



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO: UMA PROPOSTA DE ROTA
TECNOLÓGICA SUSTENTÁVEL**

HELTON ROGGER REGATIERI

Foz do Iguaçu

2025



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA,
INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO: UMA PROPOSTA DE ROTA
TECNOLÓGICA SUSTENTÁVEL**

HELTON ROGGER REGATIERI

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Jose Ricardo Cezar Salgado

Coorientador: Prof. Dr. Henrique Cesar Linhares Almeida

Foz do Iguaçu

2025

RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO: UMA PROPOSTA DE ROTA TECNOLÓGICA SUSTENTÁVEL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Energia e Sustentabilidade.

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - CENTRAL

R333r

Regatieri, Helton Rogger.

Reciclagem de baterias de íon-lítio: uma proposta de rota tecnológica sustentável / Helton Rogger Regatieri. -
Foz do Iguaçu, 2025.

148 fls.: il.

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-americano de Tecnologia,
Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade.


Orientador: José Ricardo Cezar Salgado.

Coorientador: Henrique Cesar Linhares Almeida.

1. Baterias elétricas. 2. Lixo eletrônico - Reaproveitamento. 3. Sustentabilidade. 4. Água-de-coco. I. Salgado,
José Ricardo Cezar. II. Almeida, Henrique Cesar Linhares. III. Título.


CDU 62

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **JOSE RICARDO CEZAR SALGADO**
Data: 26/09/2025 15:11:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado

UNILA

Documento assinado digitalmente
 **HENRIQUE CESAR LINHARES ALMEIDA**
Data: 29/09/2025 09:54:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Coorientador: Prof. Dr. Henrique Cesar Linhares Almeida

UNILA

Documento assinado digitalmente
 **ALEXANDRE URBANO**
Data: 29/09/2025 17:19:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Alexandre Urbano

UEL

Documento assinado digitalmente
 **HELTON FERNANDO SCHERER**
Data: 27/09/2025 09:17:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Helton Fernando Scherer

UNIOESTE

Documento assinado digitalmente
 **KATYA REGINA DE FREITAS ZARA**
Data: 29/09/2025 09:25:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof(a) Dr(a) Katya Regina de Freitas Zara

UNILA

Documento assinado digitalmente
 **LILIANE CRISTINA BATTIROLA**
Data: 29/09/2025 09:44:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof(a) Dr(a) Liliane Cristina Battirola

UNILA

Foz do Iguaçu, 30 de julho de 2025.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, que desde o princípio chamou todas as coisas pelo nome e deu à existência o seu significado. À minha esposa Daniella, pelo amor, apoio incondicional e paciência, pois sem ela este capítulo não teria sido concretizado. Aos meus filhos, Júlia e João, por serem a razão maior desta caminhada.

Em especial, manifesto minha profunda gratidão ao Professor Dr. José Ricardo Cesar Salgado pelo investimento em minha formação e pela orientação segura, dedicada e inspiradora ao longo de todo o desenvolvimento desta pesquisa. Registro também meu reconhecimento a todos os técnicos que, de diferentes formas, contribuíram para a condução deste trabalho, oferecendo suporte essencial em atividades de laboratório, manutenção de equipamentos e gestão de procedimentos experimentais.

Agradeço igualmente aos alunos de Iniciação Científica Gabriel, Hugo e Ruan, que integraram o grupo de pesquisa e colaboraram de forma ativa e comprometida nas etapas experimentais. Estendo ainda meu agradecimento ao Professor Dr. Eder Lisandro de Moraes Flores, da UTFPR – Campus Medianeira, pelo auxílio e pela realização das análises de Absorção Atômica (AAS), fundamentais para a consolidação dos resultados desta investigação.

Por fim, agradeço à Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) pela criação e consolidação do Programa de Doutorado, que possibilitou a realização deste trabalho e ofereceu uma oportunidade única de crescimento científico e profissional. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro concedido, essencial para o desenvolvimento e conclusão desta pesquisa.

RESUMO

A reciclagem de baterias de íon-lítio (LIBs) tem se consolidado como alternativa estratégica frente à crescente demanda por dispositivos eletrônicos e veículos elétricos, bem como à escassez de matérias-primas críticas como lítio, cobalto e níquel. Este trabalho investigou rotas sustentáveis para o descarregamento, desmontagem, separação e reaproveitamento de componentes catódicos e anódicos das LIBs do tipo prismático. Na etapa de descarga, apresentou-se o uso de água de coco industrializada, incluindo amostras vencidas em até 45 dias, como eletrólito verde alternativo. A solução apresentou condutividade elétrica média de $4,45 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ e taxa de variação de tensão ($\Delta V/\Delta t$) de $1,57 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ao longo de 28 horas, assegurando descarga gradual e segura. O desempenho da água de coco foi superior à obtida com soluções binárias de NaCl e KCl na mesma concentração molar. A separação do material ativo dos eletrodos foi realizada por meio das técnicas de Lavagem Sequencial Ultrassônica (ânodo) e Termo-Lavagem Sequencial Ultrassônica (cátodo), alcançando eficiências de recuperação de 97% e 82%, respectivamente. Na etapa de lixiviação ácida, foram testados quatro ácidos: cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3) e água régia. O $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, o H_2SO_4 e a água régia atingiram extrações superiores a 90% para Co, Ni, Mn e Li. No entanto, apenas os dois primeiros foram selecionados para continuidade dos testes, com base em critérios combinados de eficiência de lixiviação e viabilidade ambiental, sendo a água régia descartada devido à sua elevada agressividade química e restrições ambientais. O H_2SO_4 apresentou maior rendimento, enquanto o $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ destacou-se pela seletividade e menor impacto ambiental. Para as baterias apreendidas pela Receita Federal do Brasil (RFB), foi validado um método de reciclagem direta com relitiação do pó catódico em solução de LiOH (2 mol L^{-1}), seguida de secagem e tratamento térmico. As análises por DRX confirmaram a reestruturação do composto NMC, evidenciando o potencial de reuso funcional do material. Os resultados consolidam um protocolo seguro, tecnicamente eficiente e ambientalmente sustentável para o reaproveitamento de LIBs.

Palavras-chave: Descarregamento; Separação físico-mecânica; Lixiviação ácida; Sustentabilidade; Reciclagem direta; Água de coco.

RESUMEN

El reciclaje de baterías de ion-litio (LIBs) se ha consolidado como una alternativa estratégica frente a la creciente demanda de dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos, así como a la escasez de materias primas críticas como litio, cobalto y níquel. Este trabajo investigó rutas sostenibles para la descarga, el desensamblaje, la separación y el reaprovechamiento de componentes catódicos y anódicos de LIBs prismáticas. En la etapa de descarga, se introdujo el uso de agua de coco industrializada, incluidas muestras vencidas hasta por 45 días, como electrolito verde alternativo. La solución presentó una conductividad eléctrica promedio de $4,45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y una tasa de variación de voltaje ($\Delta V/\Delta t$) de $1,57 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 28 horas, asegurando una descarga gradual y segura. El desempeño del agua de coco fue superior al obtenido con soluciones binarias de NaCl y KCl en la misma concentración molar. La separación de los materiales activos de los electrodos se realizó mediante Lavado Secuencial Ultrasónico (ánodo) y Termo-Lavado Secuencial Ultrasónico (cátodo), alcanzando eficiencias de recuperación de 97% y 82%, respectivamente. En la etapa de lixiviación ácida se evaluaron cuatro ácidos: cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3) y agua regia. El $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, el H_2SO_4 y el agua regia lograron extracciones superiores al 90% para Co, Ni, Mn y Li. Sin embargo, solo los dos primeros fueron seleccionados para la continuidad de los ensayos, con base en criterios combinados de eficiencia de lixiviación y viabilidad ambiental, mientras que el agua regia fue descartada por su alta agresividad química y restricciones ambientales. El H_2SO_4 presentó mayor rendimiento global, mientras que el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ se destacó por su selectividad y menor impacto ambiental. Para las baterías incautadas por la Receita Federal de Brasil, se validó un método de reciclaje directo mediante relitiación del polvo catódico en solución de LiOH ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), seguida de secado y tratamiento térmico. Los análisis de DRX confirmaron la reestructuración del compuesto NMC, evidenciando su potencial de reúso funcional. Los resultados consolidan un protocolo seguro, técnicamente eficiente y ambientalmente sostenible para el reaprovechamiento de LIBs.

Palabras clave: Descarga; Separación físico-mecánica; Lixiviación ácida; Sostenibilidad; Reciclaje directo; Agua de coco.

ABSTRACT

The recycling of lithium-ion batteries (LIBs) has consolidated as a strategic alternative in response to the growing demand for electronic devices and electric vehicles, as well as the scarcity of critical raw materials such as lithium, cobalt, and nickel. This work investigated sustainable routes for the discharge, disassembly, separation, and reuse of cathodic and anodic components of prismatic LIBs. In the discharge stage, industrialized coconut water, including samples expired for up to 45 days, was introduced as a green alternative electrolyte. The solution exhibited an average electrical conductivity of $4.45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ and a voltage variation rate ($\Delta V/\Delta t$) of $1.57 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ over 28 hours, ensuring a gradual and safe discharge. The performance of coconut water was superior to that obtained with binary NaCl and KCl solutions at the same molar concentration. The separation of active electrode materials was carried out using Sequential Ultrasonic Washing (anode) and Thermo-Sequential Ultrasonic Washing (cathode), achieving recovery efficiencies of 97% and 82%, respectively. In the acid leaching stage, four acids were tested: citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), sulfuric (H_2SO_4), nitric (HNO_3), and aqua regia. The $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2SO_4 , and aqua regia achieved extraction rates above 90% for Co, Ni, Mn, and Li. However, only citric and sulfuric acids were selected for further testing, based on combined criteria of leaching efficiency and environmental feasibility, while aqua regia was discarded due to its high chemical aggressiveness and environmental restrictions. H_2SO_4 provided the highest overall yield, while $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ stood out for its selectivity and lower environmental impact. For batteries seized by the Brazilian Federal Revenue (RFB), a direct recycling method was validated using relithiation of the cathode powder in LiOH solution ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), followed by drying and thermal treatment. XRD analyses confirmed the restructuring of the NMC compound, highlighting its potential for functional reuse. The results consolidate a safe, technically efficient, and environmentally sustainable protocol for the recovery of LIBs.

Keywords: Discharge; Mechanical-physical separation; Acid leaching; Sustainability; Direct recycling; Coconut water.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação Entre Propriedades Eletroquímicas Do LTO e Do Grafite Como Materiais Anódicos.....	19
Tabela 2: Processos de Lixiviação Para Materiais Catódicos.....	36
Tabela 3: Combinações Experimentais Avaliadas Na Lixiviação Do Material Ativo Do Cátodo.	56
Tabela 4: Dados da Triagem Inicial de Baterias.	58
Tabela 5: Comparativo Das Soluções Utilizadas No Processo de Descarga Das LIBs.	67
Tabela 6: Comparativo de Desempenho Eletroquímico e Eficiência Relativa de Soluções de KCl e NaCl em Diferentes Concentrações no Processo de Descarga de LIBs.	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Comparação Entre Diferentes Formatos De Células De Íon-Lítio	11
Quadro 2: Comparação Entre Materiais Catódicos.....	16
Quadro 3: Comparação Dos Principais Ácidos Utilizados Na Lixiviação.	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Linha do Tempo da Evolução das Baterias de Íon-Lítio.....	13
Figura 2: Esquema da Primeira Bateria de Íon-Lítio Recarregável.....	14
Figura 3: Evolução da Demanda Global por LIBs por Setor de Aplicação (2000–2025).....	17
Figura 4: Representação Esquemática de uma LIB.....	19
Figura 5: Esquema Ilustrativo de uma LIB Durante os Processos de Descarga (a) e Carga (b).....	21
Figura 6: Componentes Estruturais Externos e Internos de uma LIB.....	13
Figura 7: Ânodo de uma LIB - Camada de Grafite Sobre Corrente Coletora de Cu.....	15
Figura 8: Cátodo de uma LIB - Deposição de Material Ativo Sobre Substrato de Al.....	15
Figura 9: Infográfico Comparativo dos Principais Tipos de LIBs.....	20
Figura 10: Fluxograma de um Modelo Híbrido.....	31
Figura 11: Principais Rotas de Reciclagem de LIBs no Contexto do Ciclo de Vida dos Materiais.....	38
Figura 12: Cortes Realizados Durante a Abertura Mecânica de uma LIB.....	53
Figura 13: Fluxograma do Processo de Reciclagem.....	54
Figura 14: Exemplar de LIB Utilizada no Processo de Reciclagem.....	59
Figura 15: Variação da Tensão em Função do Tempo Durante a Descarga de LIBs em Diferentes Soluções Condutoras.....	61
Figura 16: Comportamento de Descarga de LIBs em Diversas Soluções Eletrolíticas Durante 250 min com Agitação Magnética.....	64
Figura 17: Comportamento de Descarga de LIBs em Água de Coco Durante 30 Horas com Agitação Mecânica.....	65
Figura 18: Rótulo Nutricional da Solução Natural de Água de Coco Aplicada no Pré-Tratamento de LIBs.....	67
Figura 19: Comparativo Entre a Água de Coco e a Solução Binária de KCl e NaCl.....	68
Figura 20: Comportamento de Descarga de LIBs em Água de Coco Não Vencida e Vencida (10 a 45 dias).....	70
Figura 21: Efeito da Agitação Mecânica (1100 rpm) na Descarga de LIBs em Solução de KCl 1 mol L ⁻¹	72
Figura 22: Descarga de LIBs em Soluções de KCl com Diferentes Concentrações Molares sob Agitação Mecânica a 1100 rpm.....	75
Figura 23: Taxa de Descarga (C-rate) de LIBs em Soluções de KCl com Diferentes Concentrações Molares.....	77

Figura 24: Taxa de Descarga (C-rate) de LIBs em Soluções de NaCl com Diferentes Concentrações Molares.....	79
Figura 25: (a) Estrutura em Jelly Roll de uma LIB; (b) Componentes Internos: Ânodo, Separador e Cátodo (da Esquerda para a Direita).	81
Figura 26: Distribuição Percentual da Massa dos Componentes das LIBs.....	82
Figura 27: Resultado da Separação do Material Ativo dos Coletores de Corrente de Cu e Al.	85
Figura 28: Distribuição Percentual da Massa dos Componentes do Ânodo de LIBs.	86
Figura 29: Espectro de Dispersão de Energia (EDS) do Material Ativo Anódico Submetido a 10 Lavagens Sequenciais.	87
Figura 30: Análise EDS do Material Ativo do Cátodo de uma LIB.	90
Figura 31: Proporção Relativa de Ni, Mn e Co no Material Ativo do Cátodo de LIBs.....	91
Figura 32: Distribuição Percentual da Massa dos Componentes do Cátodo de LIBs.....	92
Figura 33: Avaliação da Eficiência de Lixiviação de Co, Ni, Mn e Li (%) com Diferentes Ácidos em Função da Concentração Molar. Condições do procedimento: 90 °C e 1100 rpm.	94
Figura 34: Comparação da Eficiência de Lixiviação (%) de Co, Mn, Li e Ni com Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇) e Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) em Função da Temperatura. Condições do Procedimento: 2 mol L ⁻¹ , 80 min, 1100 rpm.	97
Figura 35: Comparação Integrada da Eficiência de Lixiviação e da Sustentabilidade Ambiental dos Ácidos Testados (C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃ e HCl:HNO ₃) na Recuperação de Co, Ni, Mn e Li.	99
Figura 36: Evolução da Eficiência de Lixiviação de Co e Li com Ácido C ₆ H ₈ O ₇ em Função do Tempo (min) e da Temperatura (°C). Condições do procedimento: 2 mol L ⁻¹ e 1100 rpm.	100
Figura 37: Influência da Temperatura na Eficiência de Lixiviação de Co, Ni, Mn e Li com Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇) a 80 min. Condições do procedimento: 2 mol L ⁻¹ por 80 min a 1100 rpm.	102
Figura 38: Fluxograma do Processo de Reciclagem Direta de LIBs com Separação e Recondicionamento do Material Ativo.	103
Figura 39: Difratoograma de Raios X (XRD) do Material Ativo do Cátodo de uma LIB.	104
Figura 40: Comparação do Pico (003) no Difratoograma de Raios X para o Material Ativo Catódico de Referência (Pristine) e Recuperado (Recovered).	106

LISTA DE SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
EDS/EDX	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersão de Energia)
ESS	Energy Storage System (Sistema de Armazenamento de Energia)
EV	Electric Vehicle (Veículos Elétricos)
H ₂ O ₂	Peroxido de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
KCl	Cloreto de Potássio
LCO	Óxido de lítio e cobalto (LiCoO ₂)
LFP	Fosfato de lítio e ferro (LiFePO ₄)
LIB	Lithium-Ion Battery (Bateria de Íon-Lítio)
LMO	Óxido de lítio e manganês
LTO	Óxido de lítio e titânio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NCA	Óxido de lítio, níquel, cobalto e Al
NMC	Óxido de lítio, níquel, manganês e cobalto
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PVDF	Polivinilideno
REDOX	Reações de Redução-Oxidação
RFB	Receita Federal do Brasil
SEI	Solid Electrolyte Interphase (Camada de Interfase de Eletrólito Sólido)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
XRD	X-ray Diffraction (Difração de Raios X)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 BREVE HISTÓRICO E EVOLUÇÃO DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO.	13
2.1.1 Década De 1970: Os Primeiros Passos	13
2.1.2 Década De 1980: Avanços Cruciais	14
2.1.3 Década De 1990 E Além: Expansão E Desafios	15
2.2 LIB: DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	17
2.2.1 Definição E Princípio De Funcionamento Das LIBs	17
2.2.2 Estrutura e Composição Geral das LIBs	18
2.2.3 Reações Eletroquímicas: Mecanismos REDOX Nas LIBs	20
2.2.4 Processos De Superfície E Transporte Iônico Nas LIBs	22
2.3 TIPOS E FORMATOS DAS LIBs	23
2.3.1 Formatos das Células	23
2.3.2 Dimensões e Capacidade	11
2.4 COMPONENTES ESTRUTURAIS DAS LIBS	12
2.4.1 Componentes Estruturais Externos	13
2.4.2 Componentes Estruturais Internos	14
2.4.2.1 Ânodo	14
2.4.2.2 Cátodo	15
2.4.2.3 Separador	20
2.4.2.4 Eletrólito	21
2.5 TRATAMENTO E DESTINAÇÃO FINAL DE LIBs	21
2.5.1 Sistemas de <i>Second-Life</i>	22
2.5.2 Legislação Brasileira Vigente	24
2.5.3 Reciclagem De LIBs	26

2.5.3.1 Pré-Tratamento	26
2.5.3.1.1 Triagem e classificação	27
2.5.3.1.2 Descarga	27
2.5.3.1.3 Desmontagem	29
2.5.4 Pirometalurgia na Reciclagem de LIBs	30
2.5.5 Método Hidrometalúrgico	32
2.5.6 Reciclagem Direta	37
2.6 USO DE ÁGUA DE COCO COMO SOLUÇÃO ELETROLÍTICA ALTERNATIVA	39
2.6.1 Propriedades Físico-Químicas	40
2.6.2 Princípios da Reciclagem Verde	41
2.6.3 Disponibilidade De Água de Coco no Brasil	42
3 OBJETIVOS	45
3.1 OBJETIVO GERAL	45
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	45
4 METODOLOGIA	47
4.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO SISTEMÁTICO COM <i>PROKNOW-C E METHODI ORDIATIO</i>	47
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
4.2.1 Materiais	48
4.2.2 Equipamentos	49
4.2.2.1 Caracterização Do Material Ativo	49
4.2.2.1.1 Espectroscopia De Absorção Atômica (AAS)	49
4.2.2.1.2 Espectroscopia Por Dispersão De Energia (EDS)	49
4.2.2.1.3 Difração De Raios X (XRD)	50
4.3 MÉTODOS	50
4.3.1 Triagem	50
4.3.2 Descarga	50

4.3.3	Abertura Mecânica	52
4.3.4	Separação do Material Ativo	53
4.3.4.1	Remoção do Material Ativo do Ânodo	54
4.3.4.2	Remoção do Material Ativo do Cátodo	55
4.3.5	Desenvolvimento de Metodologia para Lixiviação do Material Ativo do Cátodo	55
4.3.6	Reciclagem Direta	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	TRIAGEM	58
5.2	DESCARREGAMENTO	60
5.2.1	Comparativo de Descarga de Diferentes Soluções Iônicas	60
5.2.1.1	Desempenho Da Água De Coco Como Solução Eletrolítica Alternativa	66
5.2.1.2	Estudo Do Uso De Água De Coco Com Diferentes Prazos De Validade Na Descarga De LIBs	69
5.2.2	Otimização Da Descarga Em Solução Iônica	71
5.2.3	Agitação Mecânica Como Parâmetro De Otimização De Descarga De LIBs	72
5.2.4	Variação Da Concentração Molar Sobre Agitação Mecânica	74
5.2.5	Abertura Mecânica	81
5.3	SEPARAÇÃO DO MATERIAL ATIVO	83
5.3.1	Separação do Material Ativo no Ânodo	83
5.3.1.1	Análise do Material Ativo do Ânodo	85
5.3.1.2	Eficiência da Lavagem Sequencial Ultrassônica	88
5.3.2	Separação do Material Ativo no Cátodo	88
5.3.2.1	Análise do Material Ativo do Cátodo	89
5.3.2.2	Eficiência da Técnica Sequencial Térmico-Lavagem Ultrassônica	92
5.4	TRATAMENTO DO MATERIAL ATIVO DO CÁTODO	93
5.4.1	Hidrometalurgia	94
5.4.1.1	Avaliação do Tipo e Concentração Molar dos Ácidos Lixiviantes	94

5.4.1.2 Comparação da Eficiência e Sustentabilidade entre $C_6H_8O_7$ e H_2SO_4 .	96
5.4.1.3 Influência da Temperatura na Eficiência de Lixiviação	100
5.4.1.4 Definição das Condições Otimizadas com Ácido Cítrico	102
5.5 RECICLAGEM DIRETA:	102
5.5.1 Caracterização Inicial do Material Ativo	104
5.5.1.1 XRD	104
6 CONCLUSÕES	109
REFERÊNCIAS	111

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos tem impulsionado o uso de baterias de íon-lítio (LIBs) em todo o mundo. Essas baterias são amplamente reconhecidas por sua alta densidade de energia, longa vida útil e capacidade de recarga, tornando-se elementos centrais na transição para uma economia de baixo carbono. Contudo, esse avanço tecnológico traz uma problemática crítica: o aumento exponencial do consumo de LIBs intensifica preocupações ambientais relacionadas ao acúmulo de resíduos perigosos e à escassez de matérias-primas estratégicas, como lítio (Li), cobalto (Co), níquel (Ni) e manganês (Mn). Configura-se, assim, uma contradição entre a importância das LIBs para a descarbonização e os impactos negativos de seu descarte inadequado e de rotas de reciclagem ainda pouco sustentáveis.

Diante dessa realidade, a justificativa deste estudo se fundamenta na necessidade de desenvolver rotas de reciclagem sustentáveis do ponto de vista técnico e ambiental, alinhadas aos princípios da economia circular. Embora os processos convencionais recuperem metais valiosos, eles enfrentam entraves relevantes como o uso intensivo de solventes agressivos e geração de resíduos secundários. A lacuna científica está na ausência de soluções que aliem eficiência técnica, menor toxicidade e reaproveitamento de resíduos orgânicos ou de baixo impacto ambiental.

Nesse contexto, formula-se a seguinte questão de pesquisa: *é possível desenvolver uma rota de reciclagem de LIBs que elimine o uso de solventes tóxicos e integre alternativas ecológicas, como o descarregamento com água de coco industrializada vencida e a lixiviação com ácidos menos agressivos, garantindo viabilidade técnica, segurança ocupacional e compatibilidade ambiental em comparação aos métodos convencionais?*

Para responder a essa questão, este trabalho propõe e avalia uma rota inovadora que segue a sequência do processo de reciclagem (descarga, separação, e lixiviação): (i) descarregamento das LIBs utilizando água de coco industrializada vencida como eletrólito alternativo; (ii) separação térmico-mecânica do material catódico sem solventes químicos; e (iii) otimização dos parâmetros da

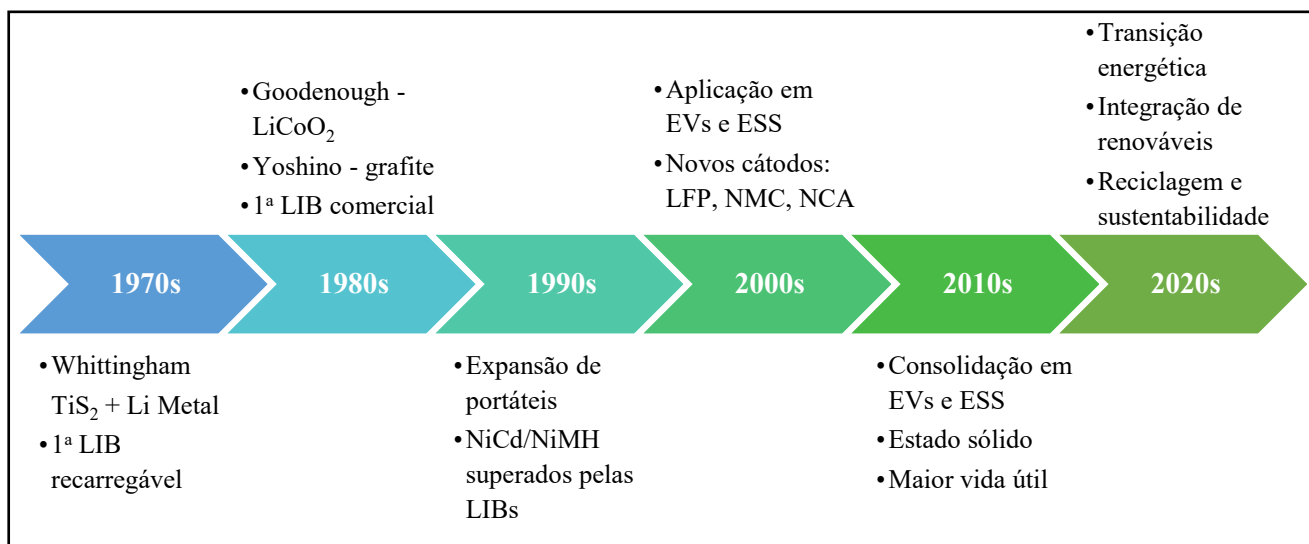
lixiviação com agentes menos agressivos para a recuperação de metais críticos.

A hipótese central é que a combinação dessas estratégias sustentáveis pode resultar em uma rota de reciclagem técnica e ambientalmente viável, com desempenho comparável às alternativas convencionais, porém com maior segurança, menor geração de resíduos e melhor compatibilidade ambiental. O objetivo é demonstrar essa viabilidade e evidenciar benefícios em termos de redução de resíduos, reutilização de resíduos, eficiência energética e valorização de matérias-primas críticas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BREVE HISTÓRICO E EVOLUÇÃO DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO.

Figura 1: Linha do Tempo da Evolução das Baterias de Íon-Lítio.



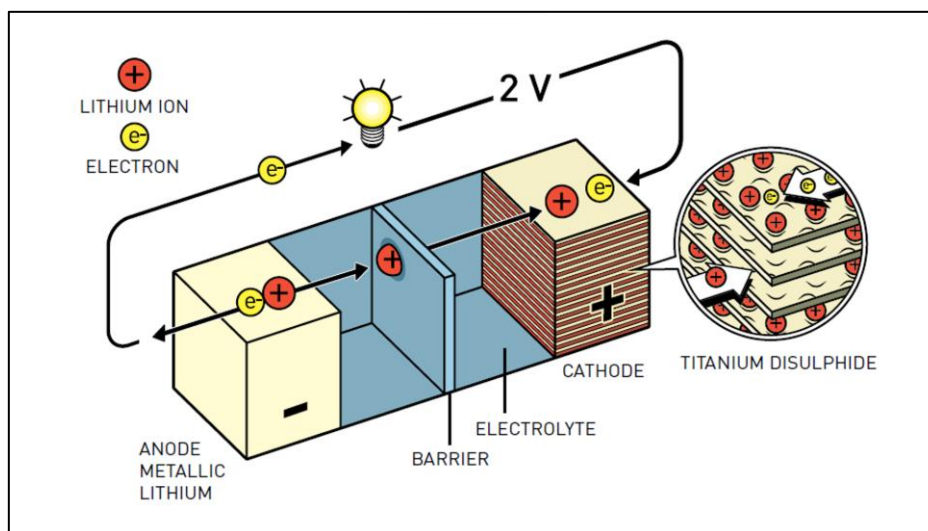
A Figura 1 apresenta os principais marcos da evolução das baterias de íon-lítio (LIB, do inglês *lithium ion battery*), desde os primeiros protótipos com lítio metálico até as aplicações atuais. Nota-se que houve uma transição de sistemas instáveis e inseguros, baseados em lítio metálico, para configurações consolidadas com grafite e óxidos de metais de transição, que viabilizaram o uso comercial em dispositivos portáteis. Assim, as LIBs expandiram-se para veículos elétricos (EVs) e sistemas estacionários (ESS), incorporando novos materiais e maior densidade energética. Mais recentemente, a sustentabilidade, integração com fontes renováveis e rotas de reciclagem tornaram-se focos das pesquisas.

2.1.1 Década De 1970: Os Primeiros Passos

A década de 1970 marcou o início das pesquisas com LIBs, tendo como seu principal precursor Michael Stanley Whittingham, um pesquisador britânico da Exxon, que em 1976 demonstrou a possibilidade de intercalar íons de lítio em óxidos metálicos, utilizando dissulfeto de

titânio (TiS_2) como cátodo e lítio metálico como ânodo [1], [2], [3]. Esse arranjo resultou na primeira bateria recarregável funcional baseada em lítio (Li), com tensão de operação próxima a 2,5 V, conforme ilustrado na Figura 2. No entanto, a elevada reatividade do Li metálico apresentava riscos de segurança, como instabilidade térmica e possibilidade de ignição, inviabilizando o uso comercial em larga escala.

Figura 2: Esquema da Primeira Bateria de Íon-Lítio Recarregável.



Fonte: Temming, M. and Lambert, J. (2019) [4]

Poucos anos depois, em 1979, John Bannister Goodenough e colaboradores introduziram um avanço crucial ao relatar o uso pioneiro do óxido de cobalto de lítio (LiCoO_2) como cátodo [5]. Essa descoberta aumentou significativamente a estabilidade das baterias, proporcionando uma maior densidade de energia e um melhor desempenho eletroquímico [5].

2.1.2 Década De 1980: Avanços Cruciais

Durante a década de 1980, a demanda crescente por dispositivos eletrônicos portáteis, como câmeras, *videogames*, *notebooks* e celulares, impulsionou o desenvolvimento de baterias recarregáveis mais seguras e com maior densidade energética. Nesse contexto, Dr. Akira Yoshino desenvolveu a primeira LIB prática e comercialmente viável, substituindo o lítio metálico

por materiais carbonáceos, como o grafite, no ânodo [6]. Essa substituição aumentou consideravelmente a segurança dos ciclos de carga e descarga das baterias.

O desenvolvimento de Yoshino foi baseado em estudos realizados na década anterior, especialmente na aplicação de LiCoO_2 como cátodo por Goodenough [2 - 3] e nos trabalhos de Yazami e Touzain, que em 1982 demonstraram a viabilidade da intercalação reversível de lítio em grafite [7].

A configuração proposta por Yoshino consistia em um eletrodo negativo de grafite, resultando em uma célula recarregável estável e segura. Definida por ele como “*uma bateria secundária não aquosa que utiliza óxidos de metais de transição contendo íons de lítio, como o LiCoO_2 , como eletrodo positivo e materiais carbonáceos como eletrodo negativo*” [6]. Esse arranjo foi consolidado como a primeira LIB funcional, concluída em 1985 e posteriormente comercializada com grande sucesso.

2.1.3 Década De 1990 E Além: Expansão E Desafios

A partir dos anos 90, as LIBs tornaram-se a principal tecnologia de armazenamento de energia para dispositivos eletrônicos portáteis, superando tecnologias como as baterias de Ni-cádmio (NiCd) e Ni-metal-hidreto. Essa superioridade se deve à sua maior densidade de energia, o que as tornava ideais para dispositivos que exigiam baterias mais compactas e mais leves, além de apresentarem um ciclo de vida muito mais longo e menos suscetível ao efeito de memória¹ [8]–[10].

Entretanto, com o crescimento acelerado do uso das LIBs, surgiram desafios

¹ **Efeito memória:** Fenômeno clássico observado em baterias de NiCd, no qual a repetição de ciclos de carga parcial induz uma redução aparente da capacidade total da célula, devido à formação de cristais e redução da área ativa dos eletrodos. A maioria das LIBs (NMC, NCA e LCO) não apresenta esse efeito. No entanto, algumas células de Li-ferrofosfato (LFP), especialmente de grau inferior ou armazenadas por longos períodos sob condições adversas, podem apresentar comportamento semelhante ao efeito memória, embora reversíveis [9], [10].

significativos, principalmente relacionados à segurança [11]. Houve casos isolados de superaquecimento e incêndios em dispositivos, como *laptops* e *smartphones*, que geraram preocupações sobre a segurança dessas baterias. Esse cenário levou a uma investigação mais aprofundada e ao desenvolvimento de soluções voltadas para o aprimoramento da estabilidade térmica e ao desenvolvimento de sistemas de gerenciamento de proteção. Além disso, regulamentações específicas para o transporte e descarte de LIBs também foram estabelecidas, sobretudo no setor aeronáutico, visando mitigar os riscos de instabilidade térmica durante o transporte e os riscos ambientais associados ao descarte dessas baterias ao fim da vida útil [8].

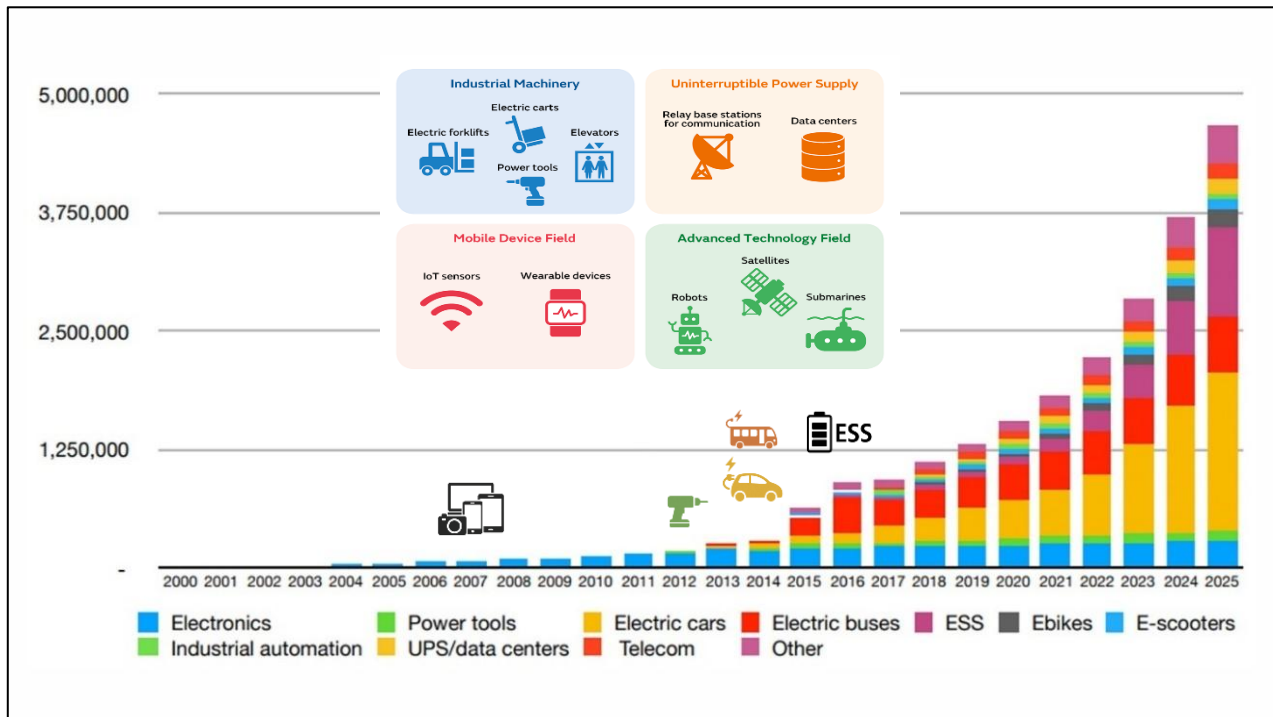
Paralelamente, pesquisadores passaram a investigar materiais catódicos alternativos com maior estabilidade térmica e menor risco de instabilidade durante o uso. Entre as principais opções, destacam-se o fosfato de ferro-lítio (LiFePO_4) e os óxidos à base de manganês (Mn), que surgiram como alternativas mais seguras ao tradicional LiCoO_2 . Embora esses materiais apresentem densidade energética ligeiramente inferior, oferecem vantagens significativas em termos de segurança operacional e menor toxicidade [12].

Na década de 2000, as LIBs expandiram o seu campo de aplicação para veículos elétricos e sistemas estacionários de armazenamento de energia [11], intensificando a busca por soluções com maior capacidade de armazenamento e segurança. Inovações como os cátodos à base de óxidos de níquel-manganês-cobalto (NMC), as configurações de níquel-cobalto-alumínio (NCA) e as baterias de estado sólido, entre outras, vêm sendo investigadas com o objetivo de ampliar o desempenho e a vida útil, ao mesmo tempo em que buscam reduzir os impactos ambientais e a dependência de materiais críticos [11], [13].

Atualmente, as pesquisas em LIBs estão fortemente orientadas pela sustentabilidade, com ênfase na eficiência de materiais, no desenvolvimento de rotas de reciclagem e na integração das LIBs a sistemas de armazenamento de energia intermitente, principalmente as provenientes de fontes renováveis. À medida que a transição energética global se intensifica (Figura

3), as LIBs continuam desempenhando um papel essencial no armazenamento de energia limpa e na descarbonização da matriz energética [8], [11], [14].

Figura 3: Evolução da Demanda Global por LIBs por Setor de Aplicação (2000–2025).



Fonte: Adaptado BNEF (2021)

A Figura 3 ilustra o crescimento exponencial da demanda global por LIBs nas últimas décadas, com destaque para a diversificação das aplicações a partir de 2010. Observa-se uma transição do domínio dos eletrônicos portáteis para o predomínio dos EVs, ESS e micromobilidade, refletindo a centralidade das LIBs na transição energética e na eletrificação setorial.

