que envolve um aumento na entropia do sistema. Nesse caso, Δ_rG° será negativo se a magnitude do termo $T\Delta_rS^\circ$ for maior que Δ_rH° . Se o termo $T\Delta_rS^\circ$ for menor que Δ_rH° , a mudança de energia livre será positiva. Tal processo é espontâneo em altas temperaturas e não espontâneo em baixas temperaturas.
2. Tanto Δ_rH° quanto Δ_rS° são negativos. Essa condição descreve um processo exotérmico que envolve uma diminuição na entropia do sistema. Nesse caso, Δ_rG° será negativo se a magnitude do termo $T\Delta_rS^\circ$ for menor que Δ_rH° . Se a magnitude do termo $T\Delta_rS^\circ$ for maior que Δ_rH° , a mudança de energia livre será positiva. Tal processo é espontâneo em baixas temperaturas e não espontâneo em altas temperaturas.
3. Se Δ_rH° é positivo e Δ_rS° é negativo. Essa condição descreve um processo endotérmico que envolve uma diminuição na entropia do sistema. Nesse caso, Δ_rG° será positivo independentemente da temperatura. Tal processo não é espontâneo em todas as temperaturas.
4. Se Δ_rH° é negativo e Δ_rS° é positivo. Essa condição descreve um processo exotérmico que envolve um aumento na entropia do sistema. Nesse caso, Δ_rG° será negativo independentemente da temperatura. Tal processo é espontâneo em todas as temperaturas.

Esses quatro cenários estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Efeito da temperatura na espontaneidade de reações.

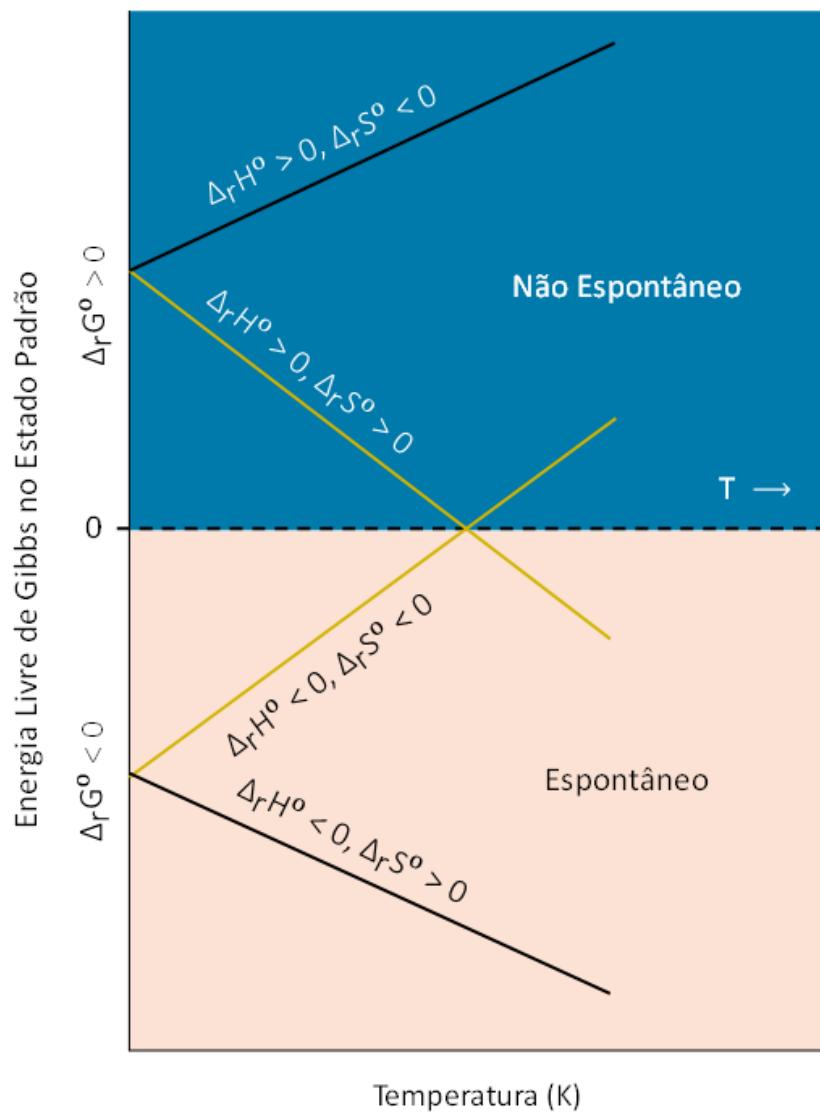
Δ_rH°	Δ_rS°	$-T\Delta_rS^\circ$	$\Delta_rG^\circ = \Delta_rH^\circ - T\Delta_rS^\circ$	Característica da reação
–	+	–	Sempre negativo	Espontânea a todas as temperaturas.
+	–	+	Sempre positivo	Não espontânea a todas as temperaturas;
–	–	+	Negativo a baixas T; positivo a altas T.	Espontânea a baixas T; torna-se não espontânea a altas T.
+	+	–	Positivo a baixas T; negativo a altas T.	Não espontânea a baixas T; torna-se não espontânea a altas T.

Fonte: Adaptado de [77].

Ao considerar as conclusões tiradas acima sobre a dependência do sinal de Δ_rG° com a temperatura é importante ter em mente o que significam os termos “altos” e “baixos”. Como esses termos são adjetivos, as temperaturas em questão são consideradas altas ou baixas em relação a alguma temperatura de referência. Um processo que é favorecido pelo reagente em equilíbrio em uma temperatura, mas pelo produto em equilíbrio em outra temperatura, necessariamente sofrerá uma mudança na “extensão” (conforme refletido por seu Δ_rG°) à medida que a temperatura varia. Isso é claramente ilustrado por uma apresentação gráfica da mudança de energia livre, na qual Δ_rG° é plotada no eixo das ordenadas versus T no eixo das abscissas. Esse gráfico é mostrado na Figura 5.

Um processo cujas mudanças de entalpia e entropia são do mesmo sinal aritmético exibirá uma dependência do sinal de Δ_rG° com temperatura representado pelas duas linhas amarelas no gráfico. Cada linha de Δ_rG° cruza um domínio de espontaneidade para não espontaneidade (Δ_rG° positivo ou negativo) e vice-versa a uma temperatura característica do processo em questão. Essa temperatura é representada pelo intercepto x da linha, ou seja, o valor de T para o qual Δ_rG° é zero. Assim, dizer que um processo é favorecido pelo produto em equilíbrio em temperaturas “altas” ou “baixas” significa que a temperatura está acima ou abaixo, respectivamente, daquela temperatura na qual Δ_rG° para o processo é zero.

Figura 5 - Variação da energia livre de Gibbs de uma reação no estado padrão, Δ_rG° , com a temperatura, para as quatro combinações possíveis do sinal aritmético de Δ_rH° e Δ_rS° .



Fonte: Adaptado de [78].

4.3.2 Forno Reativo

As pirólises redutivas do material do catodo NMC532 com carbono, ou seja, as reações de reduções carbotérmicas, foram conduzidas em um forno elétrico tubular (Maitec, modelo FT-1200, controlador FE-50RP-Flyever, sob fluxo de argônio de alta pureza ($>99,998\%$) com vazão de $0,1 \text{ L min}^{-1}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura reacional que variou entre 100 e 800 $^\circ\text{C}$, durante o tempo de 60 minutos.

Foram realizadas reduções carbotérmicas com duas dosagens de carbono, uma em que o carbono é o que está contido no próprio material do catodo, denominado carbono nativo (CN) e outra em que o material do ânodo é usado como fonte extra de carbono (carbono externo - CE), na proporção 0,95 g e 0,05 g de material do catodo e ânodo, respectivamente, ou seja, com 5wt% de material de ânodo relativa à massa total reativa.

4.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS

A massa relativa dos elementos metálicos presentes nas misturas dos materiais como extraídos dos catodos (exceto Li, C e eventuais contaminações por elementos leves) foi determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF, Shimadzu-720), que dispõe de uma fonte de ródio (Rh) com energia de 20,1 eV, operando sob tensão e corrente respectivas de 15 kV e 100 μ A com um colimador de 10 mm em atmosfera ambiente.

Análises simultâneas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC, STA 449 F3 Jupiter – NETZSCH) foram realizadas na mistura dos materiais como extraídos dos catodos e ânodos para acompanhar as mudanças em suas massas e o calor absorvido ou emitido em função da temperatura das reações. Os dados de TG/DSC foram obtidos sob condições operacionais de taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 50 mL min^{-1} .

Analises *ex-situ* da perda de massa foram realizadas medindo-se a variação da massa dos produtos sólidos de cada pirólise em balança analítica.

Padrões de difração de raios X dos pós extraídos do catodo e do ânodo de cada bateria e da mistura desses pós antes das reações e também dos produtos das reações de redução carbotérmicas foram obtidos usando-se um difratômetro Panalytical X'Pert PRO MPD, sob radiação Cu-K α , com 2θ na faixa de 15–90°, passo angular de 0,03° e contagem temporal de 3,0 s, operando a 40 kV e 30 mA à temperatura ambiente. A identificação das fases cristalinas, suas massas relativas, parâmetros de rede e coordenadas atômicas foram realizados por refinamentos pelo método de Rietveld usando o software X'Pert High Score Plus. É importante ressaltar que as massas relativas e a estequiometria dos produtos de cada pirólise foram obtidas de forma que a concentração relativa de cada elemento químico distribuído entre as fases cristalinas fosse igual a obtida nas

medidas por fluorescência de raios X. Os dados (ou cartões) cristalográficos das fases cristalinas identificados e posteriormente investigados se encontram listados no Apêndice B.

A evolução das fases cristalinas do Li_2CO_3 e das ligações do tipo Me–O em função da temperatura reacional foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, Shimadzu IR PRESTIGE-21) nas faixas de 400 a 4000 cm^{-1} , sob resolução de 4 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DAS MISTURAS CATÓDICAS E ANÓDICAS

A análise por EDXRF da mistura dos materiais extraídos dos catodos após ser misturado e homogeneizado identificou três elementos em maior concentração com massas relativas para o Ni, Mn e Co iguais a 53,80; 25,51 e 20,64%, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Análise da composição química da mistura dos materiais extraídos dos catodos identificados por EDXRF.

Amostra	EDXRF (% em massa)			
	Ni	Mn	Co	Outros
Mist. Catodos	53,80	25,51	20,64	0,06

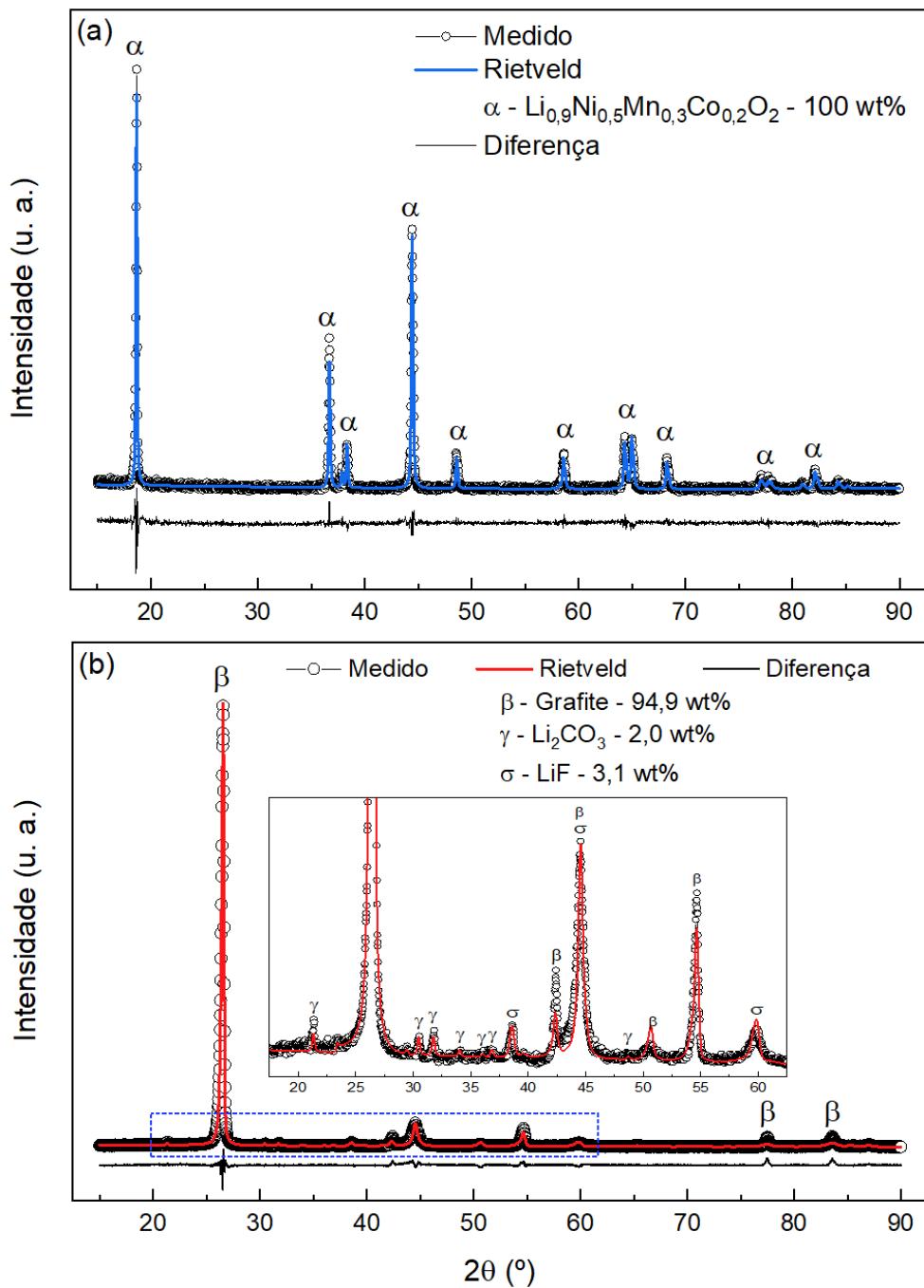
Fonte: o próprio autor.

A presença dos elementos Co, Ni e Mn no material do catodo indica que ele pode ser constituído de um único composto ternário do tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC532) ou de misturas de óxidos litiados de Co, Ni e Mn, como os óxidos LCO, LNO, LMO e outros. Deve-se lembrar que a análise por EDXRF não detecta os elementos, C, O e Li, certamente presentes no material extraído do catodo das baterias descartadas, devido às suas baixas massas atômicas.

A Figura 6 apresenta o difratograma de raios X medido e o calculado pelo refinamento Rietveld da mistura dos materiais extraídos dos catodos e ânodos das BILs descartadas. A mistura dos materiais extraídos dos catodos, Figura 6a, retrata o material eletroativo ternário de composição $\text{Li}_{x}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ com 100% de massa relativa, ou seja, o carbono condutor presente no material do catodo não foi detectado pela técnica. Enquanto que na Figura 6b, é possível observar que a mistura do material extraído dos ânodos, é basicamente composta por carbono-grafite e pequenas quantidades de fluoreto de lítio (LiF) e carbonato de lítio (Li_2CO_3)

em concentrações de massas relativas de 94,9; 3,1 e 2,0%, respectivamente, conforme indicado pela análise de refinamento das estruturas.

Figura 6 – Difratograma de raios X e refinamento pelo método de Rietveld da mistura dos materiais extraídos dos (a) catodos e dos (b) ânodos das BILs descartadas.



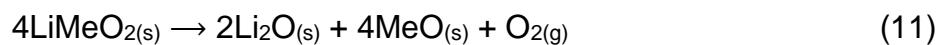
Fonte: o próprio autor.

Os compostos LiF e Li₂CO₃ identificados na mistura dos ânodos estão presentes na interface eletrólito-sólido (SEI, do inglês *solid electrolyte interphase*), uma fina camada formada principalmente sobre a superfície das partículas de grafite do ânodo. Os íons de lítio presente nesses dois compostos embora sejam provenientes do eletrólito, implicam em uma igual concentração de lítio que são extraídos do material do catodo para o eletrólito, abaixando a concentração de cátions Li⁺ ativos no catodo.