2.2 LIB: DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 Definição E Princípio De Funcionamento Das LIBs

As LIBs constituem uma tecnologia de armazenamento eletroquímico recarregável amplamente empregada em dispositivos eletrônicos portáteis, EVs e ESS. As LIBs se destacam entre

as tecnologias de baterias pela sua alta densidade de energia², longa vida útil e baixa taxa de autodescarga³, características superiores em relação a sistemas anteriores, como as de NiCd e chumbo-ácido [5], [7]–[12].

O princípio de funcionamento das LIBs baseia-se na migração reversível de íons de lítio (Li^+) entre dois eletrodos, sendo o ânodo o polo negativo e o cátodo o polo positivo, por meio de um eletrólito condutor iônico. Durante a carga, os Li^+ se deslocam do cátodo para o ânodo, onde são intercalados ou armazenados; durante a descarga, migram de volta para o cátodo, liberando energia elétrica útil para alimentar dispositivos, por exemplo [2], [5]–[7], [18].

Um dos principais diferenciais das LIBs é sua elevada densidade energética, que permite o armazenamento de grandes quantidades de energia em volumes e massas reduzidos. Essa característica é particularmente vantajosa para aplicações móveis, como *smartphones* e computadores portáteis, nas quais o espaço físico é limitado. Além disso, as LIBs apresentam elevada eficiência energética⁴ e baixa taxa de autodescarga, o que reforça sua adequação a tecnologias de energia limpa. Em EVs, por exemplo, a densidade energética e a eficiência são determinantes para a autonomia e o desempenho operacional [14].

2.2.2 Estrutura e Composição Geral das LIBs

As LIBs são compostas por quatro componentes principais: ânodo, cátodo, eletrólito e separador [8], [14]. Cada um desses componentes desempenha uma função específica no

² A **densidade energética** refere-se à quantidade de energia armazenada por unidade de massa (Wh/kg) ou volume (Wh/L) de um sistema eletroquímico. Quanto maior a densidade energética, maior o tempo de operação do dispositivo para uma mesma massa ou volume de bateria.

³ **Autodescarga** refere-se à perda espontânea de carga da bateria mesmo quando não está conectada a um circuito, causada por reações internas parasitas que consomem energia ao longo do tempo.

⁴ **Eficiência energética** é definida como a razão entre a energia efetivamente fornecida durante o processo de descarga e a energia consumida durante a recarga. Essa métrica indica o grau de conservação de energia do sistema, sendo essencial em aplicações que demandam alta confiabilidade e mínima perda térmica.

ciclo eletroquímico da bateria.

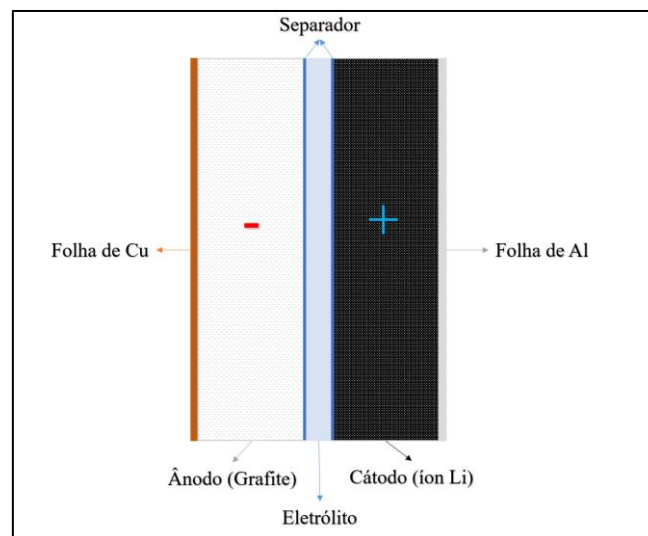
O ânodo, normalmente constituído de grafite, serve como hospedeiro para os Li^+ durante o processo de carga. A estrutura em camadas do grafite permite a intercalação reversível dos íons, conferindo estabilidade e eficiência ao processo de armazenamento [14].

O cátodo é composto por materiais como óxidos de metais de transição que contêm Li^+ , como LiCoO_2 , NMC e LFP, dentre outros, sendo responsável por receber os Li^+ durante o ciclo de descarga [11].

O eletrólito é tipicamente uma solução líquida contendo sais de Li, como o hexafluorofosfato de Li, dissolvido em solventes orgânicos. Esse meio proporciona condutividade iônica entre os eletrodos. Recentemente, estão sendo explorados eletrólitos sólidos com o objetivo de melhorar a segurança e a eficiência das LIBs [8], [14].

Por fim, o separador é uma membrana microporosa que isola o ânodo do cátodo, o que permite apenas a passagem de Li^+ . Esse componente é fundamental para evitar curtos-circuitos internos, garantindo a segurança da célula [8], [19]. A Figura 4 apresenta a estrutura interna simplificada de uma LIB, destacando os principais componentes: ânodo, separador, eletrólito e cátodo.

Figura 4: Representação Esquemática de uma LIB.

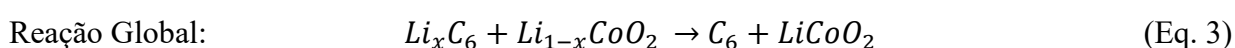
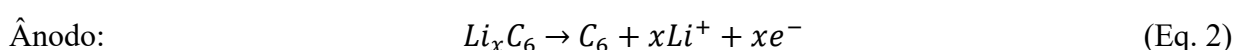
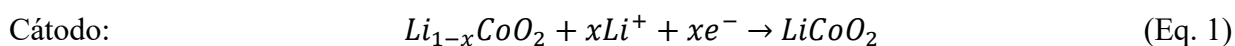


2.2.3 Reações Eletroquímicas: Mecanismos REDOX Nas LIBs

O funcionamento das LIBs é sustentado por reações de oxirredução (REDOX) que ocorrem de forma reversível nos eletrodos ao longo dos ciclos de carga e descarga. Durante a carga, uma fonte de energia externa aplica uma tensão à célula eletroquímica, forçando os Li^+ a migrarem do eletrodo positivo (cátodo) para o eletrodo negativo (ânodo). Nessa etapa, o material catódico sofre oxidação, liberando os Li^+ , que migram pelo eletrólito. Simultaneamente, o ânodo sofre redução, intercalando os Li^+ em sua estrutura lamelar [14].

Durante a descarga, esse processo é revertido: o ânodo sofre oxidação, promovendo a desintercalação dos Li^+ e liberando elétrons que percorrem o circuito externo, o que gera a corrente elétrica. Os Li^+ migram através do eletrólito em direção ao cátodo, que sofre redução ao reincorporar esses íons em sua estrutura cristalina, completando o ciclo eletroquímico [14].

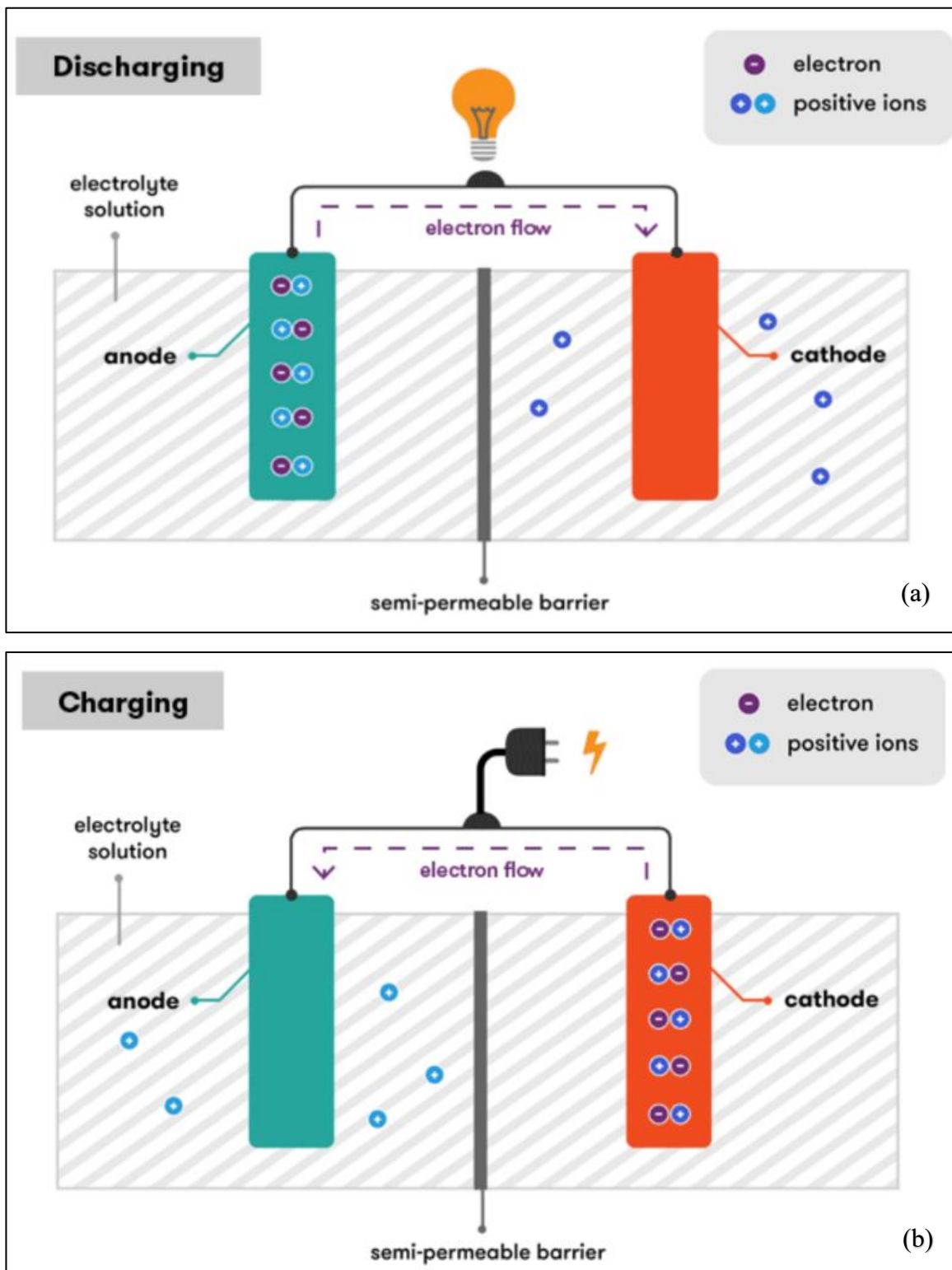
Esse mecanismo pode ser descrito pelas equações simplificadas:



Na recarga, essas equações são revertidas: os Li^+ retornam ao ânodo e os elétrons percorrem o circuito externo em sentido contrário, restaurando as condições iniciais. Esse ciclo repetitivo de intercalação e desintercalação confere às LIBs elevada densidade de energia, alta eficiência e a capacidade de suportar centenas de ciclos com perdas mínimas de desempenho [11], [20].

A Figura 5 ilustra uma LIB com o movimento dos íons e elétrons durante os ciclos de carga e descarga.

Figura 5: Esquema Ilustrativo de uma LIB Durante os Processos de Descarga (a) e Carga (b).



2.2.4 Processos De Superfície E Transporte Iônico Nas LIBs

Além das reações globais descritas anteriormente, o funcionamento das LIBs envolve fenômenos adicionais que ocorrem tanto na interface eletrodo–eletrólito quanto no interior dos materiais ativos. No ânodo de grafite, por exemplo, forma-se uma Camada de Interação de Eletrólito Sólido (SEI, do inglês *Solid Electrolyte Interphase*). Essa camada resulta da decomposição parcial do eletrólito e atua como barreira protetora, o que permite a passagem seletiva de Li^+ enquanto bloqueia reações indesejadas com o solvente. A estabilidade e a composição da SEI são fatores determinantes para a eficiência coulômbica⁵ e a vida útil da bateria, pois uma camada instável tende a se romper e se reformar continuamente, consumindo eletrólito e íons ativos [22].

O transporte de íons no eletrólito líquido ocorre principalmente por migração sob a ação do campo elétrico gerado entre os eletrodos durante a carga e a descarga. Esse processo difere da difusão espontânea, já que é impulsionado por uma força elétrica que orienta o deslocamento dos cátions de Li. A eficiência desse transporte depende da condutividade iônica do eletrólito, que por sua vez está relacionada à mobilidade dos íons, ao tipo de sal empregado (como LiPF_6) e à composição do solvente [23].

Uma vez alcançada a superfície do eletrodo, os Li^+ precisam se difundir pelo interior da estrutura cristalina do material ativo. Esse processo é descrito pelo coeficiente de difusão (D_{Li}) que varia significativamente entre diferentes composições e arranjos estruturais. Materiais como LiFePO_4 apresentam valores relativamente baixos de difusão, o que limita sua operação em altas correntes, enquanto compostos à base de NMC ou do grafite permitem uma intercalação mais rápida [24].

A interação entre esses três aspectos, a formação e estabilidade da SEI, a migração

⁵ **Eficiência Coulômbica** representa a razão entre a carga elétrica efetivamente extraída da bateria durante a descarga (Q_{descarga}) e a carga fornecida durante a carga (Q_{carga}). Esse parâmetro indica o quão reversíveis são os processos eletroquímicos em cada ciclo.

no eletrólito e a difusão nos sólidos ativos, é o que garante a eficiência global de uma LIB. Quando esses processos estão otimizados, a bateria pode operar com alta densidade energética, baixo nível de polarização e longa vida útil. Por outro lado, instabilidades na SEI, baixa condutividade iônica ou difusão limitada levam à perda de desempenho e até a riscos de segurança [22]–[24].

2.3 TIPOS E FORMATOS DAS LIBs

As LIBs apresentam características físicas e químicas que variam de acordo com a sua aplicação, o que resulta em uma ampla diversidade de formatos e tamanhos. Essa versatilidade permite a sua adaptação a diferentes dispositivos e sistemas, desde aparelhos eletrônicos pequenos até EVs e ESS [8], [11].

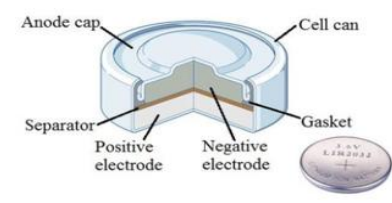
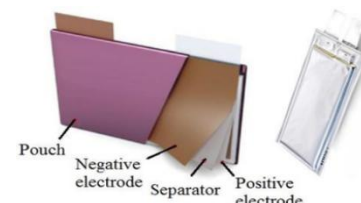
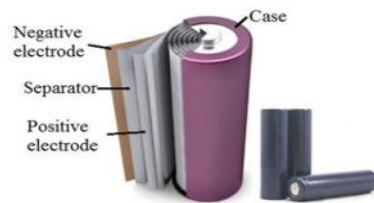
2.3.1 Formatos das Células

Uma das características mais notáveis das LIBs é a variedade de formatos disponíveis, cada qual projetado para atender exigências específicas de desempenho, empacotamento e integração com o dispositivo. O formato de uma célula refere-se à sua geometria externa, que afeta diretamente o desempenho térmico, a densidade energética volumétrica e a eficiência de empacotamento nos dispositivos.

Os principais formatos comerciais são: cilíndrico, prismático, *pouch* (ou tipo bolsa), e botão (ou *coin*). O Quadro 1 exibe a descrição de cada um dos formatos com suas características, aplicações e particularidades [25]:

Quadro 1: Comparação Entre Diferentes Formatos de Células de Íon-Lítio

Característica	Cilíndrica	Prismática	Bolsa (Pouch)	Botão
Formato	Tubo rígido, com tamanhos padronizados.	Retangular ou quadrado, com invólucro rígido.	Retangular e plana, sem invólucro rígido, embalagem flexível.	Circular e achatado
Custo	Mais econômicas devido à produção em massa.	Mais caras de fabricar, menor padronização.	Custos moderados; fabricação simples, mas exige maior controle de qualidade.	Baratas, pois, na maior parte dos casos, são de uso único.
Vantagens	Custo-benefício, estabilidade mecânica, segurança embutida.	Uso eficiente do espaço, design compacto, melhor dissipação de calor.	Alta densidade de energia gravimétrica, flexibilidade no design.	Longa vida útil em standby, baixa autodescarga, ideais para baixa potência.
Desvantagens	Formato pode deixar espaço não utilizado.	Sensíveis à expansão e maior risco de falha mecânica; menor padronização de fabricação.	Vulneráveis a danos mecânicos, podem inchar.	Perigosas se ingeridas; vida útil limitada (ciclos reduzidos).
Aplicações	Laptops, ferramentas elétricas, veículos elétricos.	Veículos elétricos, sistemas de armazenamento estacionário.	Smartphones, dispositivos vestíveis, drones.	Relógios, calculadoras, controles remotos, placas-mãe de computadores.



2.3.2 Dimensões e Capacidade

O tamanho das LIBs é determinado por requisitos específicos de cada aplicação, como autonomia, densidade de energia, tempo de operação e restrições espaciais. Três parâmetros físicos fundamentais influenciam diretamente o desempenho e a adequação da célula: capacidade, volume e massa [8], [14].

A capacidade elétrica das LIBs, expressa em miliampere-hora (mAh) ou watt-hora (Wh), representa a quantidade total de energia que a célula pode armazenar e fornecer durante o seu ciclo de operação. Em geral, quanto maior a capacidade, maior a autonomia do sistema alimentado. Esse valor pode variar amplamente em função do formato da célula e de sua aplicação. Baterias do tipo botão, por exemplo, geralmente apresentam capacidades na ordem de centenas de miliampere-hora, enquanto células cilíndricas e prismáticas de maior porte podem atingir ou superar 3.000 mAh, especialmente em aplicações que exigem elevado fornecimento de energia, como ferramentas elétricas ou veículos híbridos. A seleção da capacidade está intrinsecamente ligada ao equilíbrio entre volume físico, massa e autonomia desejada.

O volume físico corresponde às dimensões tridimensionais da célula. A relação entre capacidade e volume define a densidade volumétrica de energia, um parâmetro essencial para otimizar o uso do espaço interno em dispositivos portáteis e em módulos de baterias automotivas, onde o espalho disponível é limitado.

A massa da célula, por sua vez, está diretamente associada à quantidade de material ativo presente nos eletrodos, ao eletrólito e aos materiais de encapsulamento. Células com maior capacidade tendem a apresentar maior massa, uma vez que requerem quantidades maiores de materiais eletroativos. Assim, a densidade gravimétrica de energia (expressa em Wh/kg) também se torna um critério decisivo na seleção de células para aplicações móveis, onde a massa total do sistema impacta diretamente no desempenho e na eficiência do sistema.

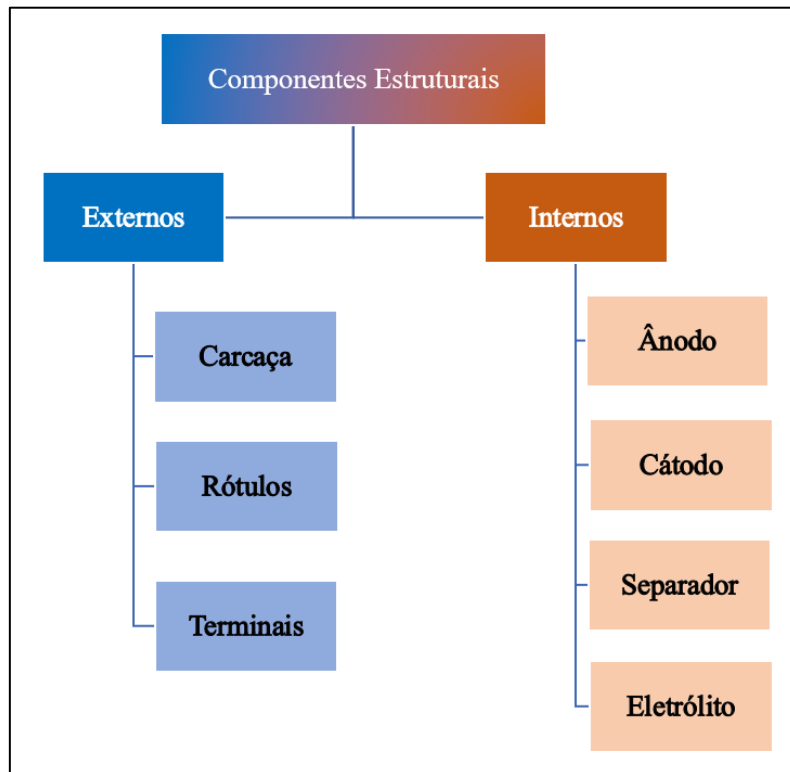
Esses três fatores (capacidade, volume e massa) influenciam diretamente a eficiência de empacotamento, conceito que se refere à otimização do espaço disponível no dispositivo para maximizar o armazenamento energético. Essa eficiência é particularmente crítica em aplicações móveis e automotivas, que exigem alto desempenho em condições de espaço limitado.

Uma estratégia recorrente para melhorar essa eficiência consiste na escolha de materiais com alta densidade de energia gravimétrica e volumétrica, que permitam maior armazenamento em volumes reduzidos. Dessa forma, a seleção criteriosa de materiais ativos mais leves e eficientes contribui diretamente para o equilíbrio entre tamanho, autonomia e massa da célula, atendendo às exigências específicas de cada aplicação.

2.4 COMPONENTES ESTRUTURAIS DAS LIBS

As LIBs são compostas por uma série de elementos estruturais que podem ser classificados em componentes externos, responsáveis pela proteção e integração da célula com o ambiente externo, e componentes internos, diretamente envolvidos nos processos eletroquímicos de armazenamento e liberação de energia. Independentemente da aplicação, esses componentes são fundamentais para o funcionamento eficiente e seguro das LIBs [12], [14]. A Figura 6 apresenta a organização geral desses componentes, distinguindo as partes externas e internas que compõem a célula.

Figura 6: Componentes Estruturais Externos e Internos de uma LIB.



2.4.1 Componentes Estruturais Externos

Os principais elementos estruturais externos das LIBs são a carcaça, os terminais de conexão e o rótulo. Cada um exerce funções específicas que contribuem para o desempenho eletromecânico e a segurança da célula.

A carcaça, geralmente confeccionada em polímeros de alta resistência ou ligas metálicas, protege os componentes internos contra impactos mecânicos, variações térmicas e agentes externos. Além disso, confere rigidez estrutural à célula, contribuindo para a integridade física e a segurança operacional do sistema [14].

Os terminais de conexão são responsáveis pela entrada e saída de corrente elétrica da célula. Eles garantem a integração elétrica entre a bateria e o circuito externo. Em muitas aplicações, esses terminais incorporam dispositivos de segurança, como fusíveis ou controladores de tensão, que atuam na prevenção de sobrecargas e descargas profundas [26], [27]. Além disso, ajudam

a evitar a formação de dendritos metálicos, estruturas que podem causar curtos-circuitos internos e comprometer a integridade da célula [28], [29].

Por fim, o rótulo externo, normalmente feito de material plástico laminado, apresenta informações essenciais sobre a célula, como tipo, capacidade, tensão nominal e normas de segurança. Sua resistência à umidade e abrasão garante durabilidade e legibilidade do texto durante a vida útil da bateria.

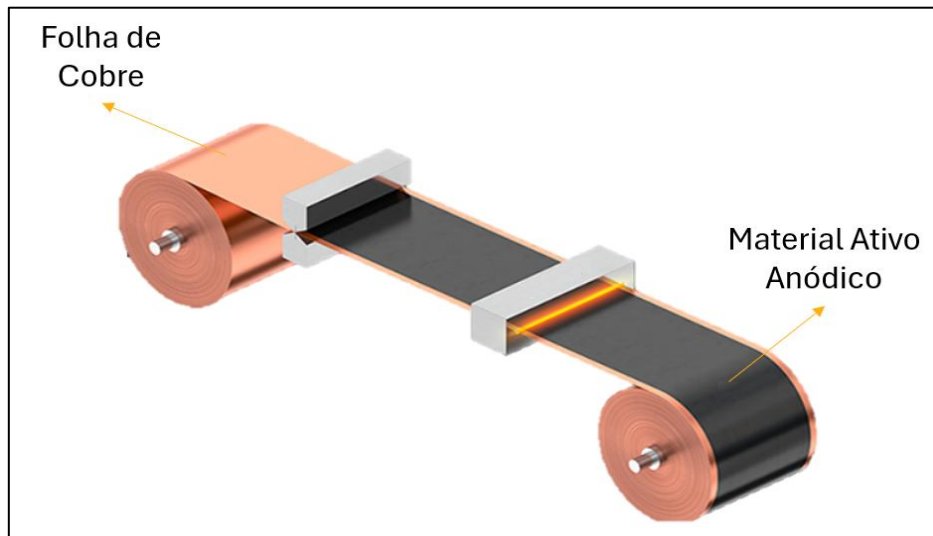
2.4.2 Componentes Estruturais Internos

Os componentes internos das LIBs desempenham papel central nos processos eletroquímicos que possibilitam o armazenamento e a liberação de energia. Embora os formatos e aplicações das células possam variar amplamente, a arquitetura interna segue um padrão funcional, composta por eletrodos (ânodo e cátodo), separador e eletrólito, cujas interações determinam o desempenho, a segurança e a vida útil da célula [12], [14].

2.4.2.1 Ânodo

O ânodo é o eletrodo negativo da LIB e geralmente é formado por uma folha de cobre (Cu) que atua como coletor de corrente elétrica e suporte físico para o material ativo. Este, comumente grafite (Figura 7), é responsável pela intercalação reversível dos Li^+ durante os ciclos de carga e descarga. O grafite é amplamente utilizado devido à sua boa condutividade elétrica, estabilidade química, capacidade específica e viabilidade econômica [12], [14].

Figura 7: Ânodo de uma LIB - Camada de Grafite Sobre Corrente Coletora de Cu.

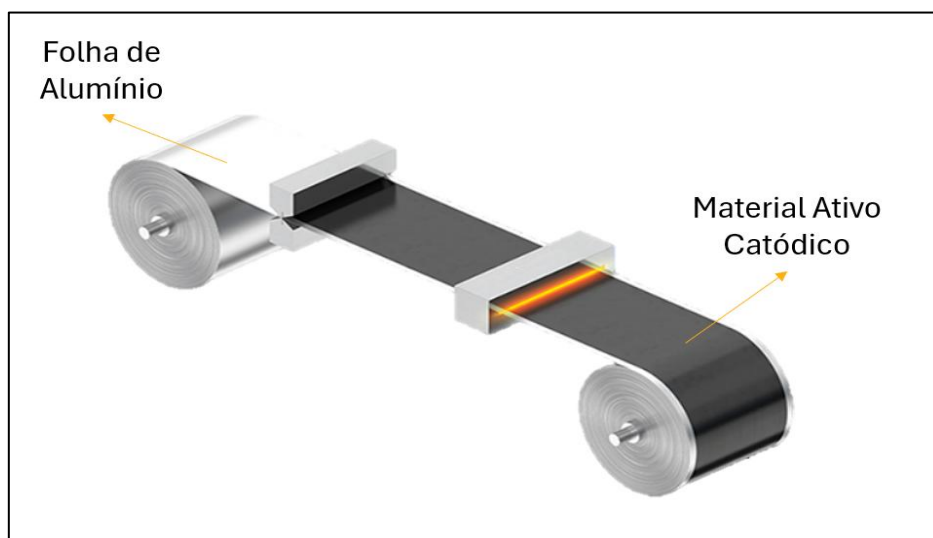


Fonte: Hioki, et al., 2021 [30]

2.4.2.2 Cátodo

O cátodo é o eletrodo positivo e representa o principal determinante da densidade energética, estabilidade térmica e vida útil da célula. É composto por uma folha de alumínio (Al), que atua como coletor de corrente e suporte físico, e por uma camada de material ativo catódico (Figura 8), cuja composição varia conforme a aplicação e os requisitos de desempenho [11], [12].

Figura 8: Cátodo de uma LIB - Deposição de Material Ativo Sobre Substrato de Al.



Fonte: Hioki, et al., 2021 [30]

Os principais materiais catódicos utilizados atualmente incluem (Quadro 2) [31]–[39]:

Quadro 2: Comparação Entre Materiais Catódicos

Material	Densidade de energia típica (Wh/kg)	Vantagens	Limitações	Principais aplicações
LCO (LiCoO₂)	~150–200	Alta densidade de energia; amplamente usado em dispositivos portáteis	Baixa estabilidade térmica; vida útil curta; poder específico limitado	<i>Smartphones, laptops</i> , eletrônicos portáteis
LMO (LiMn₂O₄)	~100–120	Maior segurança térmica; altas taxas de carga/descarga	Capacidade moderada; pode sofrer dissolução de Mn	EVs (em combinação com NMC), aplicações de alta potência
LFP (LiFePO₄)	~90–120	Baixo custo (sem Co/Ni); excelente segurança; longa vida útil	Menor densidade energética	EVs de curto alcance, armazenamento estacionário
NMC (LiNiMnCoO₂)	~150–220	Equilíbrio entre energia, segurança e custo; composição ajustável	Cátodos ricos em Ni menos estáveis termicamente; risco de fuga térmica	EVs, aplicações de alta performance
NCA (LiNiCoAlO₂)	~200–260	Alta densidade de energia e potência; reforço estrutural do Al	Maior sensibilidade térmica; maior custo de produção	EVs de alta performance (ex.: Tesla)
LTO (Li₄Ti₅O₁₂) (anódico)	~70–80 Wh/kg (menor energia, maior segurança)	Estrutura altamente estável; elimina formação de dendritos; operação em ampla faixa térmica; carga ultrarrápida	Menor densidade energética	Aplicações que exigem elevada segurança, estabilidade térmica e ciclos rápidos

- a. **Óxido de Lítio e Cobalto (LCO):** Apresenta alta densidade de energia (~150–200 Wh/kg), o que o torna amplamente utilizado em dispositivos portáteis como *smartphones* e *laptops*. Suas limitações incluem baixa estabilidade térmica, vida útil relativamente curta e poder específico limitado, o que restringe sua aplicação a sistemas de baixa demanda.
- b. **Óxido de Lítio e Manganês (LMO):** Também conhecido como espinélio de manganês (Mn), oferece maior segurança térmica e permite elevadas taxas de carga e descarga. É frequentemente combinado com materiais NMC em EVs, onde o LMO fornece alta corrente para aceleração e o NMC assegura maior autonomia.

- c. **Fosfato de Ferro e Lítio (LFP)**: Utiliza ferro e fosfato em substituição ao Co e ao Ni, o que resulta em menor custo e maior estabilidade térmica. Embora tenha menor densidade de energia (~90–120 Wh/kg), apresenta excelente segurança e longa vida útil, sendo ideal para EVs de curto alcance e sistemas estacionários de armazenamento de energia.
- d. **Óxido de Níquel-Manganês-Cobalto (NMC)**: Essa classe de materiais catódicos oferece um equilíbrio entre densidade energética, estabilidade térmica e custo, sendo amplamente utilizada em veículos elétricos e dispositivos de alta performance. O desempenho eletroquímico das células NMC é altamente influenciado pela proporção entre os metais de transição presentes na estrutura lamelar. A nomenclatura das composições NMC reflete a razão molar entre níquel (Ni), manganês (Mn) e cobalto (Co) presentes na estrutura catódica. Por exemplo, o NMC811 contém 80% de Ni, 10% de Mn e 10% de Co, enquanto o NMC622 (60% Ni, 20% Mn, 20% Co) e o NMC532 (50% Ni, 30% Mn, 20% Co) apresentam proporções mais equilibradas.

Essas diferentes formulações influenciam diretamente características como densidade energética, ciclabilidade, segurança térmica e custo. Com o aumento da fração de Ni, busca-se elevar a capacidade específica e o alcance dos veículos elétricos, embora isso implique desafios adicionais em termos de estabilidade, por exemplo.

Cátodos com alto teor de Ni, como o NMC811, apresentam maior densidade de energia, mas tendem a ser menos estáveis termicamente. O estado de oxidação elevado do Ni ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$), especialmente em altos níveis de carga, aumenta a reatividade com o eletrólito e favorece a liberação de oxigênio da matriz cristalina. Esse processo compromete a integridade estrutural do material, promove a formação de produtos indesejados na interface eletrodo/eletrólito e eleva o risco de fuga térmica. Além disso, o excesso de Ni^{2+} pode migrar para as camadas de Li, gerando distorções na estrutura lamelar e reduzindo a vida útil da célula.

Para mitigar esses efeitos, a incorporação de Mn e Co é essencial. O Mn, geralmente presente como Mn^{4+} , confere rigidez estrutural à rede e contribui para a estabilidade térmica do material, além de reduzir o custo total do cátodo. O Co, por sua vez, estabiliza a estrutura lamelar, melhora a reversibilidade das reações redox e favorece a condutividade eletrônica. Assim, formulações como NMC622 e NMC532 representam compromissos bem-sucedidos entre desempenho eletroquímico, segurança e viabilidade econômica, especialmente em aplicações automotivas que exigem ciclos prolongados com gerenciamento térmico eficiente.

- e. **Óxido de Lítio-Níquel-Cobalto-Alumínio (NCA)**: As baterias NCA compartilham as vantagens associadas ao alto teor de Ni, como elevada densidade de energia e potência específica, sendo utilizadas principalmente em veículos elétricos de alta performance. Diferentemente do NMC, que utiliza Mn para reforçar a estabilidade térmica, o NCA incorpora Al, que melhora a integridade estrutural da rede,⁶ mas não contribui diretamente para a atividade redox. Isso ocorre porque o Al permanece fixo na estrutura cristalina como Al^{3+} , um cátion estável que não sofre variações de estado de oxidação durante os ciclos de carga e descarga. Sua função é puramente estrutural, atuando como agente estabilizador da rede lamelar e ajudando a conter a migração de Ni^{2+} para os planos de Li, mas não participa da inserção ou remoção de Li, tampouco adiciona capacidade eletroquímica à célula.

Embora ofereçam excelente desempenho energético, os cátodos NCA tendem a ser mais sensíveis a variações térmicas e apresentam maior reatividade com o eletrólito, exigindo sistemas de gerenciamento térmico mais rigorosos. Além disso, sua fabricação é mais dispendiosa, o que limita seu uso a aplicações premium no setor automotivo.

⁶ O Al^{3+} , incorporado à estrutura do NCA, exerce papel estabilizador por meio da substituição parcial do Ni nos sítios octaédricos da estrutura tipo $\alpha-NaFeO_2$. Por ser eletroquimicamente inerte e apresentar baixo raio iônico, o Al^{3+} reduz a distorção da rede e inibe a migração de cátions durante os ciclos de carga e descarga, contribuindo para a integridade estrutural e a estabilidade térmica do material.

f. **Titânato de Lítio (LTO):** Diferentemente das outras tecnologias, em que as variações ocorrem principalmente no cátodo, as baterias com titânato de Li utilizam esse composto cerâmico como material anódico em substituição ao grafite convencional (Tabela 1). O LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) apresenta uma estrutura em espinélio altamente estável, que elimina a formação de dendritos, proporciona excelente segurança e permite operação em uma ampla faixa de temperatura. Essas baterias são particularmente indicadas para aplicações que exigem alta estabilidade térmica, maior segurança e ciclos de carga ultrarrápida.

Tabela 1: Comparação Entre Propriedades Eletroquímicas do LTO e do Grafite Como Materiais Anódicos.

Propriedade	LTO	Grafite
Potencial vs. Li/Li^+	~1.55 V	~0.1 V
Segurança	Muito alta (sem dendritos)	Média
Capacidade específica	~175 mAh/g	~372 mAh/g
Ciclos de vida	>5.000	~1.000–2.000
Densidade energética	Menor	Maior

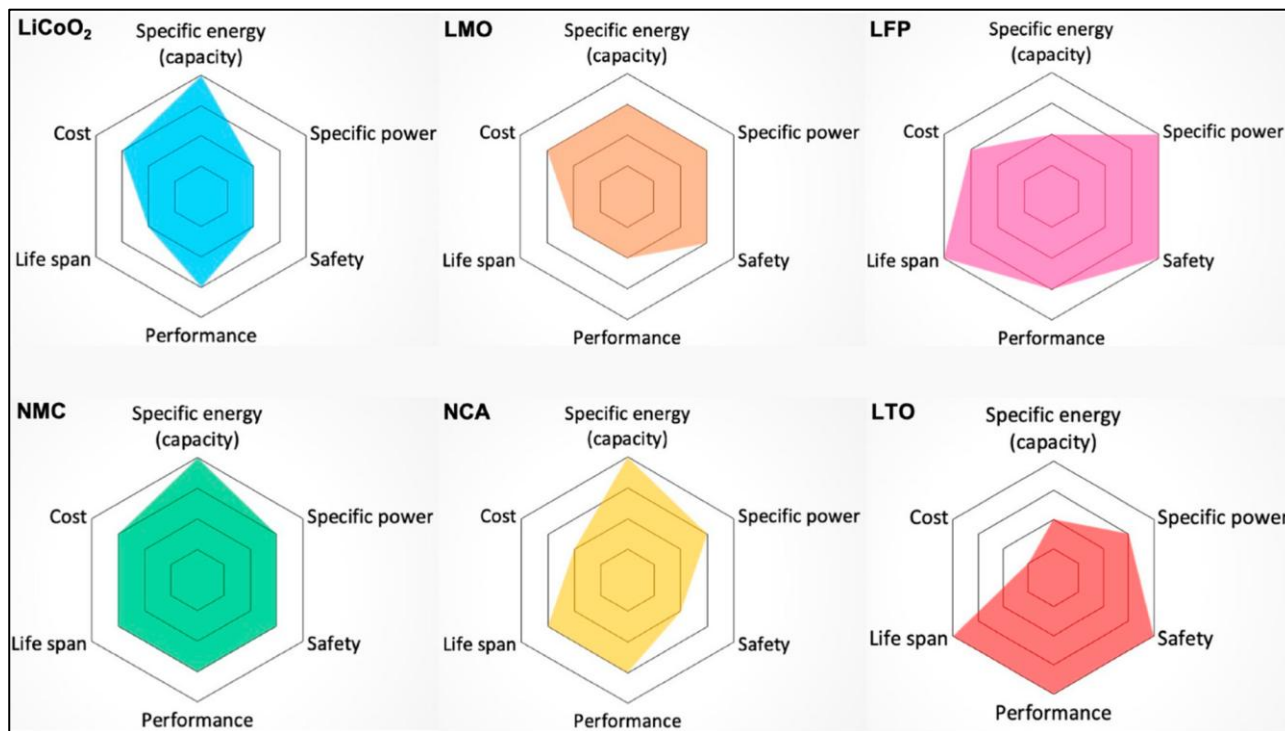
Em relação ao cátodo, as baterias com LTO como ânodo são frequentemente combinadas com LMO ou com materiais NMC a depender do perfil de aplicação desejado. A combinação LTO//LMO oferece elevada segurança e desempenho sob altas taxas de descarga, sendo comum em sistemas ferroviários, veículos elétricos pesados e aplicações industriais. As configurações LTO//NMC são utilizadas quando se busca maior densidade de energia, embora isso implique custos mais elevados.