Como até o momento não temos ainda os resultados das medidas da concentração de lítio no material do catodo, optamos por calcular a concentração de lítio nos compostos LiF e Li₂CO₃ identificados na mistura dos materiais dos ânodos e usá-la como a concentração mínima de lítio inativo no material do catodo. Esse procedimento nos permitiu determinar uma estequiometria de 0,9 para o Li no NMC da mistura dos materiais dos catodos, resultando na composição Li_{0,90}Ni_{0,54}Mn_{0,26}Co_{0,20}O₂. Evidentemente este método é uma aproximação bastante simples para se avaliar a estequiometria do Li no NMC, mas, como será mostrado, servirá para calcular as alterações das concentrações das fases cristalinas resultantes das reações carbotérmicas, tendo em vista que nesses cálculos foi considerada a conservação do número de átomos dos elementos presentes no NMC nas diversas fases formadas ao longo das reações carbotérmicas.

5.2 ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO LiMeO₂

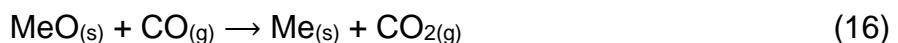
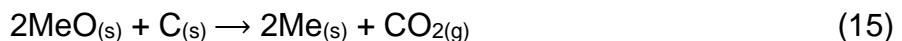
A estrutura dos óxidos metálicos litiados (LiMeO₂, Me = Ni, Mn, Co, Al, ...) tende a colapsar termicamente quando tratados em temperatura acima 900 °C^[80] em atmosfera não reativa, gerando óxido de lítio (Li₂O), óxido metálicos (MeO) e liberando oxigênio gasoso (O₂), de acordo com a Equação (11):



No entanto, em condições anóxicas, ou seja, na ausência de oxigênio, se um redutor à base de carbono (C) for adicionado ao material eletroativo do catodo, as temperaturas reacionais podem ser deslocadas para patamares mais baixos, entre 550 a 600 °C^[80], e reações simultâneas de dissociação e associação, como as das Equações (12) e (13) podem ocorrer.

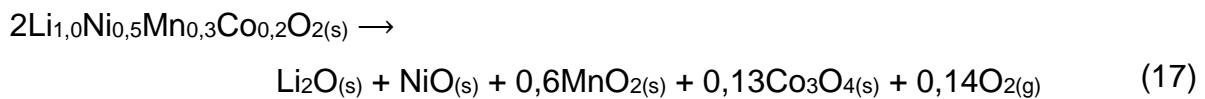


A reação posterior à formação do óxido metálico (MeO), produto da reação da Equação (12), irá depender exclusivamente da composição do material eletroativo do catodo que está sendo tratado termicamente e do estado de oxidação que se encontram os metais nesse material. Em geral, a redução do MeO até a sua forma metálica (Me) pode ocorrer de forma direta por reação com o carbono (C) e indireta na reação com o monóxido de carbono (CO). O monóxido é gerado como produto da redução direta e também pela reação do C sólido com O₂, este último gerado durante o colapso da estrutura cristalina do LiMeO₂ (Equação 11), conforme descrito nas Equações (14), (15) e (16), respectivamente:



5.2.1 Análise termodinâmica das reações de redução carbotérmica do material eletroativo Li_{1,0}Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂

No caso específico do óxido ternário litiado Li_{1,0}Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂, os estados de valência dos metais Ni, Co e Mn são respectivamente +2, +2/+3 e +4. Vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do NMC explicam a ausência do estado de oxidação +3 para o Ni.^[33,37,81] Portanto, é esperado que o Li_{1,0}Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂ possa ser decomposto em altas temperaturas, em atmosfera não reativa e sem a presença de carbono de acordo com a Equação (17):



Durante o processo de colapso da estrutura cristalina do Li_{1,0}Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂, o oxigênio liberado pode reagir espontaneamente com o

carbono (C), um sólido, e produzir simultaneamente monóxido e dióxido de carbono, CO e CO₂, conforme descrito pelas Equações (18) e (19) com suas respectivas equações de energias livre de Gibbs no estado padrão, graficamente mostradas na Figura 7a.



O dióxido de carbono (CO₂) produzido pela reação descrita na Equação (18) pode reagir novamente de forma espontânea com o C numa temperatura crítica de 980,15 K (707 °C), conforme mostrado na Figura 7a, e produzir mais uma vez o monóxido de carbono por meio da reação de Boudouard:



Simultaneamente o CO₂ gerado pela reação (18) reage espontaneamente com o óxido de lítio (Li₂O) formado pela oxidação do Li no colapso da estrutura cristalina do Li_{1,0}Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂, na ampla faixa de temperaturas de cerca de 273,15 K (25 °C) a 1393,15 K (1120 °C), para formar o carbonato (Li₂CO₃), como mostra a Figura 7b, de acordo com a Equação (21):



Concorrentemente, os óxidos metálicos NiO, Co₃O₄ e MnO₂, produtos da reação (17), também são reduzidos diretamente e indiretamente pelo C e pelo CO que é produzido de acordo com as reações das Equações (19) e (20).

O óxido de níquel (NiO) é termodinamicamente o óxido mais fácil e simples de ser reduzido, já que está no seu menor estado de oxidação +2 antes de sua forma metálica. Sua redução direta e indireta é descrita de acordo com as Equações (22), (23) e (24) abaixo, que mostram ainda suas respectivas equações de Gibbs no estado padrão:





De acordo com a Figura 7c, NiO e C iniciam a reação redutora em torno de 447,15 K (174 °C) e 702,15 K (429 °C). Além disso a energia livre de Gibbs para a reação (24) é sempre negativa, indicando que a redução do NiO por meio de uma reação com CO é favorecida.

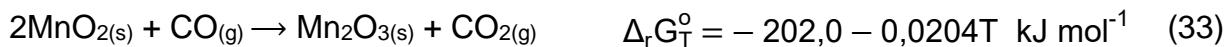
O processo de redução do óxido de cobalto II, III (Co_3O_4) é descrito em duas etapas, onde o Co_3O_4 é primeiramente reduzido para óxido de cobalto II (CoO) e posteriormente para cobalto metálico (Co), por intermédios das possíveis reações descritas abaixo:



A energia livre de Gibbs para as reações (25), (26) e (27), são negativas em toda a faixa de temperatura estudada, o que mostra que o Co_3O_4 favorece uma reação de redução com C e CO para formar CoO. As reações (28), (29) e (30) também tem energias de Gibbs negativas em toda faixa de temperatura empregada, de forma que o CoO produzido nas reações (25), (26) e (27) é reduzido para sua forma metálica Co. De acordo com a Figura 7d, o CoO e C iniciam a reação redutora em torno de 507,15 K (234 °C) e 753,15 K (480 °C).

O processo de redução do óxido de manganês MnO_2 é complexo ocorrendo em várias etapas distintas e simultâneas, conforme estudos descritos na literatura.^[82-84] Esse processo pode ser resumido da seguinte forma: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$

→ Mn₃O₄ → MnO → Mn por intermédios das possíveis reações:



A Figura 7e evidencia que o MnO₂, quando em contato com C e CO, reações (31), (32) e (33) pode espontaneamente ser reduzido a Mn₂O₃ em baixas temperaturas. Da mesma forma, o Mn₂O₃, em presença de C, é reduzido espontaneamente para Mn₃O₄. À medida que a temperatura do meio reativo se eleva, em torno de 565,15 K (292 °C), o Mn₃O₄ se reduz espontaneamente na presença de C a MnO. É importante notar que, ainda na presença de C, o MnO também pode ser reduzido de forma espontânea, atingindo o estado metálico de Mn, um processo que se completa por volta de 1671,15 K (1398 °C). Isso explica a razão de não identificarmos o Mn metálico nos produtos das reduções carbotérmicas que realizamos, visto que a maior temperatura usada foi 800 °C.

A reação de redução do carbonato de lítio (Li_2CO_3) com C, em Li_2O e CO, de acordo com a reação (43) também deve ser considerada.



Termodinamicamente, essa redução apenas ocorre em temperaturas acima de 1178,15 K (905 °C), como mostra a Figura 7a. A posterior redução do óxido Li_2O com C e Co para Li metálico, Equações (44) e (45), não é termodinamicamente favorável mesmo em temperaturas muito altas.



Portanto, os produtos ideais finais de redução do $\text{Li}_{1,0}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ com C e CO na temperatura máxima proposta nesse estudo (800 °C) devem incluir compostos do tipo: Li_2CO_3 , Ni, Co, MnO , CO e CO_2 . Neste caso, as possíveis reações globais podem ser representadas da seguinte forma:

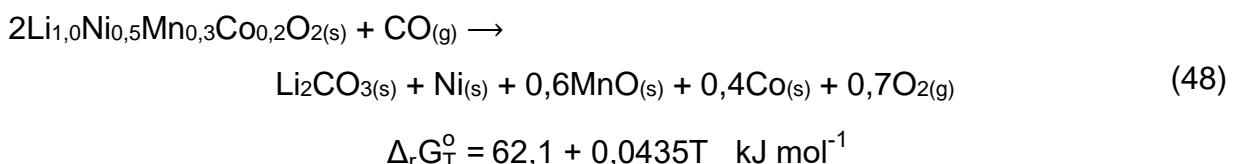
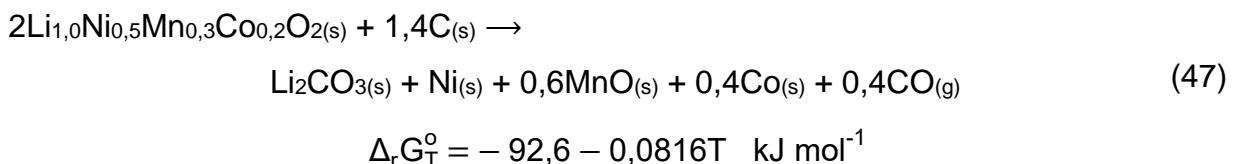
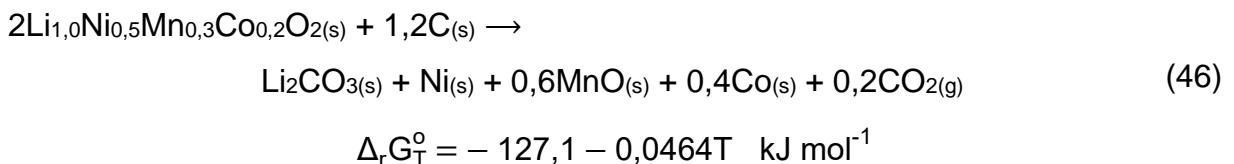
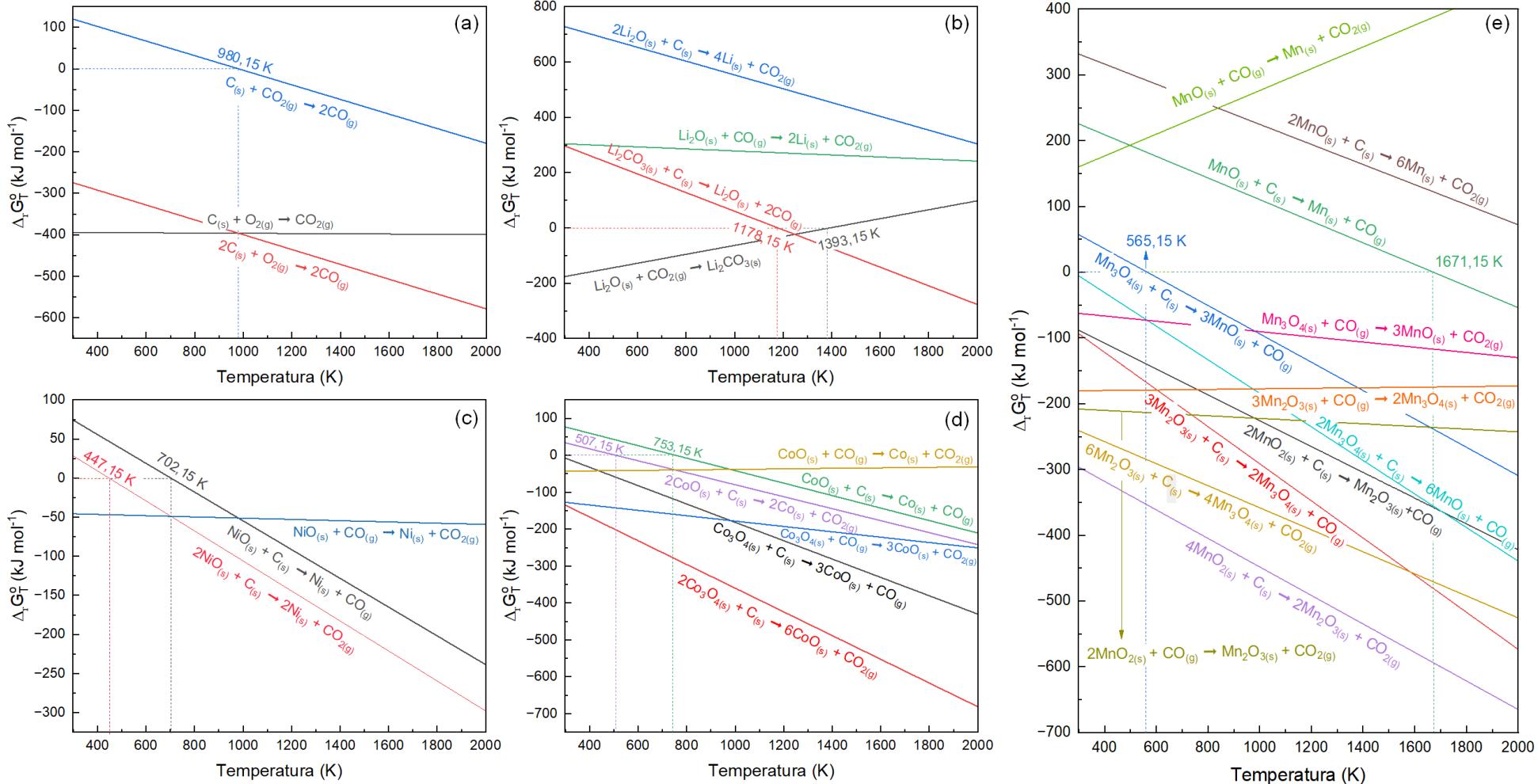


Figura 7 – Diagrama de Gibbs no estado padrão para os sistemas (a) C-O, (b) Li-C-O, (c) Ni-C-O, (d) Co-C-O e (e) Mn-C-O.



Fonte: o próprio autor.

5.3 ANÁLISES TÉRMICAS DAS MISTURAS DOS MATERIAIS DOS CATODOS E ÂNODOS POR TG, DTG E DSC.

A decomposição térmica das misturas dos materiais extraídos dos catodos e dos ânodos das baterias, realizada no intervalo de 25 a 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹ é descrita na Figura 8.

O efeito global da varredura térmica na mistura do material dos catodos, Figura 8a, revelou uma perda total de massa de 6,17% ao final da decomposição em 900 °C, enquanto a mistura dos materiais dos ânodos, Figura 8b, teve sua massa diminuída em cerca 12,42%. A perda de massa das duas misturas foi acompanhada de picos e bandas endotérmicas e exotérmicas.

A perda de massa e o correspondente fluxo de calor nas duas misturas são acarretadas por um complexo de reações tendo como reagentes os compostos eletroativos dos eletrodos (NMC532 no catodo e C-grafite no ânodo), o ligante (PVDF e/ou CMC), o sal de lítio e resíduos do solvente do eletrólito (se presentes), o carbono condutor e a SEI formada principalmente sobre as partículas de carbono do ânodo. Evidentemente, a perda de massa observada nas misturas resulta da formação de gases em reações com as substâncias presentes nas misturas. Gases podem ser produzidos por evaporação direta de uma ou mais dessas substâncias ou como produtos de reações entre as substâncias durante a decomposição térmica da mistura.

Neste trabalho, as curvas simultâneas das medições de TG-DSC e da curva DTG mostrados na Figura 8a e 8b do processo de pirólise de ambas as misturas foram divididas em três estágios distintos em função dos tipos de reações típicas que ocorrem durante o processo de aquecimento.

No primeiro estágio, que ocorre na faixa de temperatura de 25 a 170 °C para a mistura dos materiais dos catodos e entre 25 e 198 °C para mistura dos materiais dos ânodos, observou-se uma perda de massa de 0,32% e 0,78%, respectivamente. Essas perdas são atribuídas à evaporação da água adsorvida pelos materiais dos catodos e dos ânodos.^[60,65]

O segundo estágio, que ocorre na faixa de temperatura de 170 a 507 °C para a mistura dos materiais dos catodos e entre 198 e 535 °C para a dos

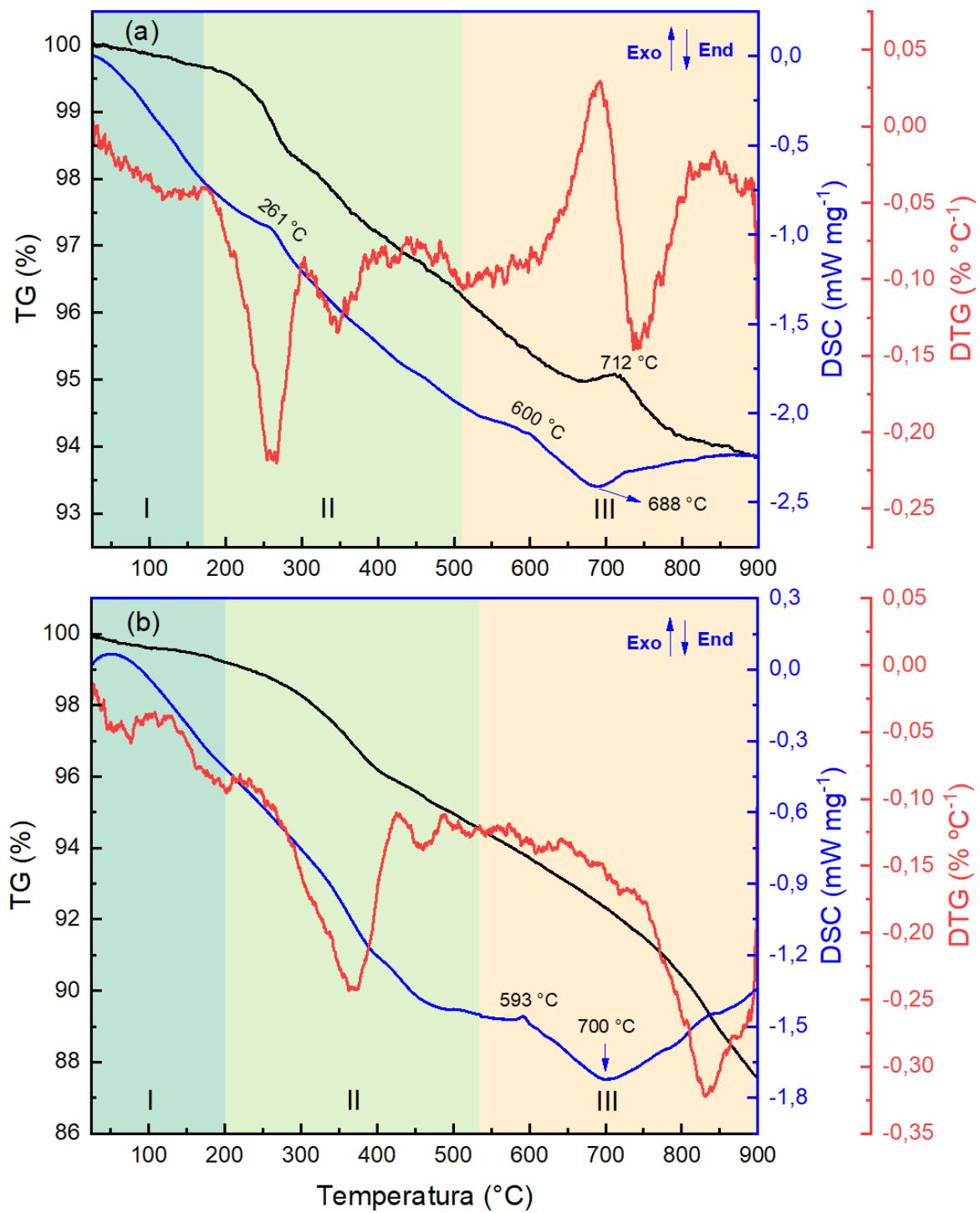
materiais dos ânodos, mostrou uma perda de massa de 3,33% e 4,69%, respectivamente. O intervalo de temperatura do segundo estágio é caracterizado por reações de decomposição do ligante orgânico PVDF, CMC ou outros e da SEI no caso dos materiais dos ânodos.^[69] Na mistura dos materiais dos catodos a perda de massa mais acentuada ocorreu em torno de 250 °C enquanto na mistura dos materiais dos ânodos em uma ampla faixa de temperatura torno de 310 °C.

O terceiro estágio, de particular interesse para esse trabalho de pesquisa, revelou comportamentos termogravimétricos distintos para as duas misturas. No caso da mistura dos materiais dos catodos, Figura 8a, esse estágio resultou em a perda de massa total de 2,52%. No entanto, entre 650 e 712 °C ocorreu um pequeno aumento de massa da mistura, seguida de um decréscimo até o fim da varredura em 900 °C.

O aumento da massa do catodo observado na curva de TG deve-se à captura do CO₂ gasoso pelo Li₂O para formação do Li₂CO₃. Como será mostrado, a presença desse carbonato foi identificada nas curvas de FTIR e DRX a partir de 550 até 800 °C, sustentando a hipótese do aumento de massa entre 660 e 711 °C. Enquanto que a diminuição da massa à partir de 712 °C resulta da formação dos gases CO e CO₂ liberado tanto pela oxidação do carbono quanto pela redução dos óxidos metálicos.

A correspondente curva DSC do catodo nesse estágio mostra uma banda exotérmica baixa e larga, centrada em 600 °C, que muito provavelmente corresponde ao colapso e decomposição da estrutura do NMC gerando produtos gasosos (CO₂ e CO e O₂), óxidos metálicos e o carbonato Li₂CO₃. Após o colapso estrutural do NMC, acompanhada pela liberação de calor em um processo exotérmico, a curva DSC mostra uma banda endotérmica em torno de 700 °C que pode corresponder a reações de redução dos óxidos metálico, como observado nas reações mostradas no item 5.2.1 e a fusão do Li₂CO₃ que ocorre em torno de 723 °C. Picos correspondendo a reações exotérmicas e endotérmicas tem sido reportado na redução carbotérmica do material de catodos NMC de baterias descartadas.^[85]

Figura 8 - Curvas simultâneas de TG, DTG e DSC resultantes da decomposição térmica da mistura dos materiais dos (a) catodos e dos (b) ânodos.



Fonte: o próprio autor.

A Figura 8b mostra que a massa da mistura dos materiais dos ânodos diminui continuamente a uma taxa maior que a perda de massa da mistura dos materiais dos catodos. A perda de massa dessa mistura resulta de reações envolvendo o material eletroativo carbono, ligante orgânico (PVDF e/ou CMC) e a SEI.

A abrupta perda de massa que ocorre em torno de 350 °C, muito possivelmente se deve a decomposição da SEI, gerando CO₂ como um dos produtos da reação e vapor de carbonato de etileno ((CH₂O)₂CO) quando presente como solvente no eletrólito. A SEI é formada por componentes instáveis que se decompõem a essa temperatura.^[67,68,70]

Uma perda de massa contínua e quase linear é observada entre 450 e 700 °C que deve ocorrer pela liberação de gases como produto da reação entre o ligante PVDF e/ou CMC com íons de Li que ficam expostos devido a esfoliação térmica do grafite.^[67] O pó do ânodo também pode perder massa pela decomposição térmica do PVDF que ocorre entre 400 e 550 °C.^[69]

A segunda perda de massa mais abrupta que ocorre a partir de 750 °C, muito possivelmente se deve à degradação térmica do Li₂CO₃ e do LiF presente na SEI (identificado por DRX) e também pela oxidação do grafite, com o oxigênio vindo de reações de decomposição da SEI e dos ligantes orgânicos.^[85]

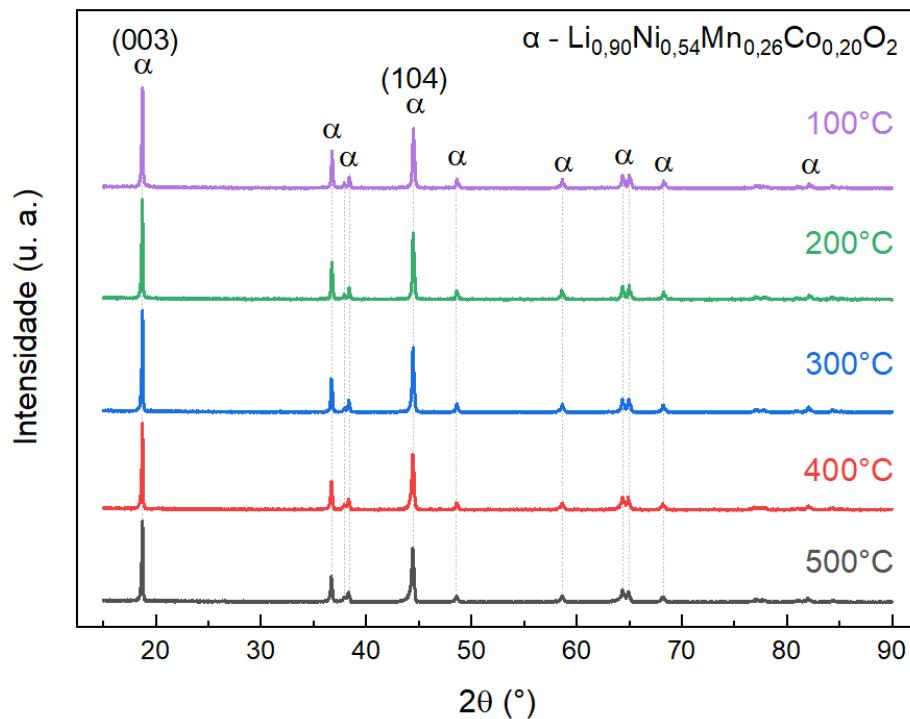
A curva DSC da Figura 8b mostra uma banda exotérmica em 593 °C e uma banda endotérmica em torno de 700 °C. Pode-se conjecturar que o pico em 593 °C corresponderia à formação de Li₂CO₃, como foi suposto para o catodo, Figura 8a, que mostra um pico exotérmico nessa mesma temperatura. Os íons de lítio seriam os intercalados na estrutura do grafite ou presentes nos precipitados do eletrólito e a fonte de oxigênio viria da decomposição do ligante e da SEI. A banda endotérmica centrada em 700 °C resulta da fusão e volatilização do Li₂CO₃, tanto o presente na SEI, quanto o formado em 593 °C, que liberando oxigênio e hidrogênio, simultaneamente reduziria o grafite com a consequente perda de massa.

5.4 PRODUTOS DA PIRÓLISE REDUTIVA DO NMC532

5.4.1 Efeito da temperatura sobre a pirólise redutiva do NMC/CN

Conforme mostrado na Figura 9, os difratogramas de raios X dos produtos das pirólises redutivas do NMC/CN não revelam mudanças visíveis a olho nu nos ângulos de difração quando a temperatura da pirólise aumenta de 100 a 500°C, sugerindo que não ocorre a decomposição do $\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ até 500 °C. No entanto, é possível observar uma diminuição na intensidade dos picos de difração (003) e (104) conforme a temperatura aumenta, indicando possíveis alterações na sua estrutura cristalina.

Figura 9 - Difratogramas de raios X dos produtos das pirólises redutivas do NMC/CN realizados de 100 à 500 °C por 60 min sob fluxo de 0,1 L min⁻¹ de Ar.

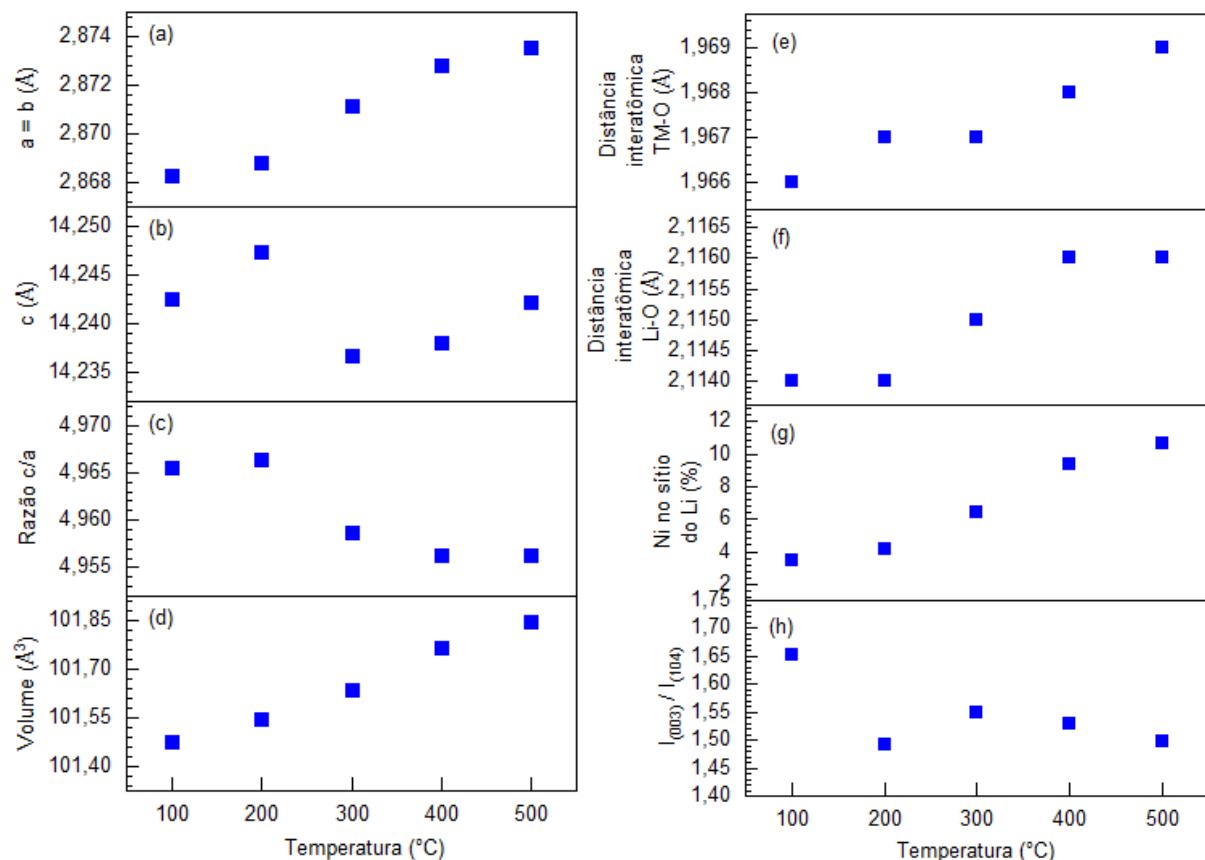


Fonte: o próprio autor.

Os resultados obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld revelaram variações na estrutura cristalina do material em função da temperatura. A Figura 10a ilustra a expansão contínua do parâmetro de rede a e b à medida que a temperatura da pirólise aumenta. O parâmetro de rede c , por sua vez,

evidenciou uma expansão até 200 °C, seguida por uma contração e subsequente expansão até atingir 500 °C, conforme demonstrado na Figura 10b. Isso consequentemente resultou em uma diminuição na razão c/a, Figura 10c, e um aumento do volume da célula cristalina, Figura 10d. Essas alterações impactaram diretamente nas distâncias interatômicas das ligações Me-O (Me = Ni, Mn e Co) e Li-O, detalhadas nas Figuras 10e e 10f, respectivamente. Além disso, a queda abrupta na intensidade do pico (003), a partir de 300 °C, indica um aumento na troca catiônica do material, onde íons Ni^{2+} passam a ocupar as posições cristalográficas 3b dos íons de Li^+ na estrutura hexagonal do NMC^[55], conforme evidenciado na Figura 10g e 10h. Esses resultados oferecem insights importantes sobre as transformações estruturais e a dinâmica da troca catiônica no material, enriquecendo a compreensão de suas propriedades térmicas e estruturais.

Figura 10 – Parâmetros obtidos dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas dos produtos da pirólise redutiva NMC/CN entre 100 e 500 °C por 60 min sob fluxo de 0,1 L min⁻¹ de Ar.