Apesar de sua robustez e desempenho térmico superior, as baterias LTO apresentam densidade energética inferior (~70–80 Wh/kg) quando comparadas a sistemas convencionais com ânodo de grafite. Além disso, o custo dos materiais envolvidos tende a ser mais elevado, o que restringe sua adoção em larga escala. Por essa razão, seu uso é predominantemente direcionado a nichos de mercado que exigem confiabilidade extrema, longa durabilidade e segurança operacional crítica.

A escolha do material catódico, portanto, envolve uma avaliação multifatorial, considerando aspectos como densidade de energia, estabilidade cíclica, custo, segurança e sustentabilidade. Questões ambientais, como a escassez de Co e os desafios associados à reciclagem de materiais críticos, têm impulsionado o desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis e alinhadas aos princípios da economia circular.

A Figura 9 apresenta um infográfico comparativo entre os principais tipos de LIBs, com destaque para os materiais catódicos e suas características em termos de capacidade, potência específica, segurança, vida útil, desempenho e custo [40].

Figura 9: Infográfico Comparativo dos Principais Tipos de LIBs.



Fonte: Miao, et al. (2019) [40]

2.4.2.3 Separador

O separador é um componente fundamental na estrutura interna das LIBs. Sua principal função é evitar o contato físico direto entre os eletrodos positivo e negativo, prevenindo curtos-circuito internos. Ao mesmo tempo, ele permite a passagem seletiva dos íons de Li durante os

processos de carga e descarga.

Esse material é geralmente constituído por polímeros microporosos, como polietileno (PE), polipropileno (PP) ou combinações multicamadas, como PP/PE/PP. Para cumprir sua função de forma eficiente, o separador deve apresentar elevada porosidade, resistência mecânica adequada e estabilidade térmica suficiente para suportar variações de temperatura. Além disso, sua afinidade com o eletrólito deve garantir boa molhabilidade e condutividade iônica. Em configurações mais avançadas, são utilizados separadores com revestimentos cerâmicos, que aumentam a resistência térmica e reduzem a possibilidade de retrações dimensionais em caso de sobreaquecimento.

2.4.2.4 Eletrólito

Por fim, o eletrólito é o meio pelo qual ocorre a migração dos Li^+ entre os eletrodos durante o funcionamento da célula eletroquímica. Nas baterias comerciais, o eletrólito é, em geral, uma solução de um sal de Li, como o hexafluorofosfato de Li, dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos, como carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetila e carbonato de dietila.

Além de apresentar boa condutividade iônica, o eletrólito deve ser quimicamente estável, ter baixa viscosidade, ampla faixa de operação eletroquímica e compatibilidade com os materiais constituintes da célula. Contudo, como se trata de um sistema inflamável e sensível à umidade, o eletrólito representa um dos principais desafios em relação à segurança das LIBs. Para superar essas limitações, diversas estratégias são investigadas, incluindo o uso de eletrólitos sólidos, eletrólitos em gel e aditivos funcionais capazes de melhorar a estabilidade térmica e eletroquímica do sistema.

2.5 TRATAMENTO E DESTINAÇÃO FINAL DE LIBS

O crescimento exponencial da produção de LIBs intensifica as preocupações relacionadas à sua destinação ao final da vida útil. Essas baterias possuem uma composição complexa,

que inclui metais críticos e potencialmente perigosos, como Li, Co, Ni e Mn, além de solventes orgânicos e eletrólitos inflamáveis. O descarte inadequado desses materiais representa uma ameaça significativa ao meio ambiente e à saúde pública [41]–[43]. Ao mesmo tempo, a crescente demanda global por matérias-primas essenciais para a transição energética posiciona as LIBs como uma fonte secundária estratégica para a recuperação de metais de alto valor [7]–[9], [11].

Nesse cenário, o tratamento pós-uso dessas baterias se tornou um tema central nas agendas de sustentabilidade e gestão de resíduos tecnológicos. Diferentes rotas são exploradas para lidar com esses materiais, o que inclui a reutilização direta, o reaproveitamento em aplicações de segunda vida e, principalmente, a reciclagem, que visa mitigar os impactos ambientais e reduzir a dependência de recursos primários [16], [29], [30]. Desde o início dos anos 2000, a reciclagem ganha protagonismo como uma das alternativas alinhadas aos princípios da economia circular, o que promove a reintegração de materiais ao ciclo produtivo [26]–[28].

2.5.1 Sistemas de *Second-Life*

Após sua primeira aplicação, especialmente em veículos elétricos e dispositivos de alta demanda energética, muitas LIBs ainda retêm entre 70% e 80% de sua capacidade original. Embora essa condição limite seu uso em aplicações de alto desempenho, essas baterias podem ser redirecionadas para usos estacionários de menor exigência, dando origem ao conceito de baterias em segunda vida (*second-life*). Esse reaproveitamento estende o ciclo de vida útil do sistema eletroquímico, adia sua entrada na cadeia de reciclagem e contribui significativamente para os princípios da economia circular e da sustentabilidade [44], [45].

O reaproveitamento em sistemas de *second-life* pode envolver tanto células individuais quanto módulos completos, desde que mantenham desempenho eletroquímico satisfatório. Para que esse reaproveitamento seja viável, é necessário que os componentes atendam a critérios mínimos de segurança, capacidade residual e integridade estrutural. Comumente, esses

critérios são avaliados por meio de testes de tensão em circuito aberto, medição da capacidade residual (geralmente acima de 70% da capacidade nominal) e análise da resistência interna. Uma vez validadas, as células podem ser destinadas a aplicações de baixa exigência, como iluminação de emergência, brinquedos eletrônicos, ferramentas portáteis ou sistemas de backup doméstico.

Quando direcionadas a usos estacionários mais complexos, como sistemas de armazenamento de energia em edificações ou apoio à geração fotovoltaica, as baterias passam por etapas rigorosas de triagem, avaliação do estado de saúde (*State of Health*, SoH), balanceamento e reconfiguração elétrica. Testes eletroquímicos, inspeções visuais e ciclos sob carga controlada são empregados para garantir padrões mínimos de desempenho e segurança. As células aprovadas são reagrupadas em novos módulos com topologia compatível com a aplicação-alvo, geralmente integrados a sistemas de gerenciamento de baterias (BMS)

Diversos estudos e projetos-piloto demonstram a viabilidade técnica e econômica dessa abordagem. Sistemas de armazenamento baseados em baterias de segunda vida são implementados com sucesso em postos de recarga de veículos elétricos, edifícios comerciais e redes isoladas, contribuindo para a estabilidade da rede elétrica e a integração de fontes intermitentes de energia renovável [46], [47].

Apesar das vantagens ambientais, operacionais e econômicas, ainda persistem desafios associados à padronização de testes, rastreabilidade dos lotes reaproveitados e garantia de desempenho a longo prazo. Aspectos técnicos, como degradação heterogênea entre células, riscos de falhas térmicas e incompatibilidade entre protocolos de BMS, também exigem soluções regulatórias e tecnológicas para viabilizar a adoção em larga escala [48].

Nesse contexto, os sistemas de segunda vida representam uma estratégia intermediária promissora na gestão sustentável de LIBs, permitindo o reaproveitamento de componentes com bom desempenho e reduzindo a pressão imediata sobre os processos industriais de

reciclagem e descarte.

2.5.2 Legislação Brasileira Vigente

Embora não exista no Brasil uma legislação específica que discipline a reutilização de LIBs em aplicações de segunda vida, o ordenamento jurídico já estabelece bases sólidas por meio da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305/2010. O art. 7º da PNRS define como objetivos a não geração, a redução, a reutilização, a reciclagem e o tratamento de resíduos, além da disposição final ambientalmente adequada [49]. A reutilização, portanto, é expressamente reconhecida como etapa prioritária na hierarquia da gestão de resíduos, sendo anterior à reciclagem e ao descarte definitivo. Nesse contexto, a aplicação das LIBs em segunda vida se insere como medida alinhada ao princípio da prioridade ambiental, e sua adoção atende diretamente à lógica de valorização do resíduo. Caso a reutilização em aplicações menos exigentes não seja viável, ou após seu esgotamento, essas LIBs devem obrigatoriamente ser destinadas à reciclagem.

A PNRS também estabelece a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos (art. 30 a 33), impondo obrigações conjuntas a fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e ao Poder Público. Essa corresponsabilidade se materializa principalmente por meio da logística reversa, que é obrigatória para cadeias como pilhas e baterias (art. 33, II) [49]. O Decreto nº 10.936/2022, que regulamenta a PNRS, detalhou as responsabilidades de cada elo da cadeia e consolidou os mecanismos de monitoramento e reporte [50]. Assim, a logística reversa deixou de ser apenas um compromisso voluntário e passou a constituir instrumento jurídico de caráter vinculante.

No plano setorial, a logística reversa ganhou reforço com o Acordo Setorial de Eletroeletrônicos, firmado em 2019 entre o Ministério do Meio Ambiente e representantes da indústria, prevendo pontos de coleta e estruturas de triagem em escala nacional [51]. Embora as LIBs não estejam listadas de forma explícita no rol de produtos abrangidos, elas entram nesse sistema de

forma indireta: equipamentos contemplados, como celulares e notebooks, possuem LIBs como componentes essenciais. No momento do descarte, a responsabilidade compartilhada faz com que a LIB seja segregada nas etapas de triagem e, caso não seja recuperada pelo processador inicial, continue no fluxo da logística reversa até alcançar empresa licenciada para sua reciclagem. Esse processo, ainda que não padronizado em regulamento específico, garante uma via de destinação para LIBs.

A partir de 2023, o modelo brasileiro passou a contar também com instrumentos econômicos. O Decreto nº 11.413/2023 criou os Certificados de Crédito de Reciclagem de Logística Reversa (CCRLR), estabelecendo títulos que comprovam a destinação correta de embalagens e produtos sujeitos à logística reversa [52]. Embora ainda em implementação, esse mecanismo tende a se estender a cadeias complexas como a das baterias, criando incentivo econômico para o reaproveitamento e a reciclagem de LIBs.

No que se refere a pilhas e baterias em sentido estrito, a Resolução CONAMA nº 401/2008 estabeleceu limites de metais pesados (chumbo, cádmio e mercúrio) e regras de gerenciamento ambientalmente adequado [53]. Contudo, as LIBs não são abrangidas por essa norma, pois não se enquadram nas categorias listadas em seu art. 1º. O Ibama já se manifestou expressamente nesse sentido, reconhecendo que, embora não sujeitas às exigências de plano de gerenciamento e laudo físico-químico desta Resolução, as LIBs continuam submetidas à destinação ambientalmente adequada e aos programas de coleta seletiva compartilhada previstos em seu art. 5º [54].

Complementando esse quadro, a Instrução Normativa Ibama nº 8/2012 estabeleceu procedimentos administrativos para fabricantes e importadores de pilhas e baterias, impondo a obrigatoriedade de inscrição no Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras (CTF/APP) e a entrega anual do Relatório de Atividades Potencialmente Poluidoras (RAPP) [55].

Assim, conclui-se que o arcabouço brasileiro atual combina normas gerais de resíduos, instrumentos setoriais e normas específicas, os quais, embora não disciplinem diretamente

a segunda vida de LIBs, fornecem fundamentos legais para a reutilização e para a reciclagem obrigatória.

2.5.3 Reciclagem De LIBs

A reciclagem de LIBs representa uma etapa fundamental para a mitigação de impactos ambientais e a recuperação de recursos críticos. Diferente da reutilização direta ou aplicação em sistemas de segunda vida, que buscam estender a funcionalidade da célula sem descaracterizá-la, a reciclagem visa o reaproveitamento dos materiais constituintes por meio de processos físicos, térmicos, químicos ou biológicos.

A complexidade estrutural e química das LIBs exige abordagens específicas para a separação e recuperação seletiva de metais de alto valor, como Li, Co, Ni e Mn, bem como a gestão segura dos resíduos potencialmente poluidores. Diversas rotas tecnológicas são desenvolvidas para atender a esse desafio, cada uma com diferentes níveis de maturidade, eficiência, custo e impacto ambiental. As seções a seguir detalham as principais rotas e/ou etapas empregadas na reciclagem de LIBs, com foco em seus princípios operacionais, vantagens e limitações.

2.5.3.1 *Pré-Tratamento*

O pré-tratamento constitui a etapa inicial dos processos de reciclagem das LIBs, sendo fundamental para assegurar a segurança operacional e maximizar a eficiência das fases subsequentes. Essa etapa envolve o recebimento das baterias, a triagem, a descarga elétrica e a remoção de componentes que não integram o fluxo principal de reciclagem, como invólucros plásticos, placas eletrônicas e conectores externos.

Esses procedimentos visam mitigar riscos associados a curto-circuito, exposição a substâncias perigosas e perdas de materiais valiosos ao longo do processo. Além disso, o pré-tratamento também permite adequar as baterias às rotas tecnológicas específicas de reciclagem,

favorecendo maior controle operacional e melhor desempenho na recuperação seletiva de metais críticos [56]–[59].

2.5.3.1.1 TRIAGEM E CLASSIFICAÇÃO

A triagem consiste na separação inicial das baterias com base em critérios como tipo químico, formato, estado físico e grau de carga remanescente. Essa etapa é fundamental para direcionar as baterias para rotas de reciclagem adequadas e evitar reações indesejadas causadas por misturas incompatíveis. Além disso, a classificação correta previne danos aos equipamentos e otimiza a eficiência nas etapas subsequentes [32].

2.5.3.1.2 DESCARGA

A descarga de LIBs é uma etapa essencial do pré-tratamento, pois visa eliminar a energia residual armazenada nas células antes do desmonte ou do processamento químico. Essa etapa visa mitigar riscos de curto-circuito, ignição espontânea ou reações indesejadas que podem comprometer a integridade dos operadores, dos equipamentos e do próprio processo de reciclagem [19], [60], [61]. A prática é amplamente reconhecida como um protocolo de segurança obrigatório, sobretudo na etapa de desativação das baterias [60], [62].

- a. **Curto-circuito direto:** Consiste em conectar diretamente os polos positivo e negativo da bateria, promovendo uma descarga rápida e completa. Embora eficaz, esse método impõe alto risco de superaquecimento, ignição ou até explosão, o que pode danificar os componentes internos, comprometer a recuperação de materiais e colocar em risco os operadores [60], [62].
- b. **Imersão em solução eletrolítica condutora:** A descarga de LIBs por imersão em soluções eletrolíticas condutoras é amplamente utilizada em ambientes laboratoriais e em linhas de pré-tratamento de menor escala. O método consiste em submergir as baterias em soluções aquosas contendo sais solúveis, como cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) ou sulfato de

sódio (Na_2SO_4), dentre outros, os quais promovem condução iônica eficiente e permitem a dissipação gradual da energia residual armazenada [19], [61], [63], [64].

Esse procedimento contribui de forma significativa para a segurança operacional ao reduzir o risco de faíscas, curtos-circuitos ou explosões, além de preservar a integridade estrutural dos componentes internos, favorecendo sua posterior desmontagem ou trituração.

Apesar das vantagens relacionadas à simplicidade, baixo custo e aplicabilidade em contextos experimentais, a imersão em soluções salinas ainda não é amplamente adotada em plantas industriais de grande porte. Nessas instalações, priorizam-se métodos automatizados e contínuos com maior rendimento operacional. Além disso, o descarte da solução contaminada e a eventual liberação de gases, como o hidrogênio, exigem atenção ambiental, ventilação adequada e protocolos de segurança específicos [63], [64], [65]–[69].

Ainda assim, o método continua sendo uma alternativa eficaz em cenários onde o controle de riscos é prioritário e tem se mostrado valioso no desenvolvimento de rotas de reciclagem mais seguras, controladas e sustentáveis.

- c. **Trituração em atmosfera inerte:** Uma alternativa mais segura, embora tecnologicamente mais complexa, é o esmagamento ou trituração em atmosfera inerte. Nesse método, as baterias são fragmentadas dentro de câmaras seladas contendo gases como nitrogênio ou argônio, prevenindo reações com o oxigênio atmosférico. Essa abordagem dispensa a descarga elétrica prévia, reduz o risco de combustão e permite a recuperação direta dos componentes em etapas posteriores [69]–[71]. Apesar das vantagens operacionais, os custos elevados dos equipamentos e a necessidade de controle rigoroso da atmosfera reativa ainda limitam sua aplicação em instalações de menor porte [31], [32], [72]–[74].
- d. **Descarga resistiva controlada:** Neste método, a energia da bateria é dissipada por meio de resistores com controle de corrente, permitindo uma descarga gradual e segura. É utilizado em ambientes laboratoriais e em linhas de desmontagem que requerem controle preciso. O

tempo de descarga é relativamente maior, e o sistema exige circuitos de proteção para evitar sobretensões [75], [76].

- e. **Meios alternativos:** Além dos métodos convencionais, algumas abordagens alternativas são investigadas com o objetivo de tornar o processo de descarregamento de baterias mais sustentável e ambientalmente responsável. Entre essas estratégias emergentes, destaca-se o uso de soluções eletrolíticas naturais, como a água de coco, a água do mar e outros meios com elevada condutividade, capazes de promover a dissipação controlada da carga elétrica [77], [78]. Apesar do seu potencial, essas soluções ainda carecem de padronização quanto à composição, estabilidade em armazenamento e práticas seguras de descarte.

Outra rota alternativa consiste na imersão das baterias em leitos condutores formados por pó de ferro ou grafite, geralmente em meio salino, que favorecem a formação de curtos-circuitos controlados mesmo em células com integridade comprometida. Essa técnica pode acelerar a descarga, mas requer monitoramento rigoroso devido ao risco de superaquecimento localizado, formação de gases e reações térmicas indesejadas [79].

Apesar de ainda incipientes, essas abordagens representam alternativas promissoras para o desenvolvimento de rotas de pré-tratamento mais verdes, alinhadas aos princípios da economia circular e da valorização de resíduos orgânicos e industriais.

2.5.3.1.3 DESMONTAGEM

Após a triagem, realiza-se a remoção de invólucros plásticos, fitas adesivas, placas de circuito e terminais de conexão. Esses materiais, embora não participem das reações eletroquímicas, podem interferir nas etapas térmicas e químicas subsequentes, além de representarem resíduos contaminantes se não forem adequadamente separados [80].

A desmontagem manual ou com auxílio de ferramentas é comum na etapa de pré-tratamento, especialmente em baterias de maior porte, como as automotivas. Essa prática permite a

separação seletiva dos eletrodos e facilita a remoção do eletrólito e dos componentes com valor agregado. Também reduz o desgaste de equipamentos na fase da trituração [56], [81]–[83].

Essa etapa da desmontagem também é muito comum para baterias de porte menor em contextos laboratoriais. Em processos pirometalúrgicos e em instalações industriais de grande escala que utilizam trituração direta em atmosfera inerte, a desmontagem não é realizada, pois a separação dos componentes ocorre posteriormente ou é substituída por etapas térmicas intensivas[80], [84], [85].

2.5.4 Pirometalurgia na Reciclagem de LIBs

A pirometalurgia é uma das rotas mais consolidadas no tratamento das LIBs em escala industrial, sendo amplamente empregada devido à sua robustez, viabilidade técnica e capacidade de integração em plantas metalúrgicas existentes. Este método emprega temperaturas elevadas para a remoção de componentes orgânicos e fusão seletiva dos metais presentes, permitindo a sua separação e recuperação.

O processo consiste em uma queima inicial ou incineração de materiais orgânicos, como eletrólito, separadores, e aglutinantes (ligantes), em temperaturas típicas entre 500 a 700 °C [86], [87]. Essa etapa visa preparar o material ativo e concentrar os metais valiosos, como Co, Ni e Cu, para a etapa seguinte.

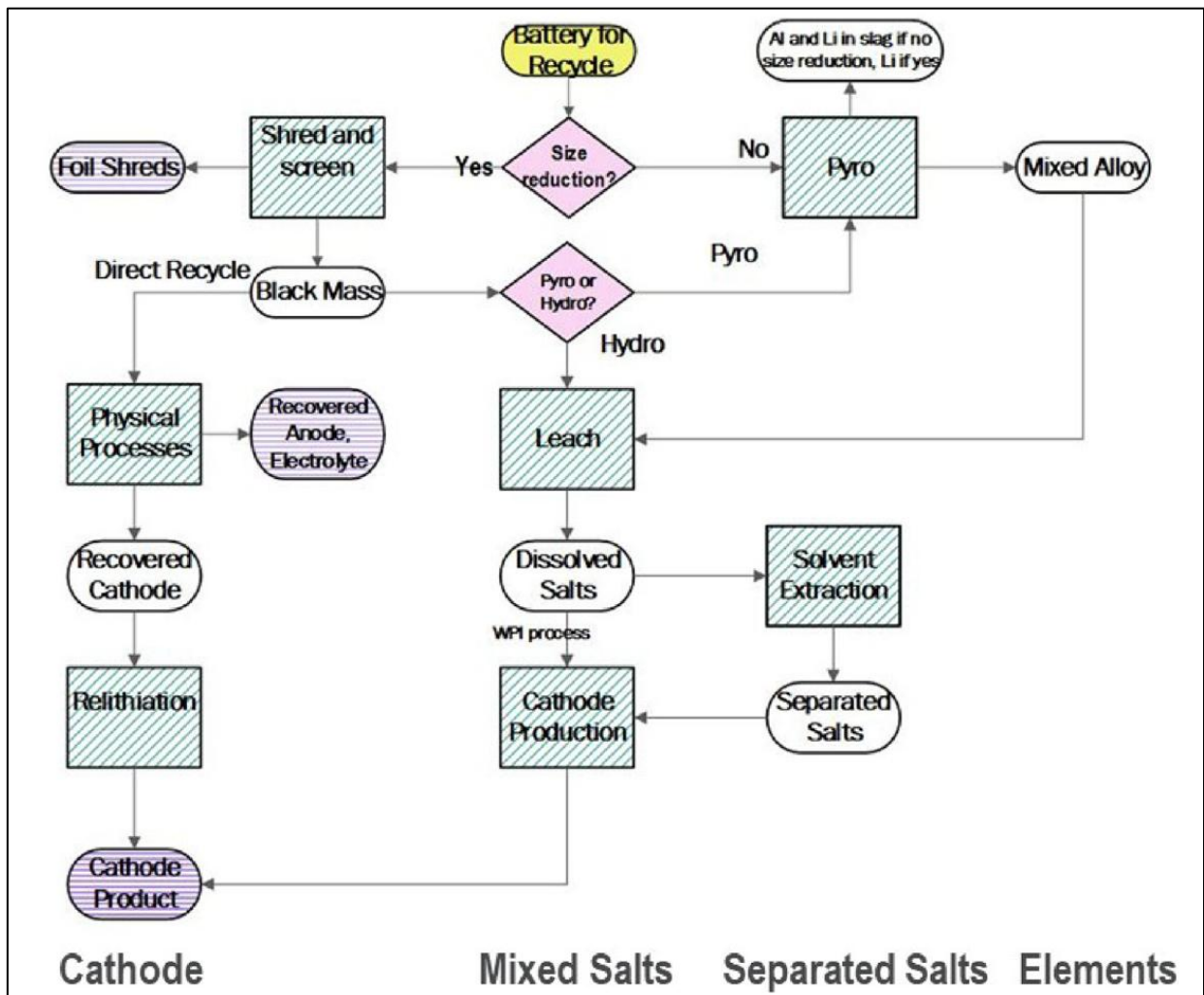
Posteriormente, realiza-se a fusão em temperaturas que variam de 1200 a 1500 °C [8], [11], [12], [14], [88]. Durante esta etapa, os metais pesados são concentrados em uma fase metálica líquida, enquanto elementos menos valiosos formam escórias oxidadas [88]. A separação físico-química entre a fase metálica e a escória permite a recuperação seletiva de Co, Ni e Cu com alta eficiência [87], [89].

Embora eficiente para determinados metais, a pirometalurgia apresenta desvantagens, como a perda de elementos voláteis e leves, principalmente o Li e o Al, que se perdem

na escória ou são vaporizados, dificultando a recuperação subsequente. Além disso, o elevado consumo energético, a geração de gases tóxicos, e a necessidade de sistemas avançados de controle de emissões tornam o processo ambientalmente desafiador [65], [90]–[92].

Em alguns casos, diversas plantas comerciais utilizam essa rota como parte de sistemas híbridos, nos quais a pirometalurgia serve como etapa inicial para posterior aplicação de técnicas hidrometalúrgicas na purificação dos metais extraídos. O modelo híbrido busca maximizar a recuperação global de elementos e reduzir impactos ambientais e operacionais (Figura 10) [93].

Figura 10: Fluxograma de um Modelo Híbrido.



Fonte: Gaines, Linda et al. (2018) [93]

2.5.5 Método Hidrometalúrgico

A hidrometalurgia é uma rota tecnológica amplamente empregada na reciclagem de LIBs, destacando-se por sua elevada seletividade na recuperação de metais e pela possibilidade de operar sob condições moderadas de temperatura. Esse método utiliza soluções químicas (normalmente ácidas ou contendo agentes redutores) para dissolver seletivamente os metais presentes nos materiais ativos, permitindo sua posterior separação e purificação [94], [95].

Entre suas principais vantagens está a capacidade de recuperar elementos leves, como Li e Al, que são frequentemente perdidos em processos pirometalúrgicos. Além disso, os produtos obtidos pela hidrometalurgia apresentam alta pureza, tornando-se aptos à reutilização na produção de novas baterias ou em outras cadeias produtivas industriais [91], [96], [97].

Apesar de suas qualidades, o método demanda o uso de reagentes químicos potencialmente perigosos e gera resíduos líquidos que exigem tratamento adequado. Ainda assim, trata-se de uma abordagem mais sustentável em comparação às rotas térmicas, especialmente no que diz respeito à eficiência de recuperação e ao menor consumo energético.

O processo hidrometalúrgico pode ser dividido em três etapas principais: (1) pré-tratamento dos eletrodos, (2) lixiviação química e (3) recuperação seletiva dos metais.

- 1. Pré-tratamento:** Essa etapa visa preparar o material catódico para maximizar a eficiência da lixiviação. Envolve a remoção de eletrólitos, aglutinantes e separadores, bem como a moagem ou trituração dos eletrodos. A redução do tamanho das partículas aumenta a área superficial, facilita o contato com os reagentes e favorece a velocidade da dissolução dos metais de interesse [33][64].
- 2. Lixiviação química:** Consiste na dissolução dos metais presentes no material ativo do cátodo utilizando ácidos fortes, como ácido clorídrico (HCl), ácido

sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3) [66], [70], [98]–[100]. A eficiência da lixiviação pode ser aumentada com a adição de agentes redutores, como por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A maioria dos processos ocorre a temperaturas inferiores a 100°C , o que favorece a extração seletiva de Li, Co, Ni e Mn [34], [61], [101], [102].

3. Recuperação de metais: Após a lixiviação, os metais dissolvidos são separados utilizando técnicas como precipitação seletiva, extração por solventes ou eletrodeposição. A escolha da técnica depende da composição do lixiviado e das propriedades físico-químicas dos metais presentes. Em geral, Co e Ni são os primeiros a serem recuperados devido ao seu alto valor comercial, enquanto Al, ferro e carbono são frequentemente tratados como impurezas [91], [103], [104].

Embora eficiente e com menor impacto energético em relação à pirometalurgia, o método hidrometalúrgico enfrenta desafios relacionados ao tratamento dos resíduos líquidos gerados. Esses resíduos contêm compostos químicos que, sem tratamento adequado, podem representar riscos ambientais. O Quadro 3 apresenta uma síntese das principais vantagens e limitações dos agentes lixiviantes comumente empregados na hidrometalurgia.

Quadro 3: Comparação dos Principais Ácidos Utilizados na Lixiviação.

Tipo de Ácido	Prós	Contras
Água Régia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$)	<ul style="list-style-type: none"> • Maior eficiência na lixiviação de Mg^{2+} entre todas as opções testadas. • Capaz de dissolver ampla gama de metais e compostos, tornando-a versátil. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta reatividade, podendo causar riscos ao operador. • Geração de gases tóxicos (NO_x, Cl_2) e maior impacto ambiental devido ao uso de HCl e HNO_3.
HNO_3 (Ácido Nítrico)	<ul style="list-style-type: none"> • Fácil manuseio e uso frequente em processos químicos. • Potencial de dissolver outros metais. 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor eficiência em relação ao H_2SO_4 e Água Régia. • Pode formar gases tóxicos (NO_x).

Tipo de Ácido	Prós	Contras
H₂SO₄ (Ácido Sulfúrico)	<ul style="list-style-type: none"> • Relativamente eficiente na lixiviação de Mg²⁺. • Menor impacto ambiental comparado à Água Régia. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pode gerar emissões tóxicas (SO₂) dependendo das condições de uso. • Reatividade moderada pode prolongar o processo em relação à Água Régia.
Mistura 1:1 (H ₂ SO ₄ : HNO ₃)	<ul style="list-style-type: none"> • Combinação de ácidos fortes que equilibra reatividade e custo. • Potencial para dissolver múltiplos elementos simultaneamente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Não apresenta sinergia significativa, com eficiência inferior ao H₂SO₄ isolado. • Potencial dificuldade de controle devido à interação entre os ácidos.
Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇)	<ul style="list-style-type: none"> • Alternativa sustentável e ambientalmente amigável. • Fácil de manusear, não tóxico, amplamente disponível. • Pode ser usado em concentrações variadas para processos mais verdes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor eficiência na lixiviação de Mg²⁺ em comparação com ácidos minerais. • Reações mais lentas, exigindo maior tempo de lixiviação. • Pode não ser eficaz para metais altamente resistentes ou densos.

A análise das vantagens e desvantagens dos ácidos lixiviantes apresentados no Quadro 3 permite uma avaliação dos principais agentes lixiviantes empregados na reciclagem hidrometalúrgica de LIBs. Cada ácido apresenta características distintas que impactam diretamente a eficiência do processo, a segurança operacional e a viabilidade ambiental da rota adotada.

A água régia (mistura de HCl e HNO₃) destaca-se por sua elevada reatividade e ampla capacidade de dissolução de metais, incluindo aqueles em estruturas cristalinas mais estáveis. Embora atinja eficiências de lixiviação próximas de 100% para elementos como Co, Ni e Mn, sua aplicação envolve riscos significativos, como a liberação de gases tóxicos (NO_x e Cl₂) e elevados custos operacionais relacionados à contenção de emissões [105], [106].

O ácido nítrico (HNO₃), por sua vez, é amplamente utilizado devido à sua versatilidade e facilidade de manuseio. No entanto, sua eficiência pode ser inferior à de outros ácidos fortes, como o H₂SO₄, e a formação de subprodutos gasosos tóxicos (como NO_x) exige o uso de sistemas de controle atmosférico adequados [107]–[109].

O ácido sulfúrico (H₂SO₄) é considerado uma das opções mais acessíveis e tecnicamente equilibradas. Apresenta boa eficiência na dissolução de metais de transição e menor

impacto ambiental em relação à água régia. Contudo, sob determinadas condições de operação, pode gerar emissões de SO₂ e demandar maior tempo de processo devido à sua reatividade moderada [110], [111].

Entre as opções ambientalmente mais sustentáveis, destaca-se o ácido cítrico, um agente orgânico amplamente disponível, não tóxico e de fácil descarte. Embora represente uma alternativa promissora para rotas mais verdes, sua capacidade de solubilização é inferior à dos ácidos inorgânicos fortes, especialmente para metais mais densos ou resistentes, e os tempos de lixiviação são significativamente mais longos [112], [113].

Dessa forma, a seleção do agente lixiviante deve considerar múltiplos fatores, como a natureza do material catódico, a eficiência desejada, os requisitos de pureza, o perfil ambiental do processo e os custos envolvidos. A escolha também deve ser acompanhada da definição de condições experimentais otimizadas e, quando necessário, da incorporação de agentes redutores para potencializar a recuperação de metais críticos.

Como forma de consolidar essas variáveis, a Tabela 2, conforme apresentada por J.G.Y. Jung et al., reúne uma síntese abrangente dos tratamentos de lixiviação utilizados para diferentes tipos de materiais catódicos presentes em LIBs. Essa Tabela inclui ácidos inorgânicos, orgânicos e rotas biológicas, além de detalhar as condições experimentais aplicadas, como temperatura, tempo de reação, concentração e eficiência de recuperação para elementos como Li, Co e Mn [114].

A Tabela 2 oferece uma consolidação técnica, ao reunir distintos sistemas de lixiviação testados para materiais catódicos como LCO, NMC, LMO e NCA, abrangendo soluções ácidas inorgânicas, orgânicas e rotas alternativas com microrganismos. As informações apresentadas, como tipo de agente lixiviante, presença de redutores, temperatura e rendimento de extração, permitem traçar paralelos entre diferentes estudos e facilitam a definição de rotas otimizadas conforme a composição do resíduo.

A análise comparativa dos dados também evidencia a variabilidade dos resultados em função das condições reacionais, ressaltando a necessidade de ajustar os parâmetros de processo de forma específica para cada tipo de material.

Tabela 2: Processos de Lixiviação para Materiais Catódicos.

Agente Lixivante	Concentração Molar (mol L ⁻¹)	Agente Redutor	Temp (°C)	Eficiência de Lixiviação		
				Li (%)	Co (%)	Mn (%)
HCl (ácido clorídrico)	N/A	N/A	60–80	100	100	100
	2	N/A	80	100	100	100
	4	N/A	80	100	100	100
HNO₃ (ácido nítrico)	N/A	N/A	80	100	95	100
	N/A	H ₂ O ₂ (0.1 vol%)	75	85	100	85
	1	H ₂ O ₂ (1.0 vol%)	85	85	95	100
	1	H ₂ O ₂ (1.7 vol%)	75	85	100	85
H₂SO₄ (ácido sulfúrico)	N/A	H ₂ O ₂ (5.0 vol%)	75	100	100	100
	1	H ₂ O ₂ (10.0 vol%)	70	100	100	100
	2	H ₂ O ₂ (1.0 vol%)	60	100	100	100
	2	H ₂ O ₂ (2.0 vol%)	70	100	100	100
	2	H ₂ O ₂ (5.0 vol%)	65	100	94	93
	2	H ₂ O ₂ (10.0 vol%)	70	100	96	96
	2	H ₂ O ₂ (10.0 vol%)	75	100	100	100
	2	H ₂ O ₂ (10.0 vol%)	75	99	93	94
	3	H ₂ O ₂ (3.0 vol%)	60	99	97	97
	4	H ₂ O ₂ (15.0 vol%)	75	100	100	100
NH₃ (amônia)	N/A	SO ₂	50	61	60	81
	N/A	Na ₂ S ₂ O ₅ (0.25 mol L ⁻¹)	50	81	81	83
H₂SO₄·2H₂O	1,5	Glucose	90	100	100	92
C₄H₆O₅ (DL-ácido málico)	N/A	Glucose	90	100	92	92
	N/A	H ₂ O ₂ (3.0 vol%)	80	100	100	97
	1,5	Grape seed	80	100	100	90
	1,5	H ₂ O ₂ (2.0 vol%)	90	100	100	97
C₆H₈O₇ (ácido cítrico)	1,5	N/A	90	100	100	97
C₆H₈O₆ (ácido ascórbico)	1,25	CH ₃ OOH (1.5 mol L ⁻¹)	70	70	97	90

Fonte: Jung, J. et al. (2021) (adaptado) [114]

2.5.6 Reciclagem Direta

A reciclagem direta emergiu como uma alternativa que busca recuperar os materiais ativos das LIBs sem modificar sua estrutura físico-química original, sem convertê-los em constituintes elementares, como no caso dos processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos. Essa técnica busca restaurar as propriedades eletroquímicas dos materiais catódicos degradados por meio de processos físicos e químicos moderados, permitindo sua reutilização em novas células de bateria com o mínimo de reprocessamento [104], [115], [116].

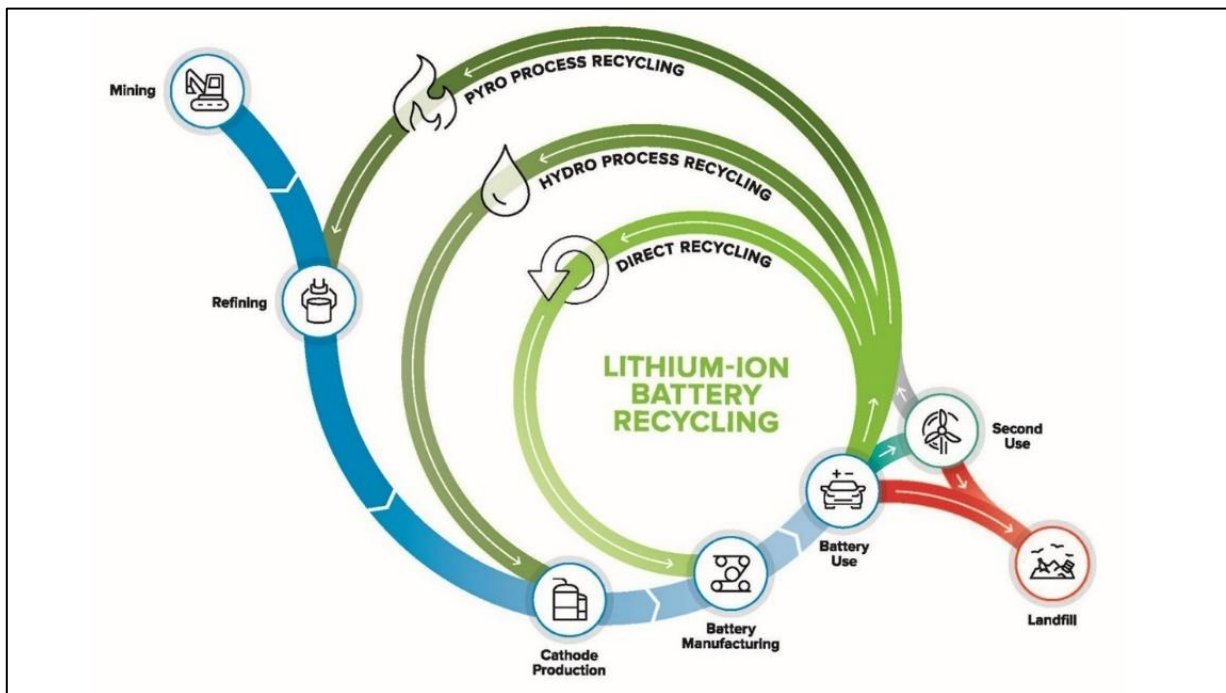
Diferentemente da hidrometalurgia, que dissolve completamente o material ativo em meio ácido, por exemplo, para posterior separação e purificação de metais individuais em sua forma elementar, a reciclagem direta mantém a integridade do composto catódico, reduzindo o número de etapas envolvidas e o consumo de reagentes químicos. Os procedimentos típicos incluem a separação do eletrodo, remoção de impurezas, moagem controlada, reativação térmica ou química e, frequentemente, a etapa de relitiação (ressíntese), que consiste na reinserção de Li na estrutura do material, recuperando sua capacidade eletroquímica original.

Entre as vantagens dessa rota estão o menor consumo energético, a redução de resíduos e emissões, a diminuição de custos operacionais e o potencial de preservar o desempenho eletroquímico do material recondicionado. No entanto, a reciclagem direta enfrenta desafios técnicos consideráveis, como a degradação heterogênea do material ativo, a dificuldade de padronizar o processo para diferentes tipos de baterias e a limitação na remoção de contaminantes residuais. A variabilidade do histórico de uso e envelhecimento das células também interfere na uniformidade e na confiabilidade do produto reciclado [104], [116].

Embora ainda em fase de consolidação tecnológica e com aplicação restrita em escala comercial, a reciclagem direta desponta como uma alternativa promissora para o fechamento do ciclo produtivo das LIBs, sobretudo no contexto de estratégias sustentáveis e da economia circular

(Figura 11). O avanço dessa abordagem depende do aprimoramento de técnicas de diagnóstico do estado de saúde dos eletrodos, da padronização dos protocolos de recondicionamento e da validação da performance dos materiais reciclados em aplicações reais.

Figura 11: Principais Rotas de Reciclagem de LIBs no Contexto do Ciclo de Vida dos Materiais.



Fonte: Argonne National Laboratory (2021) [117]

A Figura 11 apresenta uma visão esquemática das principais rotas tecnológicas disponíveis para a reciclagem de LIBs. Entre elas, destaca-se a reciclagem direta como o caminho mais curto para a reintegração dos materiais ao ciclo produtivo, uma vez que evita a desagregação completa do material catódico e preserva sua estrutura eletroquímica. Ao eliminar etapas intensivas de separação, purificação e reprocessamento, essa abordagem reduz significativamente o consumo de energia e a geração de resíduos químicos. Além disso, possibilita a reutilização mais rápida dos materiais recuperados, o que reforça seu alinhamento com os princípios da economia circular. Apesar dos desafios operacionais associados, como a heterogeneidade na composição dos eletrodos e a necessidade de relitiação controlada, a reciclagem direta representa uma alternativa ambientalmente

viável, energeticamente eficiente e de crescente interesse estratégico para o setor de armazenamento de energia.

2.6 USO DE ÁGUA DE COCO COMO SOLUÇÃO ELETROLÍTICA ALTERNATIVA

No contexto da busca por métodos mais sustentáveis e seguros para o pré-tratamento de LIBs, a utilização de soluções eletrolíticas naturais para o processo de descarga se destaca como uma abordagem promissora. Dentre essas alternativas, a utilização da água de coco industrializada fora do prazo de validade surge como um meio condutor viável para a descarga controlada de LIBs, especialmente em escala laboratorial. Naturalmente rica em íons como potássio (K^+), sódio (Na^+) e magnésio (Mg^{2+}), a água de coco apresenta condutividade elétrica suficiente para permitir a dissipação gradual e segura da energia residual armazenada nas células eletroquímicas [118].

O uso desse recurso renovável como eletrólito de descarga alternativo está alinhado aos princípios da economia circular, da valorização de resíduos orgânicos e da redução do impacto ambiental. Embora seu emprego específico para a descarga de LIBs ainda não tenha sido amplamente documentado na literatura científica, estudos correlatos demonstram o potencial eletroquímico da água de coco [119], [120]. Tais características motivaram a investigação experimental conduzida nesta pesquisa, que empregou águas de coco industrializadas descartadas do consumo humano como meio de descarga eletrolítica.

Este capítulo apresenta a fundamentação técnica da proposta, os critérios de escolha do material, aspectos de estabilidade e descarte, bem como os resultados preliminares que sustentam o uso da água de coco como uma solução eletrolítica alternativa para o descarregamento seguro, eficiente e ambientalmente responsável de LIBs.

2.6.1 Propriedades Físico-Químicas

A água de coco é um fluido biológico naturalmente estéril, composto predominantemente por água (aproximadamente 94% a 96%) e por uma fração de sólidos dissolvidos, incluindo açúcares, proteínas e minerais. Entre os principais íons presentes se destacam o potássio (K^+), sódio (Na^+), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), cloreto (Cl^-) e fosfato (HPO_4^{2-}) [121]–[123].

Essa composição confere à água de coco uma condutividade elétrica apreciável, que pode variar entre 1,5 e 2,5 $mS \cdot cm^{-1}$, dependendo da maturação do fruto, das condições de cultivo e do tempo de armazenamento [124], [125]. A concentração de potássio, que pode ultrapassar 250 mg por 100 mL, é particularmente relevante sob a perspectiva eletroquímica, visto que esse cátion possui elevada mobilidade iônica em solução aquosa e contribui significativamente para o transporte de carga elétrica [121]–[123].

O pH da água de coco se situa normalmente entre 4,5 e 5,5, caracterizando-a como um meio ligeiramente ácido. Essa acidez moderada contribui para a estabilidade microbiológica e química do fluido, inibindo reações de oxidação espontâneas e favorecendo sua conservação em condições controladas por curtos períodos [124], [125].

Além da condutividade e da estabilidade química, a água de coco apresenta baixa viscosidade, alta biodisponibilidade e ausência de compostos sintéticos, o que a torna compatível com propostas de descarte controlado e uso em processos de base biológica.

No entanto, sua estabilidade físico-química apresenta limitações importantes. A água de coco é um meio biologicamente ativo e altamente suscetível à degradação microbiana, mesmo quando armazenada sob refrigeração. A perda de transparência, alteração de pH, formação de sedimentos e diminuição progressiva da condutividade são indicativos da degradação do fluido, geralmente observada após 48 a 72 h sem aditivos conservantes.

Por esse motivo, a utilização da água de coco “in natura” como solução eletrolítica

alternativa requer cuidados mais rígidos. Alternativamente, a água de coco industrializada que foi submetida a processos de esterilização e estabilização, como a pasteurização, a filtragem esterilizante ou a adição de conservantes naturais, tem um manuseio mais brando e facilitado.

A viabilidade do uso da água de coco como eletrólito verde depende, portanto, do equilíbrio entre desempenho eletroquímico, estabilidade temporária e compatibilidade ambiental. Tais propriedades justificam seu enquadramento na reciclagem verde.

2.6.2 Princípios da Reciclagem Verde

A reciclagem verde se fundamenta na adoção de processos ambientalmente responsáveis, que minimizam o uso de substâncias tóxicas, reduzam o consumo de energia e promovam a reutilização eficiente de resíduos. Essa abordagem está alinhada aos princípios da Química Verde e da economia circular, priorizando rotas tecnológicas que gerem menor impacto ambiental e favoreçam a integração de soluções naturais ou de baixo impacto no ciclo produtivo [126].

No contexto do pré-tratamento de LIBs, o uso de eletrólitos alternativos, como a água de coco, representa uma estratégia promissora de reciclagem verde. Por se tratar de um recurso natural, renovável e biodegradável, a água de coco pode substituir soluções salinas sintéticas ou compostos químicos agressivos com menor risco ecotoxicológico. Além disso, seu uso contribui para a valorização de resíduos orgânicos, sobretudo quando se utilizam lotes vencidos ou impróprios para consumo humano, ampliando o espectro de aplicação desses rejeitos dentro de uma lógica de reaproveitamento de insumos descartados [118].

A reciclagem verde propõe, ainda, uma reavaliação dos paradigmas industriais atuais, incentivando a escolha de técnicas que priorizem a segurança dos operadores, a saúde ambiental e a viabilidade econômica em longo prazo. A adoção de meios de descarga biológicos, como o uso da água de coco, insere-se nesse escopo, promovendo soluções mais limpas e acessíveis

para a etapa de desativação de baterias.

2.6.3 Disponibilidade De Água de Coco no Brasil

A água de coco industrializada se consolidou internacionalmente como um dos produtos mais dinâmicos da categoria de bebidas funcionais. Relatórios recentes projetam crescimento anual composto superior a 13 % entre 2024 e 2033, elevando o valor de mercado global de aproximadamente US\$ 8,6 bilhões para quase US\$ 29 bilhões [127]. Essa trajetória é sustentada pela reconfiguração dos hábitos de consumo em direção a bebidas naturais, associada a estratégias industriais que viabilizam maior tempo de prateleira (*shelf-life*) por meio de tecnologias como pasteurização a alta pressão, envase asséptico e embalagens multicamadas [128]. Esse cenário coloca países produtores tropicais em posição estratégica, embora a transformação industrial dependa de infraestrutura logística, normas regulatórias e investimentos em inovação.

No caso brasileiro, a oferta de água de coco industrializada está ancorada na significativa produção de coco verde. O país ocupa a quinta posição mundial, respondendo por cerca de 4,5 % do total global [129]. Entretanto, há uma assimetria entre a disponibilidade da matéria-prima e a capacidade de transformação industrial. Estima-se que mais de 80 % da produção nacional se concentre no Nordeste, especialmente em estados como Bahia, Sergipe e Ceará, cuja aptidão edafoclimática favorece a cultura. Nessa região, predominam sistemas produtivos de baixa escala e forte presença de agricultores familiares, o que contribui para a elevada destinação do fruto ao consumo “in natura” ou ao processamento artesanal.

A água de coco industrializada Brasil ainda está em expansão. Dados da Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e Bebidas Não Alcoólicas (ABIR) indicam que, em 2017, foram produzidos aproximadamente 157 milhões de litros [130]. Embora expressivo, esse volume revela descompasso frente ao potencial produtivo do país, considerando a ampla disponibilidade de frutos e a expansão da demanda interna. Entre 2018 e 2019, mais de 1,5 milhões de novos domicílios

brasileiros passaram a consumir água de coco industrializada, ampliando em 2,5 pontos percentuais a penetração de mercado. Esse crescimento evidencia a formação de novos nichos de consumo urbano, mas também ressalta a predominância histórica do consumo de coco verde “in natura”, especialmente em regiões litorâneas e turísticas [131].

Do ponto de vista regulatório, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabeleceu padrões de identidade e qualidade para a água de coco processada por meio da Instrução Normativa nº 9/2020. O marco normativo buscou padronizar características físico-químicas, restringir a adição de açúcares e disciplinar a importação de concentrados [132]. Tal medida evidencia a preocupação estatal em garantir segurança alimentar e competitividade setorial.

A análise da disponibilidade da água de coco deve ainda considerar a validade da água de coco industrializada, uma vez que a natureza perecível do produto impõe severas restrições logísticas e tecnológicas. Em condições naturais, a bebida apresenta prazo de consumo de cerca de três dias antes do surgimento de alterações microbiológicas ou enzimáticas. Em processos de conservação simples, como a refrigeração a 10 °C, estudos brasileiros identificaram estabilidade de até 48 horas [133]. Tecnologias mais avançadas ampliam significativamente esse período: a ultrafiltração permite validade de até 28 dias sob refrigeração [134], enquanto processos de alta pressão (HPP) mantêm estabilidade microbiológica e sensorial por até 18 semanas [135]. Estudos internacionais relatam ainda prazos máximos de 46 dias em condições controladas de armazenamento [136].

Esse cenário sugere que volumes significativos de água de coco industrializada deixam de ser consumidos dentro do prazo de validade e acabam sendo descartados, embora não existam estatísticas oficiais sobre o montante. Assim, a conjugação entre elevada produção, curta vida útil e limitações logísticas gera excedentes líquidos de difícil aproveitamento, que se convertem em passivos ambientais. Nesse contexto, a presente pesquisa propõe a valorização desse material vencido

como solução eletrolítica alternativa para a descarga de LIBs, inserindo-se nos princípios da economia circular, química verde e transformando um resíduo agroindustrial em insumo tecnológico de relevância ambiental.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e validar uma rota de reciclagem sustentável e tecnicamente viável para LIBs, com ênfase na separação do material ativo dos eletrodos sem o uso de solventes tóxicos. Além disso, investigar o uso de resíduos orgânicos líquidos com propriedades condutoras como meio de descarregamento das LIBs em solução aquosa na descaracterização de baterias apreendidas pela Receita Federal.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- 1. Investigar a viabilidade do uso de água de coco industrializada como solução eletrolítica alternativa para a descarga de LIBs em escala laboratorial:** Analisar experimentalmente a condutividade, estabilidade e comportamento eletroquímico da água de coco vencida em comparação com eletrólitos convencionais (NaCl e KCl), destacando seu potencial como meio natural, biodegradável e de baixo custo em rotas de pré-tratamento mais verdes.
- 2. Projetar uma rota de separação do material ativo livre de solventes:** Avaliar abordagens térmicas, mecânicas e físico-químicas capazes de viabilizar a remoção do material ativo do cátodo e do ânodo, assegurando a integridade funcional dos materiais e eliminando a necessidade de solventes orgânicos convencionais como o N-metil-2-pirrolidona (NMP).
- 3. Otimizar o processo hidrometalúrgico de lixiviação para recuperação de metais críticos presentes em LIBs:** Conduzir testes comparativos com diferentes agentes lixiviantes (como ácido sulfúrico, ácido nítrico, água régia e ácido cítrico), avaliando parâmetros de eficiência de extração, seletividade, impacto ambiental e custo-benefício, com vistas à maximização da recuperação de elementos como Li, Co, Ni e Mn.

4. **Estabelecer um protocolo de reciclagem direta para baterias apreendidas pela Receita Federal do Brasil:** Desenvolver uma metodologia segura e reprodutível para a descaracterização física e funcional dessas LIBs, com foco na reutilização de seu material ativo e na prevenção do reuso indevido.

4 METODOLOGIA

A condução desta pesquisa iniciou-se com a realização de um levantamento bibliográfico sistemático, utilizando duas ferramentas: o ProKnow-C (*Process of Knowledge Development – Constructivist*) e o Método de Ordinatio. A aplicação combinada dessas metodologias permitiu a identificação, filtragem e classificação das publicações mais relevantes para o campo da reciclagem de LIBs, considerando critérios de impacto, alinhamento temático e qualidade metodológica [137].

Com base neste levantamento, foi possível estruturar o estado da arte [31], [57], [97], [99], [112], [138]–[150] e definir os principais “gaps” tecnológicos e ambientais relacionados à separação de eletrodos e à utilização de solventes tóxicos em processos convencionais. Esses resultados forneceram suporte teórico para o delineamento experimental da pesquisa, cujo foco foi o desenvolvimento de uma rota de reciclagem mais sustentável, com ênfase na eliminação de solventes orgânicos perigosos e na valorização de alternativas verdes para o descarregamento e tratamento de LIBs.

4.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO SISTEMÁTICO COM *PROKNOW-C E METHODI ORDIATIO*

O ProKnow-C foi utilizado como instrumento para a construção de um portfólio bibliográfico representativo, por meio da aplicação de filtros sucessivos que consideraram critérios como relevância temática, número de citações e alinhamento com os objetivos da pesquisa. Esta abordagem possibilitou a seleção de artigos científicos classificados como representativos do estado da arte, promovendo uma análise crítica da literatura mais influente na área de reciclagem de LIBs [31], [57], [97], [99], [112], [137]–[150].

Em complemento, o *Methodi Ordinatio* foi aplicado para ranquear os artigos selecionados de acordo com sua relevância acadêmica, utilizando o *InOrdinatio*, um índice calculado a partir da Equação 4:

$$InOrdinatio = (IF \cdot 1000) + (YE \cdot 10) + (CI \cdot 1) \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde IF representa o fator de impacto da revista, YE o ano de publicação do artigo e CI o número de citações. Esta abordagem permitiu não apenas priorizar estudos de alta qualidade, mas também incorporar critérios objetivos de avaliação da literatura.

A combinação dessas duas metodologias possibilitou o embasamento teórico da presente pesquisa, direcionando as escolhas experimentais e permitindo a construção de um panorama crítico e atual sobre as tecnologias emergentes, lacunas científicas e potenciais de inovação no campo da reciclagem sustentável de LIBs.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Materiais

As LIBs utilizadas nesta pesquisa foram fornecidas pela Receita Federal do Brasil (RFB). A RFB possui um grande número de LIBs devido às apreensões feitas na fronteira entre Brasil e Paraguai. As LIBs escolhidas para este estudo foram da mesma marca, modelo e lote de fabricação, a fim de facilitar o processo de caracterização do material ativo utilizado nestas baterias. Tratavam-se de células prismáticas destinadas originalmente ao uso em *smartphones*.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: cloreto de sódio (NaCl, 99%, Synth), cloreto de potássio (KCl, 99%, Synth), peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 35%, Synth), ácido nítrico (HNO₃, 65%, NEON), ácido clorídrico (HCl, 65%, Synth), ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95%, Êxodo Científica) e o ácido cítrico (C₆H₈O₇, 95%, Synth e água de coco industrializada (Kero Coco®, Brasil), a qual foi armazenada sob refrigeração (~4°C). Todos os reagentes são de grau analítico

(P.A.). Toda a água utilizada nos experimentos foi previamente destilada.

4.2.2 Equipamentos

4.2.2.1 *Caracterização Do Material Ativo*

As análises químicas e estruturais das amostras foram realizadas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), difração de raios X (XRD) e espectroscopia de absorção atômica (AAS).

4.2.2.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

A composição elementar das amostras foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (AAS), utilizando o espectrômetro de absorção atômica PinAAcle 900F (PerkinElmer). Durante as análises, foram empregadas as condições recomendadas pelo fabricante, otimizando os parâmetros operacionais, como o tipo de chama e o alinhamento do queimador, para assegurar resultados confiáveis e reproduzíveis.

4.2.2.1.2 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A análise da morfologia e a composição elementar das amostras foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (SEM) modelo EVO MA 10, da Carl Zeiss, acoplado a um sistema de dispersão de energia por raios X (EDS), modelo Bruker EDX. As análises foram conduzidas com uma tensão de aceleração ajustável entre 0,2 e 30 kV e ampliação variável de 7x a 1.000.000x. A resolução máxima do sistema SEM/EDS varia de 5 nm a 20 nm e depende das condições de operação. A morfologia foi observada utilizando elétrons secundários e retroespalhados, enquanto a composição química das amostras foi determinada por espectroscopia EDS, o que permite tanto análises pontuais quanto mapeamento elementar de áreas específicas. As condições experimentais, como o tamanho do ponto de varredura e o modo de alto vácuo (com bomba rotativa e turbomolecular), foram ajustadas para otimizar a aquisição de imagens

e a detecção dos elementos químicos. O software acoplado foi utilizado para capturar, salvar e analisar as imagens e espectros gerados.

4.2.2.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

A estrutura cristalina das amostras foi caracterizada por difração de raios X (XRD), utilizando o difratômetro Empyrean (PANalytical). As análises foram conduzidas em um intervalo angular de 10° a 90°, utilizando radiação Cu K α (comprimento de onda = 1,5406 Å) e uma velocidade de varredura de 1°/min. Os difratogramas obtidos foram analisados utilizando os softwares HighScore Plus e ICDD PDF-4, com base nos padrões de referência disponíveis para identificar as fases cristalinas presentes.

4.3 MÉTODOS

O processo de reciclagem seguiu as seguintes etapas: (1) triagem; (2) descarga em solução aquosa; (3) abertura mecânica; (4) separação do material ativo; (5) recuperação do material ativo do cátodo por duas rotas distintas: lixiviação e reciclagem direta.

4.3.1 Triagem

A triagem foi o primeiro passo da rota de reciclagem e teve como objetivo organizar e coletar informações essenciais sobre as LIBs recebidas. Nessa etapa, foram analisadas 50 amostras de células prismáticas destinadas originalmente a *smartphones*, com registrados parâmetros como capacidade nominal, carga inicial e peso inicial. Além disso, as baterias foram renomeadas para facilitar o controle interno e garantir a rastreabilidade durante todo o processo.

4.3.2 Descarga

Para garantir a segurança operacional, as baterias foram descarregadas utilizando: água destilada, cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e água de coco. A água destilada

serviu como controle devido a sua neutralidade em termos de pH.

Cada solução foi avaliada segundo a eficiência na redução da carga da bateria até o limiar de segurança (inferior a 1 V), tempo de descarregamento e impactos nos componentes internos da bateria. Além disso, aspectos relacionados à sustentabilidade e ao descarte seguro das soluções após o processo foram cuidadosamente considerados, garantindo que o método escolhido não apenas proporcionasse segurança e eficiência, mas também minimizasse impactos ambientais e custos associados ao tratamento de resíduos.

O processo de descarga das LIBs foi otimizado ajustando os parâmetros de descarga, incluindo: (1) tipo de solução aquosa utilizada; (2) emprego ou ausência de agitação mecânica durante a descarga; e (3) variação da concentração molar (1, 2 e 3 mol L⁻¹). Adicionalmente, foi preparada uma solução binária de NaCl e KCl para reproduzir as concentrações equivalentes de Na⁺ e K⁺ presentes na água de coco industrializada (Kero Coco®), de modo a permitir a comparação direta entre o eletrólito natural e as soluções salinas de referência.

Além disso, foi estudada a taxa de descarga (*C-rate*) das LIBs durante a descarga em meio aquoso. Esse parâmetro é fundamental na avaliação da intensidade com que a corrente é aplicada durante o processo. O *C-rate* expressa a taxa de carga ou descarga de uma bateria em relação à sua capacidade nominal, sendo uma variável importante para assegurar que o processo ocorra dentro dos limites eletroquímicos estruturais aceitáveis. Taxas muito elevadas podem comprometer a integridade dos materiais ativos, acelerar processos de degradação e, em casos extremos, induzir falhas térmicas ou mecânicas irreversíveis. A estimativa da taxa de descarga foi realizada com base na Equação 5 simplificada, a seguir:

$$\text{Taxa de Descarga (C - rate)} = \frac{\text{Capacidade Nominal (Ah)}}{\text{Tempo de Descarga (horas)}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Nesta equação, a capacidade nominal refere-se à capacidade total da célula em ampère-hora (Ah), enquanto o tempo de descarga corresponde ao intervalo necessário para que a

bateria descarregue de forma controlada até atingir uma tensão inferior a 1 V. A aplicação dessa equação possibilita comparar quantitativamente o desempenho das diferentes concentrações testadas, evidenciando como a molaridade da solução influencia diretamente a intensidade do processo de descarga.

Após o descarregamento completo das LIBs, elas foram retiradas da solução, secas com papel toalha e deixadas em repouso por 24 h antes de prosseguir para a abertura mecânica. A solução usada na descarga foi colocada em estufa a 80 °C por 2 h para que a água evaporasse, na tentativa de recuperação do sal. Esse material resultante recuperado foi moído em um almofariz de ágata e reutilizado em outras descargas.

Para avaliar a perda de material, as LIBs foram pesadas sequencialmente durante o processo, a fim de contabilizar perdas em diferentes etapas:

1. Pesagem na triagem: as LIBs foram pesadas e nomeadas para controle interno ao serem recebidas e separadas.
2. Pós-descarga: após serem descarregadas em solução aquosa e deixadas em repouso por 24 h, as LIBs foram pesadas novamente para verificar possíveis perdas de material ou infiltrações na carcaça.

4.3.3 Abertura Mecânica

O método de abertura mecânica foi utilizado nesta pesquisa para permitir a separação manual dos componentes internos das LIBs [151].

A abertura foi realizada por meio de dois cortes estratégicos na carcaça: um corte horizontal na parte superior (linha vermelha) e um corte vertical no centro da carcaça (linha amarela). Esses cortes foram feitos utilizando uma microretífica com disco de corte ou um alicate, o que possibilitou o acesso seguro aos componentes internos. Após os cortes, os componentes foram

removidos com o auxílio de uma pinça (Figura 12).

Figura 12: Cortes Realizados Durante a Abertura Mecânica de uma LIB.



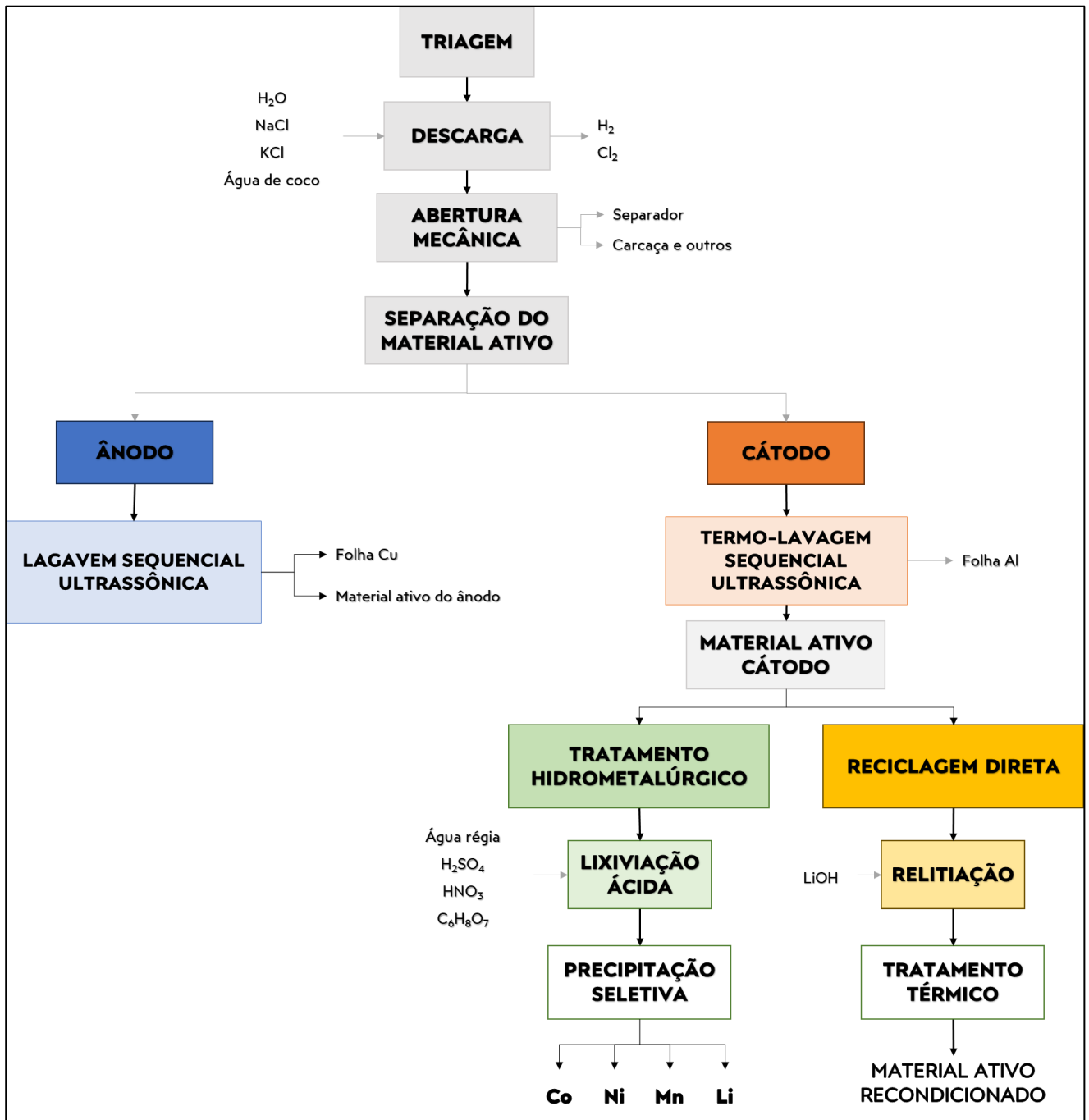
Após a abertura, as LIBs foram pesadas conforme os seguintes critérios:

1. Peso dos componentes: Cada componente removido foi pesado individualmente e agrupado em categorias específicas, como ânodo, cátodo, separador, eletrólito, carcaça, invólucros e outros.
2. Peso do material ativo: O material ativo, a folha de Cu e a folha de Al foram pesados separadamente, permitindo contabilizar possíveis perdas durante o processo de separação.

4.3.4 Separação do Material Ativo

Após a abertura mecânica, cada componente da bateria foi descartado de forma adequada, restando apenas os eletrodos (cátodo e ânodo) para continuidade no processo de reciclagem. O método proposto nesta pesquisa foi fundamentado em dois pilares principais: (1) Sustentabilidade e (2) Redução no Uso de Solventes. A Figura 13 exibe um fluxograma do processo de reciclagem demonstrando as diferentes rotas de tratamento para o cátodo e o ânodo.

Figura 13: Fluxograma do Processo de Reciclagem.



4.3.4.1 Remoção do Material Ativo do Ânodo

Para a remoção do material ativo do ânodo do coletor de corrente de Cu, foi utilizado a agitação ultrassônica e lavagem com água destilada, nomeado Lavagem Sequencial Ultrassônica.

A separação do material ativo da solução de lavagem foi realizada pela permanência da solução em estufa a 80 °C por 2 h. O coletor de corrente de Cu foi deixado para secar em temperatura ambiente em um dessecador. Após a remoção da umidade, ambos os materiais foram pesados separadamente para fins de controle e análise.

4.3.4.2 Remoção do Material Ativo do Cátodo

Assim como no ânodo, o processo de separação do material ativo do cátodo utiliza agitação ultrassônica e lavagem com água destilada. No entanto, para o cátodo, foi necessário realizar um tratamento térmico para remover o aglutinante presente. Logo, foi empregada a técnica Sequencial Térmico-Lavagem Ultrassônica. A sequência do tratamento consistiu em lavar o cátodo com água destilada e imergi-lo no banho ultrassônico por pequenos intervalos para facilitar a remoção inicial do material ativo. Em seguida, o cátodo foi levado ao forno mufla, onde permaneceu por 15 min a 250 °C. Após o tratamento térmico, o eletrodo foi novamente lavado com água destilada, sendo imerso e retirado repetidas vezes do banho ultrassônico para promover a separação completa do material ativo.

Após a separação do material ativo do coletor de corrente de Al, o material ativo foi filtrado a vácuo para separar a água de lavagem. O material ativo foi então seco em uma estufa a 80 °C por 2 h, enquanto o coletor de corrente de Al foi colocado em um dessecador para garantir a evaporação completa da água residual.

4.3.5 Desenvolvimento de Metodologia para Lixiviação do Material Ativo do Cátodo

O procedimento proposto buscou oferecer uma rota alternativa à abertura química convencional, focando na lixiviação eficiente dos metais de interesse presentes no material ativo, como Mn, Ni, Co e Li. Para alcançar essa otimização, foram conduzidos experimentos comparativos utilizando diferentes ácidos, como água régia (3 HCl: 1 HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico

(HNO₃) e ácido cítrico (C₆H₈O₇). Além disso, foram avaliados parâmetros críticos, incluindo temperaturas variáveis (30 a 90 °C), tempos de reação (20 a 100 min.) e a influência da agitação mecânica no processo de lixiviação (Tabela 3).

Tabela 3: Combinações Experimentais Avaliadas na Lixiviação do Material Ativo do Cátodo.

Ácido utilizado	Concentrações testadas (mol L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)	Agitação mecânica
3 HCl : 1 HNO ₃	1, 2 e 3	30 – 90	20 – 100	Com / Sem
H ₂ SO ₄	1, 2 e 3	30 – 90	20 – 100	Com / Sem
HNO ₃	1, 2 e 3	30 – 90	20 – 100	Com / Sem
C ₆ H ₈ O ₇	1, 2 e 3	30 – 90	20 – 100	Com / Sem

4.3.6 Reciclagem Direta

A reciclagem direta de materiais catódicos provenientes de LIBs visa restaurar a funcionalidade eletroquímica do material ativo sem realizar a dissolução completa de seus constituintes. Essa rota preservou a estrutura original da fase ativa e reduziu perdas de elementos críticos.

O protocolo de reciclagem direta foi aplicado ao material ativo do cátodo recuperado de LIBs descarregadas e desmontadas. O procedimento inicial foi mantido equivalente à etapa de separação descrita na Seção 4.4.4, diferenciando-se da rota hidrometalúrgica apenas na etapa final. Enquanto na hidrometalurgia os metais são dissolvidos e reprecipitados sob condições controladas, na reciclagem direta o material foi submetido a um processo de relitiação e posterior reativação térmica. O protocolo empregado foi:

1. **Separação Mecânica:** O material ativo (*black mass*) foi separado do coletor de corrente de Al por métodos térmicos e mecânicos descritos na Seção 4.4.4, assegurando a integridade da estrutura cristalina do composto catódico.
2. **Caracterização Inicial:** O material foi caracterizado por difração de raios X (XRD) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para identificação da estrutura cristalina

remanescente e avaliação qualitativa da composição elementar. O grau de deficiência de Li foi estimado com base na comparação dos picos característicos do difratograma com padrões de referência (PDF 01-075-0035 – $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$).

3. **Etapas de Relitiação:** O pó do material ativo foi imerso em solução de hidróxido de Li (LiOH , 2 mol L^{-1}), sob agitação constante a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, promovendo a reintegração iônica do Li na estrutura do óxido.
4. **Tratamento Térmico:** O material impregnado com LiOH foi submetido à calcinação em mufla a temperaturas entre $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $850 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em atmosfera de ar, visando restaurar a fase cristalina da estrutura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (R-3m).
5. **Caracterização Pós-Processo:** Amostras tratadas foram analisadas por difração de raios X (XRD) para verificação da reestruturação cristalina e formação da fase desejada. Análises complementares por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) foram realizadas para examinar morfologia, composição e homogeneidade do material reciclado.

A adoção da reciclagem direta, com relitiação e reativação térmica, teve por objetivo recuperar a estrutura lamelar característica do material ativo, viabilizando sua reutilização direta como cátodo em novas células. Considerando que a legislação brasileira, por meio da Receita Federal, impõe a descaracterização de baterias apreendidas, o protocolo proposto também visou atender a essa exigência normativa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de baterias apreendidas pela RFB apresentaram elevada uniformidade quanto à marca, dimensões, formato e tipo de célula, sendo do tipo prismático e destinadas ao uso em *smartphones*. Por não terem sido previamente utilizadas, as baterias foram consideradas novas para os fins desta pesquisa, o que permitiu a padronização das análises e eliminou variáveis associadas ao envelhecimento ou ao histórico de uso.

5.1 TRIAGEM

Durante a etapa de triagem, foram coletados dados fundamentais sobre as LIBs empregadas nesta pesquisa, conforme apresentado na Tabela 4. As informações registradas permitiram avaliar sua influência no processo de descarga e reciclagem.

Tabela 4: Dados da Triagem Inicial das LIBs.

Informação	Unidade	Valor
Capacidade nominal	mAh	2600
Tensão inicial	V	$3,68 \pm 0,05$
Peso inicial	g	$39,75 \pm 0,90$

A Tabela 4 apresenta as características médias obtidas a partir de mais de 50 unidades, todas oriundas de um mesmo lote, marca e modelo. Essas informações são essenciais tanto para avaliar o desempenho eletroquímico das baterias quanto para estabelecer protocolos seguros e eficientes de tratamento [18], [152], [153].

A capacidade nominal, com média de 2600 mAh, representa a quantidade de carga elétrica que cada célula pode fornecer antes da descarga completa [154]. Esse parâmetro indica que as LIBs analisadas podem liberar uma corrente de 2600 mA durante 1 h antes de serem completamente descarregadas. No contexto da reciclagem, esse parâmetro influencia diretamente o tempo de descarga e a eficiência do processo, além de determinar a abordagem mais segura e eficaz

para manipulação [74].

A tensão inicial média de $3,68 \pm 0,05$ V reflete o estado de carga das LIBs no momento do recebimento. Essa medida é essencial para garantir que as células estejam em níveis seguros de tensão antes do início dos processos de reciclagem, reduzindo riscos de acidentes durante o manuseio [19].

O peso inicial médio de $39,75 \pm 0,09$ g por unidade permitiu monitorar a massa de material ativo potencial recuperável, além de viabilizar o cálculo da quantidade de componentes valiosos, como metais e materiais ativos, extraídos durante o processo de reciclagem em relação à massa total da bateria [19].

Após a triagem, as LIBs foram preparadas para o processo de reciclagem. Todos os adesivos e invólucros externos foram removidos, e as baterias foram renomeadas para controle interno. A Figura 14 ilustra um exemplar típico das LIBs submetidas ao processo de reciclagem.

Figura 14: Exemplar de LIB Utilizada no Processo de Reciclagem.



Dos componentes exibidos na Figura 14, apenas a carcaça metálica contendo os elementos internos (cátodo, ânodo, separador e eletrólito) foi encaminhada para o processo experimental de reciclagem. Os demais itens foram descartados de acordo com as normas ambientais vigentes.

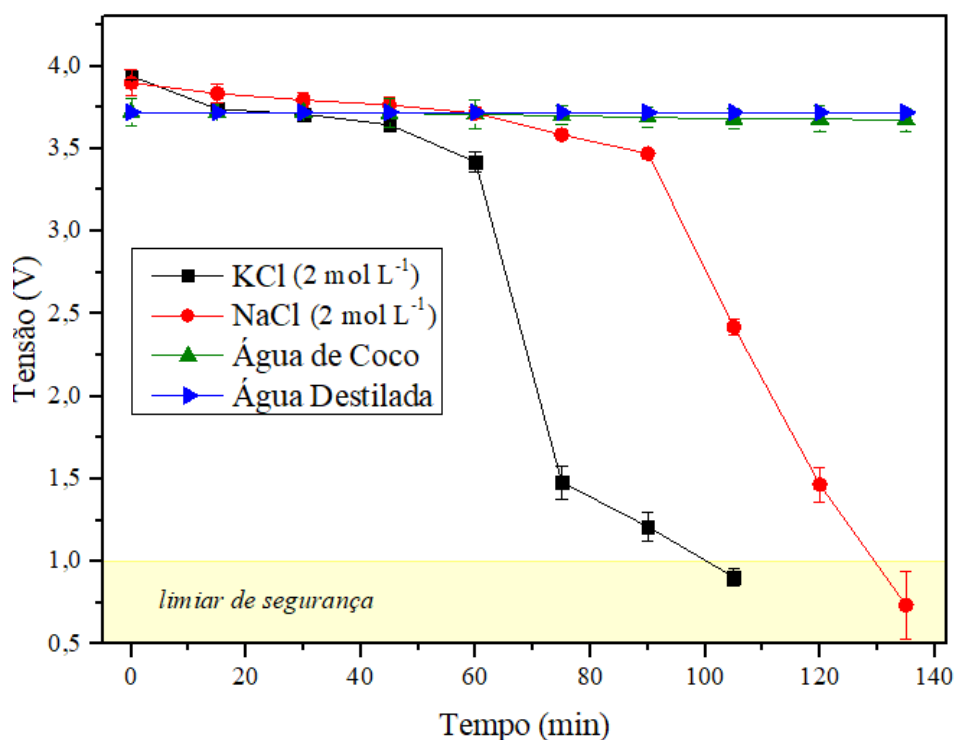
5.2 DESCARREGAMENTO

A descarga das LIBs foi realizada até que a tensão de cada célula atingisse um patamar considerado seguro para sua abertura. Neste estudo, definiu-se empiricamente um limiar inferior a 1 V como “seguro para abertura”, com base em observações práticas e na busca por maior segurança operacional. Embora alguns estudos, como o de Forte et al. (2021), tenham utilizado limites mais altos ($\leq 2,0$ V em solução de NaCl a 5%) para abertura, optou-se aqui por um critério mais rigoroso, alinhado com abordagens como a de Contestabile et al. (2001) que realizaram a descarga completa ($\sim 0,0$ V) antes da abertura das células. Outros trabalhos (Fan et al., 2020; Costa et al., 2020) reforçam a importância do descarregamento prévio para evitar riscos, mesmo sem especificar tensões exatas. Assim, a adoção do limite <1 V neste estudo buscou conciliar segurança, eficiência e a consistência com boas práticas reconhecidas na literatura [58][83][151][90], [155].