Fonte: o próprio autor.

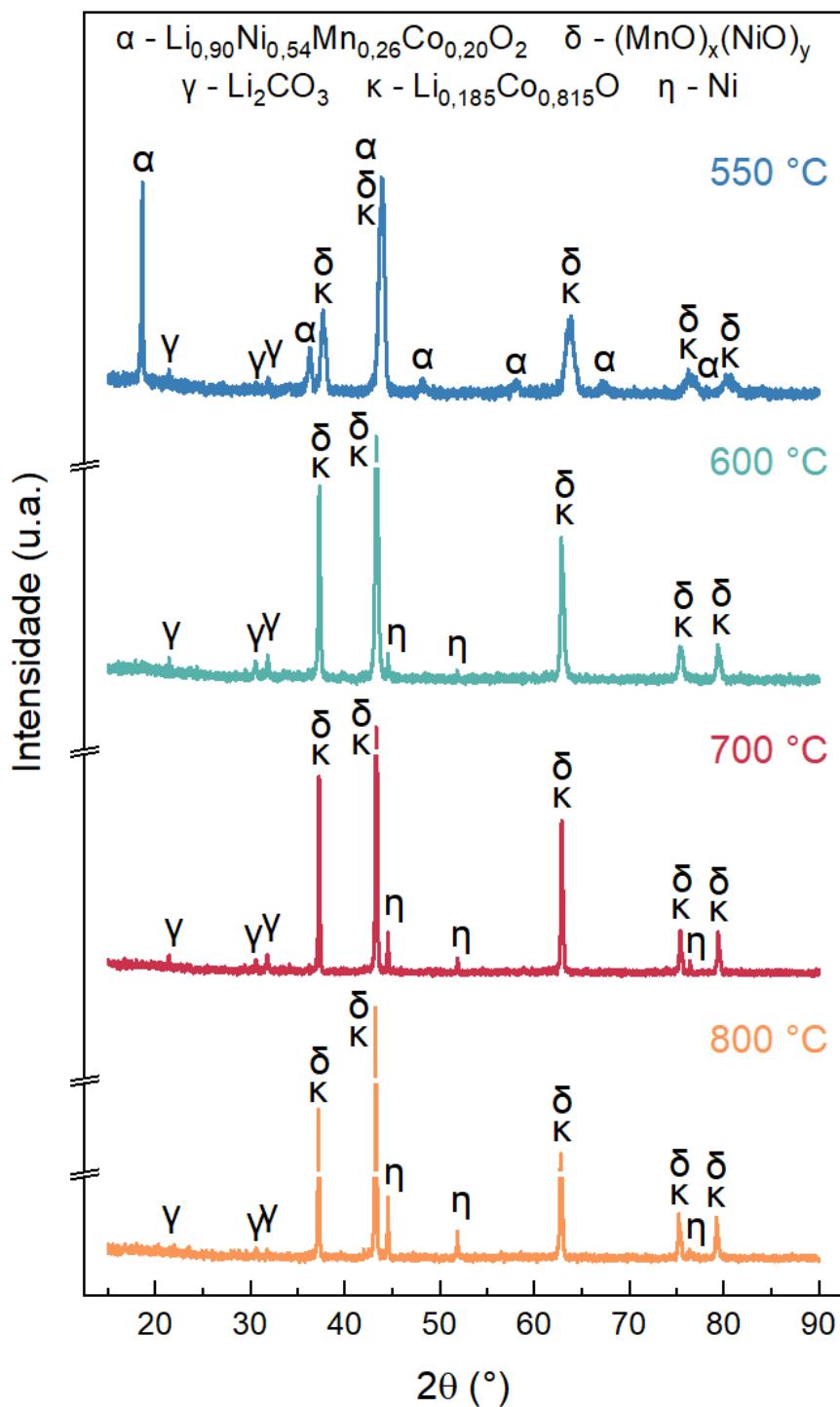
A pirólise do NMC/CN em 550 °C, resultou nas novas fases cristalinas Li_2CO_3 , $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$ e $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$, com concentrações relativas em massa de 9,9; 10,6 e 38,5%, respectivamente, mas o produto preponderante ainda foi o $\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ que não se dissociou, representando 41,0% da massa total dos quatro produtos, conforme se observa na Figura 11 e na Tabela 6. Esses resultados mostram que a estrutura em camadas do NMC experimentou apenas um colapso parcial. Observa-se que nos produtos da reação o Ni e Mn se encontram em estado de oxidação +2, enquanto o cobalto ainda com estado de oxidação +2 e +3. Nesta temperatura da pirólise o Li presente do NMC foi parcialmente incorporado no carbonato Li_2CO_3 , mas a maioria ainda continua no NMC não dissociado.

Com o aumento da temperatura da pirólise para 600 °C, os picos de difração do $\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ desaparecem, enquanto os picos de Li_2CO_3 , $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$ e $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$ aumentam para 22,9; 16,7 e 59,1%, respectivamente, como indicado na Tabela 6. Além disso, a fase de Ni metálico, com 1,3% em massa, é observada. Com isso, o Ni aparece como produto da reação nos estados de oxidação 0 e +2, enquanto o Mn continua no estado +2 e o Co +2/+3. Nesta temperatura a massa relativa do Li_2CO_3 dobra de valor em relação à massa obtida no tratamento a 550 °C.

Com o aumento adicional da temperatura para 700 °C, não ocorre a formação de novas fases cristalinas, mas a massa relativa da fase $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$ diminui, e, como consequência, aumenta a concentração de Ni metálico para 3,2%, como indicado na Tabela 6. Há também uma ligeira diminuição na massa relativa do $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$ que acarreta um pequeno aumento na massa relativa do Li_2CO_3 .

Na temperatura de 800 °C as fases dos produtos das reações se mantêm as mesmas, mas a concentração de Li_2CO_3 diminui abruptamente para 6,6%, resultando em um aumento das massas relativas das outras três fases, conforme mostram os dados da Tabela 6. O decréscimo da concentração do Li_2CO_3 a partir de 800 °C é atribuído a sua fusão e posterior volatilização, que ocorre em temperaturas superiores a 723 °C.

Figura 11 - Difratogramas de raios X dos produtos da pirólise redutiva do NMC/CN realizados em 550, 600, 700 e 800 °C sob fluxo de 0,1 L min⁻¹ de Ar por 60 min.



Fonte: o próprio autor.

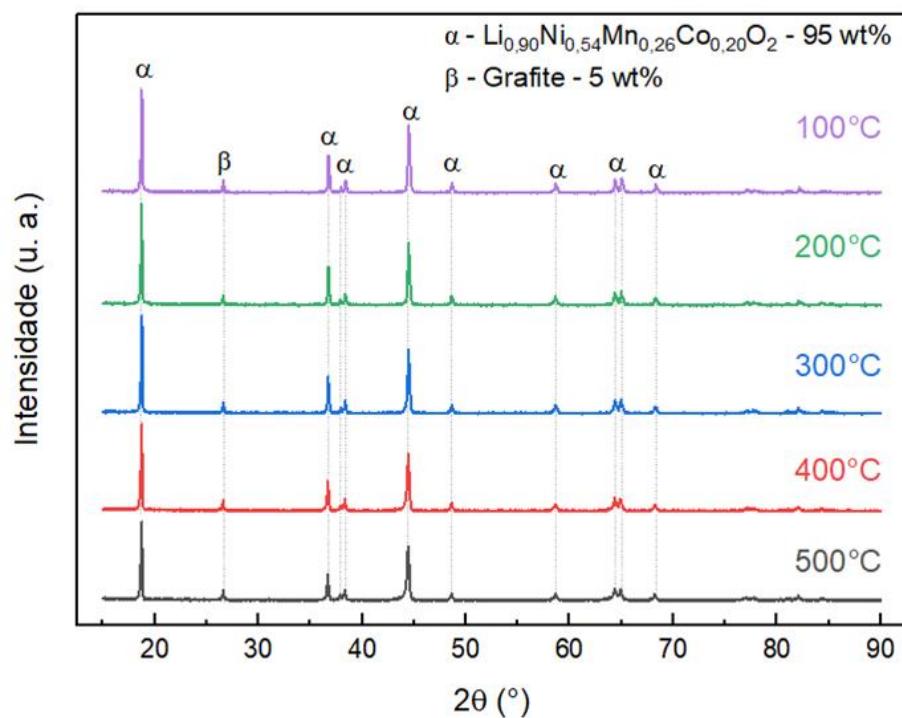
Tabela 6 - Concentrações em massa relativa das fases cristalinas dos produtos das pirólises redutivas do NMC/CN realizados em 550, 600, 700 e 800 °C.

Fases (wt%) \ Temperatura (°C)	550	600	700	800
$\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$	41,0	---	---	---
$(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$	38,5	59,1	57,7	67,6
	$x=0,35; y=0,65$	$x=0,35; y=0,65$	$x=0,36; y=0,64$	$x=0,37; y=0,63$
$\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$	10,6	16,7	18,1	20,2
Li_2CO_3	9,9	22,9	21,0	6,6
Ni	---	1,3	3,2	5,5

Fonte: o próprio autor.

5.4.2 Efeito da adição do material do ânodo na pirólise redutiva do NMC532 em diferentes temperaturas.

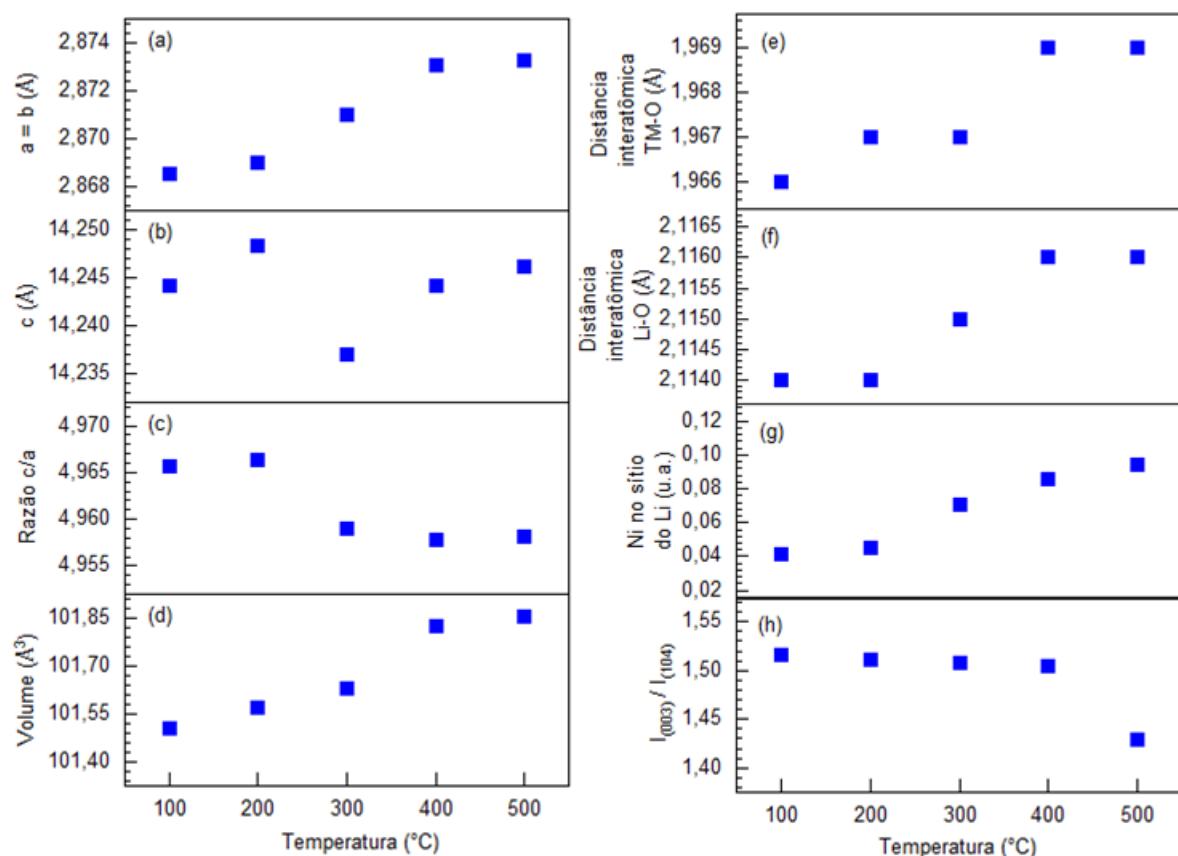
Figura 12 - Difratogramas de raios X dos produtos das pirólises redutivas do NMC/CN+CE realizados de 100 à 500 °C por 60 min sob fluxo de 0,1 L min⁻¹ de Ar.



Fonte: o próprio autor.

A partir da Figura 12 observa-se que mesmo com a adição de 5% em massa do material do ânodo, nenhuma mudança ocorre nas posições dos picos de difração, apenas a diminuição nas intensidades dos picos (003) e (104) conforme a temperatura aumenta de 100 para 500 °C indicando que até 500 °C o $\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ não decompõe, apenas sofre variações nos parâmetros da rede da sua fase cristalina, conforme observado na Figura 13. Os resultados obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld revelaram comportamentos semelhantes aos dos produtos da pirólise do NMC/CN para os diversos parâmetros estruturais.

Figura 13 - Parâmetros obtidos dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas dos produtos da pirólise redutiva NMC/CN+CE entre 100 e 500 °C por 60 min sob fluxo de 0,1 L min⁻¹ de Ar.



Fonte: o próprio autor.

A pirólise do NMC/CN+CE a 550 °C também resultou nas mesmas fases cristalinas observadas na pirólise do NMC/CN, com a diferença de que o $\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$, com 32,8%, deixa de ser a espécie predominante, e parte do C-grafite adicionado é consumido, indicando que reações de redução foram aceleradas, como observado na Figura 14 e na Tabela 7.

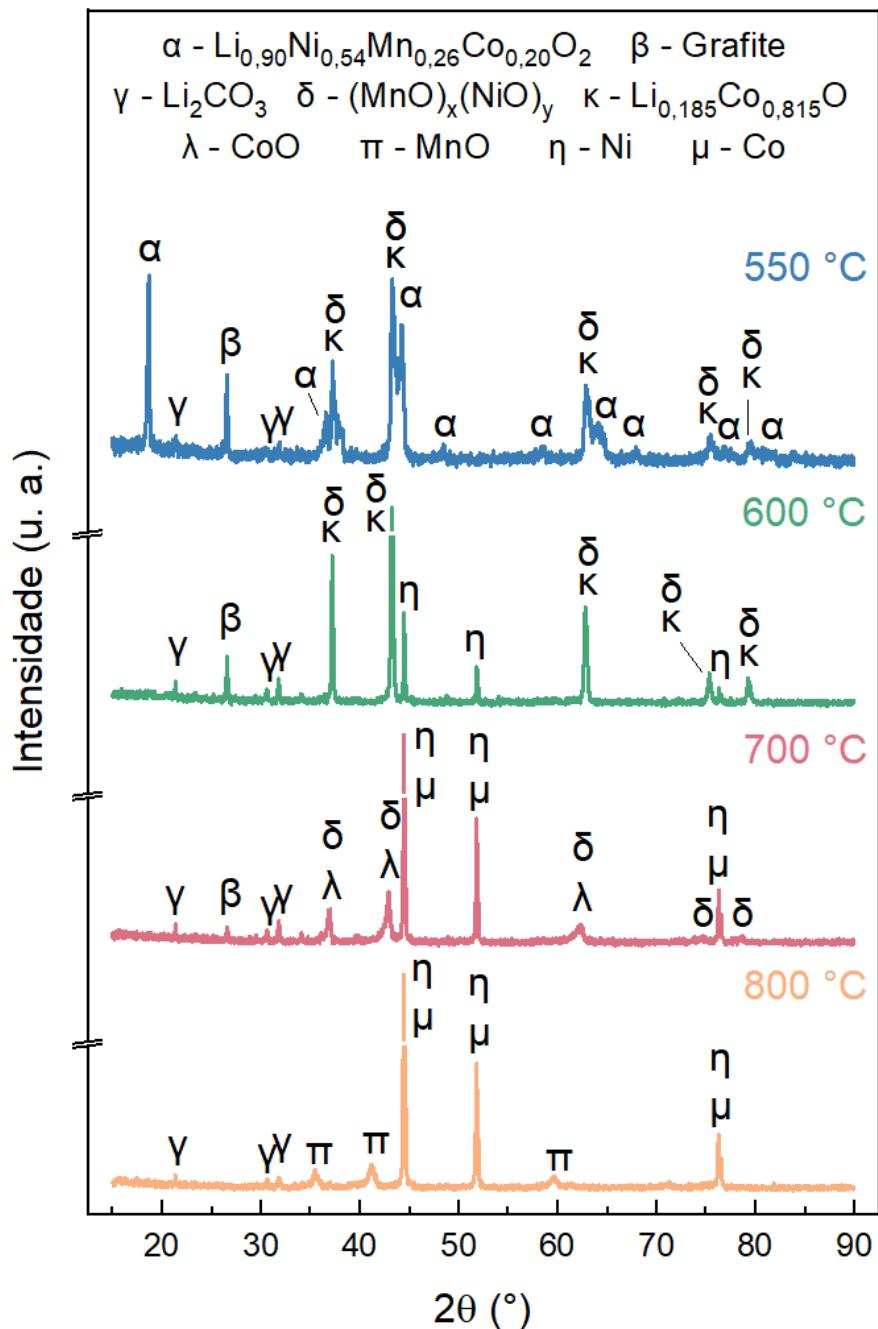
A 600 °C, os picos do $\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ desaparecem, indicando a sua total decomposição, resultando em um aumento relativo das fases de Li_2CO_3 , $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$ e $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$ cujas concentrações em massa foram de 23,3; 15,9 e 49,3%, respectivamente, bem como no surgimento de Ni metálico na concentração de 6,7% e na diminuição da concentração de grafite para 4,8%.