5.2.1 Comparativo de Descarga de Diferentes Soluções Iônicas

A descarga das LIBs foi realizada em diferentes soluções aquosas, e seu desempenho está ilustrado na Figura 15. O gráfico apresenta a evolução temporal da tensão das LIBs durante o processo de descarga por imersão em quatro soluções distintas: KCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, NaCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, água de coco e água destilada. O eixo vertical representa a tensão (em volts), enquanto o eixo horizontal indica o tempo de imersão (em min), com destaque para a faixa sombreada que delimita o limiar de segurança, estabelecido em 1,0 V. Essa região representa a tensão mínima desejável para garantir a abertura segura das células.

Figura 15: Variação da Tensão em Função do Tempo Durante a Descarga de LIBs em Diferentes Soluções Condutoras.



Observa-se que as soluções salinas (KCl e NaCl) promoveram uma redução significativa da tensão ao longo do tempo. Isso indica elevada condutividade eletrolítica e, conseqüentemente, maior eficácia no processo de descarga por facilitar o fluxo iônico entre os terminais da célula. A solução de KCl apresentou queda acentuada da tensão após aproximadamente 60 min de imersão, alcançando o limiar de segurança aos 105 min. Já a solução de NaCl apresentou comportamento mais lento, com início perceptível da queda de tensão em torno de 90 min e atingindo o limiar de segurança aproximadamente aos 130 min.

Durante o processo de descarga é possível observar a formação de bolhas na solução, fenômeno relacionado às reações de eletrólise da água, com evolução de H₂ no cátodo e O₂ no ânodo e, no caso de soluções cloradas, também à oxidação dos íons Cl⁻ com liberação de Cl₂ [78], [81], [91]. Além da evolução gasosa, ocorre intensa corrosão galvânica da carcaça metálica, induzida pela presença de Cl⁻, que favorece a dissolução da carcaça e a formação de hidróxidos e óxidos.

Esses resultados, quando comparados a estudos da literatura, demonstram um desempenho superior em relação aos tempos de descarga anteriormente reportados. Por exemplo, Kim, S. et al. (2021) utilizaram soluções de NaCl (1, 5, 10 wt%)⁷ e relataram tempos de descarga de até 25 h para atingir valores próximos a 0 V [91]. Da mesma forma, Punt, T. et al. (2022) relataram tempos superiores a 48 h para reduzir a tensão das baterias abaixo de 0,5 V, utilizando NaCl a 5 wt% [156]. Essa discrepância expressiva pode ser atribuída a diferentes molaridades e diferença dos limiares de segurança adotados [91], [156]. Neste estudo, estabeleceu-se empiricamente um valor inferior a 1 V com base na observação experimental de que a redução adicional de 1 V para 0 V exigiria entre 12 e 18 h adicionais. Esse critério possibilitou um processo operacional otimizado em termos de tempo e segurança quando comparados aos critérios mais restritivos adotados por Kim, S. et al. (2021) e Punt, T. et al. (2022) [91], [156].

Observa-se que o desempenho da solução de KCl é aproximadamente 19% superior ao da solução de NaCl em relação ao tempo necessário para atingir o limiar de segurança. Em contrapartida, Kim et al. (2021) reportaram desempenhos similares para NaCl e KCl, não identificando diferenças significativas na eficiência entre esses eletrólitos durante o processo de descarga, como foi observado neste trabalho [91].

Essa diferença observada no comportamento das soluções aquosas empregadas como eletrólitos para descarga pode ser atribuída à capacidade diferenciada dos íons de promover a condução iônica na solução. Tanto o NaCl quanto o KCl apresentam alta capacidade de dissociação, liberando íons livres e, assim, elevando significativamente a condutividade da solução, fator determinante para acelerar a descarga eletroquímica das células [157], [158]. Contudo, o KCl exibe

⁷ As concentrações utilizadas por Kim et al. (2021) e Punt et al. (2022), inicialmente expressas em porcentagem mássica (wt%), correspondem aproximadamente a: 1 wt% \approx 0,17 mol L⁻¹, 5 wt% \approx 0,86 mol L⁻¹ e 10 wt% \approx 1,71 mol L⁻¹, considerando-se densidade das soluções igual a 1 g mL⁻¹ e temperatura ambiente.

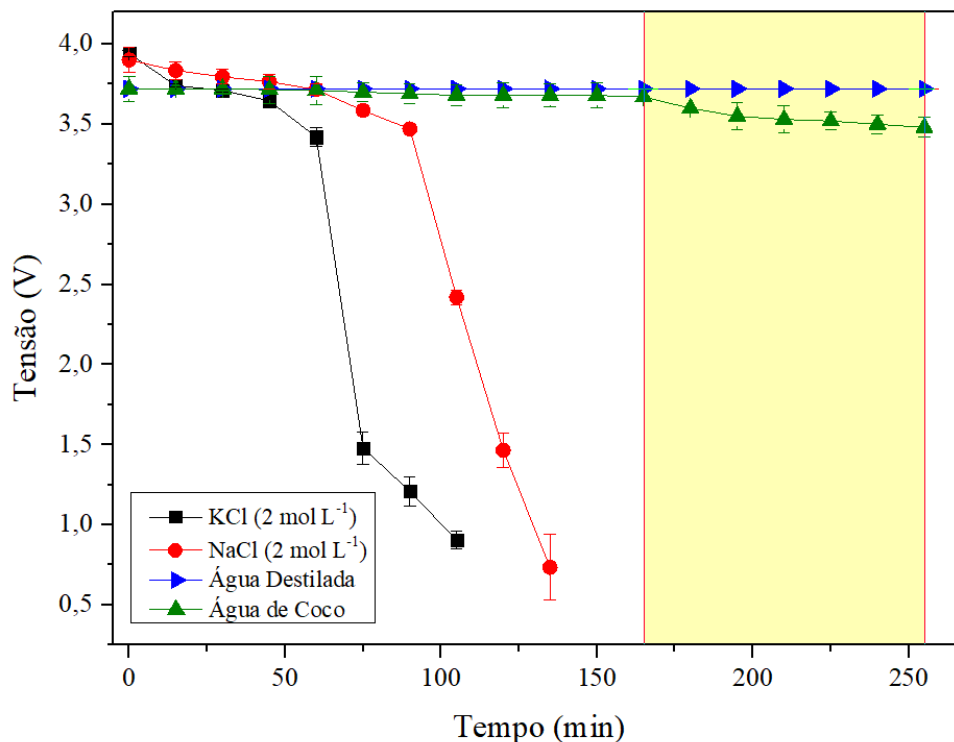
desempenho superior devido às propriedades intrínsecas dos íons potássio (K^+), os quais possuem maior mobilidade iônica em comparação aos íons sódio (Na^+). Essa maior mobilidade está relacionada ao menor grau de hidratação do K^+ , uma consequência direta da sua menor energia de hidratação e, portanto, de uma esfera de solvatação menos extensa [159], [160]. Em virtude disso, os íons K^+ deslocam-se com maior facilidade no meio aquoso, o que potencializa a transferência de carga e aumenta a eficiência do processo de descarga. Como consequência, observou-se que a utilização de soluções de KCl permite reduzir o tempo necessário para alcançar tensões seguras para abertura das baterias [158], [159].

Outrossim, é importante destacar que a descarga das baterias nem sempre constitui o primeiro passo na cadeia de reciclagem. Alguns processos e abordagens alternativas omitem essa etapa, realizando a abertura mecânica das baterias ainda carregadas por meio de trituração [11], [14], [58], [71], [91], [161]. No entanto, conforme relatado por vários autores, a abertura de baterias carregadas pode resultar em aquecimento brusco devido a um curto-circuito interno da célula, o que pode gerar riscos de explosões ou a liberação de gases tóxicos [151], [154], [162]–[164]. Dessa forma, a aplicação da descarga é reconhecida como etapa crítica de segurança e, em muitos casos, como medida preventiva para garantir a segurança do processo [56], [65], [81], [85].

Em contraste com as soluções salinas, a água de coco e a água destilada apresentaram comportamento praticamente estático durante todo o intervalo experimental de 140 min, com variações de tensão desprezíveis ao longo deste tempo. A água destilada, devido à sua condutividade extremamente baixa, resultante da ausência de íons livres, mostrou-se ineficiente como meio de descarga para LIBs. Resultado semelhante foi relatado por Kim et al. (2021) [91], que também observaram desempenho limitado em soluções com baixa condutividade durante o processo de descarga espontânea de baterias. Para o mesmo intervalo de tempo (140 min) água de coco, embora contenha eletrólitos naturais como potássio, sódio, cálcio e magnésio, não demonstrou condutividade elétrica suficiente para induzir uma descarga eficaz nesse período.

Dessa forma, para observarmos o comportamento da água de coco foi estudado tempos superiores, os quais demonstraram um comportamento útil para a descarga como pode ser visto no perfil da Figura 16.

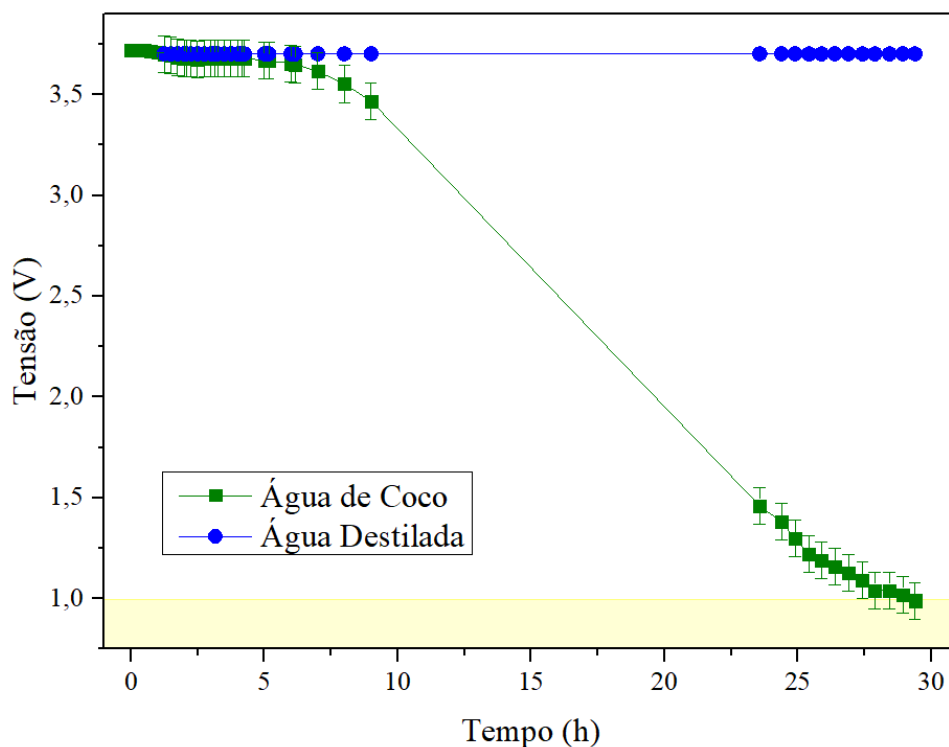
Figura 16: Comportamento de Descarga de LIBs em Diversas Soluções Eletrolíticas Durante 250 min com Agitação Magnética.



Observa-se que em um período mais prolongado (250 min) o comportamento da água de coco difere da água destilada. Esse comportamento, denota que a água de coco possuiu características mais próximas ao KCl e NaCl do que com a água destilada. Observa-se uma queda inicial na tensão a 170 min e um perfil de descarga é observado até o fim do tempo de estudo.

Para aprofundar neste estudo da viabilidade da água de coco como eletrólito de descarga para as LIBs estudou-se o tempo necessário para que as LIBs atingissem o limiar de segurança. A Figura 17 exhibe o resultado.

Figura 17: Comportamento de Descarga de LIBs em Água de Coco Durante 30 Horas com Agitação Mecânica.



A Figura 17 apresenta o comportamento da tensão (em V) ao longo do tempo (em horas) para duas soluções distintas utilizadas no processo de descarga das LIBs. Observou-se que a água destilada mantém a tensão constante durante todo o período avaliado, enquanto a água de coco apresenta um perfil de descarga progressivo, atingindo o limiar de segurança após aproximadamente 1680 min (28 h). Ao comparar com o $\text{KCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$ (105 min) e $\text{NaCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$ (130 min) presentes na Figura 15 e 16 notou-se que a água de coco exige um tempo de descarga cerca de 16 e 13 vezes superior, respectivamente. Entretanto, destaca-se a ausência de quedas bruscas de tensão, comuns nas soluções salinas $\text{NaCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{KCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$.

Os dados indicam que a solução de $\text{KCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$ iniciou uma queda acentuada de tensão aos 60 min, que se estendeu até aproximadamente 90 min, com uma taxa de variação de tensão ($\Delta V/\Delta t$) de $78,3 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$. Já a solução de $\text{NaCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou uma queda mais gradual entre 90 e 135 min, com taxa de $48,9 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$. Esses resultados indicam que a taxa de descarga

proporcionada pela solução de KCl é aproximadamente 60% superior à observada para o NaCl, evidenciando sua maior eficiência na aceleração do processo de descarga das LIBs.

Como a água de coco não apresentou quedas bruscas, observou-se uma taxa média de variação de tensão ($\Delta V/\Delta t$) de $1,57 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$, calculada ao longo de todo o intervalo de 28 h. Essa taxa é aproximadamente 50 vezes menor que a do KCl e 31 vezes inferior à do NaCl, o que reforça seu perfil de descarga gradual, estável e controlado. Tal comportamento é desejável em cenários que exigem segurança operacional e a previsibilidade no descarregamento das células. Em condições de descarga acelerada, observam-se aumentos localizados de temperatura que podem comprometer a integridade estrutural das células e ocasionar a ocorrência de curtos-circuitos. Portanto, a descarga gradual observada com a água de coco contribui para a segurança do processo e para a adoção de práticas sustentáveis que evitam o uso de eletrólitos corrosivos.

5.2.1.1 Desempenho Da Água De Coco Como Solução Eletrolítica Alternativa

A baixa eficiência de desempenho na descarga das LIBs observada na água de coco em comparação com o NaCl e KCl 2 mol L^{-1} pode estar relacionada à sua menor concentração iônica. De acordo com a rotulagem nutricional da marca Kero Coco® (Figura 18), a água de coco testada apresentou, por 100 mL, cerca de 188 mg de potássio e apenas 5 mg de sódio. Esses valores correspondem, respectivamente, a aproximadamente $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de K^+ e $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$ de Na^+ . Ainda que sejam indicativas da presença de eletrólitos naturais, essas concentrações são significativamente inferiores às das soluções preparadas com sais inorgânicos, sendo cerca de 42 vezes menores para o K^+ e 920 vezes menores para o Na^+ . Essa discrepância justifica a baixa condutividade elétrica e, conseqüentemente, a lenta taxa de descarga observada no intervalo de tempo aplicado em comparação com o NaCl e o KCl 2 mol L^{-1} .

Figura 18: Rótulo Nutricional da Solução Natural de Água de Coco Aplicada no Pré-Tratamento de LIBs.



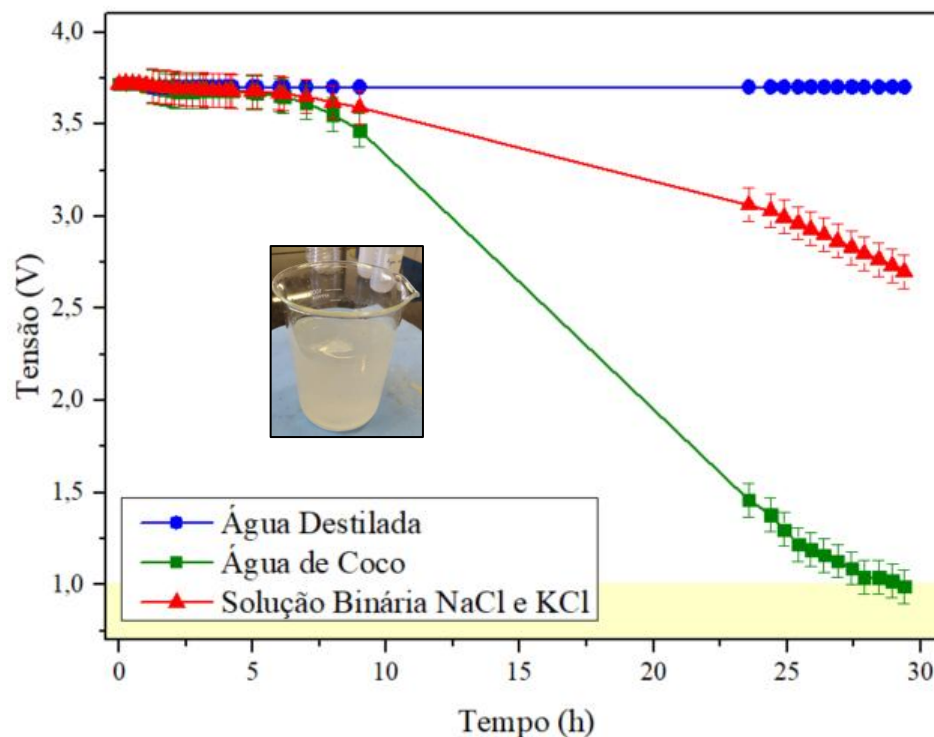
Como as concentrações molares de íons (Na^+ e K^+) presentes na água de coco são muito discrepantes em relação às soluções de NaCl 2 mol L^{-1} e KCl 2 mol L^{-1} , foi necessário preparar uma solução que permitisse uma comparação equitativa. Essa adaptação visou reduzir o viés causado pelas diferenças de concentração iônica. O objetivo desta avaliação de desempenho foi refletir as características intrínsecas de cada eletrólito e eliminar a desigualdade de concentração entre suas composições (Tabela 5). Sendo assim, foi preparada uma solução binária contendo KCl $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$, concentrações molares equivalentes às encontradas na água de coco. Essa solução de referência possibilitou a comparação direta do desempenho eletroquímico entre esses eletrólitos numa mesma concentração molar.

Tabela 5: Comparativo das Soluções Utilizadas No Processo de Descarga das LIBs.

Solução	Concentração molar (mol L^{-1})	Concentração de Na^+ (mol L^{-1})	Concentração de K^+ (mol L^{-1})	Concentração de Cl^- (mol L^{-1})
NaCl	2,0	2,0	0,0	2,0
KCl	2,0	0,0	2,0	2,0
Água de coco	—	0,0022	0,048	—
Solução binária (KCl e NaCl)	0,0022 + 0,048	0,0022	0,048	0,0502

Ao comparar a água de coco com a solução binária de NaCl ($0,0022 \text{ mol L}^{-1}$) e KCl ($0,048 \text{ mol L}^{-1}$) observou-se que o desempenho da água de coco é superior e mais eficiente no processo de descarga (Figura 19). Durante o período avaliado de 28 h, a água de coco foi capaz de reduzir a tensão das LIBs até atingir o limiar de segurança. Em contrapartida, a solução binária de NaCl e KCl não foi capaz de atingir o limiar de segurança durante o mesmo tempo de descarga.

Figura 19: Comparativo Entre a Água de Coco e a Solução Binária de KCl e NaCl.



É importante destacar que, na solução binária KCl $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em laboratório, os sais inorgânicos estão completamente dissociados em seus respectivos íons (Na^+/Cl^- e K^+/Cl^-), o que assegura alta condutividade elétrica. Nessas soluções, tanto o cátion (Na^+ ou K^+) quanto o ânion cloreto (Cl^-) contribuem para o transporte de carga iônica no meio. Por outro lado, na água de coco, os íons K^+ e Na^+ estão presentes em concentrações naturais e sem a presença complementar de ânions cloreto em proporção suficiente para formar um eletrólito forte. Além disso, a matriz orgânica da água de coco contém diversos compostos não iônicos (como açúcares, aminoácidos e proteínas) que podem contribuir para a condutividade elétrica, podendo até

interferir na mobilidade iônica.

Como a água de coco apresentou desempenho superior em termos de eficiência de descarga quando comparada a eletrólitos sintéticos, ela tem potencial para servir como alternativa viável em contextos onde são admissíveis tempos prolongados de imersão.

Esse resultado sugere que a superioridade da água de coco não se deve apenas à presença de Na^+ e K^+ , mas também à ação sinérgica de outros componentes naturais que ampliam a condutividade iônica e favorecem a taxa de descarga.

Além de proporcionar uma descarga mais controlada, o uso de água de coco apresenta vantagens ambientais e econômicas quando comparado aos métodos convencionais que utilizam sais inorgânicos, como KCl ou NaCl . Em países tropicais como o Brasil, a água de coco é amplamente consumida, e volumes consideráveis são descartados após o vencimento do prazo de validade para consumo humano. O aproveitamento desse material como meio de descarga representa uma alternativa de baixo custo e alto valor ambiental, eliminando a necessidade de aquisição de sais comerciais (KCl e NaCl) e convertendo um resíduo orgânico em um recurso técnico relevante.

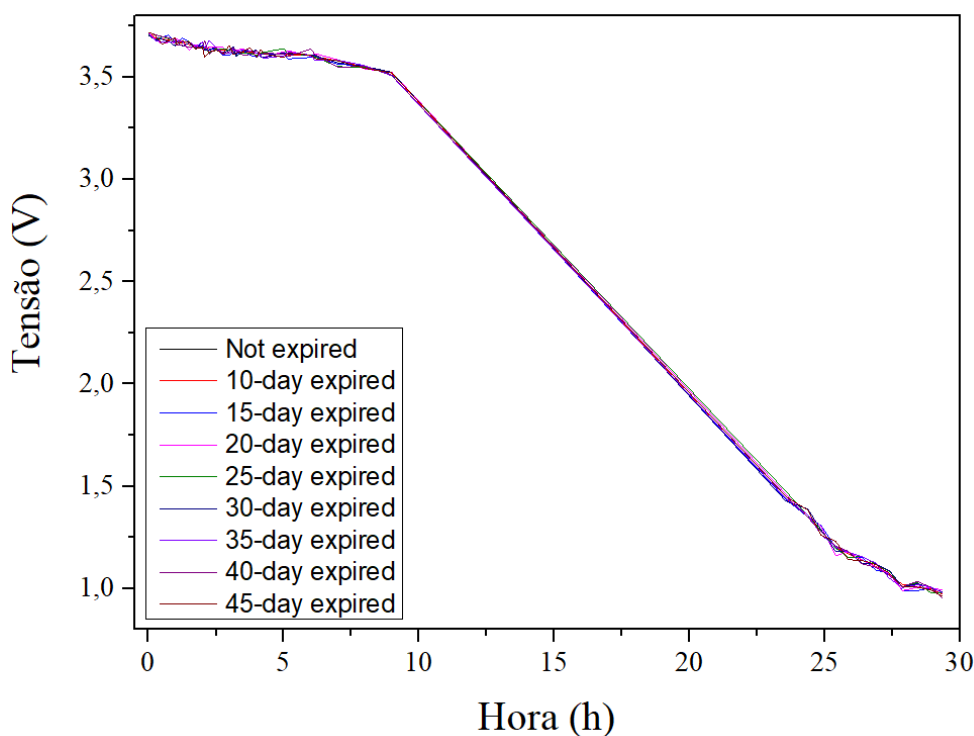
O uso de água de coco também contribui para a redução do impacto corrosivo da solução na carcaça das baterias, fator crítico para a preservação dos componentes internos durante o processo de reciclagem [89], [94].

5.2.1.2 Estudo Do Uso De Água De Coco Com Diferentes Prazos De Validade Na Descarga De LIBs

Dada a reconhecida perecibilidade da água de coco industrializada e o conseqüente descarte de grandes volumes que não alcançam o consumo humano, investigou-se a influência do prazo de validade sobre sua eficiência como solução eletrolítica para a descarga de LIBs. Foram avaliadas amostras dentro do prazo e vencidas em até 45 dias, sob condições controladas de ensaio, a fim de verificar se possíveis alterações físico-químicas decorrentes do tempo de estocagem comprometeriam a condutividade iônica ou a estabilidade do processo.

Os resultados obtidos demonstraram comportamento eletroquímico altamente consistente entre todos os grupos, com perfis de descarga praticamente sobrepostos (Figura 20) e ausência de variações significativas em parâmetros como tempo total de neutralização ou taxa média de decaimento de tensão. Esses achados confirmam que o vencimento comercial não impacta a performance eletrolítica da água de coco no contexto estudado.

Figura 20: Comportamento de Descarga de LIBs em Água de Coco Não Vencida e Vencida (10 a 45 dias).



Do ponto de vista aplicado, a equivalência entre amostras frescas e vencidas amplia substancialmente o potencial de reaproveitamento desse resíduo líquido como insumo técnico. O fato de que a água de coco mantém propriedades funcionais mesmo após o prazo de validade torna viável a destinação de volumes rejeitados pela indústria e pelo comércio para processos de neutralização segura de LIBs. Assim, a utilização de águas de coco descartadas do consumo humano não apenas contribui para a mitigação de passivos ambientais associados ao setor de bebidas, mas também substitui soluções salinas sintéticas mais agressivas, alinhando-se aos princípios da economia circular e da química verde.

Outrossim, se apenas 1% do volume da água de coco industrializado descartado fosse reaproveitado representaria mais de 1,5 milhão de litros ao ano, suficientes para milhares de descargas controladas de LIBs.

A utilização de água de coco se mostrou vantajosa em processos que exijam liberação controlada de energia, proporcionando maior segurança e previsibilidade no processo de reciclagem. Comparando-se literatura existente, observou-se que estudos como o de Kim, S. et al. (2021) [91], Punt, T. et al. (2022) [156], e Zhang, T. et al., (2013) [165], Torabian, M. et al (2021) [78], e Xiao, J. et al. (2020) [166], relatam tempos de imersão entre 12 a 48 h em soluções de NaCl para garantir a descarga total das baterias. Nesse contexto, a água de coco, que completa a descarga em cerca de 28 h, apresenta desempenho compatível com esses métodos.

Dessa forma, a aplicação de água de coco industrializada vencida meio de descarga configura uma solução tecnicamente viável e ambientalmente sustentável para o pré-tratamento de LIBs. Sua eficácia em promover a liberação gradual e segura da carga residual, associada à baixa agressividade química e à origem orgânica do material, permite a redução de custos operacionais relacionados à aquisição de eletrólitos sintéticos e a mitigação de efeitos corrosivos e emissões secundárias.

5.2.2 Otimização Da Descarga Em Solução Iônica

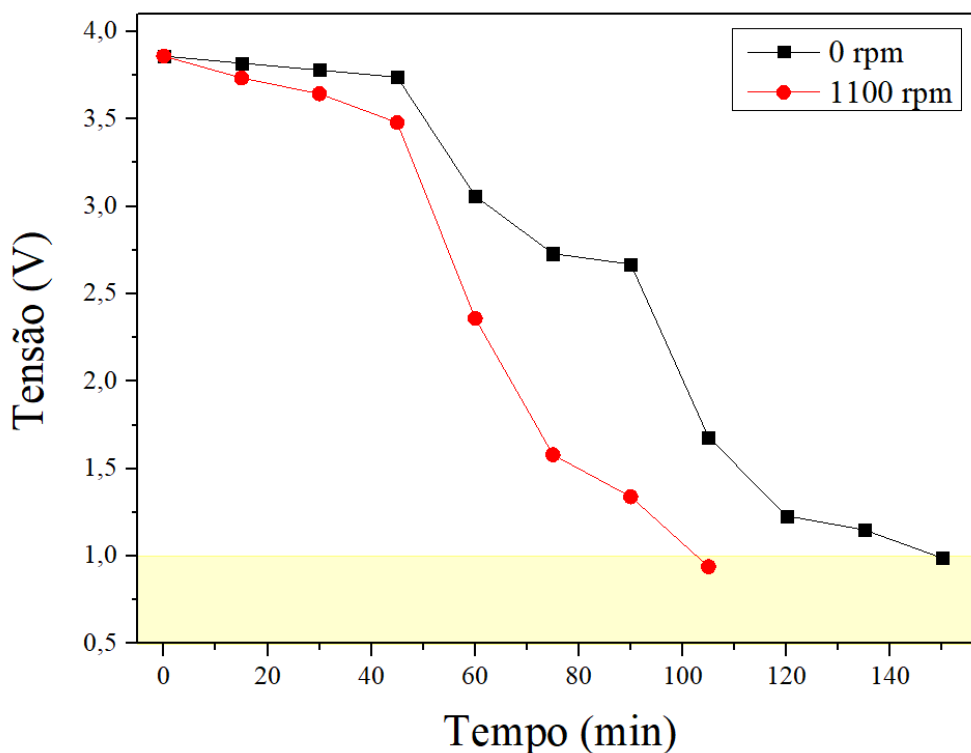
Para otimizar o processo de descarga utilizando KCl, NaCl e água de coco foram implementadas modificações operacionais estratégicas, incluindo variações na agitação da solução e ajustes na molaridade (apenas para KCl e NaCl). Tais ajustes contribuíram para o aumento da eficiência de descarga, assegurando que o tempo necessário para atingir o limiar de segurança permanecesse dentro dos parâmetros experimentais estipulados, sem comprometer a estabilidade estrutural das células nem a segurança do procedimento.

5.2.3 Agitação Mecânica Como Parâmetro De Otimização De Descarga De LIBs

No processo de descarregamento, as LIBs foram submersas em uma solução aquosa de KCl 1 mol L⁻¹, NaCl 1 mol L⁻¹ e água de coco. No início da descarga, a diferença de potencial entre os terminais da célula (com tensão média inicial de 3,68 ± 0,05) induz a migração iônica através do meio eletrólito, estabelecendo um fluxo direcionado que gera a redução progressiva da tensão [14].

Com a agitação mecânica a 1100 rpm observou-se uma distribuição homogênea da solução e redução do acúmulo de resíduos nos terminais da célula. Esses dados indicam que a incorporação de agitação mecânica representa uma estratégia operacional promissora para otimização do processo de descarga. A Figura 21 apresenta um comparativo dos resultados médios das amostras descarregadas com e sem agitação em KCl 1 mol L⁻¹ para exemplificar a influência da agitação no processo de descarga.

Figura 21: Efeito da Agitação Mecânica (1100 rpm) na Descarga de LIBs em Solução de KCl 1 mol L⁻¹.



No início do processo de descarga em $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, ambas as condições (com e sem agitação) apresentam uma tensão estável acima de 3,6 V até aproximadamente 50 min. Durante esse período, observou-se a formação de pequenas quantidades de particulados brancos suspensos na solução, cuja natureza está associada a subprodutos da reação eletroquímica, como hidróxido de alumínio [166]. Contudo, após esse intervalo, esses resíduos começaram a se concentrar visivelmente nas proximidades dos polos da célula sem agitação, o que compromete o transporte iônico e a eficiência do processo eletroquímico [78], [166].

Após esse ponto, nota-se uma diferença no comportamento das curvas. As LIBs submetidas à descarga com agitação mecânica a 1100 rpm apresentaram uma trajetória mais acentuada de queda de tensão, atingindo o limiar de segurança em aproximadamente 105 min. A descarga sem agitação evolui de forma mais gradual, com a tensão atingindo o limiar de segurança em 145 min. Essa diferença indica que a descarga com agitação mecânica a 1100 rpm é cerca de 31% mais eficiente do que na ausência da agitação mecânica em relação ao tempo de descarga. Torabian et al. (2021) realizaram um experimento análogo com baixa rotação (275 rpm) e não observaram diferenças significativas entre as curvas com e sem agitação [78]. Isso sugere que a eficácia da agitação está fortemente associada à intensidade do movimento, sendo rotações mais elevadas um fator crítico para melhorar o transporte iônico e a eficiência do processo de descarga.

Adicionalmente, ao longo de todo o experimento, a tensão registrada nas amostras agitadas em diferentes soluções (KCl , NaCl e água de coco) foi consistentemente inferior à observada nas amostras estáticas para os mesmos tempos. Tal comportamento reforça a hipótese de que a agitação favorece o transporte iônico ao renovar continuamente a camada difusional nas interfaces eletrodo-solução, além de promover a dispersão dos subprodutos insolúveis formados durante a eletrólise. Esse efeito impede o acúmulo de resíduos nos polos da bateria, o que é particularmente importante para evitar o bloqueio físico das regiões reativas. Xião, J. et al. (2020) relatam em sua pesquisa que a solução foi constantemente agitada durante o processo de descarga para evitar a

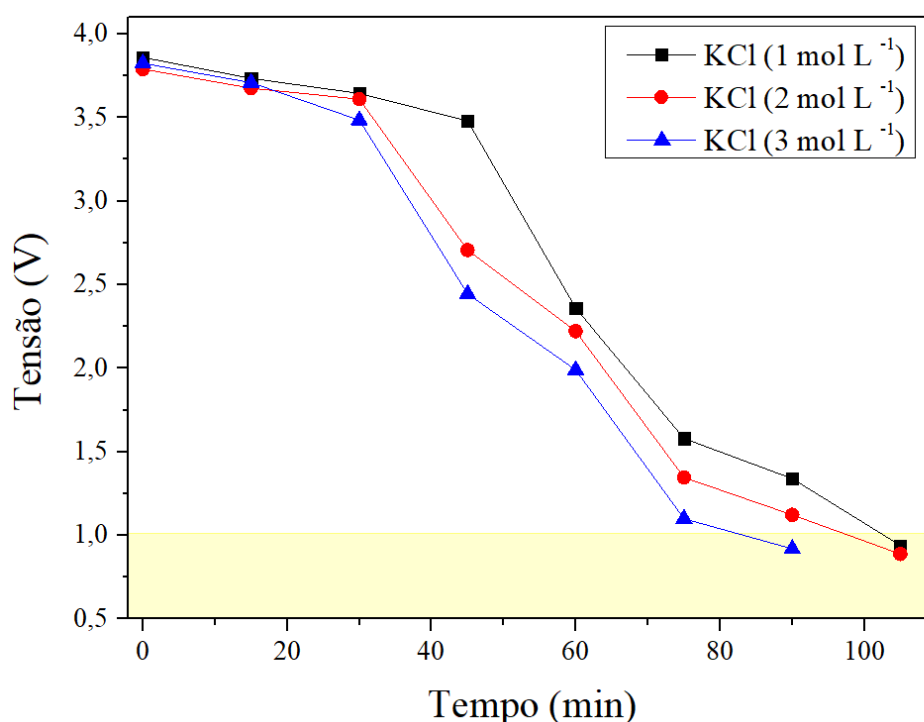
polarização H^+/OH^- . Os resultados obtidos demonstraram que poucos sedimentos foram observados no cátodo, enquanto reações de corrosão mínimas ocorreram no ânodo [166].

Dessa forma, a agitação mecânica a 1100 rpm foi confirmada como uma variável operacional crítica para a otimização da descarga de LIBs em solução aquosa. Esse resultado é válido para descarga em soluções de KCl, NaCl e água de coco, pois o processo de descarga é beneficiado em todas as soluções independente de sua natureza. A implementação da agitação mecânica a 1100 rpm permite não apenas acelerar o processo de redução de tensão até níveis seguros para o desmonte, como também melhora a estabilidade do sistema eletroquímico e reduz a variabilidade entre amostras [78], [166].

5.2.4 Variação Da Concentração Molar Sobre Agitação Mecânica

Esta seção apresenta os resultados obtidos na avaliação do processo de descarga de LIBs utilizando soluções aquosas de KCl e NaCl em diferentes concentrações molares. Nesta seção não foi estudado a água de coco visto que não é possível modificar a concentração molar da mesma uma vez que é industrializada. A Figura 22 apresenta um exemplar das curvas de descarga obtidas para as diferentes concentrações de KCl, evidenciando uma relação direta entre o aumento da molaridade da solução e a aceleração da cinética da descarga.

Figura 22: Descarga de LIBs em Soluções de KCl com Diferentes Concentrações Molares sob Agitação Mecânica a 1100 rpm.



A análise comparativa das curvas de descarga revela que a solução a 3 mol L⁻¹ de KCl apresenta o melhor desempenho, atingindo rapidamente o limiar de segurança com uma trajetória de tensão continuamente decrescente e bem definida, o que indica maior eficiência no processo de remoção de carga. A elevação da concentração de íons K⁺ e Cl⁻ resulta em um aumento expressivo da condutividade eletrolítica da solução, o que reduz a resistência interna do meio e favorece o transporte eficiente de carga entre os eletrodos da célula. Como consequência, observa-se um comportamento eletroquímico mais dinâmico nas soluções com maiores concentrações molares de KCl, caracterizado por uma queda de tensão mais acentuada e por um tempo inferior para alcançar o limiar de segurança [78], [79], [81], [166].

Em contrapartida, a solução a 1 mol L⁻¹, embora apresente maior estabilidade de tensão nos primeiros 50 min de imersão, demonstra uma taxa de descarga mais lenta e requer um tempo mais prolongado para atingir o mesmo patamar de segurança. Essa diferença evidencia que a menor densidade iônica da solução de baixa concentração limita o fluxo de corrente e retarda a

cinética de descarregamento [166].

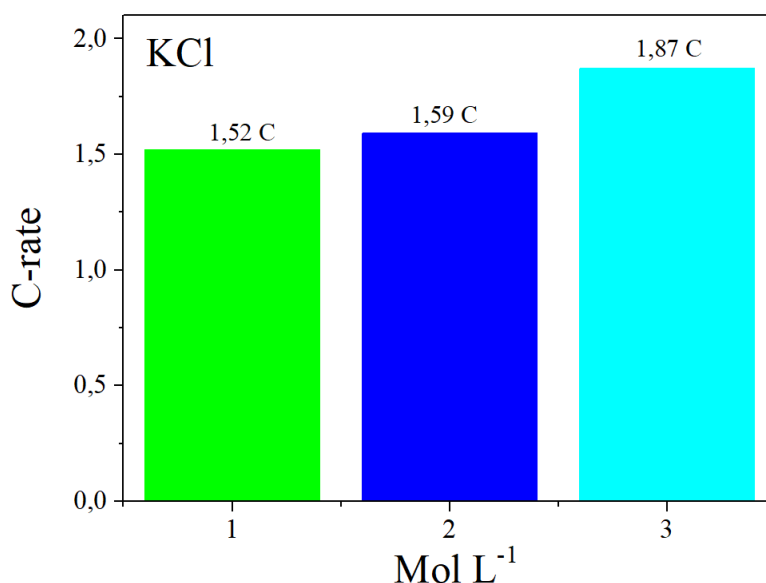
Notavelmente, a solução intermediária a 2 mol L^{-1} exibe um comportamento balanceado, com desempenho superior ao de 1 mol L^{-1} e apenas marginalmente inferior ao de 3 mol L^{-1} , sugerindo que existe uma faixa ótima de concentração que combina eficiência eletroquímica com controle térmico e operacional [167].