À pirólise a 700 °C, resultou nas fases extras de Co metálico e o CoO, produtos da decomposição total do $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$, nas concentrações de 12,6 e 3,2%. Observou-se ainda a formação de uma fase à base de Mn e O, indicada como Mn-O*, ainda na estrutura do MnO, decorrente da total decomposição do $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$ que em conjunto levou a um grande aumento na concentração do Ni metálico para 35,3%. Grande parte do C-grafite é consumido o que faz sua concentração diminuir para cerca de 1,5%.

A 800 °C todo o C-grafite é consumido e os picos característicos de CoO e NiO desaparecem, acarretando no aumento da concentração de Ni e Co aumenta, e o surgimento de um novo pico característico de MnO é observado, conforme previsto pelas Equações (46), (47) e (48). Além do mais nessa temperatura a concentração do Li_2CO_3 começa a diminuir para 19,8%, devido a sua fusão e volatilização como mencionado anteriormente.

A Figura 15 mostra a evolução do Mn no composto $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$ em função da temperatura: $(\text{MnO})_{0,34}(\text{NiO})_{0,66}$ (550 °C) \rightarrow $(\text{MnO})_{0,39}(\text{NiO})_{0,61}$ (600 °C) \rightarrow Mn-O* (700 °C) \rightarrow MnO (800 °C), com o Ni sofrendo a transformação $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$ (de 600 a 800 °C).

Figura 14 – Difratogramas de raios X dos produtos da pirólise redutiva do NMC/CN+CE realizados em 550, 600, 700 e 800 °C sob fluxo de 0,1 L min⁻¹ de Ar por 60 min.



Fonte: o próprio autor.

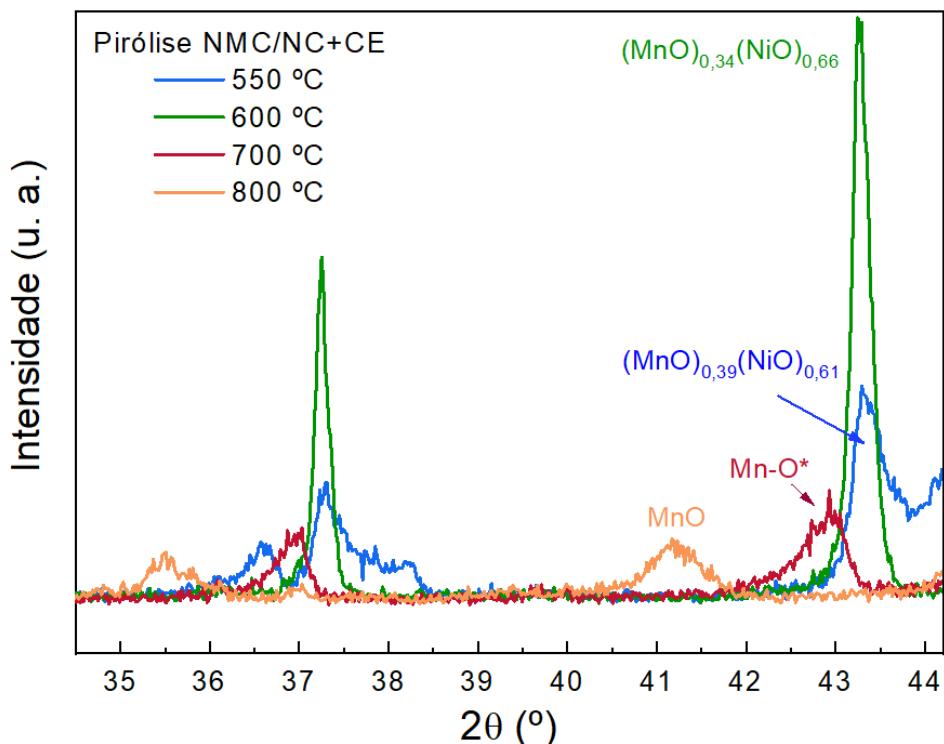
Tabela 7 - Concentrações em massa relativa das fases cristalinas dos produtos das pirólises redutivas do NMC/CN+CE realizados em 550, 600, 700 e 800 °C.

Fases (wt%)	Temperatura (°C)	550	600	700	800
$\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$	32,8	---	---	---	---
$(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$	38,3 $x=0,34; y=0,66$	49,3 $x=0,39; y=0,61$			
$\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$	10,8	15,9	---	---	---
Grafite	6,4	4,8	1,5	---	---
Li_2CO_3	11,6	23,3	25,8	19,8	
CoO	---	---	12,6	---	---
MnO	---	---	21,6*	24,1	
Ni	---	6,7	35,3	40,6	
Co	---	---	3,2	15,5	

Composto de Mn e O (Mn-O)

Fonte: o próprio autor.

Figura 15 - Evolução do Mn no composto $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$ em função da temperatura da pirólise redutiva do NMC/CN+CE realizados em 550, 600, 700 e 800 °C.



Fonte: o próprio autor.

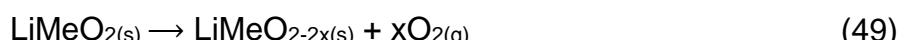
Os resultados de DRX e refinamento Rietveld além de ilustrar os comportamentos termogravimétricos anteriores estão em concordância com os cálculos termodinâmicos apresentados. Para obter metais de baixo estado de oxidação como Ni, Co, MnO e o composto Li_2CO_3 a melhor temperatura é a de 800°C, mas com o preço da perda de Li_2CO_3 . No entanto, para obter o Li_2CO_3 na máxima concentração possível a temperatura indicada é de 700 °C.

5.5 MODELO REACIONAL DA PIRÓLISE DO NMC532 NA PRESENÇA DE CARBONO

Os produtos obtidos nas pirólises redutivas do NMC532 sem e com a adição de carbono extra resultam de três processos fundamentais: i) a progressiva e continuada alteração dos parâmetros cristalinos da célula unitária do NMC até a temperatura de 500 °C, ii) o colapso da estrutura cristalina com a liberação de oxigênio dos octaedros TM-O e Li-O a partir de 550 °C e iii) reações de redução entre o oxigênio, o carbono e o NMC, gerando os produtos da pirólise redutiva.

Considerando os produtos das pirólises mostrados nas Tabelas 6 e 7, propomos as reações abaixo para explicar de forma qualitativa a formação desses produtos em função da temperatura reativa. Nem todas as reações propostas estão balanceadas em massa e é considerado que o carbono esteja em quantidade suficiente para as reações de redução.

1) Início da liberação de O_2 dos octaedros MT-O, a partir de 550 °C:



2) Rearranjo da estrutura do NMC e duas novas fases:



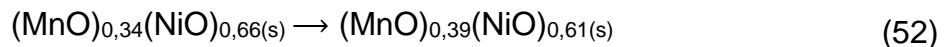
3) Reação entre o Li e O_2 liberados da estrutura colapsada do NMC:



4) Oxidação do carbono nativo (CN) e carbono extra (CE), por intermédio das reações (18) e (19).

5) Formação do Li_2CO_3 através do Li_2O produto da Equação (51) com CO_2 , conforme Equação (21).

6) A partir de 600 °C: colapso do NMC e alteração na estequiometria do $(\text{MnO})_x(\text{NiO})_y$:



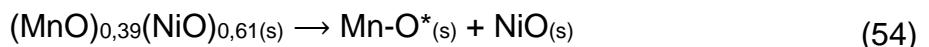
e consequentemente a formação do Ni metálico pela redução do NiO , conforme as Equações (22), (23) e (24).

7) A partir de 700 °C: formação do CoO e Co pela decomposição do $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$:



Simultaneamente, o Li_2O é transformado em carbonato pela reação (21) e o CoO é reduzido para Co, em uma reação espontânea termodinamicamente possível de acordo com a Figura 7a. A Tabela 7 mostra que o $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$ é totalmente consumido nessa temperatura, sob excesso de C, mas se manteve estável na pirólise apenas com o CN.

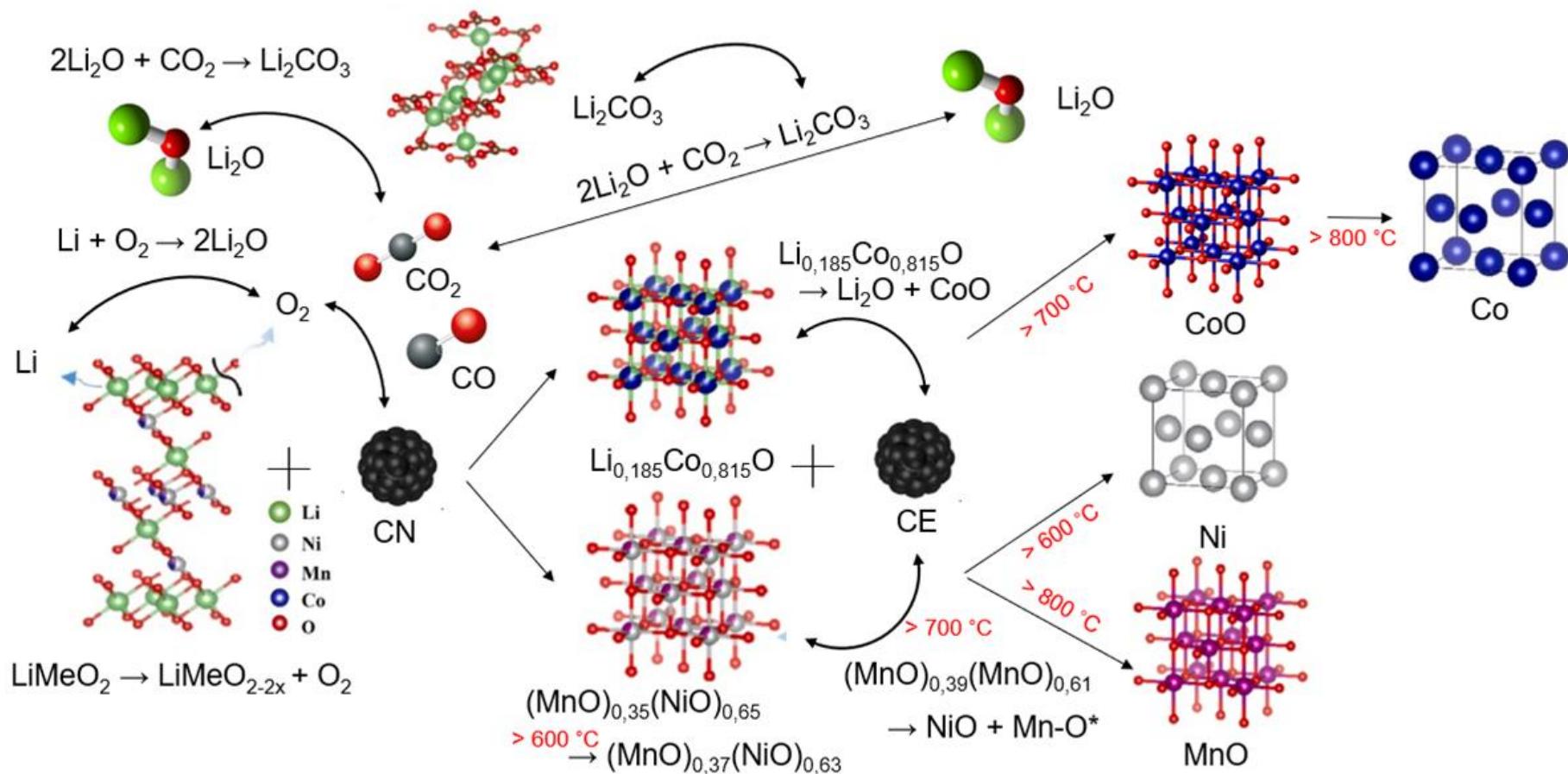
8) Dissociação completa do $(\text{MnO})_{0,39}(\text{NiO})_{0,61}$ formando uma fase de Mn e O e Ni metálico pela redução do NiO , por meio das reações (22), (23) e (24).



9) Em 800 °C: têm-se a completa redução do CoO para Co, formação do MnO e sublimação parcial do Li_2CO_3 .

Um modelo reacional ilustrativo do NMC532 na presença de C, considerando as reações descritas acima pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Modelo reacional ilustrativo da pirólise redutiva do NMC532 na presença de carbono.



Fonte: o próprio autor.

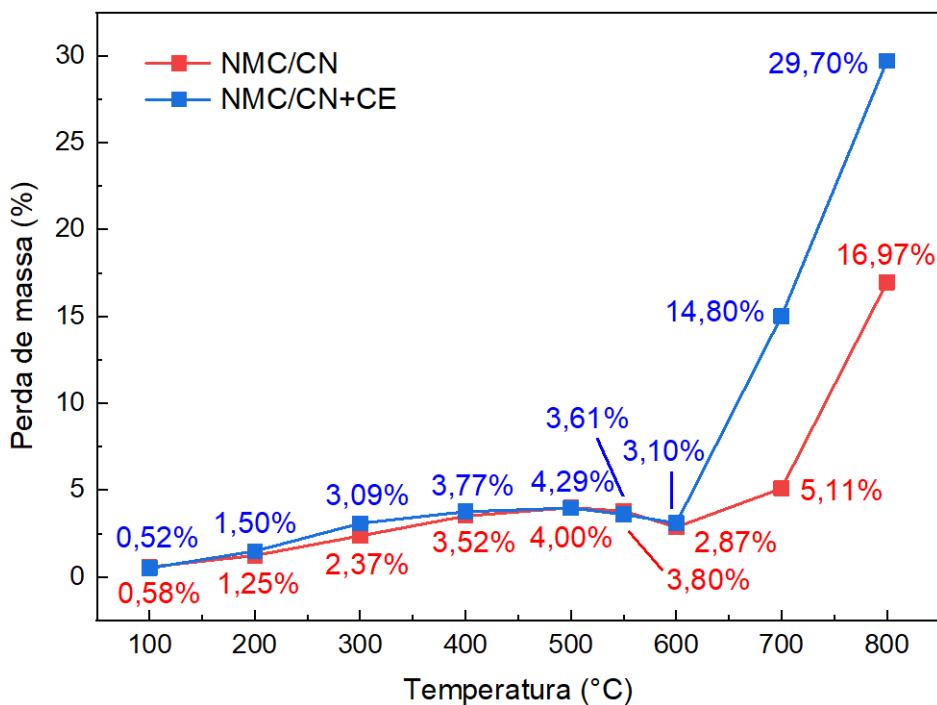
5.6 MEDIDAS *EX-SITU* DA VARIAÇÃO DA MASSA NAS REAÇÕES CARBOTÉRMICAS

Ao analisar a variação da massa do NMC532 antes das pirólises e dos produtos sólidos obtidos das pirólises sem e com adição de carbono extra, foi possível identificar um padrão na variação da perda de massa à medida que temperatura aumenta de 25 à 800 °C, conforme representado na Figura 17.

Para a pirólises do NMC-CN, linha vermelha na Figure 17, observou-se um aumento quase linear na perda de massa até a temperatura de 500°C, alcançando um valor máximo de 4,00% de perda de massa do produto sólido, predominantemente associado à liberação de gases e à queima da matéria orgânica. Entretanto, em 550 °C e 600 °C, registrou-se uma mudança inesperada na variação da massa, indicando uma diminuição na perda de massa dos produtos sólidos para 3,80% e 2,87%, muito provavelmente devido a formação do Li_2CO_3 , ou seja, há um aumento na massa dos produtos sólidos da pirólise nessas duas temperaturas. Em 700 °C e 800 °C, onde a reação de Boudouard (reação 20) se torna proeminente e ocorre a fusão e volatilização do Li_2CO_3 , respectivamente, uma substancial perda de massa de 5,11 e 16,97% nos produtos sólidos das pirólises é observada.

Um comportamento semelhante no perfil de perda de massa nos produtos sólidos é observado para a pirólise do NMC/CN+CE, conforme mostrado pela linha azul na Figura 17. De 100 à 500 °C observa-se um aumento quase linear na perda alcançando um valor de 4,29%, de 550 °C e 600 °C há uma diminuição na perda para 3,61% e 3,32%, e a 700 °C e 800 °C, a perda volta a aumentar para 14,80% e 29,70% evidenciando o efeito sinérgico da temperatura e da adição de carbono.

Figura 17 – Variação da perda de massa dos produtos sólidos obtidos nas pirólises do redutivas do NMC/CN e NMC/CN+CE.



Fonte: o próprio autor.

Os resultados da variação da massa dos produtos sólidos das pirólises obtidos pelas medições *ex-situ* mostradas acima estão de acordo com a variação da massa medidas *in-situ* por TG, Figura 8a, pois ambas as medições mostram um aumento da massa dos produtos sólidos da pirólise no intervalo de 550 a 710 °C, interpretada como devida à formação do Li₂CO₃ pela reação do Li₂O capturando gás CO₂, reação (21). Os diferentes intervalos de temperaturas em que ocorrem aumento da massa observadas nas medições *in-situ* e *ex-situ* se devem às diferentes cinéticas das reações de pirólise quando realizadas na TG e no forno tubular.

5.7 ANÁLISE ESPECTRAL NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os efeitos da pirólise redutiva do NMC/CN e NMC/CN+CE também foram acompanhados por meio da análise dos espectros de IV em função da temperatura, conforme ilustrado nas Figuras 18a e 19a. Em particular, observou-se um impacto significativo nas bandas de vibração do íon carbonato CO_3^{2-} correspondente ao Li_2CO_3 , Figuras 18b e 19b, e nas ligações Me-O (Me: Ni, Mn, Co) e Li-O, Figuras 18c e 19c.

A absorção de radiação IV nos níveis vibracionais do íon carbonato CO_3^{2-} , no composto Li_2CO_3 , é observada na região espectral de 800 a 1600 cm^{-1} , como mostrado nas Figura 18b e 19b. A banda larga e intensa, situada na faixa de 1440 à 1500 cm^{-1} é associada ao estiramento assimétrico do íon CO_3^{2-} , enquanto a banda mais tênue em torno de 866 cm^{-1} é associada ao estiramento simétrico do mesmo íon.^[86-88] Além disto, observa-se que a intensidade das bandas de absorção do Li_2CO_3 segue um padrão em relação a temperatura das pirólises. Para a pirólise NMC/CN nota-se um aumento na intensidade absorção de 550 para 600 °C e posterior diminuição de 700 para 800 °C, enquanto para a pirólise do NMC/CN+CE nota-se um aumento na intensidade absorção de 550 para 700 °C e posterior diminuição em 800 °C. Estes comportamentos se mostraram análogos aos resultados observados nas Figuras 11 e 14 e nos dados das Tabelas 6 e 7. Não se observa absorção de radiação nas pirólises realizadas entre 25 e 500 °C pois não há formação do carbonato nessas temperaturas, como mostrado nos correspondentes difratogramas de raios X, itens 5.4.1 e 5.4.2.

As mudanças nos comprimentos das ligações Me-O e Li-O, presentes nos compostos $\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$, $(\text{NiO})_{0,75}(\text{MnO})_{0,25}$, em função da temperatura da pirólise, Figuras 18c e 19c, estão correlacionadas às variações na intensidade da absorção da radiação IV nos níveis vibracionais das ligações Me-O e Li-O que ocorrem na região espectral de 400 a 675 cm^{-1} .

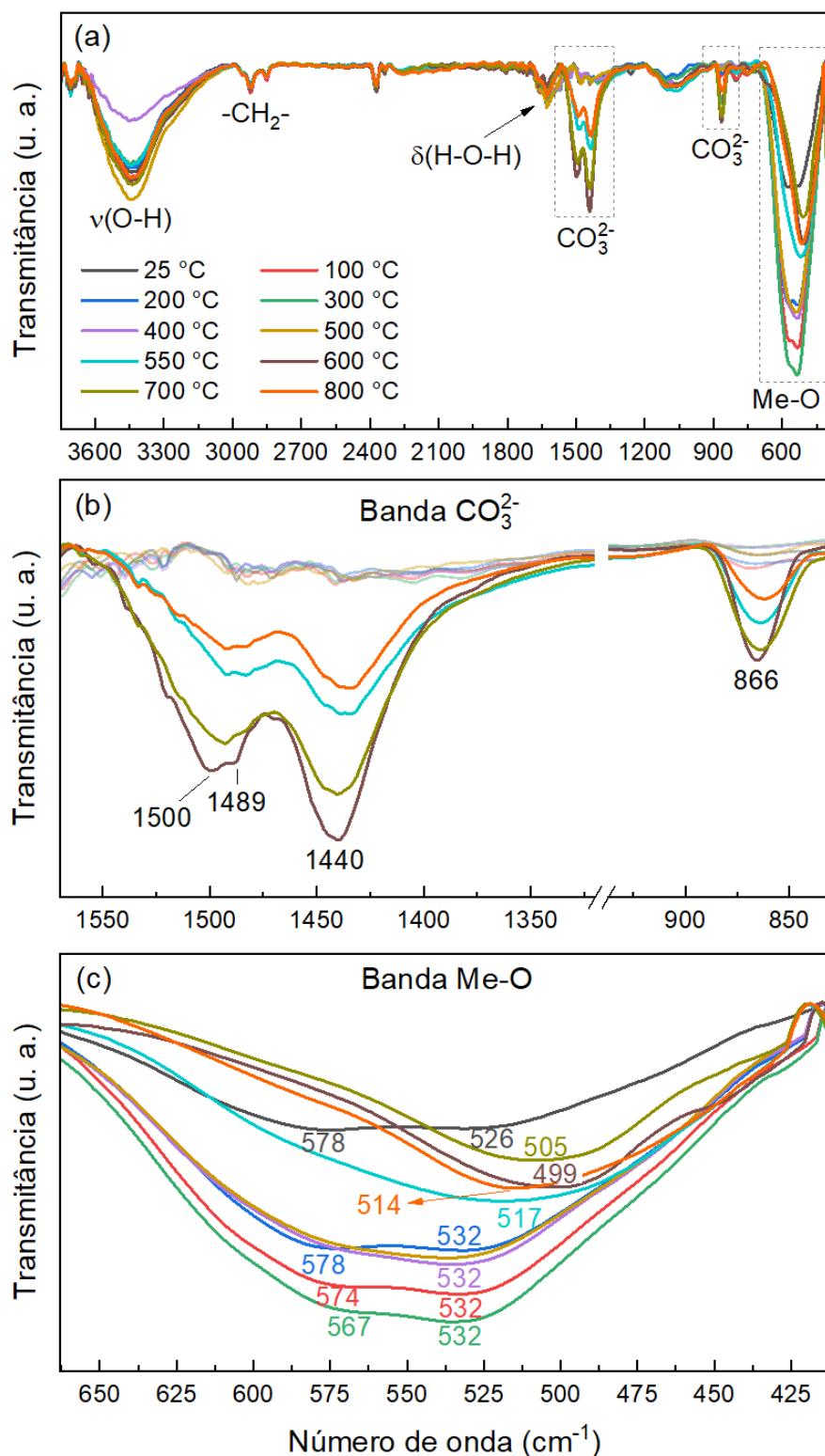
As bandas localizadas entre 578 e 567 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento assimétrico da ligação Me–O (Me = Ni, Co, Mn), enquanto a banda em torno de 532 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento da vibração do Li–O nos compostos $\text{Li}_{0,90}\text{Ni}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$.^[89] O efeito das diferentes temperaturas da pirólise nas intensidades dos espectros de absorção IV nessa região espectral é

claramente distingível. Em particular, a banda relacionada ao estiramento assimétrico da vibração Me-O é deslocado para números de ondas cada vez menores conforme a temperatura aumenta até atingir 500 °C. Um comportamento que é atribuído a distorções das ligações Me-O do octaedro TMO_6 , na qual os íons de Ni^{2+} migram para os sítios Li^+ (troca catiônica).

À medida que o $Li_{0,90}Ni_{0,54}Mn_{0,26}Co_{0,20}O_2$ começa a se decompor com o aumento da temperatura a partir de 550 °C e novos compostos também caracterizados por ligações do tipo Me-O e Li-O, começam a se formar. Observa-se para a pirólise do NMC/CN um deslocamento da banda de absorção para número de onda menores, transitando de 517 para 499 cm^{-1} entre as temperaturas de 550 a 600 °C, seguido por um subsequente deslocamento para números de onda maiores, de 499 para 517 cm^{-1} , para temperaturas acima de 600 °C. Enquanto para a pirólise do NMC/CN+CE temos um deslocamento da banda de absorção de 532 para 503 cm^{-1} entre as temperaturas de 550 e 700 °C e o surgimento de duas bandas, uma em 499 cm^{-1} e outra a 680 cm^{-1} para a temperatura de 800 °C. Muito provavelmente, esses deslocamentos da banda de absorção ocorrem pela redução do NiO, presente no composto $(MnO)_x(NiO)_y$ para Ni metálico gerado acima de 600 °C para ambas as pirólises e da formação do MnO e redução do CoO presente no composto $Li_{0,185}Co_{0,815}O$ para Co somente na pirólise do NMC/CN+CE.

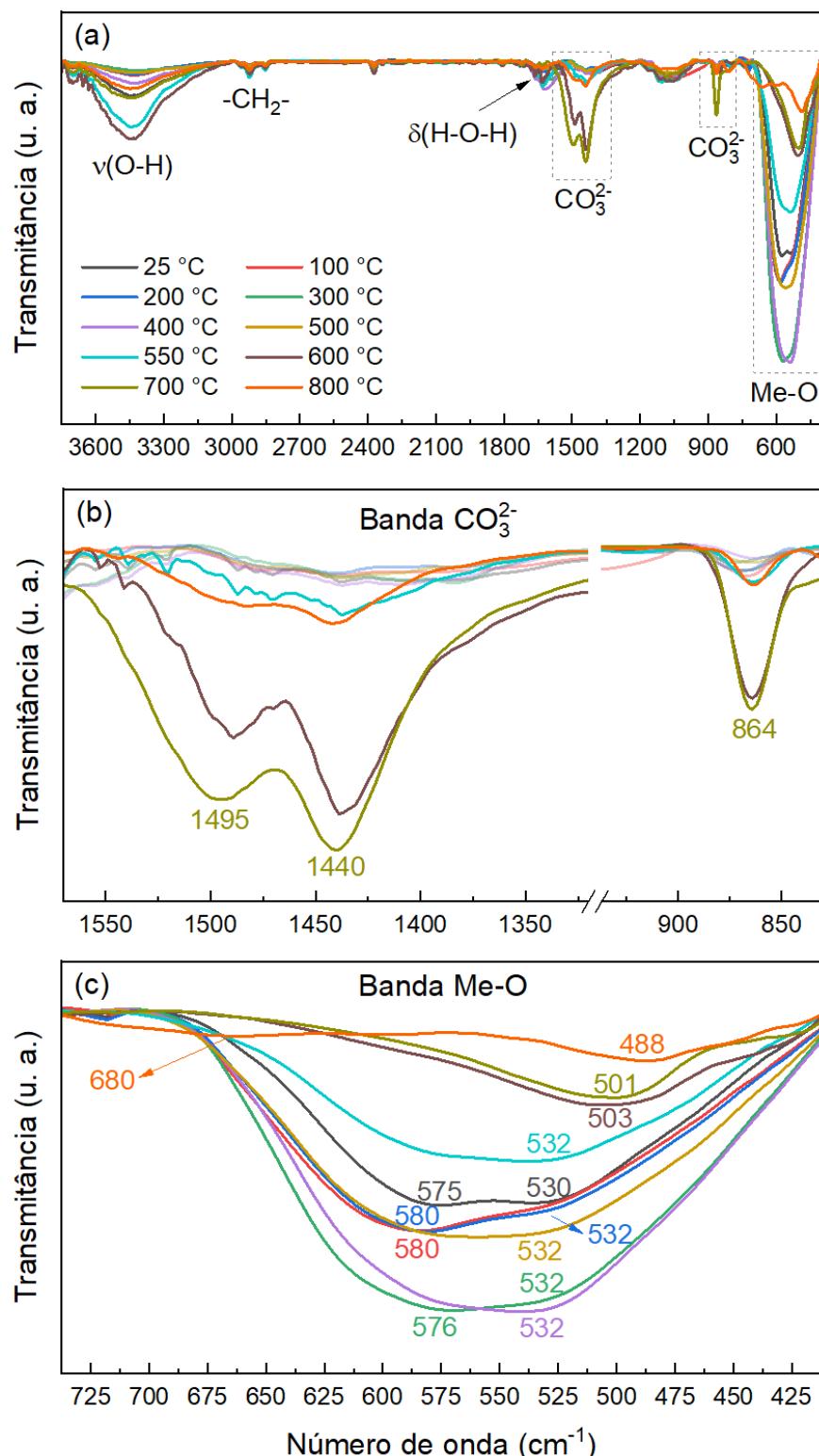
Portanto, parece razoável supor que as diferentes intensidades das bandas de absorção de IV são devidas as mudanças na magnitude e densidade dos momentos dipolares relacionados às ligações Me-O dos diferentes produtos gerados pelas pirólises do NMC/CN e NMC/CN+CE. Mudanças nos comprimentos e ângulos das ligações Me-O, bem como na densidade dos estados de oxidação dos metais de transição após cada decomposição térmica e posterior redução seriam responsáveis por essas mudanças no momento.^[90]

Figura 18 - Espectros de transmitância no infravermelho por transformada de Fourier da pirólise redutiva do NMC/CN em diferentes temperaturas (a) na faixa de 400 à 4000 cm^{-1} , (b) na faixa correspondente às vibrações do CO_3^{2-} e (c) na faixa das vibrações do Me-O.



Fonte: o próprio autor.

Figura 19 - Espectros de transmitância no infravermelho por transformada de Fourier da pirólise redutiva do NMC/CN+CE em diferentes temperaturas (a) na faixa de 400 à 4000 cm^{-1} , (b) na faixa correspondente às vibrações do CO_3^{2-} e (c) na faixa das vibrações do Me-O.



Fonte: o próprio autor.

6 CONCLUSÃO

A reciclagem do BILs esgotadas traz óbvios benefícios econômicos e de sustentabilidade por ser uma importante fonte secundária de compostos de Li, Ni, Mn e Co além de ganhos ambientais ao se evitar o descarte de BILs esgotadas na natureza.

Nesse trabalho, exploramos a aplicação do método de redução carbotérmica em catodos do tipo NMC532, sob baixas concentrações de carbono, visando a extração do lítio na forma do carbonato Li_2CO_3 e a redução dos estados de oxidação do Ni, Mn e Co, para facilitar a posterior extração de compostos desses metais por processos hidrometalúrgicos.