Este estudo não teve como objetivo determinar a concentração molar máxima viável para uma descarga segura, embora concentrações mais elevadas acelerem a descarga, essa rapidez pode intensificar a liberação de energia em um intervalo de tempo reduzido, elevando o risco de superaquecimento [11]. Neste experimento, entretanto, a temperatura das LIBs permaneceu estável, com médias de $26 \pm 0,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mesmo com as diferentes variações de concentração molar.

A primeira métrica empregada na análise da eficiência da descarga foi o tempo necessário para que as baterias atingissem o limiar de segurança ($<1 \text{ V}$) para abertura. Neste aspecto, a solução de KCl a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou o melhor desempenho. No entanto, o tempo de descarga não foi o único critério adotado para determinar a concentração ótima. Outros fatores como a taxa de descarregamento (*C-rate*) e os efeitos de corrosão na carcaça da bateria foram considerados na análise global de desempenho.

Para se aprofundar na compreensão sobre o comportamento das LIBs durante a descarga em meio aquoso, estudou-se a taxa de descarga (*C-rate*), parâmetro fundamental na avaliação da intensidade com que a corrente é aplicada durante o processo. A Figura 23 apresenta o comportamento da taxa de descarga (*C-rate*) das LIBs em função da concentração molar da solução de KCl ($1, 2 \text{ e } 3 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 23: Taxa de Descarga (C-rate) de LIBs em Soluções de KCl com Diferentes Concentrações Molares.



Observa-se um aumento progressivo da *C-rate* com a elevação da concentração do eletrólito, atingindo valores de 1,52 C para 1 mol L⁻¹, 1,59 C para 2 mol L⁻¹ e 1,87 C para 3 mol L⁻¹. Esse comportamento está associado ao aumento da condutividade eletrolítica da solução, que reduz a resistência iônica do meio e facilita o transporte eficiente de carga entre os terminais da célula. No entanto, apesar do ganho técnico, nota-se que a elevação de concentração de 1 para 2 mol L⁻¹ resultou em um aumento discreto de apenas 4,6% na *C-rate*, enquanto o salto de 2 para 3 mol L⁻¹ produziu um incremento de 17,6%.

Do ponto de vista da engenharia de processo e otimização de insumos, é relevante considerar não apenas o desempenho eletroquímico absoluto, mas também sua eficiência relativa em função do reagente consumido. Com isso, estimou-se uma razão comparativa entre a *C-rate* obtida e a quantidade de sal utilizada (em mol L⁻¹), permitindo uma análise da eficiência de descarga por unidade de insumo. Essa razão decresce com o aumento da concentração: 1,52 para 1 mol L⁻¹, 0,80 para 2 mol L⁻¹ e 0,62 para 3 mol L⁻¹. Tais valores evidenciam um comportamento típico de rendimento decrescente, em que aumentos no insumo não geram ganhos proporcionais na resposta eletroquímica.

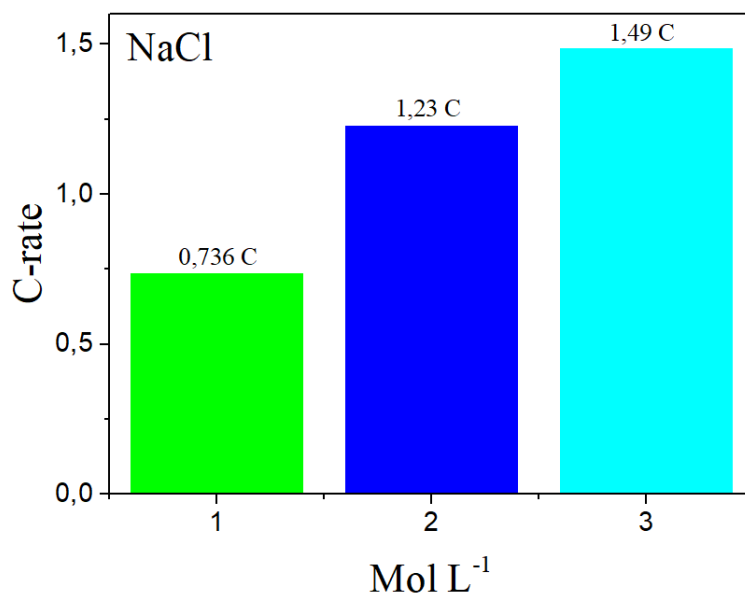
Assim, embora a concentração de 3 mol L⁻¹ represente o melhor desempenho

técnico em termos de *C-rate*, ela também apresenta o menor retorno por unidade de sal empregado. A elevação da concentração de KCl nas soluções de descarga está diretamente relacionada ao aumento dos custos operacionais e à complexidade do tratamento de resíduos. Soluções altamente salinas exigem processos mais rigorosos para evitar impactos ambientais, especialmente em relação à contaminação de corpos hídricos e do solo. Além disso, o aumento da molaridade intensifica o potencial corrosivo da solução, elevando o risco de degradação estrutural da carcaça e de comprometimento dos componentes internos das LIBs.

No caso específico do KCl, ainda que concentrações mais elevadas (2 e 3 mol L⁻¹) promovam uma descarga mais rápida, esse ganho em desempenho não é proporcional ao consumo de reagente, apresentando eficiência eletroquímica inferior por unidade de sal. Assim, considerando fatores como sustentabilidade, custo-benefício, racionalização do uso de insumos e riscos associados à corrosividade, a concentração de 1 mol L⁻¹ configura-se como a alternativa mais equilibrada para a descarga segura e eficiente de LIBs.

Em caráter comparativo, a análise comparativa do *C-rate* para o NaCl também foi realizada, como pode ser visto na Figura 24. Observa-se que a solução de NaCl a 1 mol L⁻¹ apresentou a menor taxa de descarga (*C-rate* igual a 0,74) e o maior tempo para atingir o limiar de segurança (205 min), o que compromete sua aplicabilidade prática. Embora seja a opção de menor custo em termos de consumo de reagente, o tempo prolongado de imersão impacta negativamente a produtividade, aumentando o tempo de ocupação dos equipamentos, o consumo energético e os custos operacionais indiretos.

Figura 24: Taxa de Descarga (C-rate) de LIBs em Soluções de NaCl com Diferentes Concentrações Molares.



Por outro lado, a elevação da concentração para 2 mol L⁻¹ proporcionou uma melhora substancial. O tempo de descarga foi reduzido em aproximadamente 77 min e a *C-rate* aumentou cerca de 61%. Esse ganho técnico supera o acréscimo no uso de sal, caracterizando a solução de 2 mol L⁻¹ como a mais eficiente em termos de custo-benefício. A progressão para 3 mol L⁻¹, embora apresente a maior taxa de descarga (1,49 C) e o menor tempo de descarga (105 min), resultou em um aumento de desempenho de apenas 21% em relação à solução 2 mol L⁻¹, ao custo de 50% a mais de sal. Isso evidencia um comportamento de rendimento decrescente, no qual a elevação do insumo não gera ganhos proporcionais em eficiência.

Além das limitações já discutidas em termos de eficiência eletroquímica e consumo de reagentes, o uso de soluções de alta molaridade, como no caso do NaCl, apresenta implicações ambientais e estruturais adicionais. A maior salinidade dessas soluções demanda tratamentos mais robustos de efluentes para atender às normas ambientais vigentes e intensifica processos corrosivos na carcaça metálica das LIBs. Esse efeito pode comprometer a integridade física da célula,

favorecendo o vazamento de materiais ativos e a exposição de componentes sensíveis, com possíveis consequências para a segurança operacional e o controle dos resíduos gerados [91], [168].

Dessa forma, a concentração de NaCl 3 mol L⁻¹ só se justifica em cenários onde a redução de tempo é um critério decisivo. Em contrapartida, o uso de uma concentração de NaCl 2 mol L⁻¹ representa uma escolha mais eficiente e sustentável, proporcionando um aumento expressivo na taxa de descarga sem os custos adicionais, os potenciais problemas ambientais e danos a bateria durante o processo de descarga.

Tabela 6: Comparativo de Desempenho Eletroquímico e Eficiência Relativa de Soluções de KCl e NaCl em Diferentes Concentrações no Processo de Descarga de LIBs.

Solução	Concentração (Mol L ⁻¹)	Tempo para Atingir Limiar de Segurança (min)	<i>C-rate</i>	<i>C-rate</i> mol L ⁻¹	Aumento <i>C-rate</i>
KCl	1	103	1,52	1,52	-
	2	98	1,59	0,80	4,9 %
	3	83	1,87	0,62	17,6 %
NaCl	1	205	0,74	0,76	-
	2	127	1,23	0,61	60 %
	3	105	1,49	0,50	21 %

Com base nos dados apresentados na Tabela 6, observa-se que as soluções de KCl apresentam, em geral, desempenho absoluto superior ao NaCl em todas as concentrações testadas, especialmente nos parâmetros de *C-rate*. Portanto, ao considerar a eficiência relativa por unidade de sal (*C-rate* mol⁻¹), o KCl a 1 mol L⁻¹ se destaca como a condição mais vantajosa, tanto em termos de racionalização de insumo quanto de controle da corrosividade. Já o NaCl a 2 mol L⁻¹ apresentou o melhor equilíbrio dentro da sua categoria, sendo preferível em relação às demais concentrações testadas para esse eletrólito.

Dessa forma, a condição experimental mais adequada para o presente estudo foi

definida como a solução de KCl a 1 mol L^{-1} , associada à agitação mecânica a 1100 rpm.

5.2.5 Abertura Mecânica

A imersão das LIBs em solução salina inorgânica promoveu uma redução significativa da resistência mecânica da carcaça externa. Essa alteração é atribuída à ação combinada de abrasão e corrosão promovida pelos íons presentes na solução. A perda de rigidez estrutural facilitou o corte e o manuseio da carcaça durante o processo de abertura. Esse fenômeno está possivelmente associado à interação entre o material metálico da carcaça e os íons dissolvidos, que aceleram processos de degradação superficial.

Após a abertura, observou-se que os elementos internos da célula estavam organizados no formato conhecido como *jelly roll*, composto por camadas enroladas de ânodo, cátodo e separador [34] (Figura 25). A análise visual dos materiais indicou que não houve danos estruturais nos componentes internos atribuíveis ao uso da solução de KCl a 1 mol L^{-1} .

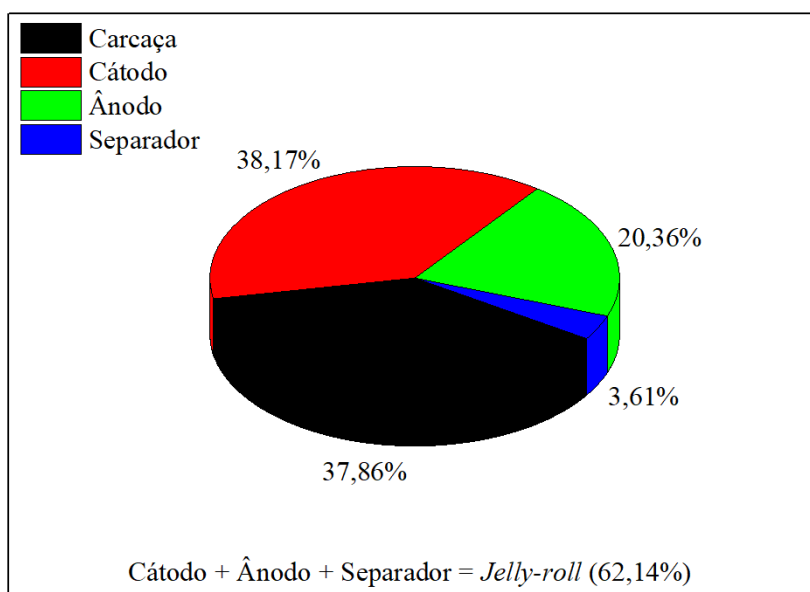
Figura 25: (a) Estrutura em *Jelly Roll* de uma LIB; (b) Componentes Internos: Ânodo, Separador e Cátodo (da Esquerda para a Direita).



Após a abertura mecânica, observou-se que a distribuição média de massa dos principais elementos constituintes das LIBs analisadas foi de $43,97 \pm 0,52$ g (Figura 26). Para verificar eventuais perdas associadas ao manuseio durante o processo de desmontagem, realizou-se uma comparação entre a massa total do *jelly roll* intacto e a soma das massas obtidas após a separação manual do ânodo, do cátodo e do separador. Essa análise permitiu identificar discrepâncias potenciais, como fragmentação de material ativo ou adesão residual a outros componentes, fornecendo dados importantes para a avaliação da eficiência do procedimento de desmontagem.

A Figura 26 apresenta a distribuição percentual dos principais componentes físicos das LIBs do tipo prismático. A massa média das células analisadas foi de 43,97 g ($\pm 0,52$ g), sendo que o conjunto interno (*jelly roll*) formado por cátodo, ânodo e separador correspondeu a aproximadamente 62,14% do peso total da bateria. Este componente contém a maior parte dos materiais ativos de alto valor, como Ni, Co, Mn e Li, que são cruciais para a reciclagem sustentável e economicamente viável. Dentro deste conjunto, o cátodo representou a maior fração, com 38,17%, seguido pelo ânodo com 20,36% e o separador com 3,61%. A carcaça metálica externa, elementos de proteção, rótulos e invólucros externos responderam pelos 37,86% restantes.

Figura 26: Distribuição Percentual da Massa dos Componentes das LIBs.



A eficiência do processo de desmontagem foi avaliada com base no peso da célula após a retirada dos invólucros plásticos e conclusão da etapa de descarga eletroquímica, totalizando $39,96 \pm 0,36$ g. A soma das massas dos componentes internos recuperados, composta por carcaça, placa de circuito e *jelly roll*, foi de $39,04 \pm 0,41$ g, o que representou 97,70% do peso da célula descarregada. Essa pequena diferença de 2,30% pode ser atribuída a perdas operacionais mínimas ocorridas durante as etapas de abertura, separação e manuseio dos materiais. Esses resultados evidenciam a eficiência do protocolo experimental adotado neste estudo, assegurando a preservação da massa dos componentes de interesse para as etapas subsequentes de reaproveitamento e reciclagem.

5.3 SEPARAÇÃO DO MATERIAL ATIVO

Para dar continuidade às análises experimentais, foram mantidos apenas os componentes do cátodo e do ânodo, enquanto os demais elementos estruturais das baterias, como separadores, eletrólito, carcaça e invólucros foram descartados. A separação dos materiais ativos foi conduzida com técnicas distintas para cada eletrodo, levando em consideração suas diferentes características de aderência aos coletores de corrente.

Conforme destacado por Sloop, S. et al. (2020), a separação mecânica do grafite do coletor de Cu ocorre de maneira mais simples devido a sua baixa adesão. Por outro lado, os óxidos metálicos presentes no cátodo, como NMC, aderem com maior intensidade ao Al, o que exige métodos de remoção mais rigorosos [169].

5.3.1 Separação do Material Ativo no Ânodo

Com o objetivo de reduzir a utilização de solventes químicos no processo de reciclagem, foi adotada a técnica de Lavagem Sequencial Ultrassônica com água destilada, proposta neste trabalho como uma alternativa limpa e eficaz. Essa abordagem demonstrou elevada eficiência,

atribuída à estrutura em camadas do grafite, material ativo predominante no ânodo. O emprego do ultrassom favoreceu a formação de microbolhas e subsequente cavitação, cuja ação mecânica promoveu a liberação do material ativo da superfície do coletor de corrente de Cu. A eficiência observada reforça a compatibilidade entre os princípios físico-químicos do método aplicado e as propriedades estruturais do ânodo, apresentando-se como uma alternativa sustentável e de baixo impacto ambiental para a separação do material ativo.

O ânodo das LIBs é predominantemente composto por grafite, cuja estrutura cristalina é caracterizada por camadas de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal [14], [170]. Essas camadas são unidas por forças de Van der Waals, que são relativamente fracas, enquanto os átomos de carbono dentro de cada camada estão ligados por ligações covalentes fortes, conferindo ao grafite uma estrutura anisotrópica [170]. Essa configuração facilita o deslizamento entre as camadas.

Além disso, conforme destacado por Shi, Y. et al. (2018), o tipo de ligante utilizado na fabricação do eletrodo influencia diretamente a sua remoção durante o processo de reciclagem. O ânodo é, em geral, fabricado com ligantes hidrossolúveis, como carboximetilcelulose e borracha de estireno-butadieno (SBR), que apresentam alta removibilidade. Por outro lado, o cátodo é ligado com fluoreto de polivinilideno (PVDF), cuja remoção requer solventes orgânicos como o N-metil-2-pirrolidona (NMP), de maior toxicidade e impacto ambiental [171].

A combinação da estrutura lamelar do grafite com a presença de ligantes hidrossolúveis facilita sua remoção por ultrassom. Durante a Lavagem Sequencial Ultrassônica, a cavitação gerada induz pulsos de energia localizados que desestabilizam as interações fracas entre o grafite e o coletor de Cu, permitindo a separação eficaz do material ativo sem a necessidade de agentes químicos. Além disso, como esclarecem Shi, Y. et al. (2018), o grafite apresenta elevada estabilidade química e não reage com o coletor metálico, o que elimina a ocorrência de reações secundárias

indesejadas durante o processo [171].

A escolha dessa técnica baseia-se na sinergia entre a estrutura do grafite e os mecanismos de atuação do ultrassom. Essa abordagem preserva a integridade do material ativo recuperado, assegura sua qualidade para análises posteriores e promove uma rota de pré-tratamento ambientalmente adequada, sem o uso de agentes químicos tóxicos e agressivos (Figura 27).

Para corroborar esses resultados, Shi, Y. et al. (2018) afirmam que a separação dos componentes do ânodo tende a ocorrer de forma mais simples, podendo ser realizada com o uso exclusivo de métodos mecânicos [171].

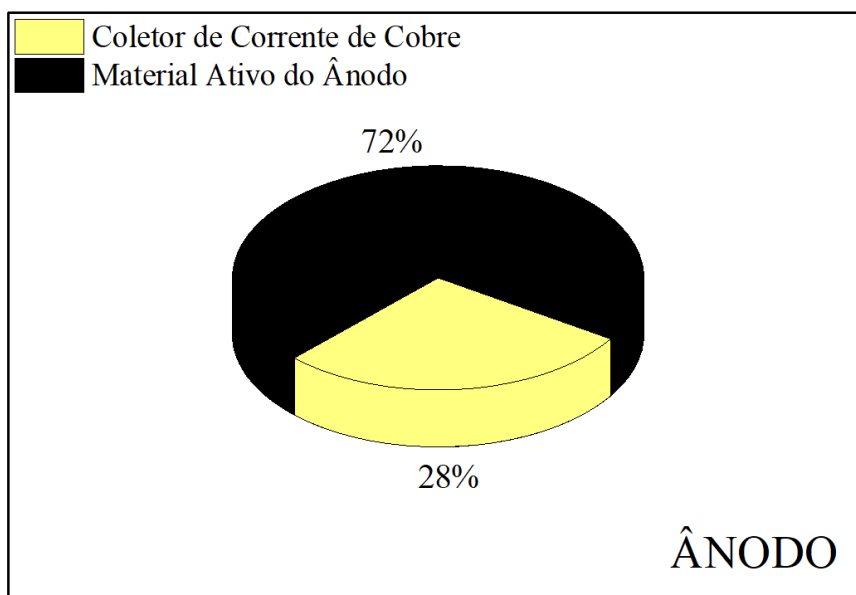
Figura 27: Resultado da Separação do Material Ativo dos Coletores de Corrente de Cu e Al.



5.3.1.1 Análise do Material Ativo do Ânodo

A Figura 28 apresenta a composição percentual dos principais componentes do ânodo, destacando a predominância do material ativo.

Figura 28: Distribuição Percentual da Massa dos Componentes do Ânodo de LIBs.



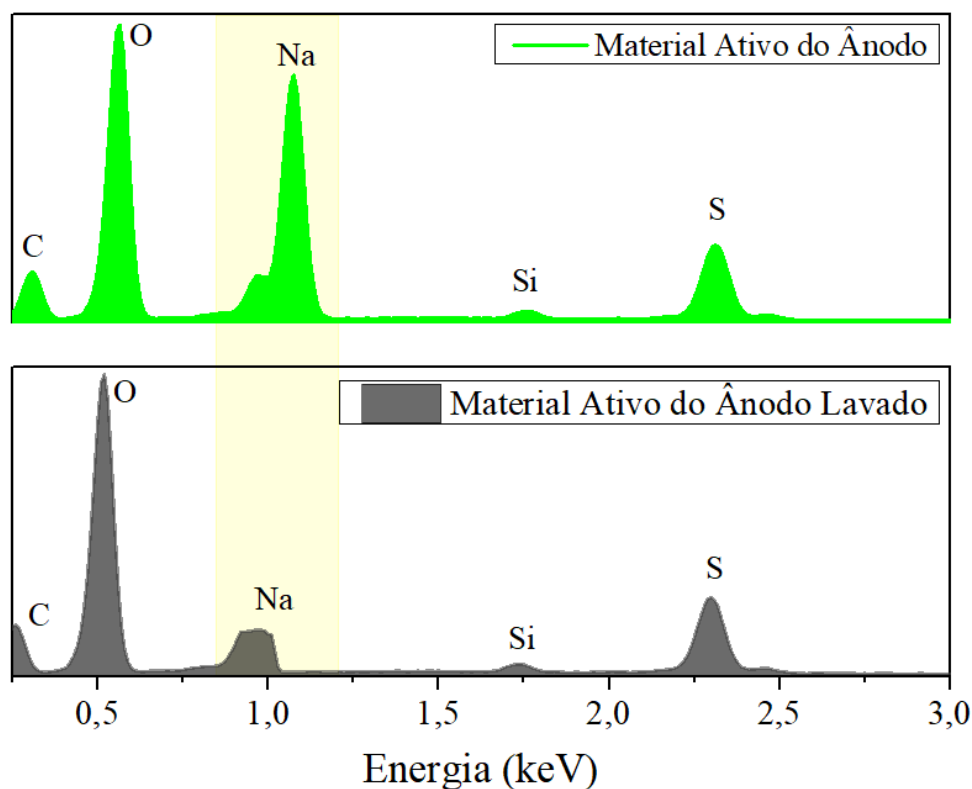
Os resultados indicam que o material ativo anódico corresponde a aproximadamente 72% da massa total do ânodo, enquanto o coletor de corrente de Cu representa os 28% restantes.

O espectro de EDS revelou a presença predominante de carbono (C) e oxigênio (O), elementos característicos da estrutura do grafite. A presença do oxigênio pode estar associada a resíduos do ligante ou a grupos funcionais presentes no material. Adicionalmente, foram detectados sódio (Na) e traços de silício (Si) e enxofre (S) (Figura 29). A presença de sódio foi atribuída à penetração da solução de NaCl empregada na etapa de descarga eletroquímica, enquanto o silício e o enxofre possivelmente derivam de contaminantes ambientais ou de resíduos remanescentes do eletrólito original.

A análise EDS validou a eficácia da metodologia adotada para a separação e recuperação do material ativo do ânodo, evidenciando a preservação da composição elementar dos materiais recuperados. Além disso, a alta presença de carbono reforça o potencial de reutilização do material ativo do ânodo em outras aplicações, visto que o material reciclado preserva características estruturais e composição elementar adequadas [172].

Com o objetivo de garantir a pureza do material ativo recuperado, foi realizado um protocolo de lavagem por meio de ciclos repetidos, totalizando dez repetições consecutivas. Esse número foi determinado empiricamente, com base na observação da redução progressiva da intensidade do pico de sódio no espectro EDS a cada ciclo. Como demonstrado na Figura 29, a décima lavagem resultou em uma diminuição expressiva do sinal correspondente ao sódio, indicando a efetiva remoção desse contaminante residual oriundo da solução de NaCl utilizada na etapa de descarga eletroquímica.

Figura 29: Espectro de Dispersão de Energia (EDS) do Material Ativo Anódico Submetido a 10 Lavagens Sequenciais.



A remoção do sódio é fundamental para garantir a integridade estrutural e a estabilidade eletroquímica do material ativo recuperado, assegurando sua viabilidade em aplicações tecnológicas subsequentes. Após a etapa de purificação, o material apresentou-se adequado para reintegração em processos industriais ou a sua utilização em centros de pesquisa voltados ao desenvolvimento de novas baterias.

Os resultados obtidos evidenciam a eficiência e a sustentabilidade do protocolo adotado para a recuperação do ânodo. Além da separação eficiente do material ativo anódico (grafite) do coletor de corrente, o processo também possibilitou o reaproveitamento do coletor de corrente de Cu, ampliando o potencial de valorização dos resíduos sólidos gerados e promovendo uma abordagem alinhada aos princípios da economia circular. Dessa forma, tanto o grafite purificado quanto o Cu podem ser reinsertidos na cadeia produtiva.

5.3.1.2 Eficiência da Lavagem Sequencial Ultrassônica

Os resultados indicam uma eficiência média de 97% na recuperação do material ativo, com casos de recuperação máxima atingindo 99,6%, o que reforça a robustez e a reprodutibilidade do método empregado.

A técnica de Lavagem Sequencial Ultrassônica demonstrou elevada eficácia na remoção do material ativo sem comprometer a integridade física do coletor de corrente de Cu. Essa abordagem é particularmente relevante, pois elimina completamente a necessidade de solventes químicos agressivos, reduz o impacto ambiental do processo e preserva o reaproveitamento dos componentes internos.

5.3.2 Separação do Material Ativo no Cátodo

Diferentemente do ânodo, cuja estrutura e composição permitem uma remoção relativamente simples, o cátodo apresentou maior complexidade devido à presença do aglutinante polimérico, que confere forte aderência do material ativo à superfície do coletor de corrente de Al [169], [171]. Essa característica estrutural impõe desafios à separação direta, exigindo adaptações no protocolo experimental para viabilizar a recuperação eficiente do material ativo.

Com o intuito de superar essas limitações, foi incorporada uma etapa adicional ao procedimento: o tratamento térmico em forno mufla a 250 °C por 15 min. Essa intervenção teve como

objetivo promover o enfraquecimento do poder do aglutinante (predominantemente PVDF) facilitando a sua remoção subsequente. Após o tratamento térmico, o eletrodo foi submetido a jatos direcionados e múltiplas imersões em banho ultrassônico, o que possibilitou a liberação gradual do material ativo da superfície do coletor de Al. Como evidenciado na Figura 27, o método adaptado permitiu a recuperação do material ativo sem comprometer sua integridade nem causar contaminação por Al, que é considerado uma impureza crítica nos processos de reaproveitamento.

Durante os experimentos, observou-se que a separação do material ativo do cátodo demandou maior tempo de exposição nos ciclos de ultrassom e maior intensidade dos jatos, em comparação ao ânodo. Essa diferença operacional está relacionada à elevada força adesiva promovida pelo aglutinante, que exigiu múltiplas repetições da etapa ultrassônica para viabilizar a separação completa.

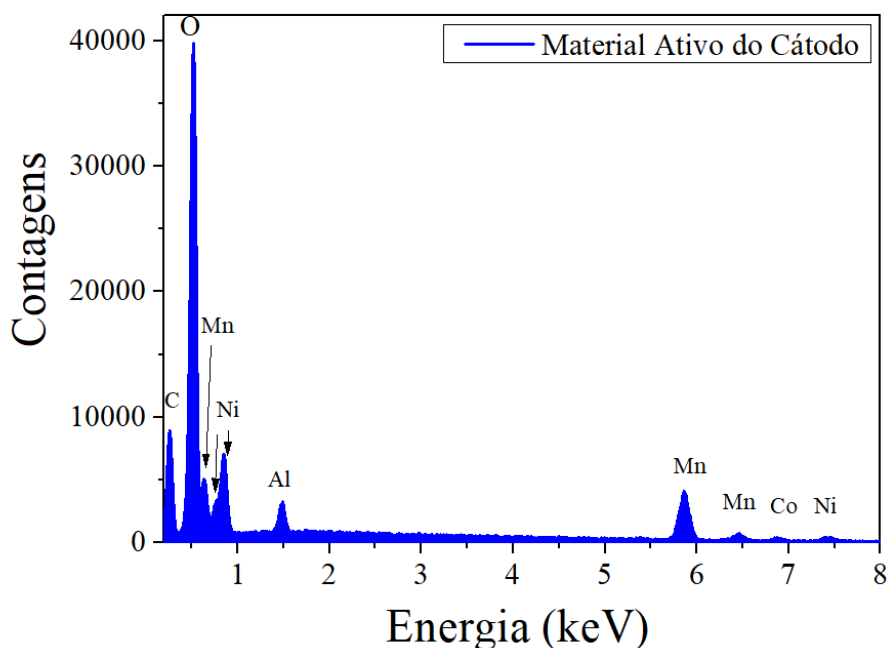
De acordo com Sloop. S. et al. (2020), o tratamento térmico convencional para decomposição do PVDF ocorre geralmente em temperaturas acima de 500°C, o qual favorece o rompimento das ligações poliméricas e facilita a remoção do material ativo do cátodo [169]. No entanto, estudos como o de Chunwei, L. et al. (2019) demonstram que faixas de temperatura entre 150 a 500 °C podem ser efetivas para este propósito [65]. Em particular, a exposição a 250°C, embora insuficiente para promover a decomposição completa do PVDF, resulta em alterações físico-químicas relevantes, como o amolecimento da matriz polimérica e a perda parcial da capacidade adesiva. Tais modificações são suficientes para facilitar a separação sem a necessidade de tratamentos agressivos, tornando essa abordagem energeticamente mais viável e compatível com os princípios da reciclagem sustentável.

5.3.2.1 Análise do Material Ativo do Cátodo

Análise espectral revelou a presença predominante de Ni, Mn e Co (Figura 30), elementos característicos das fases de óxidos metálicos utilizadas como materiais ativos em cátodos

do tipo NMC. A combinação dos elementos identificados confirma que o material corresponde à estrutura $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC), amplamente empregada em LIBs devido à sua alta densidade energética, boa estabilidade térmica e desempenho eletroquímico consistente ao longo de múltiplos ciclos de carga e descarga [74].

Figura 30: Análise EDS do Material Ativo do Cátodo de uma LIB.

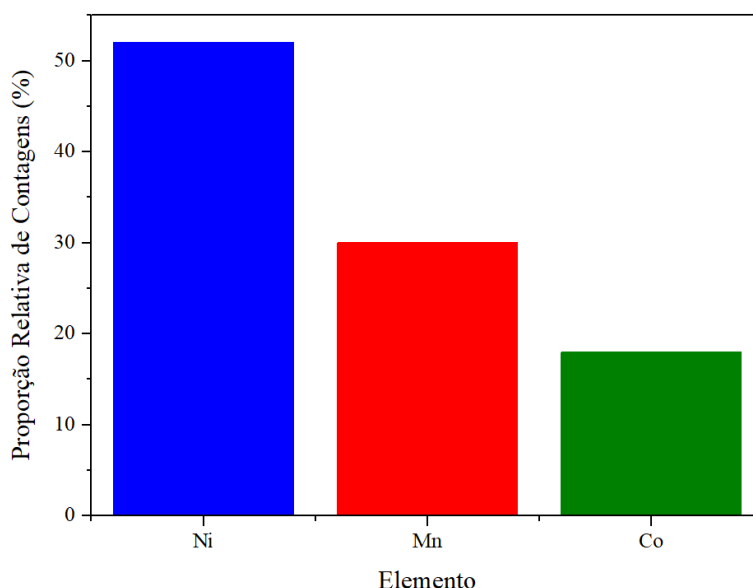


A presença significativa de oxigênio (O) no espectro EDS obtido para o material ativo do cátodo está relacionada à sua ligação com os metais na estrutura cristalina dos óxidos metálicos. Esses elementos compõem a matriz do composto $LiNi_xMn_yCo_zO_2$, que atua como hospedeiro para os íons de Li durante os processos de inserção e desinserção nos ciclos eletroquímicos. A presença de Al está associada ao coletor de corrente de Al, que serve de suporte físico e condutor eletrônico para o material ativo.

Com base na razão entre as intensidades relativas de contagem dos elementos Ni, Mn e Co, representada na Figura 31, foi possível estimar que a composição do material ativo corresponde à formulação $LiNi_{0,52}Mn_{0,30}Co_{0,18}O_2$, valor muito próximo da proporção característica

do composto NMC 532, amplamente utilizado em LIBs devido à sua elevada densidade energética, boa estabilidade térmica e desempenho eletroquímico equilibrado.

Figura 31: Proporção Relativa de Ni, Mn e Co no Material Ativo do Cátodo de LIBs.

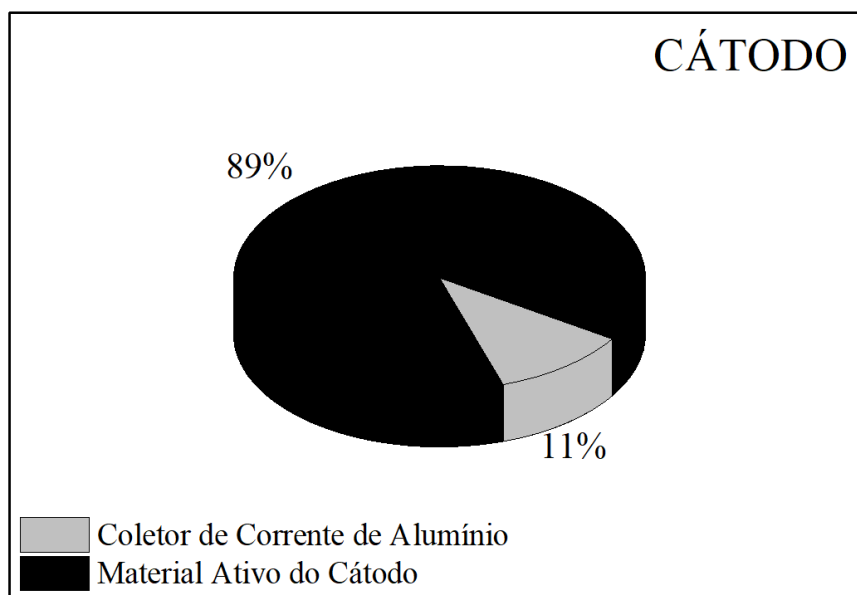


A Figura 32 mostrou a distribuição em massa do cátodo, destacando que o material ativo representou 89% da massa total, enquanto o coletor de corrente de Al correspondeu a 11%.

A elevada fração de material ativo reforça sua relevância estratégica no contexto da reciclagem, considerando a presença de metais críticos de alto valor agregado. Esses elementos não apenas conferem elevada densidade energética ao eletrodo, como também representam o principal fator econômico que justifica sua recuperação.

A análise gravimétrica dos componentes foi essencial para avaliar a eficiência do processo de separação desenvolvido. O material ativo do cátodo é o principal responsável pelo armazenamento e transporte de íons de Li, sendo essencial para o desempenho eletroquímico das células. Sua recuperação eficiente é indispensável para assegurar a viabilidade técnica e econômica das rotas de reciclagem propostas.

Figura 32: Distribuição Percentual da Massa dos Componentes do Cátodo de LIBs.



Embora o Al represente uma fração menor da massa do cátodo, sua correta separação é relevante. Trata-se de um material com elevado potencial de reciclabilidade e menor impacto ambiental quando comparado à mineração de bauxita, principal minério utilizado na produção de Al. A remoção eficiente do coletor de corrente contribui não apenas para a valorização do Al, mas também para a obtenção de um material ativo com uma menor contaminação metálica, o que reduz a necessidade de etapas adicionais de purificação [150].

5.3.2.2 Eficiência da Técnica Sequencial Térmico-Lavagem Ultrassônica

A massa do cátodo analisado foi de $14,59 \pm 0,71$ g, dos quais aproximadamente 89% correspondem ao material ativo, o que resulta em uma massa estimada de $13,01 \pm 0,52$ g. O coletor de corrente de Al, por sua vez, representou cerca de 11% da massa total, equivalente a $1,58 \pm 0,43$ g.

Após a aplicação da técnica Sequencial Térmico-Lavagem Ultrassônica, foi possível recuperar $10,67 \pm 0,39$ g de material ativo, correspondendo a 82% de eficiência gravimétrica em relação à massa inicial estimada. Esse desempenho evidencia a eficácia do método mesmo diante

dos desafios associados à forte adesão do material ativo ao coletor de corrente de Al, promovida pela presença do ligante PVDF.

A literatura relata valores superiores de eficiência em protocolos que empregam solventes orgânicos. Nayaka, G. et al. (2016), por exemplo, utilizaram um método de dissolução assistido por ultrassom em meio de N-metil-2-pirrolidona (NMP), alcançando eficiência de 100% na recuperação do material catódico [173]. Resultados similares foram obtidos por He, L. et al. (2015), que também relataram eficiências de até 99% com o uso do mesmo solvente [67]. No entanto, o NMP é classificado como substância tóxica, com elevada persistência ambiental, além de estar sujeito a restrições regulatórias rigorosas em diferentes países devido ao seu potencial de contaminação ambiental e riscos à saúde humana.

Diante desse cenário, a substituição do NMP por água destilada no presente estudo configura-se como uma alternativa ambientalmente mais segura, mantendo níveis satisfatórios de eficiência na recuperação do material ativo. O protocolo desenvolvido demonstrou viabilidade técnica e também compatibilidade com os princípios da sustentabilidade, ao eliminar o uso de solventes orgânicos agressivos e viabilizar a recuperação seletiva do material ativo contido no cátodo.

5.4 TRATAMENTO DO MATERIAL ATIVO DO CÁTODO

Após a caracterização química do material ativo do cátodo, que confirmou sua composição como $\text{LiNi}_{0,52}\text{Mn}_{0,30}\text{Co}_{0,18}\text{O}_2$ (NMC 532), foram conduzidos experimentos utilizando duas abordagens distintas de tratamento: hidrometalurgia e reciclagem direta.