As reações carbotérmicas foram realizadas em temperaturas até 800 °C, tempo reacional de 60 min e em fluxo de Ar. Como fonte de carbono foram usados o carbono nativo (CN) presente no catodo NMC (na forma de *carbon black* e PVDF) e grafite do ânodo (CE), adicionado na proporção de 5% da massa total da mistura do material do catodo e do ânodo.

As reações mostraram que é o Li_2CO_3 é obtido em tratamentos térmicos acima de 550 °C independente da fonte de carbono. No entanto, sob as reduções carbotérmicas com o CN apenas parte do lítio do catodo NMC532 é transformado em carbonato, já que a fase $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$ está presente como um dos produtos de todas as reações. Assim, embora altamente desejável, o simples tratamento térmico do catodo NMC532 nas condições acima mencionadas não é o método mais eficiente para extração do lítio.

Quando o CE foi usado nas reações carbotérmicas do NMC532 a 700 e 800 °C foi possível obter o Li_2CO_3 como o único produto contendo lítio. A maior eficiência (maior concentração) de recuperação de lítio foi na reação a 700 °C já que a 800 °C parte do carbonato é evaporado e abaixo de 700 °C a fase $\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$ está presente nos produtos das reações. A redução dos estados de oxidação dos três metais de transição é total, com a formação de Ni e Co metálico e os óxidos CoO e MnO.

Em resumo, nosso estudo mostrou que o lítio pôde ser extraído eficientemente do catodo NMC de BILs descartadas na forma de carbonato por meio de redução carbotérmica em reações de 60 min a 700 °C em atmosfera de Ar, sob a adição de 5% do material do ânodo em relação à massa total da mistura.

Adicionalmente, o Ni, Mn e Co do NMC se apresentam como produtos da reação em estados de oxidação 0 (metal) ou +2. Medidas de TG/DSC, FTIR e massa dos produtos das reações, bem como cálculos termodinâmicos, foram realizadas para auxiliar na caracterização das reações carbotérmicas.

REFERÊNCIAS

- [1] Dühnen, S.; *et al.* Toward green battery cells: perspective on materials and technologies. **Small Methods**, vol. 4, n. 7, Jul. 01, 2020. doi: [10.1002/smtd.202000039](https://doi.org/10.1002/smtd.202000039).
- [2] Akhmetov, N.; Manakhov A.; Al-Qasim A. S. Li-ion battery cathode recycling: an emerging response to growing metal demand and accumulating battery waste. **Electronics**, vol. 12, n. 5, Mar. 01, 2023. doi: [10.3390/electronics12051152](https://doi.org/10.3390/electronics12051152).
- [3] Latini, D.; *et al.* A comprehensive review and classification of unit operations with assessment of outputs quality in lithium-ion battery recycling. **Journal of Power Sources**, vol. 546, Oct. 30, 2022. doi: [10.1016/j.jpowsour.2022.231979](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231979).
- [4] Bae, H.; Kim, Y. Technologies of lithium recycling from waste lithium-ion batteries: A review. **Materials Advances**, vol. 2, n. 10, pp. 3234–3250, May 21, 2021. doi: [10.1039/d1ma00216c](https://doi.org/10.1039/d1ma00216c).
- [5] Dobó, Z.; Dinh, T.; Kulcsár, T. A review on recycling of spent lithium-ion batteries. **Energy Reports**, vol. 9, pp. 6362–6395, Dec. 01, 2023. DOI: [10.1016/j.egyr.2023.05.264](https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.05.264).
- [6] Wang, M.; Tang, Y. A review on the features and progress of dual-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, vol. 8, n. 19, Jul. 05, 2018. DOI: [10.1002/aenm.201703320](https://doi.org/10.1002/aenm.201703320).
- [7] Heimes, H.; *et al.* Battery Monitor 2022 - The value chain in the field of tension between economy and ecology. **Battery Engineering & Life Cycle Management Lab**, Oct. 2022. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/365475666_battery_monitor_2022_the_value_chain_in_the_field_of_tension_between_economy_and_ecology.
- [8] Fleischmann, J.; *et al.* Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular, **McKinsey & Company**, 2021. Disponível em: <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular>.
- [9] Kaya, M. State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies. **Circular Economy**, vol. 1, n. 2, Dec. 01, 2022. doi: [10.1016/j.cec.2022.100015](https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015).
- [10] Giza, K.; Pospiech, B.; Gęga, J. Future technologies for recycling spent lithium-ion batteries (LIBs) from electric vehicles - overview of latest trends and challenges. **Energies**, vol. 16, n. 15, Aug. 01, 2023. doi: [10.3390/en16155777](https://doi.org/10.3390/en16155777).
- [11] Thompson, D. L.; *et al.* The importance of design in lithium-ion battery recycling-a critical review. **Green Chemistry**, vol. 22, n. 22, pp. 7585–7603, Nov. 21, 2020. doi: [10.1039/d0gc02745f](https://doi.org/10.1039/d0gc02745f).

- [12] Srivastava, V.; *et al.* A comprehensive review of the reclamation of resources from spent lithium-ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, vol. 474, Oct. 2023, doi: [10.1016/j.cej.2023.145822](https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145822).
- [13] Chen, M.; *et al.* Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries. **Joule**, vol. 3, n. 11, pp. 2622–2646, Nov. 20, 2019. doi: [10.1016/j.joule.2019.09.014](https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014).
- [14] Yang, T.; Luo, D.; Yu, A.; Chen, Z. Enabling future closed-loop recycling of spent lithium-ion batteries: direct cathode regeneration. **Advanced Materials**, vol. 35, n. 36, Sep. 07, 2023. doi: [10.1002/adma.202203218](https://doi.org/10.1002/adma.202203218).
- [15] Eliseeva, S. N.; Kamenskii, M. A.; Tolstopiatova, E. G.; Kondratiev, V. V. Effect of combined conductive polymer binder on the electrochemical performance of electrode materials for lithium-ion batteries. **Energies**, vol. 13, n. 9, May 01, 2020. doi: [10.3390/en13092163](https://doi.org/10.3390/en13092163).
- [16] Gao, S. J.; Liu, W. F.; Fu, D. J.; Liu, X. G. Research progress on recovering the components of spent Li-ion batteries. **New Carbon Materials**, vol. 37, n. 3, pp. 435–460, Jun. 30, 2022. doi: [10.1016/S1872-5805\(22\)60605-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(22)60605-X).
- [17] Wagner-Wenz, R.; *et al.* Recycling routes of lithium-ion batteries: a critical review of the development status, the process performance, and life-cycle environmental impacts. **MRS Energy and Sustainability**, vol. 10, n. 1, pp. 1–34, Mar. 01, 2023. doi: [10.1557/s43581-022-00053-9](https://doi.org/10.1557/s43581-022-00053-9).
- [18] Velázquez-Martínez, O.; Valio, J.; Santasalo-Aarnio, A.; Reuter, M.; Serna-Guerrero, R. A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective. **Batteries**, vol. 5, n. 4, Dec. 01, 2019. doi: [10.3390/batteries5040068](https://doi.org/10.3390/batteries5040068).
- [19] Brückner, L.; Frank, J.; Elwert, T. Industrial recycling of lithium-ion batteries - a critical review of metallurgical process routes. **Metals**, vol. 10, n. 8, pp. 1–29, Aug. 01, 2020. doi: [10.3390/met10081107](https://doi.org/10.3390/met10081107).
- [20] Fleischmann, J.; *et al.* Battery recycling takes the driver's seat. **McKinsey & Company**, Mar. 13, 2023. Disponível em: <https://www.mckinsey.com>.
- [21] Liu, C.; Lin, J.; Cao, H.; Zhang, Y.; Sun, Z. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 228, pp. 801–813, Aug. 10, 2019. doi: [10.1016/j.jclepro.2019.04.304](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.304).
- [22] An, L. Recycling of spent lithium-ion batteries: processing methods and environmental impacts. **Springer International Publishing**, 2019. doi: [10.1007/978-3-030-31834-5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-31834-5).
- [23] Pinegar, H.; Smith, Y. R. Recycling of end-of-life lithium ion batteries, part I: commercial processes. **Journal of Sustainable Metallurgy**, vol. 5, n. 3, pp. 402–416, Sep. 15, 2019. doi: [10.1007/s40831-019-00235-9](https://doi.org/10.1007/s40831-019-00235-9).

- [24] Baum, Z. J.; Bird, R. E.; Yu, X.; Ma, J. Lithium-ion battery recycling -overview of techniques and trends. **ACS Energy Letters**, vol. 7, n. 2, pp. 712–719, Feb. 2022, doi: [10.1021/acsenergylett.1c02602](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02602).
- [25] Yu, X.; *et al.* Current challenges in efficient lithium-ion batteries recycling: a perspective. **Global Challenges**, vol. 6, n. 12, Dec. 2022, doi: [10.1002/gch2.202200099](https://doi.org/10.1002/gch2.202200099).
- [26] Hantanasirisakul, K.; Sawangphruk, M. Sustainable reuse and recycling of spent Li-ion batteries from electric vehicles: chemical, environmental, and economical perspectives. **Global Challenges**, vol. 7, n. 4, Apr. 01, 2023. doi: [10.1002/gch2.202200212](https://doi.org/10.1002/gch2.202200212).
- [27] Yao, Y.; *et al.* Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: a critical review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, vol. 6, n. 11, pp. 13611–13627, Nov. 05, 2018. doi: [10.1021/acssuschemeng.8b03545](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545).
- [28] Zhou, L. F.; Yang, D.; Du, T.; Gong, H.; Luo, W. The current process for the recycling of spent lithium ion batteries. **Frontiers in Chemistry**, vol. 8, Dec. 03, 2020. doi: [10.3389/fchem.2020.578044](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.578044).
- [29] Gaines, L.; Richa, K.; Spangenberger, J. Key issues for Li-ion battery recycling. **MRS Energy and Sustainability**, vol. 5, n. 1, Dec. 01, 2018. doi: [10.1557/mre.2018.13](https://doi.org/10.1557/mre.2018.13).
- [30] Bravo Diaz, L.; *et al.* Meta-review of fire safety of lithium-ion batteries: industry challenges and research contributions. **Journal of Electrochemical Society**, vol. 167, n. 9, p. 090559, Jan. 2020, doi: [10.1149/1945-7111/aba8b9](https://doi.org/10.1149/1945-7111/aba8b9).
- [31] Zhou, M.; Li, B.; Li, J.; Xu, Z. Pyrometallurgical technology in the recycling of a spent lithium ion battery: evolution and the challenge. **ACS ES&T Engineering**, vol. 1, n. 10, pp. 1369–1382, Oct. 08, 2021. doi: [10.1021/acsestengg.1c00067](https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00067).
- [32] Gu, K.; Zheng, W.; Ding, B.; Han, J.; Qin, W. Comprehensive extraction of valuable metals from waste ternary lithium batteries via roasting and leaching: Thermodynamic and kinetic studies. **Minerals Engineering**, vol. 186, Aug. 2022, doi: [10.1016/j.mineng.2022.107736](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107736).
- [33] Yan, Z.; Sattar, A.; Li, Z. Priority lithium recovery from spent Li-ion batteries via carbothermal reduction with water leaching. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 192, May 2023, doi: [10.1016/j.resconrec.2023.106937](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106937).
- [34] Rouquette, L. M. J.; Lemaître, T.; Vieceli, N.; Petranikova, M. Intensification of lithium carbonation in the thermal treatment of spent EV Li-ion batteries via waste utilization and selective recovery by water leaching. **Resources, Conservation and Recycling Advances**, vol. 17, May 2023, doi: [10.1016/j.rcradv.2022.200125](https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2022.200125).

- [35] Ahn, Y.; Koo, W.; Yoo, K.; Alorro, R. D. Carbothermic reduction roasting of cathode active materials using activated carbon and graphite to enhance the sulfuric-acid-leaching efficiency of nickel and cobalt. **Minerals**, vol. 12, n. 8, Aug. 2022, doi: [10.3390/min12081021](https://doi.org/10.3390/min12081021).
- [36] Hu, J.; Zhang, J.; Li, H.; Chen, Y.; Wang, C. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 351, pp. 192–199, 2017, doi: [10.1016/j.jpowsour.2017.03.093](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.093).
- [37] Yue, Y.; *et al* Recovering valuable metals from spent lithium ion battery via a combination of reduction thermal treatment and facile acid leaching. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 6, n. 8, pp. 10445–10453, Aug. 2018, doi: [10.1021/acssuschemeng.8b01805](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01805).
- [38] Li, J.; Wang, G.; Xu, Z. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO₂/graphite lithium batteries. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 302, pp. 97–104, Jan. 2016, doi: [10.1016/j.jhazmat.2015.09.050](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.050).
- [39] Mao, J. K.; Li, J.; Xu, Z. Coupling reactions and collapsing model in the roasting process of recycling metals from LiCoO₂ batteries. **Journal of Cleaner Production**, vol. 205, pp. 923–929, Dec. 2018, doi: [10.1016/j.jclepro.2018.09.098](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.098).
- [40] Tang, Y.; *et al*. Recovery and regeneration of LiCoO₂-based spent lithium-ion batteries by a carbothermic reduction vacuum pyrolysis approach: Controlling the recovery of CoO or Co. **Waste Management**, vol. 97, pp. 140–148, Sep. 2019, doi: [10.1016/j.wasman.2019.08.004](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.004).
- [41] Lombardo, G.; Ebin, B.; St Foreman, M. R. J.; Steenari, B. M.; Petranikova, M.; Chemical transformations in Li-ion battery electrode materials by carbothermic reduction. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 7, n. 16, pp. 13668–13679, Aug. 2019, doi: [10.1021/acssuschemeng.8b06540](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06540).
- [42] Xiao, J.; Li, J.; Xu, Z. Novel approach for in situ recovery of lithium carbonate from spent lithium-ion batteries using vacuum metallurgy. **Environmental Science & Technology**, vol. 51, n. 20, pp. 11960–11966, Oct. 2017, doi: [10.1021/acs.est.7b02561](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02561).
- [43] Xiao, J.; Li, J.; Xu, Z. Recycling metals from lithium-ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 338, pp. 124–131, 2017, doi: [10.1016/j.jhazmat.2017.05.024](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.024).
- [44] Lu, Q.; *et al*. Improvement of leaching efficiency of cathode material of spent LiNi_xCo_yMn_zO₂ lithium-ion battery by the in-situ thermal reduction. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, vol. 57, n. 2, pp. 70–82, 2021, doi: [10.37190/ppmp/132762](https://doi.org/10.37190/ppmp/132762).

- [45] Xiao, J.; Gao, R.; Zhan, L.; Xu, Z. Unveiling the control mechanism of the carbothermal reduction reaction for waste Li-ion battery recovery: providing instructions for its practical applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 9, n. 28, pp. 9418–9425, Jul. 2021, doi: [10.1021/acssuschemeng.1c02628](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02628).
- [46] Fu, Y.; *et al.* Improved hydrometallurgical extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries via a closed-loop process. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 847, Dec. 2020, doi: [10.1016/j.jallcom.2020.156489](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156489).
- [47] Lei, S.; *et al.* Strengthening valuable metal recovery from spent lithium-ion batteries by environmentally friendly reductive thermal treatment and electrochemical leaching. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 9, n. 20, pp. 7053–7062, May 2021, doi: [10.1021/acssuschemeng.1c00937](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00937).
- [48] Ma, T.; *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**, vol. 402, Jan. 2021, doi: [10.1016/j.jhazmat.2020.123491](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123491).
- [49] Liu, P.; *et al.* Study on the reduction roasting of spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 136, n. 3, pp. 1323–1332, May 2019, doi: [10.1007/s10973-018-7732-7](https://doi.org/10.1007/s10973-018-7732-7).
- [50] Zhang, J.; Hu, J.; Zhang, W.; Chen, Y.; Wang, C. Wang. Efficient and economical recovery of lithium, cobalt, nickel, manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries. **Journal of Cleaner Production**, vol. 204, pp. 437–446, Dec. 2018, doi: [10.1016/j.jclepro.2018.09.033](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.033).
- [51] Zhang, J.; *et al.* A breakthrough method for the recycling of spent lithium-ion batteries without pre-sorting. **Green Chemistry**, vol. 23, n. 21, pp. 8434–8440, Nov. 2021, doi: [10.1039/d1gc02132j](https://doi.org/10.1039/d1gc02132j).
- [52] Liu, P.; *et al.* Recovering valuable metals from $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode materials of spent lithium-ion batteries via a combination of reduction roasting and stepwise leaching. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 783, pp. 743–752, Apr. 2019, doi: [10.1016/j.jallcom.2018.12.226](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.226).
- [53] Park, S.; *et al.* Carbothermic reduction of spent Lithium-Ion batteries using CO_2 as reaction medium. **Chemical Engineering Journal**, vol. 435, May 2022, doi: [10.1016/j.cej.2022.135165](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135165).
- [54] Jiang, H.; *et al.* Study on the thermal reduction effect of organic components in spent ternary lithium battery cathode active materials. **Waste Management**, vol. 148, pp. 33–42, Jul. 2022, doi: [10.1016/j.wasman.2022.05.011](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.05.011).
- [55] Lu J.; *et al.* Reductive roasting of cathode powder of spent ternary lithium-ion battery by pyrolysis of invasive plant Crofton weed. **Renewable Energy**, vol. 206, pp. 86–96, Apr. 2023, doi: [10.1016/j.renene.2023.02.005](https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.005).