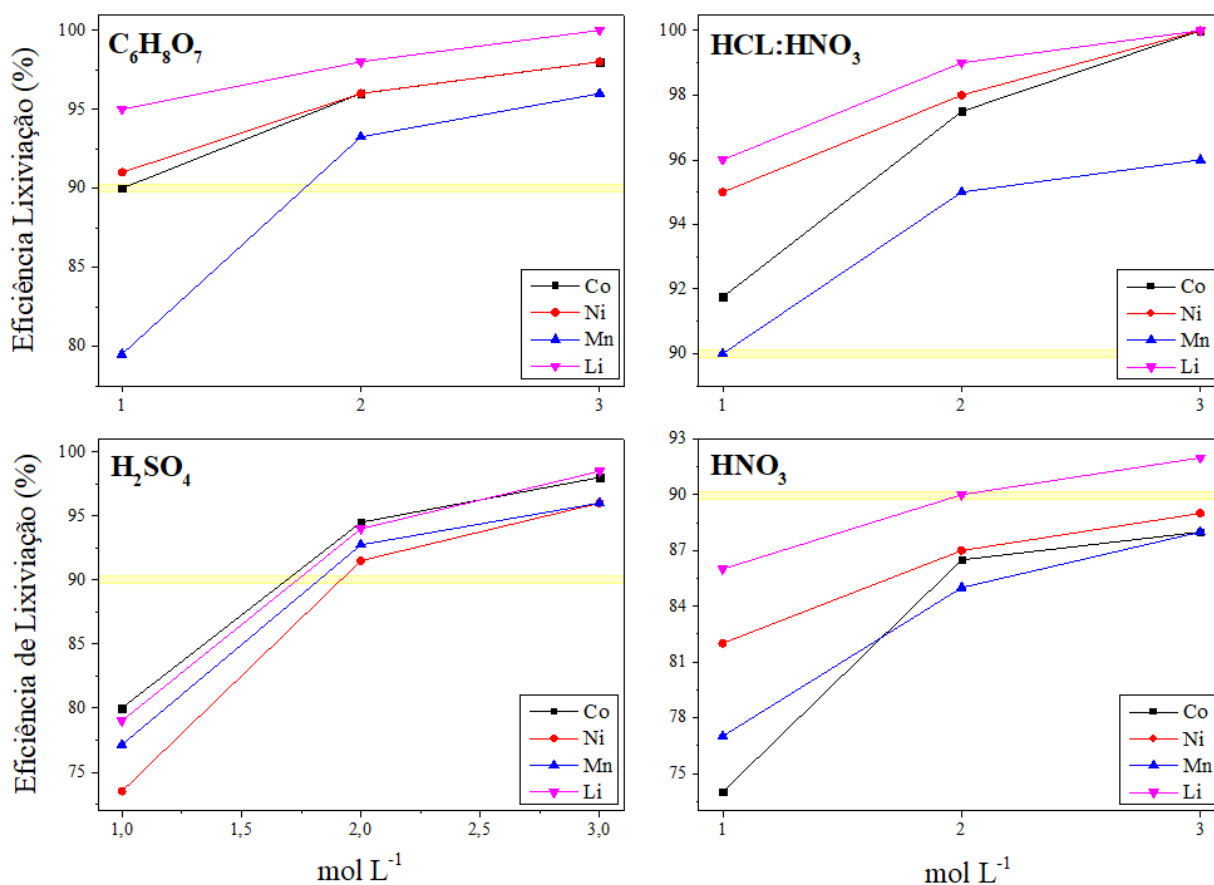
O material ativo do ânodo, assim como os coletores de corrente metálicos (Cu e Al), não foi incluído nas etapas experimentais, uma vez que esses componentes foram previamente tratados por meio de protocolos específicos. Desta forma, apenas o material ativo do cátodo, por conter os metais estratégicos de maior interesse tecnológico e econômico (Ni, Mn e Co), foi submetido às rotas de recuperação propostas nesta etapa do estudo.

5.4.1 Hidrometalurgia

5.4.1.1 Avaliação do Tipo e Concentração Molar dos Ácidos Lixiviantes

Na Figura 33 é mostrado o desempenho dos diferentes agentes lixiviantes ácidos e suas respectivas concentrações molares.

Figura 33: Avaliação da Eficiência de Lixiviação de Co, Ni, Mn e Li (%) com Diferentes Ácidos em Função da Concentração Molar. Condições do procedimento: 90 °C e 1100 rpm.



A eficiência de lixiviação dos metais Co, Ni, Mn e Li foi avaliada em função da concentração molar de quatro agentes lixiviantes distintos: ácido cítrico (C₆H₈O₇), água régia (3 HCl: 1 HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido nítrico (HNO₃). O critério estabelecido para seleção dos agentes mais promissores foi o alcance de uma eficiência mínima de 90% para todos os metais de interesse. Adicionalmente, foi considerada a variável ambiental, com ênfase no uso de reagentes

menos agressivos e mais compatíveis com processos sustentáveis.

O $C_6H_8O_7$ apresentou desempenho de lixiviação progressivamente superior aos demais ácidos lixiviantes com o aumento da concentração. Em 1 mol L^{-1} , apenas o Li ultrapassou a marca de 90%, enquanto o Mn permaneceu abaixo de 85%. A partir de 2 mol L^{-1} , todos os metais apresentaram eficiência de lixiviação superior a 90%, sendo que, em 3 mol L^{-1} , os valores se aproximaram ou ultrapassaram 95%, com destaque para o Li, que atingiu praticamente 100%. Esses resultados indicam que o ácido cítrico é um agente eficiente e ambientalmente favorável para a lixiviação simultânea dos quatro metais-alvo, desde que utilizado em concentrações a partir de 2 mol L^{-1} .

A água régia demonstrou um bom desempenho em todas as concentrações avaliadas. Em 1 mol L^{-1} , três dos quatro metais (Li, Ni e Co) já ultrapassaram 90% de eficiência, enquanto o Mn ficou ligeiramente abaixo desse limiar. A partir de 2 mol L^{-1} , todos os metais superaram 94%, alcançando valores próximos de 100% em 3 mol L^{-1} . No entanto, apesar da eficácia comprovada, o uso da água régia impõe severas limitações ambientais e operacionais, devido à sua elevada reatividade, ao risco de corrosão de equipamentos e à liberação de vapores tóxicos, como o dióxido de nitrogênio [174]. Considerando-se a variável ambiental como fator decisivo neste estudo, a água régia foi desconsiderada como opção viável para aplicações sustentáveis, mesmo com os elevados índices de lixiviação observados.

O H_2SO_4 , amplamente utilizado na indústria metalúrgica, mostrou desempenho crescente com a concentração, mas inferior ao da água régia nas menores molaridades. Em 1 mol L^{-1} , apenas o Co ultrapassou 90%, enquanto Ni e Mn permaneceram abaixo desse limite. No entanto, a partir de 2 mol L^{-1} , todos os metais atingiram ou superaram a eficiência mínima estipulada, com resultados superiores a 95% em 3 mol L^{-1} . Assim, o H_2SO_4 mostra-se tecnicamente adequado para o processo proposto e, embora apresente maior impacto ambiental que o $C_6H_8O_7$, ainda é mais manejável do que a água régia, o que o torna uma alternativa viável sob critérios industriais.

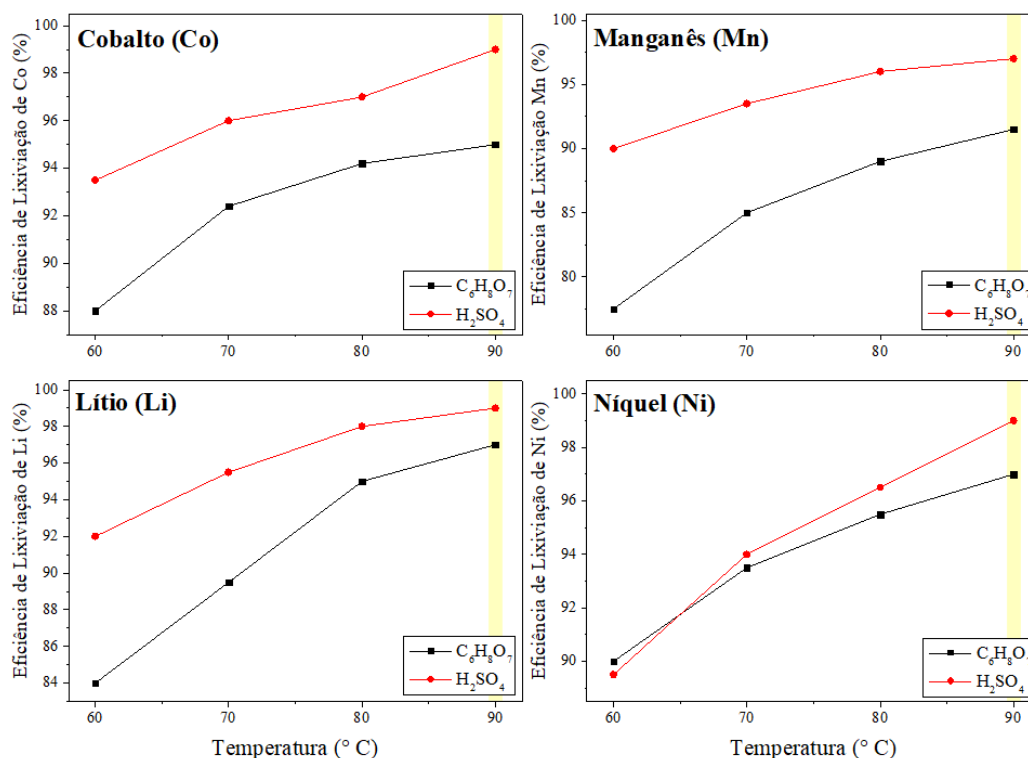
Por outro lado, o HNO_3 isolado apresentou os menores índices de eficiência entre os ácidos testados. Em 1 mol L^{-1} , nenhum dos metais alcançou 90% (eficiência mínima desejada). Aumentando a concentração para 2 e 3 mol L^{-1} , apenas o Li obteve resultados superiores ao limite mínimo, enquanto Co, Ni e Mn permaneceram abaixo, mesmo nas maiores concentrações. Dessa forma, o HNO_3 não atende aos critérios estabelecidos neste estudo e foi descartado como agente lixiviante viável para recuperação simultânea de todos os metais de interesse.

Com base na análise dos resultados, conclui-se que os agentes mais eficazes e ambientalmente viáveis para a recuperação de Co, Ni, Mn e Li com eficiência mínima de 90% são: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e H_2SO_4 a partir de 2 mol L^{-1} . Apesar de seus excelentes resultados, a água régia foi excluída das opções recomendadas devido às severas restrições ambientais associadas ao seu uso [174].

5.4.1.2 Comparação da Eficiência e Sustentabilidade entre $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e H_2SO_4 .

Após a definição da concentração molar ideal de 2 mol L^{-1} , bem como a exclusão de agentes lixivantes que não atenderam aos critérios de desempenho técnico ou apresentaram restrições ambientais severas, o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram selecionados para uma avaliação comparativa aprofundada. Esta etapa teve como objetivo principal analisar o comportamento desses dois agentes sob diferentes temperaturas, de modo a determinar aquele que oferece a melhor combinação entre eficiência de extração de metais críticos (Co, Ni, Mn, Li) e sustentabilidade ambiental (Figura 34). Além da análise cinética em função da temperatura, também foram considerados aspectos como toxicidade, renovabilidade, biodegradabilidade, segurança de manuseio e impacto nos efluentes, de acordo com os princípios da Química Verde [111], [175], [176].

Figura 34: Comparação da Eficiência de Lixiviação (%) de Co, Mn, Li e Ni com Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$) e Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) em Função da Temperatura. Condições do Procedimento: 2 mol L^{-1} , 80 min, 1100 rpm.



Os resultados obtidos demonstram que ambos os ácidos promoveram aumento progressivo da eficiência de lixiviação com o acréscimo da temperatura, embora com comportamentos distintos entre os metais avaliados. O H_2SO_4 apresentou desempenho superior em todas as temperaturas testadas, o que favorece a extração de Co, Ni, Mn e Li. Os elementos Mn e Co, em particular, mostraram sensível incremento de extração com o uso de H_2SO_4 , atingindo valores próximos ou superiores a 98% a 90 °C. Para o Ni, as eficiências foram semelhantes entre os dois ácidos nas temperaturas intermediárias, mas superaram 99% com H_2SO_4 na temperatura máxima. O Li também apresentou melhor desempenho com H_2SO_4 em toda a faixa avaliada.

O $C_6H_8O_7$, embora tenha apresentado eficiências ligeiramente inferiores, foi capaz de alcançar mais de 95% de recuperação para todos os metais na condição de 90 °C, desde que empregado na concentração de 2 mol L^{-1} . Tal desempenho, associado às suas propriedades como composto orgânico renovável, biodegradável, de baixa toxicidade e com reduzido potencial de

geração de efluentes nocivos, reforça seu uso como agente lixiviante ambientalmente preferencial em processos sustentáveis.

Como a seleção de agentes lixiviantes para a recuperação de metais levou em consideração a eficiência de extração e os aspectos relacionados à toxicidade, segurança operacional, impacto ambiental e compatibilidade com os princípios da Química Verde, é importante destacar que o $C_6H_8O_7$ e o H_2SO_4 representam abordagens contrastantes nesse aspecto. O primeiro é um ácido orgânico de origem biotecnológica amplamente empregado em aplicações sustentáveis; o segundo, um ácido inorgânico forte tradicionalmente utilizado em processos metalúrgicos em escala industrial.

Dentro de parâmetros que levam em consideração a sustentabilidade ambiental, o $C_6H_8O_7$ apresenta vantagens substanciais. É produzido industrialmente por fermentação microbiana, utilizando como substrato matérias-primas de origem vegetal, como melão e amido de milho. Trata-se de um composto renovável e altamente biodegradável, com degradação eficiente em ambientes aquáticos e terrestres, sem geração de resíduos persistentes ou subprodutos tóxicos [43], [170], sendo o H_2SO_4 diametralmente oposto a isso.

Portanto, em termos de toxicidade e segurança ocupacional, o $C_6H_8O_7$ é considerado de baixa periculosidade e não é classificado como substância perigosa segundo os critérios do Globally Harmonized System (GHS) [177], sendo amplamente utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas.

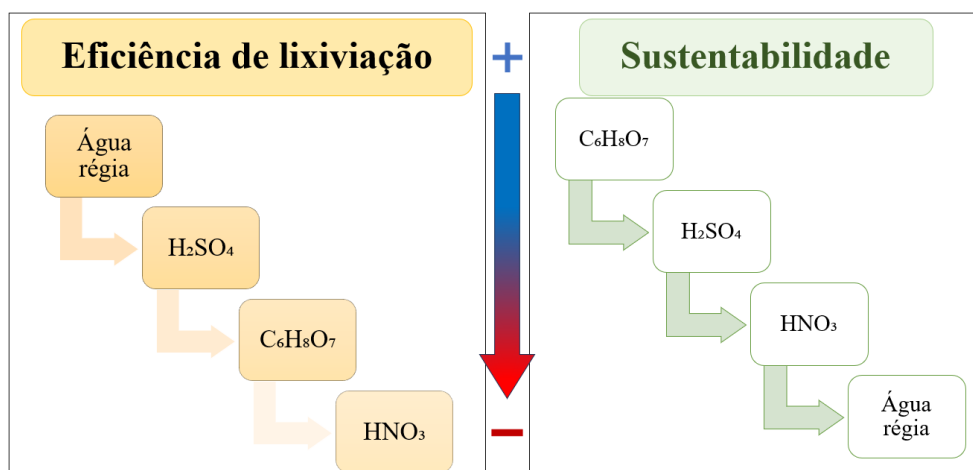
A gestão dos efluentes também favorece o uso de $C_6H_8O_7$, pois os resíduos gerados são menos agressivos ao meio ambiente e podem ser submetidos a tratamentos biológicos convencionais, com menor impacto sobre corpos de água receptores. Já o H_2SO_4 exige neutralização química com soluções alcalinas fortes, o que leva à formação de grandes volumes de sais inorgânicos que podem alterar significativamente a salinidade dos efluentes e comprometer a qualidade dos ambientes aquáticos [178].

Sob a perspectiva operacional, o H_2SO_4 tende a proporcionar maiores taxas de

extração em tempos mais curtos e temperaturas moderadas, o que se deve à sua elevada força ácida e disponibilidade de prótons livres, que promovem de forma mais direta a dissolução das estruturas metálicas. Em comparação, o $C_6H_8O_7$ se mostra uma alternativa viável quando aplicado sob parâmetros otimizados. Estudos demonstram que, em concentrações iguais ou superiores a 2 mol L^{-1} e sob temperaturas acima de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, o $C_6H_8O_7$ é capaz de promover eficiências de extração comparáveis para os metais Co, Ni, Mn e Li, especialmente em sistemas térmicos bem controlados [60], [111], [156]. Essa capacidade de desempenho técnico associada a um perfil ambientalmente mais seguro torna o $C_6H_8O_7$ uma alternativa competitiva frente aos ácidos minerais convencionais, particularmente em aplicações orientadas pelos princípios da Química Verde [111], [179]–[181].

Conforme pode ser observado na Figura 35, é interessante uma abordagem integrada que considere não apenas a eficiência metalúrgica, mas também o desempenho ambiental dos agentes empregados. A seguir, é apresentada uma análise comparativa global entre todos os ácidos estudados, com base nos critérios técnicos e de sustentabilidade estabelecidos neste trabalho.

Figura 35: Comparação Integrada da Eficiência de Lixiviação e da Sustentabilidade Ambiental dos Ácidos Testados ($C_6H_8O_7$, H_2SO_4 , HNO_3 e $HCl:HNO_3$) na Recuperação de Co, Ni, Mn e Li.



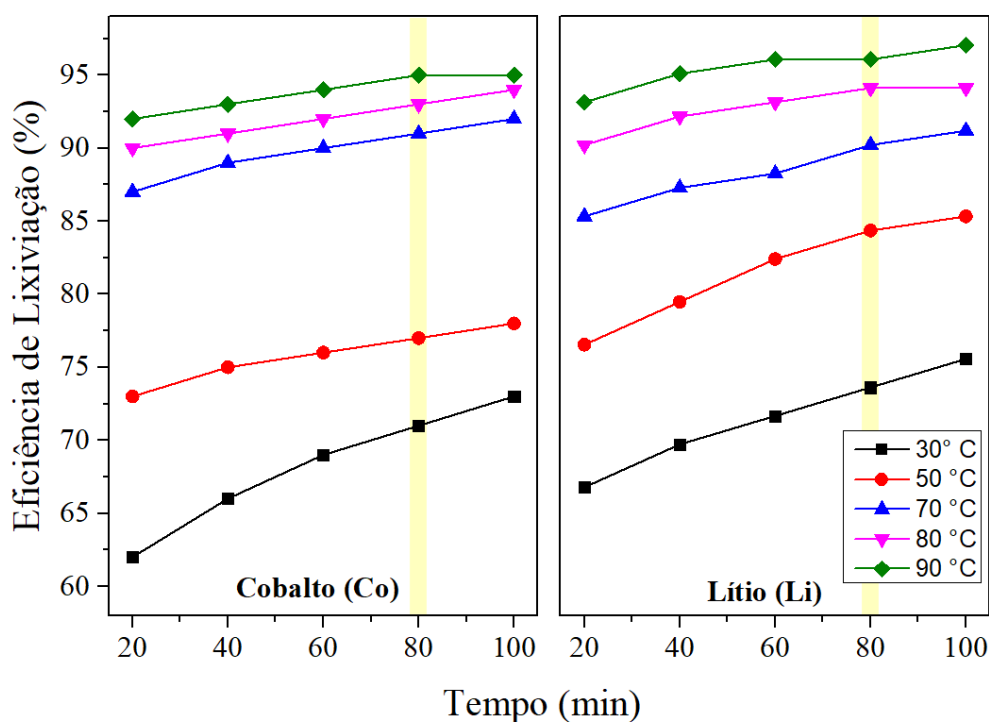
Ao comparar a eficiência de lixiviação de todos os ácidos lixiviantes, observa-se que a água régia apresenta o melhor desempenho, seguida pelo H_2SO_4 , $C_6H_8O_7$ e, por último, pelo HNO_3 . No critério de sustentabilidade, o $C_6H_8O_7$ destaca-se como o agente mais favorável, seguido

pelo H_2SO_4 , HNO_3 e, por último, a água régia, devido ao seu elevado impacto ambiental. Ao considerar a combinação de ambos os critérios, a escolha do $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ como agente lixiviante para as etapas subsequentes desta pesquisa é justificada. Ele oferece uma solução equilibrada entre eficiência e sustentabilidade, alinhando-se aos objetivos de responsabilidade ambiental que fundamentam o trabalho.

5.4.1.3 Influência da Temperatura na Eficiência de Lixiviação

A Figura 36 mostrou a eficiência de lixiviação por $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (2 mol L^{-1}) dos metais Co e Li em diferentes temperaturas (30, 50, 70, 80 e 90 °C) ao longo de intervalos de tempo (20 a 100 min) com agitação constante de 1100 rpm.

Figura 36: Evolução da Eficiência de Lixiviação de Co e Li com Ácido $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ em Função do Tempo (min) e da Temperatura (°C). Condições do procedimento: 2 mol L^{-1} e 1100 rpm.



Observa-se que o aumento da temperatura favoreceu a lixiviação de ambos os metais. Para o Co, a elevação da temperatura de 30 °C para 90 °C resultou em um aumento expressivo na eficiência de lixiviação, partindo de aproximadamente 62% aos 20 min para valores superiores a

94% ao final de 100 min. Essa tendência reforça o comportamento termicamente ativado da dissolução do Co, o qual possui ligação mais estável à matriz do material ativo, exigindo maior energia para sua extração.

O comportamento do Li segue padrão semelhante, embora apresente eficiências absolutas superiores em todas as faixas de temperatura. Mesmo nas condições menos agressivas (30 °C e 20 min), a eficiência de lixiviação do Li superou 65%, alcançando até 98% a 90 °C após 100 min. Tal comportamento é coerente com a maior mobilidade iônica do Li e sua menor energia de ligação da estrutura cristalina, o que favorece sua rápida liberação em meio aquoso.

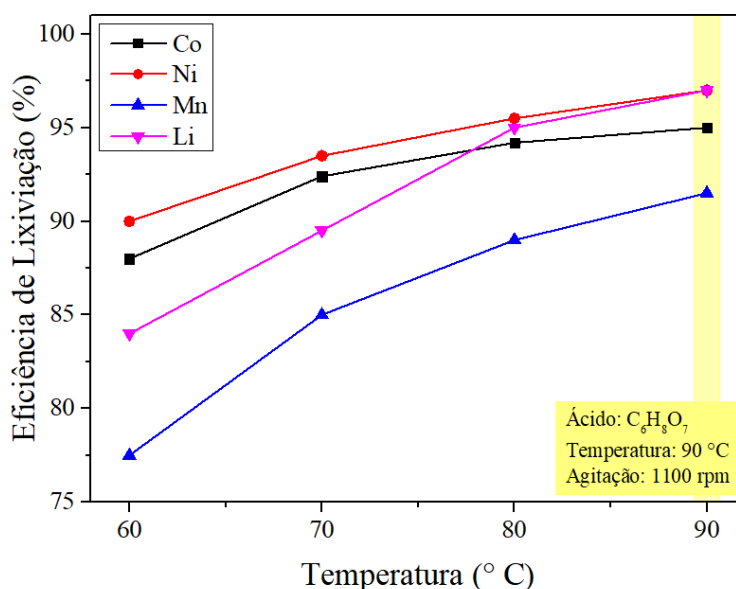
Adicionalmente, nota-se que a taxa de crescimento da eficiência de lixiviação tende a reduzir com o tempo, especialmente em temperaturas mais elevadas. Isso sugere que o processo se aproxima de um estado de equilíbrio dinâmico ou que limitações difusivas começam a predominar após determinado tempo de extração, sobretudo quando há exaustão do reagente na interface sólido-líquido. Em temperaturas mais baixas, a cinética do processo permanece limitante ao longo de todo o intervalo avaliado, o que é evidenciado pelo crescimento linear da eficiência sem atingir patamares elevados.

Considerando os parâmetros operacionais, a temperatura de 90 °C representa a condição ideal, uma vez que proporciona as maiores eficiências de lixiviação para ambos os metais em tempos relativamente curtos. Portanto, os dados obtidos confirmam a forte dependência térmica do processo de lixiviação e indicam que a otimização da temperatura é um parâmetro-chave para maximizar a recuperação de metais críticos em sistemas de reciclagem hidrometalúrgica. Esta etapa é especialmente relevante em abordagens que buscam minimizar o uso de reagentes agressivos, sendo a temperatura um fator compensatório para garantir alta eficiência com ácidos mais brandos, como o ácido cítrico utilizado neste estudo.

5.4.1.4 Definição das Condições Otimizadas com Ácido Cítrico

Os resultados demonstraram que, sob temperatura de 90 °C, todas as eficiências de lixiviação ultrapassaram o limite mínimo de 90% estipulado como critério técnico para viabilidade do processo. Em especial, o Li e o Ni apresentaram recuperação superior a 97%, enquanto o Co e o Mn atingiram 95% e 91%, respectivamente (Figura 37).

Figura 37: Influência da Temperatura na Eficiência de Lixiviação de Co, Ni, Mn e Li com Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$) a 80 min. Condições do procedimento: 2 mol L^{-1} por 80 min a 1100 rpm.



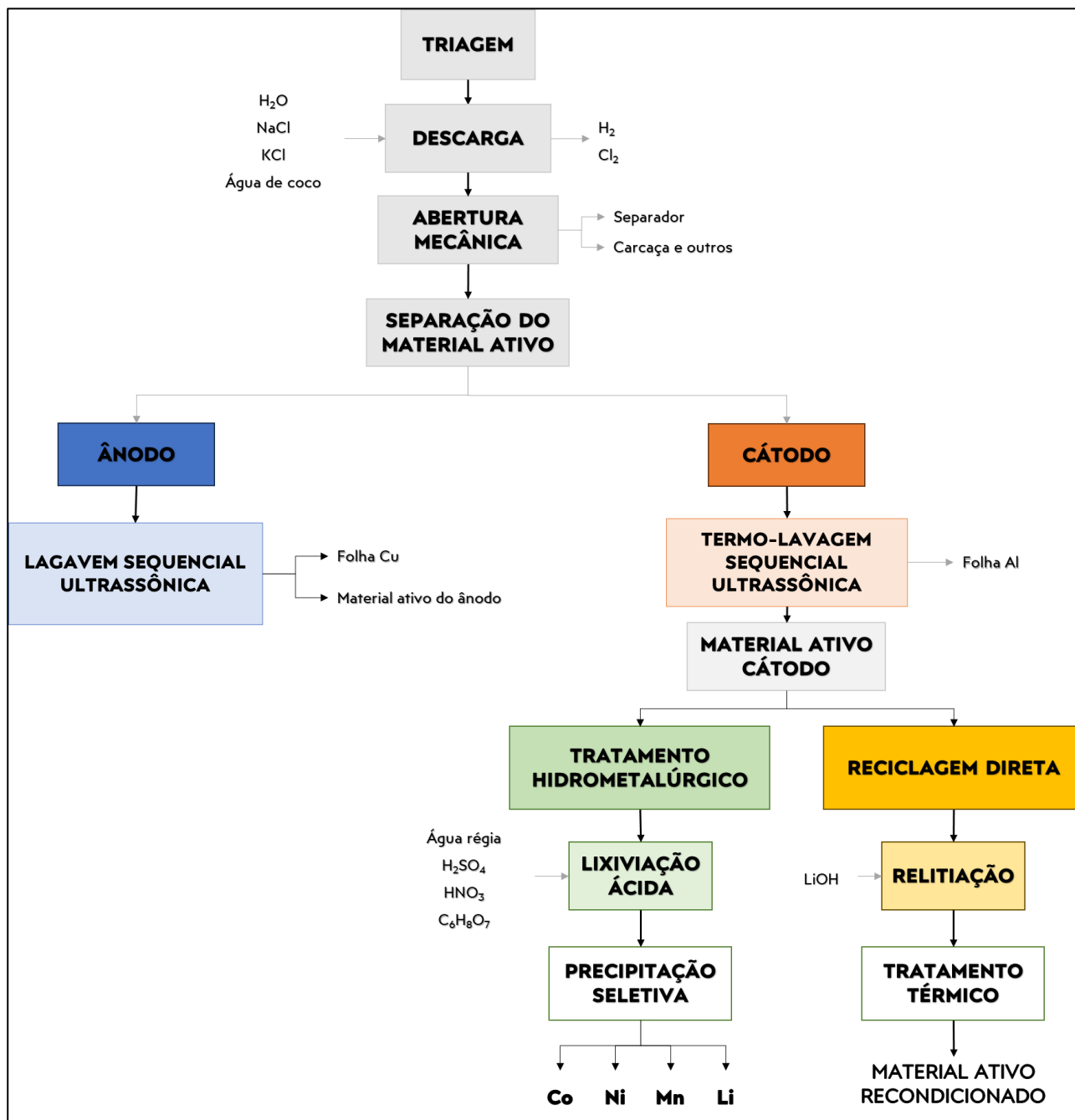
Esses resultados confirmam que, embora o desempenho do $C_6H_8O_7$ seja sensível ao controle térmico, sua aplicação sob parâmetros otimizados é plenamente eficaz para a extração simultânea dos principais metais presentes em materiais catódicos de LIBs. Assim, a combinação de ácido cítrico a 2 mol L^{-1} , temperatura de 90 °C e tempo de 80 min constitui uma rota tecnicamente robusta e alinhada com os princípios da Química Verde [62], [64], [179], [180].

5.5 RECICLAGEM DIRETA:

As etapas iniciais de descaracterização e separação do material ativo seguiram o mesmo protocolo adotado na rota hidrometalúrgica, diferenciando-se apenas na etapa final do

processo, conforme pode ser observado na Figura 38.

Figura 38: Fluxograma do Processo de Reciclagem Direta de LIBs com Separação e Recondicionamento do Material Ativo.



Nessa abordagem, o material ativo, em vez de ser submetido à lixiviação ácida com $C_6H_8O_7$ a 2 mol L^{-1} , $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 80 min sob agitação magnética, foi encaminhado para a etapa de

relitiação. Essa etapa consistiu na imersão do pó catódico em solução aquosa de LiOH, seguida de secagem e posterior tratamento térmico a fim de reincorporar o Li à estrutura original do composto NMC.

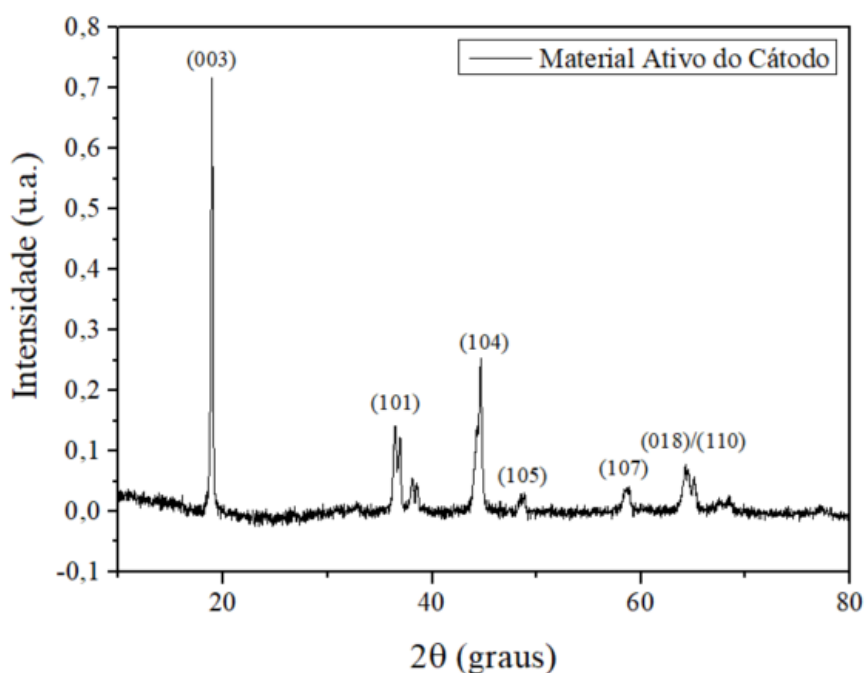
A eficiência do processo de reciclagem foi avaliada comparando a qualidade do material ativo recuperado destas baterias. Portanto, duas amostras foram analisadas, na primeira, o material sem nenhum tratamento e/ou purificação, e na segunda amostra submetida a relitiação.

5.5.1 Caracterização Inicial do Material Ativo

5.5.1.1 XRD

A Figura 39 exibe o difratograma de raios X do material ativo do cátodo, no qual se observam reflexões nítidas em posições características da estrutura do tipo α -NaFeO₂, com grupo espacial R-3m, típica das fases lamelares dos materiais NMC (LiNi_xMn_yCo_zO₂). Os principais picos localizados em $2\theta \approx 18,7^\circ$, $36,6^\circ$, $44,5^\circ$ e $64,7^\circ$ refletem boa cristalinidade e sugerem a manutenção da ordenação estrutural original, sem evidências significativas de formação de fases secundárias.

Figura 39: Difratograma de Raios X (XRD) do Material Ativo do Cátodo de uma LIB.

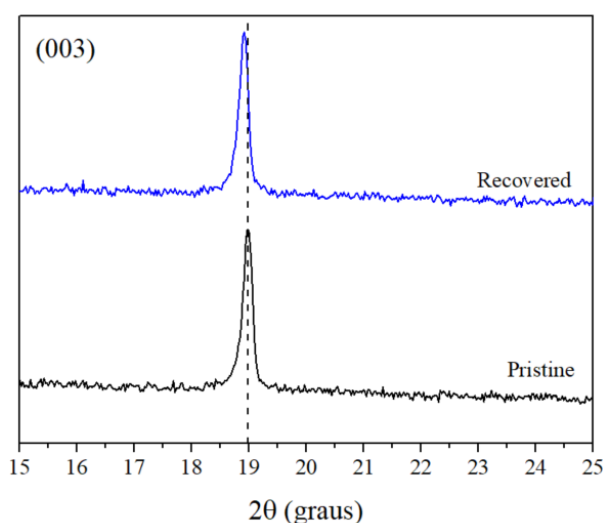


O padrão de difração obtido (Figura 39) revelou picos nítidos e bem definidos, destacando-se as reflexões (003), (104), (101), (006)/(102) e (018)/(110), com separação clara entre os casais de planos. Esses resultados confirmam a manutenção da fase lamelar característica da estrutura do material NMC ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$) sem indícios de amorfização ou formação de fases indesejadas. A relação entre os picos (003) e (104) é amplamente utilizada como indicador semiquantitativo da desordem catiônica (*cation mixing*), resultante da migração de íons Ni^{2+} para as camadas de Li. Essa migração, facilitada pela deficiência de Li^+ , provoca redução da intensidade do pico (003) e aumento do (104), afetando a mobilidade iônica e a estabilidade estrutural. No presente estudo, a razão $I(003)/I(104)$ foi de 0,91, valor inferior ao limiar de 1,2, geralmente associado a uma estrutura ordenada com baixa mistura catiônica. Esse resultado sugere a presença de desordem catiônica moderada, possivelmente induzida durante o processo de descarregamento eletroquímico ou nas etapas de separação física e tratamento térmico.

Ainda que a difração de raios X não permita quantificar diretamente a perda de Li, a diminuição da razão $I(003)/I(104)$, associada à ausência de amorfização, indica comprometimento parcial da ordenação estrutural com preservação da matriz cristalina. Essa evidência aponta para a viabilidade de reaproveitamento do material, desde que complementado por etapas de relitiação e reativação térmica, conforme preconizado nas rotas de reciclagem direta.

Para avaliar o efeito desses tratamentos, a Figura 40 apresentou a comparação do pico (003) em duas condições: material padrão (prístino) e material recuperado após reciclagem. A amostra padrão exibiu um pico intenso e simétrico, característico de uma estrutura altamente ordenada. Na amostra recuperada, observam-se leve deslocamento angular e redução da intensidade, compatível com perda parcial de Li e aumento da desordem catiônica.

Figura 40: Comparação do Pico (003) no Difratoograma de Raios X para o Material Ativo Catódico de Referência (*Pristine*) e Recuperado (*Recovered*).



Para a reintrodução de Li na estrutura do material ativo, a fim de reposicionar o pico (003) e aumentar a intensidade, foi realizada uma etapa de relitiação baseada em mistura úmida (*wet mixing*).

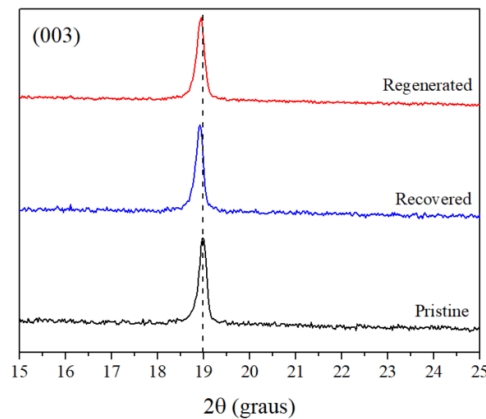
A quantidade de solução utilizada foi calculada de forma a garantir uma razão molar Li:Me⁸ de aproximadamente 1,05:1, o que representou um ligeiro excesso de Li frente ao total de metais de transição (Ni, Mn, Co) presentes na estrutura do NMC532. Essa proporção visou compensar possíveis perdas durante a reação e assegurar reincorporação eficiente dos íons Li⁺ nas camadas intersticiais, restaurando a ordenação catiônica e a mobilidade iônica necessárias ao bom desempenho eletroquímico.

A relitiação por mistura úmida apresentou como vantagem a maior área de contato entre o reagente e o substrato, facilita a difusão iônica e permite temperaturas mais brandas em comparação com métodos de estado sólido. Embora o processo não seja capaz de restaurar a estrutura por completo de forma isolada, ele constitui uma etapa fundamental na recuperação funcional do

⁸ A razão molar Li:Me refere-se à proporção entre os íons de Li (Li⁺) e os íons metálicos de transição (Me = Ni + Mn + Co) presentes na fórmula geral do NMC (LiNi_xMn_yCo_zO₂).

material catódico reciclado, podendo ser complementado por subsequente tratamento térmico de reativação [182], [183].

Figura 41: Comparação do Pico (003) no Difratoograma de Raios X para o Material Catódico de Referência (Pristine), Recuperado e Regenerado.



Esses resultados reforçam o papel estratégico da reativação na recuperação estrutural de materiais NMC e corroboram a eficácia das etapas propostas no protocolo de reciclagem direta. A evolução do pico (003), em termos de intensidade e posição, constitui um parâmetro-chave para o monitoramento da integridade estrutural ao longo do ciclo de reaproveitamento do material catódico.

Observou-se que as alterações nos picos dos difratogramas (Figuras 40 e 41) entre a amostra de referência e a amostra recuperada são mínimas. Essa semelhança estrutural pode ser atribuída ao fato de que as baterias apreendidas pela Receita Federal eram novas e não haviam passado por ciclos de carga e descarga, que é o principal fator associado à degradação estrutural do material catódico. Assim, eventuais variações observadas nos picos, como alargamento ou redução de intensidade, são provavelmente decorrentes dos procedimentos de pré-tratamento empregados, incluindo a descarga eletroquímica em solução aquosa (NaCl, KCl ou água de coco), abertura mecânica e separação do material ativo via protocolo da Técnica de Lavagem Sequencial Ultrassônica.

Diante desse cenário específico, no qual a integridade estrutural do material é preservada e os danos decorrem apenas de etapas controladas de processamento, a rota de reciclagem

mais indicada para as baterias aprendidas pela RFB é a reciclagem direta, que visa restaurar o desempenho eletroquímico por meio de tratamentos físicos e químicos sem desmontar completamente a estrutura cristalina original.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho propôs e validou uma rota de reciclagem sustentável para LIBs, com foco na eficiência técnica, redução de impactos ambientais e reaproveitamento de resíduos. Abaixo, são apresentadas as conclusões relacionadas a cada um dos objetivos específicos.

1. **Investigar a viabilidade do uso de água de coco industrializada como solução eletrolítica alternativa para a descarga de LIBs:** Quando comparada a soluções convencionais de NaCl e KCl em concentrações molares equivalentes, a água de coco apresentou desempenho superior em termos de tempo de descarga, atribuído à sua elevada condutividade iônica e à presença de múltiplos cátions de alta mobilidade. Além da eficiência eletroquímica, destacou-se pela estabilidade do processo, pela segurança operacional observada durante os ensaios e pelo potencial de reaproveitamento de um resíduo orgânico abundante e frequentemente descartado. Esses fatores convergem para caracterizar a água de coco como uma alternativa sustentável e ambientalmente eficiente, especialmente em contextos que priorizam controle, segurança e baixo impacto ambiental, ainda que não exijam descargas em tempo reduzido.
2. **Rota de Separação do Material Ativo Livre de Solventes:** Foram desenvolvidas rotas de separação eficientes e ambientalmente seguras. A Lavagem Ultrassônica removeu grafite do ânodo com até 99,6% de eficiência, e a Técnica Lavagem Térmica-ultrassônica aplicada ao cátodo atingiu 82% de recuperação, mesmo sem o uso de NMP ou outros reagentes tóxicos. As análises confirmaram a integridade estrutural dos materiais recuperados, validando a viabilidade técnica da separação física adaptada às propriedades de cada eletrodo.
3. **Otimizar o processo hidrometalúrgico de lixiviação para recuperação de metais críticos presentes em LIBs:** O ácido cítrico e o ácido sulfúrico, ambos a 2 mol L^{-1} e a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, atingiram mais de 95% de extração de Co, Ni, Mn e Li. Apesar do desempenho levemente superior ao do H_2SO_4 , o $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ foi favorecido por sua baixa toxicidade e origem renovável. A lixiviação

demonstrou ser dependente da temperatura e especialmente sensível à cinética no caso do Co, confirmando a viabilidade de alternativas verdes à hidrometalurgia convencional.

4. Estabelecer um protocolo de reciclagem direta para baterias apreendidas pela Receita

Federal do Brasil: A estrutura do material ativo recuperado apresentou ordenação lamelar preservada, com discreta desordem catiônica. A relitiação por mistura úmida restaurou parcialmente a estrutura, e a reciclagem direta mostrou-se adequada, evitando processos destrutivos e reduzindo consumo de reagentes e geração de efluentes. Como as baterias apreendidas são novas, a reciclagem direta por meio da relitiação úmida promove a recuperação do material ativo para inserção em cadeias produtivas.

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a viabilidade técnica de rotas de reciclagem compatíveis com a composição e o estado físico-químico das LIBs ao fim de sua vida útil. As estratégias propostas incluem descarregamento com reaproveitamento de resíduos orgânicos, separação físico-química sem o uso de solventes tóxicos, lixiviação seletiva com ácidos de menor impacto e regeneração estrutural por relitiação. Esse conjunto de abordagens contribui para a redução do consumo de reagentes perigosos, da geração de efluentes e do reaproveitamento de rejeito agroalimentar como insumo. O protocolo integrado permitiu a recuperação funcional de materiais catódicos com preservação parcial da estrutura cristalina, confirmando sua aplicabilidade em contextos de reciclagem direta.

REFERÊNCIAS

- [1] M. S. Whittingham, “M. Stanley Whittingham,” *Electrochem. Soc. Interface*, 2019, doi: 10.1149/2.f03194if.
- [2] M. S. Whittingham, “Showed That Lithium Self-Diffusion Is,” vol. 192, 1976, [Online]. Available: <https://science.sciencemag.org/content/192/4244/1126/tab-pdf>.
- [3] M. S. Whittingham, “Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry,” *Science (80-.)*, vol. 192, no. 4244, pp. 1126–1127, Jun. 1976, doi: 10.1126/SCIENCE.192.4244.1126.
- [4] M. Temming and J. Lambert, “How lithium-ion batteries work — and why their chemistry made them so hard to develop,” 2019. <https://www.sciencenews.org/article/lithium-ion-battery-chemistry-nobel-prize> (accessed May 19, 2023).
- [5] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, “Li_xCoO₂ (2,” *Solid State Ionics*, vol. 3–4, pp. 171–174, 1981, [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273881900771>.
- [6] A. Yoshino, “The birth of the lithium-ion battery,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 24, pp. 5798–5800, 2012, doi: 10.1002/anie.201105006.
- [7] R. Yazami and P. Touzain, “A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators,” *J. Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 365–371, 1983, doi: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [8] Y. Bai, N. Muralidharan, Y. K. Sun, S. Passerini, M. Stanley Whittingham, and I. Belharouak, “Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport,” *Mater. Today*, vol. 41, no. December, pp. 304–315, 2020, doi: 10.1016/j.mattod.2020.09.001.
- [9] T. Sasaki, Y. Ukyo, and P. Novák, “Memory effect in a lithium-ion battery,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 6, pp. 569–575, 2013, doi: 10.1038/nmat3623.
- [10] R. Bollini, “Understanding Memory Effect in Lithium-ion Batteries,” 2022. <https://evreporter.com/understanding-memory-effect-in-lithium-ion-batteries/> (accessed Jul. 27, 2023).
- [11] M. Chen *et al.*, “Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries,” *Joule*, vol. 3, no. 11, pp. 2622–2646, 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.09.014.
- [12] D. Chen, S. Rao, D. Wang, H. Cao, W. Xie, and Z. Liu, “Synergistic leaching of valuable metals from spent Li-ion batteries using sulfuric acid- L-ascorbic acid system,” *Chem. Eng.*

J., vol. 388, no. February, p. 124321, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124321.

- [13] I. Samarukha, “Recycling strategies for End-of-Life Li-ion Batteries from Heavy Electric Vehicles,” 2020.
- [14] F. Arshad *et al.*, “A Comprehensive Review of the Advancement in Recycling the Anode and Electrolyte from Spent Lithium Ion Batteries,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 36, pp. 13527–13554, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04940.
- [15] M. S. Whittingham, “Lithium Batteries and Cathode Materials,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4301, Oct. 2004, doi: 10.1021/CR020731C.
- [16] D. C. R. Espinosa, A. M. Bernardes, and J. A. S. Tenório, “An overview on the current processes for the recycling of batteries,” *J. Power Sources*, vol. 135, no. 1–2, pp. 311–319, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.083.
- [17] B. K. Biswal, U. U. Jadhav, M. Madhaiyan, L. Ji, E. H. Yang, and B. Cao, “Biological Leaching and Chemical Precipitation Methods for Recovery of Co and Li from Spent Lithium-Ion Batteries,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 9, pp. 12343–12352, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02810.
- [18] S. P. Barik, G. Prabakaran, and B. Kumar, “An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 222–226, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.11.004.
- [19] S. P. Barik, G. Prabakaran, and L. Kumar, “Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study,” *J. Clean. Prod.*, vol. 147, pp. 37–43, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.095.
- [20] X. Chen, L. Cao, D. Kang, J. Li, T. Zhou, and H. Ma, “Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium,” *Waste Manag.*, vol. 80, pp. 198–210, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.09.013.
- [21] M. Mahmud, “Overview of Graphene as Promising Electrode materials for Li-ion Battery,” *SSRN Electron. J.*, no. January, 2022, doi: 10.2139/ssrn.3996387.
- [22] S. K. Heiskanen, J. Kim, and B. L. Lucht, “Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries,” *Joule*, vol. 3, no. 10, pp. 2322–2333, 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.08.018.
- [23] H. Lee *et al.*, “Understanding the effects of diffusion coefficient and exchange current density on the electrochemical model of lithium-ion batteries,” *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 34, 2022, doi: 10.1016/j.coelec.2022.100986.

- [24] Z. Geng, Y. C. Chien, M. J. Lacey, T. Thiringer, and D. Brandell, "Validity of solid-state Li⁺ diffusion coefficient estimation by electrochemical approaches for lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 404, pp. 1–17, 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139727.
- [25] K. A. Murashko, *Thermal modelling of commercial lithium-ion batteries*, no. January. 2016.
- [26] C. Menale *et al.*, "Performance of Protection Devices Integrated into Lithium-Ion Cells during Overcharge Abuse Test," *Energies*, vol. 17, no. 19, pp. 1–17, 2024, doi: 10.3390/en17194785.
- [27] R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, and X. Feng, "Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. July, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/srep30248.
- [28] X. Han *et al.*, "Operando monitoring of dendrite formation in lithium metal batteries via ultrasensitive tilted fiber Bragg grating sensors," *Light Sci. Appl.*, vol. 13, no. 1, 2024, doi: 10.1038/s41377-023-01346-5.
- [29] X. Han *et al.*, "Manipulation of lithium dendrites based on electric field relaxation enabling safe and long-life lithium-ion batteries," *Nat. Commun.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–11, 2025, doi: 10.1038/s41467-025-58818-y.
- [30] HIOKI, "Lithium-ion Battery Production and Testing." p. 1, 2021.
- [31] W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, Y. Zhang, and Z. Sun, "A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 1504–1521, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03811.
- [32] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, and R. Serna-Guerrero, "A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective," *Batteries*, vol. 5, no. 4, pp. 5–7, 2019, doi: 10.3390/batteries5040068.
- [33] K. Richa, C. W. Babbitt, G. Gaustad, and X. Wang, "A future perspective on lithium-ion battery waste flows from electric vehicles," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 83, no. 2014, pp. 63–76, 2014, doi: 10.1016/j.resconrec.2013.11.008.
- [34] X. Zheng *et al.*, "A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries," *Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 361–370, 2018, doi: 10.1016/j.eng.2018.05.018.
- [35] R. Sommerville, P. Zhu, M. A. Rajaeifar, O. Heidrich, V. Goodship, and E. Kendrick, "A qualitative assessment of lithium ion battery recycling processes," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 165, no. July 2020, p. 105219, 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105219.
- [36] Y. Chen *et al.*, "A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards," *J. Energy Chem.*, vol. 59, pp. 83–99, 2021, doi:

10.1016/j.jechem.2020.10.017.

- [37] K. M. Winslow, S. J. Laux, and T. G. Townsend, "A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 129, no. November 2017, pp. 263–277, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.11.001.
- [38] V. Chandran *et al.*, "Comprehensive review on recycling of spent lithium-ion batteries," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.03.744.
- [39] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 388–403, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.031.
- [40] Y. Miao, P. Hynan, A. Von Jouanne, and A. Yokochi, "Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements," *Energies*, vol. 12, no. 6, 2019, doi: 10.3390/en12061074.
- [42] S. Xiaodong and V. Ishchenko, "Environmental Impact Analysis of Waste Lithium-Ion Battery Cathode Recycling," *J. Ecol. Eng.*, vol. 25, no. 7, pp. 352–358, 2024, doi: 10.12911/22998993/189187.
- [43] E. M. Melchor-Martínez, R. Macias-Garbett, A. Malacara-Becerra, H. M. N. Iqbal, J. E. Sosa-Hernández, and R. Parra-Saldívar, "Environmental impact of emerging contaminants from battery waste: A mini review," *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 3, no. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.cscee.2021.100104.
- [44] L. C. Casals, B. A. García, F. Aguesse, and A. Iturrondobeitia, "Second life of electric vehicle batteries: relation between materials degradation and environmental impact," *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 22, no. 1, pp. 82–93, 2017, doi: 10.1007/s11367-015-0918-3.
- [45] E. Martinez-Laserna *et al.*, "Technical Viability of Battery Second Life: A Study from the Ageing Perspective," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 54, no. 3, pp. 2703–2713, 2018, doi: 10.1109/TIA.2018.2801262.
- [46] C. Heymans, S. B. Walker, S. B. Young, and M. Fowler, "Economic analysis of second use electric vehicle batteries for residential energy storage and load-levelling," *Energy Policy*, vol. 71, pp. 22–30, 2014, doi: 10.1016/j.enpol.2014.04.016.
- [47] S. Bobba *et al.*, *Sustainability Assessment of Second Life Application of Automotive Batteries*. 2018.
- [48] J. S. Edge *et al.*, "Lithium ion battery degradation: what you need to know," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 14, pp. 8200–8221, 2021, doi: 10.1039/d1cp00359c.
- [49] BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, e dá outras providências. *Diário*

Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Disponível em:

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm.

- [50] BRASIL. Decreto nº 10.936, de 12 de janeiro de 2022. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 13 jan. 2022. Disponível em:
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2022/decreto/D10936.htm.
- [51] BRASIL. Decreto nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020. Dispõe sobre a implementação de sistema de logística reversa de produtos eletroeletrônicos de uso doméstico e seus componentes. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 13 fev. 2020. Disponível em:
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/decreto/D10240.htm.
- [52] BRASIL. Decreto nº 11.413, de 13 de fevereiro de 2023. Institui a Estratégia Nacional de Logística Reversa e dá outras providências. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 14 fev. 2023. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2023/decreto/D11413.htm.
- [53] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 401, de 4 de novembro de 2008. Dispõe sobre o limite máximo de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e sobre os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 5 nov. 2008. Disponível em:
https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=570.
- [54] Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente E Dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). *Pilhas e baterias*. Brasília, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/emissoes-e-residuos/residuos/pilhas-e-baterias>.
- [55] Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Instrução Normativa nº 8, de 3 de setembro de 2012. Dispõe sobre critérios e procedimentos para o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 4 set. 2012.
- [56] P. Meshram, A. Mishra, Abhilash, and R. Sahu, “Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids – A review,” *Chemosphere*, vol. 242, p. 125291, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125291.
- [57] S. M. Shin, N. H. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, and Y. H. Kim, “Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes,” *Hydrometallurgy*, vol. 79, no. 3–4, pp. 172–181, 2005, doi: 10.1016/j.hydromet.2005.06.004.

- [58] F. Forte, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, M. Puzone, and D. Fontana, "Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 19, pp. 2232–2259, 2021, doi: 10.1080/10643389.2020.1776053.
- [59] X. Zhang, Y. Xie, X. Lin, H. Li, and H. Cao, "An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 15, no. 4, pp. 420–430, 2013, doi: 10.1007/s10163-013-0140-y.
- [60] X. Chen, Y. Chen, T. Zhou, D. Liu, H. Hu, and S. Fan, "Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries," *Waste Manag.*, vol. 38, no. 1, pp. 349–356, 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2014.12.023.
- [61] X. Chen, H. Ma, C. Luo, and T. Zhou, "Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid," *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 77–86, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.12.021.
- [62] X. Chen, J. Li, D. Kang, T. Zhou, and H. Ma, "A novel closed-loop process for the simultaneous recovery of valuable metals and iron from a mixed type of spent lithium-ion batteries," *Green Chem.*, vol. 21, no. 23, pp. 6342–6352, 2019, doi: 10.1039/c9gc02844g.
- [63] E. Fan *et al.*, "Selective Recovery of Li and Fe from Spent Lithium-Ion Batteries by an Environmentally Friendly Mechanochemical Approach," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 8, pp. 11029–11035, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02503.
- [64] L. Chen *et al.*, "Engineering a tandem leaching system for the highly selective recycling of valuable metals from spent Li-ion batteries," *Green Chem.*, vol. 23, no. 5, pp. 2177–2184, 2021, doi: 10.1039/d0gc03820b.
- [65] C. Liu, J. Lin, H. Cao, Y. Zhang, and Z. Sun, "Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review," *J. Clean. Prod.*, vol. 228, no. 1, pp. 801–813, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.304.
- [66] Y. Ma *et al.*, "A promising selective recovery process of valuable metals from spent lithium ion batteries via reduction roasting and ammonia leaching," *J. Hazard. Mater.*, vol. 402, no. July 2020, p. 123491, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123491.
- [67] L. P. He, S. Y. Sun, X. F. Song, and J. G. Yu, "Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning," *Waste Manag.*, vol. 46, pp. 523–528, 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.08.035.
- [68] N. B. Horeh, S. M. Mousavi, and S. A. Shojaosadati, "Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus Niger*," *J. Power Sources*, vol.

320, pp. 257–266, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.104.

- [69] S. Kim *et al.*, “A Comprehensive Review on the Pretreatment Process in Lithium-ion Battery Recycling,” *J. Clean. Prod.*, vol. 294, p. 126329, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126329.
- [70] F. Larouche *et al.*, “Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-Ion batteries and beyond,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 3, 2020, doi: 10.3390/ma13030801.
- [71] X. Lai *et al.*, “Turning waste into wealth: A systematic review on echelon utilization and material recycling of retired lithium-ion batteries,” *Energy Storage Mater.*, vol. 40, no. April, pp. 96–123, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.05.010.
- [72] R. Gao, C. Sun, L. Xu, T. Zhou, L. Zhuang, and H. Xie, “Recycling LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ material from spent lithium-ion batteries by oxalate co-precipitation,” *Vacuum*, vol. 173, p. 109181, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.VACUUM.2020.109181.
- [73] J. Guan *et al.*, “Mechanochemical Process Enhanced Cobalt and Lithium Recycling from Wasted Lithium-Ion Batteries,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 1026–1032, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02337.
- [74] X. Chen, D. Kang, J. Li, T. Zhou, and H. Ma, “Gradient and facile extraction of valuable metals from spent lithium ion batteries for new cathode materials re-fabrication,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 389, no. December 2019, p. 121887, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121887.
- [75] D. Cavaliere, A. Ikezawa, T. Okajima, and H. Arai, “Diagnosis of Li-ion battery degradation based on resistive and diffusion-related transient voltage changes at early stage of discharge,” *J. Power Sources*, vol. 603, no. January, p. 234441, 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234441.
- [76] H. Rouhi, R. Serna-Guerrero, and A. Santasalo-Aarnio, “Electrochemical discharge of Li-ion batteries - A methodology to evaluate the potential of discharge electrolytes without corrosion,” *J. Energy Storage*, vol. 55, no. PC, p. 105734, 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.105734.
- [77] S. D. Raut *et al.*, “Coconut-Water-Mediated Carbonaceous Electrode: A Promising Eco-Friendly Material for Bifunctional Water Splitting Application,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 19, pp. 12623–12630, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00641.
- [78] M. M. Torabian, M. Jafari, and A. Bazargan, “Discharge of lithium-ion batteries in salt solutions for safer storage, transport, and resource recovery,” *Waste Manag. Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 402–409, 2022, doi: 10.1177/0734242X211022658.
- [79] E. Urtnasan and J. P. Wang, “Iron bed accelerator for discharging cylindrical NCA battery in salt solution,” *Int. J. Innov. Res. Sci. Stud.*, vol. 8, no. 1, pp. 94–104, 2025, doi:

10.53894/ijirss.v8i1.3575.

- [80] X. Wang, G. Gaustad, and C. W. Babbitt, “Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation,” *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 204–213, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.10.026.
- [81] L. P. Yao, Q. Zeng, T. Qi, and J. Li, “An environmentally friendly discharge technology to pretreat spent lithium-ion batteries,” *J. Clean. Prod.*, vol. 245, p. 118820, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118820.
- [82] N. Vieceli, C. A. Nogueira, C. Guimarães, M. F. C. Pereira, F. O. Durão, and F. Margarido, “Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite,” *Waste Manag.*, vol. 71, pp. 350–361, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2017.09.032.
- [83] X. Song *et al.*, “Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 8, pp. 4783–4790, 2017, doi: 10.1039/C6RA27210J.
- [84] L. Brückner, J. Frank, and T. Elwert, “Industrial recycling of lithium-ion batteries—A critical review of metallurgical process routes,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 8, pp. 1–29, 2020, doi: 10.3390/met10081107.
- [85] G. Zhang, X. Yuan, Y. He, H. Wang, T. Zhang, and W. Xie, “Recent advances in pretreating technology for recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 406, no. 1, p. 124332, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124332.
- [86] P. Liu, L. Xiao, Y. Tang, Y. Chen, L. Ye, and Y. Zhu, “Study on the reduction roasting of spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode materials,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 136, no. 3, pp. 1323–1332, 2019, doi: 10.1007/s10973-018-7732-7.
- [87] K. He, Z. Y. Zhang, L. Alai, and F. S. Zhang, “A green process for exfoliating electrode materials and simultaneously extracting electrolyte from spent lithium-ion batteries,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 375, no. March, pp. 43–51, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.120.
- [88] D. Dutta *et al.*, “Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 200, no. February, pp. 327–334, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.02.022.
- [89] W. Gao *et al.*, “Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 3, pp. 1662–1669, 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b03320.
- [90] E. Fan *et al.*, “Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond:

- Challenges and Future Prospects,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 14, pp. 7020–7063, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00535.
- [91] S. Kim *et al.*, “A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling,” *J. Clean. Prod.*, vol. 294, p. 126329, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126329.
- [92] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, and S. M. Shin, “Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272,” *Hydrometallurgy*, vol. 100, no. 3–4, pp. 168–171, 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.10.010.
- [93] L. Gaines, “Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 17, p. e00068, 2018, doi: 10.1016/j.susmat.2018.e00068.
- [94] X. Chen, C. Luo, J. Zhang, J. Kong, and T. Zhou, “Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 12, pp. 3104–3113, 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01000.
- [95] X. Chen *et al.*, “Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 75, pp. 459–468, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.01.021.
- [96] Y. Yao, M. Zhu, Z. Zhao, B. Tong, Y. Fan, and Z. Hua, “Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 11, pp. 13611–13627, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03545.
- [97] X. Zhang *et al.*, “Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 19, pp. 7239–7302, 2018, doi: 10.1039/c8cs00297e.
- [98] Y. Guo, F. Li, H. Zhu, G. Li, J. Huang, and W. He, “Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl),” *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 227–233, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.11.036.
- [99] L. Li *et al.*, “Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 218, pp. 21–27, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.068.
- [100] L. P. He, S. Y. Sun, Y. Y. Mu, X. F. Song, and J. G. Yu, “Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using l -Tartaric Acid as a Leachant,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 714–721, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02056.
- [101] S. Dhiman and B. Gupta, “Partition studies on cobalt and recycling of valuable metals from waste Li-ion batteries via solvent extraction and chemical precipitation,” *J. Clean. Prod.*, vol.

225, pp. 820–832, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.04.004.

- [102] L. P. He, S. Y. Sun, X. F. Song, and J. G. Yu, “Leaching process for recovering valuable metals from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 64, pp. 171–181, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.02.011.
- [103] J. Dewulf *et al.*, “Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 54, no. 4, pp. 229–234, 2010, doi: 10.1016/j.resconrec.2009.08.004.
- [104] H. Ku *et al.*, “Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 313, no. March, pp. 138–146, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.062.
- [105] A. S. Amarasekara, D. Wang, and A. B. Shrestha, “Efficient Leaching of Metal Ions from Spent Li-Ion Battery Combined Electrode Coatings Using Hydroxy Acid Mixtures and Regeneration of Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide,” *Batteries*, vol. 10, no. 6, 2024, doi: 10.3390/batteries10060170.
- [106] D. Kaiser, S. Pavón, and M. Bertau, “Recovery of Al, Co, Cu, Fe, Mn, and Ni from Spent LIBs after Li Selective Separation by the COOL-Process. Part 1: Leaching of Solid Residue from COOL-Process,” *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 93, no. 11, pp. 1833–1839, 2021, doi: 10.1002/cite.202100098.
- [107] Yuliusman, R. Fajaryanto, A. Nurqomariah, and Silvia, “Acid leaching and kinetics study of cobalt recovery from spent lithium-ion batteries with nitric acid,” *E3S Web Conf.*, vol. 67, no. January, 2018, doi: 10.1051/e3sconf/20186703025.
- [108] K. K. Jena, A. Alfantazi, and A. T. Mayyas, “Comprehensive Review on Concept and Recycling Evolution of Lithium-Ion Batteries (LIBs),” *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 22, pp. 18257–18284, 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02489.
- [109] H. Chen *et al.*, “Leaching of cathode materials from spent lithium-ion batteries by using a mixture of ascorbic acid and HNO_3 ,” *Hydrometallurgy*, vol. 205, no. January, p. 105746, 2021, doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105746.
- [110] M. Aaltonen, C. Peng, B. P. Wilson, and M. Lundström, “Leaching of metals from spent lithium-ion batteries,” *Recycling*, vol. 2, no. 4, 2017, doi: 10.3390/recycling2040020.
- [111] L. Ren *et al.*, “Recovery of Li, Ni, Co and Mn from spent lithium-ion batteries assisted by organic acids: Process optimization and leaching mechanism,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 31, no. 3, pp. 518–530, 2024, doi: 10.1007/s12613-023-2735-1.
- [112] L. Li *et al.*, “Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as

- leaching reagents and environmental assessment,” *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 180–189, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.089.
- [113] J. C. Y. Jung, P. C. Sui, and J. Zhang, “A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments,” *J. Energy Storage*, vol. 35, no. January, p. 102217, 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102217.
- [114] J. C. Y. Jung, P. C. Sui, and J. Zhang, “A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments,” *J. Energy Storage*, vol. 35, no. December 2020, p. 102217, 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102217.
- [115] Y. He, T. Zhang, F. Wang, G. Zhang, W. Zhang, and J. Wang, “Recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation,” *J. Clean. Prod.*, vol. 143, pp. 319–325, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.12.106.
- [116] A. Heydarian, S. M. Mousavi, F. Vakilchap, and M. Baniasadi, “Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries,” *J. Power Sources*, vol. 378, no. November 2017, pp. 19–30, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.009.
- [117] J. MALOOLEY, “Breakthrough research makes battery recycling more economical | Argonne National Laboratory,” 2021.
- [118] C. Averion, F. C. Mendoza, F. Joe Ortiz, and F. J. Balinado, “Development of an Electrolytic Cell Using Coconut (*Cocos Nucifera*) Water as an Electrolyte for Perimeter Lighting,” *J. Eng. Comput. Stud.*, vol. 4, no. 2, pp. 28–33, 2019.
- [119] V. Valensia *et al.*, “The Effect of Comparison of Soybeans and Coconut Water on Bio-Battery Electrical Power,” *Indones. J. Multidisciplinary Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 17–22, 2021, doi: 10.17509/ijomr.v1i1.33668.
- [120] U. T. Abdurrahman and A. Saepudin, “Coconut Shell Activated Carbon Super Capacitor Using Various Aqueous and Organic Electrolytes to Enhance Electrochemical Pseudocapacitance,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1477, no. 5, 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1477/5/052007.
- [121] S. T. Thadathil, “A comprehensive review of chemical composition and nutritional health benefits of coconut water,” vol. 12, no. 9, pp. 343–550, 2023, [Online]. Available: www.thepharmajournal.com.
- [122] “Post Harvest Management of Horticultural Crops,” *Post Harvest Management of Horticultural Crops*. 2021, doi: 10.22271/ed.book.1352.
- [123] J. W. H. Yong, L. Ge, Y. F. Ng, and S. N. Tan, “The chemical composition and biological

properties of coconut (*Cocos Nucifera* L.) water,” *Molecules*, vol. 14, no. 12, pp. 5144–5164, 2009, doi: 10.3390/molecules14125144.

- [124] A. C. Kannangara, V. Chandrajith, and K. Ranaweera, “Comparative analysis of coconut water in four different maturity stages,” ~ 1814 ~ *J. Pharmacogn. Phytochem.*, vol. 7, no. 3, pp. 1814–1817, 2018.
- [125] J. C. Jackson, A. Gordon, G. Wizzard, K. McCook, and R. Rolle, “Changes in chemical composition of coconut (*Cocos nucifera*) water during maturation of the fruit,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 84, no. 9, pp. 1049–1052, 2004, doi: 10.1002/jsfa.1783.
- [126] B. He *et al.*, “A Comprehensive Review of Lithium-Ion Battery (LiB) Recycling Technologies and Industrial Market Trend Insights,” *Recycling*, vol. 9, no. 1, 2024, doi: 10.3390/recycling9010009.
- [127] IMARC Group, “Coconut Water Market Report 2024–2033,” 2024. [Online]. Available: <https://www.imarcgroup.com/coconut-water-market>.
- [128] Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). *Relatório de avaliação dos impactos de tecnologias geradas pela Embrapa*. Brasília, DF: Embrapa, 2019. p. 28–31.
- [129] K. D. C. Rocha, M. S. Ferreira, and C. E. R. Garcia, “Produção e produtos à base de coco (*Cocos nucifera* L.): uma revisão / Production and products based on coconut (*Cocos nucifera* L.): a review,” *Brazilian Journal of Development*, vol. 8, no. 5. pp. 41476–41491, 2022, doi: 10.34117/bjdv8n5-573.
- [130] ABIR, “Água de Coco – Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não Alcoólicas (ABIR).” <https://abir.org.br/o-setor/bebidas/agua-de-coco/>.
- [131] Â. Froehlich, “Água de Coco: Aspectos Nutricionais, Microbiológicos e de Conservação,” *Saúde e Pesqui.*, vol. 8, no. 1, p. 175, 2015, doi: 10.17765/1983-1870.2015v8n1p175-181.
- [132] MAPA, “Mapa publica padrões de identidade e qualidade para água de coco,” 2020. <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/mapa-publica-norma-com-padroes-de-identidade-e-qualidade-para-agua-de-coco>.
- [133] P. Roberto and D. E. B. Salomão, “Conservação de água de coco por refrigeração * paulo roberto de Barros salomão david ** zelyta de faro fernandes ***,” pp. 1–12, 1998.
- [134] CEASA-PE / Embrapa Agroindústria Tropical, “A forma de conservação de água de coco verde,” 2013. <https://www.ceasape.org.br/noticias/a-forma-de-conservacao-de-agua-de-coco-verde-2>.
- [135] Hiperbaric, “Novel Approach Extends Shelf Life of Coconut Water Using Combined Nonthermal Technologies,” 2025. <https://www.hiperbaric.com/en/novel-approach-extends->

shelf-life-of-coconut-water-using-combined-nonthermal-technologies/.

- [136] N. K. Mahnot, K. Gupta, and C. L. Mahanta, “Shelf life enhancement and associated quality and sensory changes on refrigerated storage of tender coconut water subjected to non-thermal microfiltration and treated with additives,” *J. Food Sci. Technol.*, vol. 56, no. 7, pp. 3408–3421, 2019, doi: 10.1007/s13197-019-03825-3.
- [137] H. R. Regatieri, O. H. A. Junior, and J. R. C. Salgado, “Systematic Review of Lithium-Ion Battery Recycling Literature Using ProKnow-C and Methodi Ordinatio,” *Energies*, vol. 15, no. 4, pp. 1–26, 2022, doi: 10.3390/en15041485.
- [138] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, and B. Liang, “A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries,” *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 512–527, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.074.
- [139] B. Swain, “Recovery and recycling of lithium: A review,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, no. 2017, pp. 388–403, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.031.
- [140] J. Hu, J. Zhang, H. Li, Y. Chen, and C. Wang, “A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 351, pp. 192–199, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.093.
- [141] J. Li, G. Wang, and Z. Xu, “Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO₂/graphite lithium batteries,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 302, pp. 97–104, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.050.
- [142] M. Joulié, R. Laucournet, and E. Billy, “Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 551–555, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.128.
- [143] “Zeng, Xianlai - Recycling of Spent Lithium-Ion Battery - A Critical Review - 2014.pdf.” .
- [144] J. Ordoñez, E. J. Gago, and A. Girard, “Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 195–205, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.363.
- [145] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, “Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review,” *Hydrometallurgy*, vol. 150, pp. 192–208, 2014, doi: 10.1016/j.hydromet.2014.10.012.
- [146] L. Sun and K. Qiu, “Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 8, pp. 1575–1582, 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2012.03.027.

- [147] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, "Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching," *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 418–427, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.071.
- [148] X. Zeng, J. Li, and B. Shen, "Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid," *J. Hazard. Mater.*, vol. 295, no. 2015, pp. 112–118, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.064.
- [149] L. Chen, X. Tang, Y. Zhang, L. Li, Z. Zeng, and Y. Zhang, "Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 80–86, 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.010.
- [150] L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, and B. Wu, "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant," *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 288–293, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.026.
- [151] M. Contestabile, S. Panero, and B. Scrosati, "Laboratory-scale lithium-ion battery recycling process," *J. Power Sources*, vol. 92, no. 1–2, pp. 65–69, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00523-1.
- [152] H. Pinegar and Y. R. Smith, "Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries, Part I: Commercial Processes," *J. Sustain. Metall.*, vol. 5, no. 3, pp. 402–416, 2019, doi: 10.1007/s40831-019-00235-9.
- [153] A. Mayyas, D. Steward, and M. Mann, "The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 19, p. e00087, 2019, doi: 10.1016/j.susmat.2018.e00087.
- [154] C. S. dos Santos *et al.*, "A closed-loop process to recover Li and Co compounds and to resynthesize LiCoO₂ from spent mobile phone batteries," *J. Hazard. Mater.*, vol. 362, no. May 2018, pp. 458–466, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.039.
- [155] C. M. Costa, J. C. Barbosa, R. Gonçalves, H. Castro, F. J. Del Campo, and S. Lanceros-méndez, "Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries : Advances , challenges and opportunities," *Energy Storage Mater.*, vol. 37, no. January, pp. 433–465, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.02.032.
- [156] T. Punt, S. M. Bradshaw, P. van Wyk, and G. Akdogan, "The Efficiency of Black Mass Preparation by Discharge and Alkaline Leaching for LIB Recycling," *Minerals*, vol. 12, no. 6, 2022, doi: 10.3390/min12060753.
- [157] L. R. Bard, A.J.; Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. 2021.

- [158] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. 1999.
- [159] Y. Marcus, “Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking,” *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 3, pp. 1346–1370, 2009, doi: 10.1021/cr8003828.
- [160] R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*. New York: Dover Publications, 2002.
- [161] S. P. Barik, G. Prabaharan, and B. Kumar, “An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 222–226, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.11.004.
- [162] L. Li, R. Chen, F. Sun, F. Wu, and J. Liu, “Preparation of LiCoO₂ films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process,” *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 3–4, pp. 220–225, 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.04.013.
- [163] X. Li, J. Zhang, D. Song, J. Song, and L. Zhang, “Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries,” *J. Power Sources*, vol. 345, pp. 78–84, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.118.
- [164] B. Makuza, Q. Tian, X. Guo, K. Chattopadhyay, and D. Yu, “Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review,” *J. Power Sources*, vol. 491, no. November 2020, p. 229622, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229622.
- [165] T. Zhang, Y. He, L. Ge, R. Fu, X. Zhang, and Y. Huang, “Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 766–771, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.009.
- [166] J. Xiao, J. Guo, L. Zhan, and Z. Xu, “A cleaner approach to the discharge process of spent lithium ion batteries in different solutions,” *J. Clean. Prod.*, vol. 255, p. 120064, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120064.
- [167] S. Krämer, D. Weintz, M. Winter, I. Cekic-Laskovic, and M. Grünebaum, “Importance of High-Concentration Electrolytes for Lithium-Based Batteries,” *Encyclopedia*, vol. 5, no. 1, p. 20, 2025, doi: 10.3390/encyclopedia5010020.
- [168] T. Or, S. W. D. Gourley, K. Kaliyappan, A. Yu, and Z. Chen, “Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook,” *Carbon Energy*, vol. 2, no. 1, pp. 6–43, 2020, doi: 10.1002/cey2.29.
- [169] S. Sloop *et al.*, “A direct recycling case study from a lithium-ion battery recall,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 25, p. e00152, 2020, doi: 10.1016/j.susmat.2020.e00152.
- [170] Z. Cao *et al.*, “Efficient reuse of anode scrap from lithium-ion batteries as cathode for

- pollutant degradation in electro-Fenton process: Role of different recovery processes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 337, no. October 2017, pp. 256–264, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.12.104.
- [171] Y. Shi, G. Chen, and Z. Chen, “Effective regeneration of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles,” *Green Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 851–862, 2018, doi: 10.1039/c7gc02831h.
- [172] E. J. Shin *et al.*, “A green recycling process designed for LiFePO₄ cathode materials for Li-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 21, pp. 11493–11502, 2015, doi: 10.1039/c5ta02540k.
- [173] G. P. Nayaka, K. V. Pai, G. Santhosh, and J. Manjanna, “Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co,” *Hydrometallurgy*, vol. 161, pp. 54–57, 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.01.026.
- [174] EHS, “Aqua Regia Laboratory Safety Guideline,” *Harvard Environ. Heal. Saf.*, pp. 2–3, 2019, [Online]. Available: https://www.ehs.harvard.edu/sites/default/files/lab_safety_guideline_aqua_regia.pdf.
- [175] E. Gerold, C. Schinnerl, and H. Antrekowitsch, “Critical Evaluation of the Potential of Organic Acids for the Environmentally Friendly Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries,” *Recycling*, vol. 7, no. 1, 2022, doi: 10.3390/recycling7010004.
- [176] J. Willner *et al.*, “Direct Sonochemical Leaching of Li, Co, Ni, and Mn from Mixed Li-Ion Batteries with Organic Acids,” *Energies*, vol. 17, no. 16, pp. 1–16, 2024, doi: 10.3390/en17164055.
- [177] Unece, *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals. United Nations, New York and Geneva 2019. ST/SG/AC.10/30/Rev.8.* 2019.
- [178] T. Jarnerud, A. V. Karasev, and P. G. Jönsson, “Neutralization of acidic wastewater from a steel plant by using cao-containing waste materials from pulp and paper industries,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 10, 2021, doi: 10.3390/ma14102653.
- [179] J. Lin *et al.*, “Environmentally benign process for selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by using conventional sulfation roasting,” *Green Chem.*, vol. 21, no. 21, pp. 5904–5913, 2019, doi: 10.1039/c9gc01350d.
- [180] Y. Yang *et al.*, “Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process,” *Green Chem.*, vol. 20, no. 13, pp. 3121–3133, 2018, doi: 10.1039/c7gc03376a.
- [181] D. Prat *et al.*, “CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents,” *Green Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 288–296, 2015, doi: 10.1039/c5gc01008j.

- [182] P. Xu *et al.*, “Efficient Direct Recycling of Lithium-Ion Battery Cathodes by Targeted Healing,” *Joule*, vol. 4, no. 12, pp. 2609–2626, 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.10.008.
- [183] L. Zhang, Z. Xu, and Z. He, “Electrochemical Relithiation for Direct Regeneration of LiCoO₂ Materials from Spent Lithium-Ion Battery Electrodes,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 31, pp. 11596–11605, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c02854.