- [56] Zhang, C. C.; Zhang, F. S.; Zhu, N.; Yue, X. H. A carbothermic hybrid synthesized using waste halogenated plastic in sub/supercritical CO₂ and its application for lithium recovery. **Environmental Research**, vol. 216, Jan. 2023, doi: [10.1016/j.envres.2022.114777](https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114777).
- [57] Su F.; *et al.* Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by complexation-assisted ammonia leaching from reductive roasting residue. **Chemosphere**, vol. 312, Jan. 2023, doi: [10.1016/j.chemosphere.2022.137230](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137230).
- [58] Zhao, Y.; Liu, B.; Zhang, L.; Guo, S. Microwave pyrolysis of macadamia shells for efficiently recycling lithium from spent lithium-ion batteries. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 396, Sep. 2020, doi: [10.1016/j.jhazmat.2020.122740](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122740).
- [59] Chen, X.; *et al.* Selective recycling of valuable metals from waste LiCoO₂ cathode material of spent lithium-ion batteries through low-temperature thermochemistry. **Chemical Engineering Journal**, vol. 434, Apr. 2022, doi: [10.1016/j.cej.2022.134542](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134542).
- [60] Zhang, Y.; Wang, W.; Fang, Q.; Xu, S. Improved recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by efficient reduction roasting and facile acid leaching. **Waste Management**, vol. 102, pp. 847–855, Feb. 2020, doi: [10.1016/j.wasman.2019.11.045](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.045).
- [61] Tao, R.; *et al.* Wu. In situ reduction of cathode material by organics and anode graphite without additive to recycle spent electric vehicle LiMn₂O₄ batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 520, Feb. 2022, doi: [10.1016/j.jpowsour.2021.230827](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230827).
- [62] Peng, C.; Liu, F.; Wang, Z.; Wilson, B. P.; Lundström, M. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system. **Journal of Power Sources**, vol. 415, pp. 179–188, Mar. 2019, doi: [10.1016/j.jpowsour.2019.01.072](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.072).
- [63] Pindar, S.; Dhawan, N. Evaluation of in-situ microwave reduction for metal recovery from spent lithium-ion batteries. **Sustainable Materials and Technologies**, vol. 25, Sep. 2020, doi: [10.1016/j.susmat.2020.e00201](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00201).
- [64] Ma, S.; *et al.* Separation of Li and Al from spent ternary Li-ion batteries by in-situ aluminum-carbon reduction roasting followed by selective leaching. **Hydrometallurgy**, vol. 213, Aug. 2022, doi: [10.1016/j.hydromet.2022.105941](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105941).
- [65] Wang, W.; Zhang, Y.; Liu, X.; Xu, S. A simplified process for recovery of Li and Co from spent LiCoO₂ cathode using Al foil as the in situ reductant. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 7, n. 14, pp. 12222–12230, Jun. 2019, doi: [10.1021/acssuschemeng.9b01564](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01564).
- [66] Pindar, S.; Dhawan, N. Kinetic evaluation of in-situ carbothermic processing of mixed electrode material of discarded Li-ion batteries. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, vol. 52, n. 5, pp. 3078–3092, Oct. 2021, doi: [10.1007/s11663-021-02235-1](https://doi.org/10.1007/s11663-021-02235-1).

- [67] Golubkov, A. W.; *et al.* Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes. **RSC Advances**, vol. 4, n. 7, pp. 3633–3642, 2014, doi: [10.1039/c3ra45748f](https://doi.org/10.1039/c3ra45748f).
- [68] Kriston, A.; Adanouj, I.; Ruiz, V.; Pfrang, A. Quantification and simulation of thermal decomposition reactions of Li-ion battery materials by simultaneous thermal analysis coupled with gas analysis. **Journal of Power Sources**, vol. 435, Sep. 2019, doi: [10.1016/j.jpowsour.2019.226774](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226774).
- [69] He, Y. B.; *et al.* The thermal stability of fully charged and discharged LiCoO₂ cathode and graphite anode in nitrogen and air atmospheres. **Thermochemical Acta**, vol. 480, n. 1–2, pp. 15–21, Dec. 2008, doi: [10.1016/j.tca.2008.09.019](https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.09.019).
- [70] Zhao, L.; Watanabe, I.; Doi, T.; Okada, S.; Yamaki, J. TG-MS analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on graphite negative-electrode in lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, vol. 161, n. 2, pp. 1275–1280, Oct. 2006, doi: [10.1016/j.jpowsour.2006.05.045](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.045).
- [71] Fu, Y.; *et al.* Microwave reduction enhanced leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 832, Aug. 2020, doi: [10.1016/j.jallcom.2020.154920](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154920).
- [72] Tao, R.; *et al.* Full-component pyrolysis coupled with reduction of cathode material for recovery of spent LiNi_xCo_yMn_zO₂ lithium-ion batteries. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 9, n. 18, pp. 6318–6328, May 2021, doi: [10.1021/acssuschemeng.1c00210](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00210).
- [73] Yu, S.; *et al.* Pyrolysis characteristics of cathode from spent lithium-ion batteries using advanced TG-FTIR-GC/MS analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 27, 40205–40209, Feb. 2020, doi: [10.1007/s11356-020-10108-4](https://doi.org/10.1007/s11356-020-10108-4).
- [74] Zheng, Y.; *et al.* Gas exchange-driven carbothermal reduction for simultaneous lithium extraction from anode and cathode scraps. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 188, Jan. 2023, doi: [10.1016/j.resconrec.2022.106696](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106696).
- [75] Novaes, M. H.; *et al.* Recovering the cathode material adhered to the collector and separator of spent lithium-ion batteries for recycling purposes. **Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas**, vol. 44, p. e47835, Nov. 2023, doi: [10.5433/1679-0375.2023.v44.47835](https://doi.org/10.5433/1679-0375.2023.v44.47835).
- [76] Li, L.; *et al.* Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. **Waste Management**, vol. 71, pp. 362–371, Jan. 2018, doi: [10.1016/j.wasman.2017.10.028](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.028).
- [77] Brown, T. E.; *et al.* Chemistry: The Central Science, 14th ed. **Pearson Prentice Hall**, NY, 2018.

- [78] Borgnakke, C.; Sonntag, R. C. *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 6th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2002.
- [79] Atkins, P. W.; Paula, J.; Keeler, J. *Physical Chemistry*, 12th ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2022.
- [80] Bhandari, G. S.; Dhawan, N. Investigation of hydrogen reduction for metal recovery from end-of-life lithium-ion batteries. **Journal of Sustainable Metallurgy**, vol. 8, n. 4, pp. 1704–1718, Dec. 2022, doi: [10.1007/s40831-022-00593-x](https://doi.org/10.1007/s40831-022-00593-x).
- [81] Sidiq, A. L.; *et al.* NCM cathode active materials reproduced from end-of-life Li-ion batteries using a simple and green hydrometallurgical recycling process. **Materials Research Bulletin**, vol. 153, Sep. 2022, doi: [10.1016/j.materresbull.2022.111901](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111901).
- [82] Makuza, B.; Tian, Q.; Guo, X.; Chattopadhyay, K.; Yu, D. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: a comprehensive review. **Journal of Power Sources**, vol. 491, Apr. 15, 2021. doi: [10.1016/j.jpowsour.2021.229622](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229622).
- [83] Zhao, Y.; Liu, B.; Zhang, L.; Guo, S. Microwave-absorbing properties of cathode material during reduction roasting for spent lithium-ion battery recycling. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 384, Feb. 2020, doi: [10.1016/j.jhazmat.2019.121487](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121487).
- [84] Ye, Q.; *et al.* Carbothermal reduction of low-grade pyrolusite by microwave heating. **RSC Advances**, vol. 4, n. 102, pp. 58164–58170, 2014, doi: [10.1039/c4ra08010f](https://doi.org/10.1039/c4ra08010f).
- [85] Nair, S. S.; Saha, T.; Dey, P.; Bhadra, S. Thermal oxidation of graphite as the first step for graphene preparation: effect of heating temperature and time. **Journal of Materials Science**, vol. 56, n. 5, pp. 3675–3691, Feb. 2021, doi: [10.1007/s10853-020-05481-x](https://doi.org/10.1007/s10853-020-05481-x).
- [86] Zhuang, G. V.; Yang, H.; Blizanac, B.; Ross, P. N. A study of electrochemical reduction of ethylene and propylene carbonate electrolytes on graphite using ATR-FTIR spectroscopy. **Electrochemical and Solid-State Letters**, vol. 8, n. 9, Jul. 2005, doi: [10.1149/1.1979327](https://doi.org/10.1149/1.1979327).
- [87] Stober, H. C. Lithium carbonate. **Analytical Profiles of Drug Substances**, vol. 15, pp. 367–391, 1986, doi: [10.1016/S0099-5428\(08\)60419-0](https://doi.org/10.1016/S0099-5428(08)60419-0).
- [88] Zhuang, G. V.; Yang, H.; Ross, P. N.; Xu, K.; Jow, T. R. Lithium methyl carbonate as a reaction product of metallic lithium and dimethyl carbonate. **Electrochemical and Solid-State Letters**, vol. 9, n. 2, 2006, doi: [10.1149/1.2142157](https://doi.org/10.1149/1.2142157).
- [89] Nichelson, A.; *et al.* Electrical, electrochemical, and cycling studies of high-power layered $\text{Li}(\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.7-x}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_x)\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$, and 0.7) cathode materials for rechargeable lithium ion batteries. **Ionics**, vol. 24, n. 4, pp. 1007–1017, Apr. 2018, doi: [10.1007/s11581-017-2255-y](https://doi.org/10.1007/s11581-017-2255-y).

- [90] da Silva, S. P.; Sita, L. E.; dos Santos, C. S.; Scarminio, J. Effects on the phases and crystalline structures of LiCoO₂ cathode under thermal treatments up to 400 °C. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 810, Nov. 2019, doi: [10.1016/j.jallcom.2019.151933](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151933).

APÊNDICES

APÊNDICE A

Propriedades Termodinâmicas no Estado Padrão

Este apêndice apresenta uma compilação das propriedades termodinâmicas químicas no estado padrão das substâncias utilizadas no âmbito deste estudo. As propriedades tabuladas incluem o estado físico, a entalpia padrão de formação (Δ_fH°), a entropia padrão de formação (Δ_fS°) e a energia livre de Gibbs padrão de formação (Δ_fG°).

Tabela 1A - Dados termodinâmicos para substâncias selecionadas no estado padrão de 298,15 K (25 °C) e 1 Bar (~1 atm).

Fórmula molecular	Estado físico	Nome do composto	Δ_fH° (kJ mol ⁻¹)	Δ_fS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	Δ_fG° (kJ mol ⁻¹)
C	Sólido	Carbono	0,0	5,7	0,0
O ₂	Gasoso	Oxigênio	0,0	205,2	0,0
CO	Gasoso	Monóxido de carbono	-110,5	197,7	-137,2
CO ₂	Gasoso	Dióxido de carbono	-393,5	213,8	-394,4
Li	Sólido	Lítio	0,0	29,1	0,0
Li ₂ O	Sólido	Óxido de lítio	-597,9	37,6	-561,2
Li ₂ CO ₃	Sólido	Carbonato de lítio	-1215,9	90,4	-1132,1
NiO	Sólido	Óxido de níquel (II)	-239,7	38,0	-211,7
Ni	Sólido	Níquel	0,0	29,9	0,0
MnO ₂	Sólido	Óxido de manganês (IV)	-520,0	53,1	-465,1
Mn ₂ O ₃	Sólido	Óxido de manganês (III)	-959,0	110,5	-881,1
Mn ₃ O ₄	Sólido	Óxido de manganês (II, III)	-1387,8	155,6	-1283,2
MnO	Sólido	Óxido de manganês (II)	-385,2	59,7	-362,9
Mn	Sólido	Manganês	0,0	32,0	0,0
Co ₃ O ₄	Sólido	Óxido de cobalto (II, III)	-891,0	102,5	-774,0
CoO	Sólido	Óxido de cobalto (II)	-237,9	53,0	-214,2
Co	Sólido	Cobalto	0,0	30,0	0,0
NMC(532)	Sólido	Óxido de níquel, manganês, cobalto e lítio	-699,3	78,8	---

Fonte: Adaptado de CRC Handbook of Chemistry and Physics.

APÊNDICE B

Cartões cristalográficos utilizados nas análises de DRX

Este apêndice contém os padrões cristalográficos essenciais associadas às fases cristalinas identificadas e investigadas nas análises de DRX, incluindo códigos de referência do PDF do CIF, códigos na base de dados, fórmula e nome químico do composto.

Tabela 1B – Cartões Cristalográficos

Código de referência		Fórmula química	Nome do composto
CIF	Base de dados		
96-400-2444	COD#4002443	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	Óxido de níquel, manganês, cobalto e lítio
01-075-0539	ICSD#29232	$\text{Li}_{0,185}\text{Co}_{0,815}\text{O}$	Monóxido de cobalto litiado
01-078-0425	ICSD#61320	$(\text{NiO})_{0,75}(\text{MnO})_{0,25}$	Óxido de níquel e manganês
01-087-0712	ICSD#64989	Ni	Níquel
01-089-7213	ICSD#76767	C	Grafite
01-074-2391	ICSD#28505	CoO	Óxido de cobalto (II)
01-089-4307	ICSD#76632	Co	Cobalto
96-900-6668	COD#9006667	MnO	Óxido de manganês (II)
01-087-0729	ICSD#66942	Li_2CO_3	Carbonato de lítio

Fonte: o próprio autor.

ANEXOS

ANEXO A

ARTIGOS PUBLICADOS

G. G. Santos, A. R. Murakami, L. L. Pelais, L. L. Belliboni, P. R. C. Silva, and J. Scarminio. Effect of ambient temperature, C-rate and SOH on the charge and discharge performance and self-temperature of LCO batteries. **International Journal of Electroactive Materials**, v. 9, p. 1-11, Mar. 2021. Disponível em: [9-1-1-11.pdf \(electroactmater.com\).](9-1-1-11.pdf (electroactmater.com).)

M. H. Novaes, P. R. C. Da Silva, P. S. Parreira, G. G. Santos, L. E. Sita, and J. Scarminio, Recovering the Cathode Material Adhered to the Collector and Separator of Spent Lithium-Ion Batteries for Recycling Purposes. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, vol. 44, p. e47835, Nov. 2023. DOI:<1679-0375.2023.v44.47835>.

Artigos em processo de finalização:

Gabriel Gonzaga dos Santos, Paulo Rogério Catarini da Silva e Jair Scarminio. The effect of the cathode to anode mass ratio, temperature, and time parameters in carbothermal reactions to recover Li_2CO_3 from spent lithium-ion batteries.

Gabriel Gonzaga dos Santos, Ieda Spacino Scarminio e Jair Scarminio. Analyzing carbothermic reactions between cathode and anode materials from spent Li-ion batteries by PCA, HCA and Rietveld refinement on XRD data.

Gabriel Gonzaga dos Santos, Paulo Rogério Catarini da Sila e Jair Scarminio. Crystalline phases of carbothermal reaction products of the NMC532 cathode extracted from discarded batteries as a function of temperature and low carbon dosage.

