

# Otimização do processo de extração do pó de $\text{LiCoO}_2$ de catodos de baterias de íon-lítio por dissolução química

## Optimization of $\text{LiCoO}_2$ powder extraction process from cathodes of lithium-ion batteries by chemical dissolution

Lucas Evangelista Sita<sup>1</sup>; Stephany Pires da Silva<sup>2</sup>; Paulo Rogério Catarini da Silva<sup>3</sup>, Alexandre Urbano<sup>4</sup>; Jair Scarminio<sup>5</sup>

### Resumo

Um processo químico tem sido aplicado para extrair o pó de  $\text{LiCoO}_2$  do catodo de baterias descartadas de íon-lítio, por dissolução do ligante usado na aglutinação do pó e na sua adesão ao coletor de Al. Foram usados os solventes dimetilformamida (DMF) e N-metilpirrolidona (NMP) e otimizou-se o processo de dissolução sob quatro variáveis: área superficial das amostras do catodo, temperatura da solução, potência do banho de ultrassom e condição de agitação da solução. Verificou-se que as soluções de NMP são em geral mais eficientes para a extração do pó de  $\text{LiCoO}_2$  que as soluções de DMF. Soluções de NMP a 100 °C e sob agitação mecânica ou sob banho de ultrassom de baixa potência otimizam a extração de  $\text{LiCoO}_2$  neste solvente. Extração do pó do catodo com DMF são mais lentas e a eficiência da dissolução aumenta em solução sob banho de ultrassom de potência média e com o catodo picotado em áreas pequenas. O pó de  $\text{LiCoO}_2$  decantado pela dissolução com DMF pode ser separado por filtração, enquanto que o pó em suspensão na solução de NMP é separado por centrifugação.

**Paravras chave:** Baterias de íon-lítio. Extração de  $\text{LiCoO}_2$ . Reciclagem. Otimização de processo

### Abstract

A chemical process has been applied to extract  $\text{LiCoO}_2$  powder from cathodes of spent lithium-ion batteries by dissolution of the binder that agglutinate the powder particle each other as well to the Al collector surface. As solvents dimethylformamide (DMF) and N-methylpyrrolidone (NMP) were employed and the variables, cathode area, solution temperature, ultrasound bath power and solution stirring were chosen to optimize the extraction process. NMP solutions presented best results for powder extraction than DMF solutions. At 100 °C and under mechanical stirring or low power ultrasound bath NMP solution optimizes the binder dissolution. Powder extractions under DMF solutions are slow and an increase in the powder extraction efficiency was observed for crushed cathodes on solutions under ultrasound bath, at medium power. Filtration processes can separate the decanted  $\text{LiCoO}_2$  powder extracted upon DMF dissolution while the powder in suspension in the NMP solutions is separated by centrifugation techniques.

**Keywords:** Lithium-ion batteries.  $\text{LiCoO}_2$  extraction. Recycling. Process optimization

<sup>1</sup> Aluno de graduação do Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina

<sup>2</sup> Aluna de mestrado do Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina

<sup>3</sup> Técnico de nível superior do Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina

<sup>4</sup> Docente do Departamento de Física; Universidade Estadual de Londrina; aurbano@uel.br

<sup>5</sup> Docente do Departamento de Física; Universidade Estadual de Londrina; scarmini@uel.br

## Introdução

Desde a década de 1990 as baterias portáteis de íon-lítio (BIL) vêm progressivamente sendo utilizadas em tablets, notebooks, câmeras fotográficas e especialmente, em telefones celulares. Estas baterias têm uma vida média de 2 anos, após os quais, são descartadas (RYDH; SVÄRD, 2003). Uma típica BIL é quimicamente composta de solventes orgânicos e sais de Li no eletrólito; óxidos de Co ou Mn litiados, carbono, compostos orgânicos aglomerantes, Al e Cu metálicos nos eletrodos; além de aço, ligas de Al e polímeros no envólucro externo (EHRlich, 1995).

Assim, se descartadas de forma inadequada, as BIL podem ser uma fonte de contaminação ambiental (RYDH; SVÄRD, 2003).

Processos de reciclagem para estas baterias, visando o reaproveitamento dos seus componentes, vêm sendo desenvolvidos desde seu aparecimento no mercado, tanto como solução para as questões ambientais, sustentabilidade das fontes dos minérios de Co, Li e Mn (DEWULFA, 2012), mas também como uma opção economicamente lucrativa. Devido à relativa escassez dos minérios de Li e Co, os preços das commodities destes metais são de R\$ 17,79/Kg e R\$ 65,96/Kg, respectivamente (INFOMINE, 2014).

A grande maioria dos processos atuais de reciclagem das BIL baseia-se na trituração de grandes lotes de baterias, seguido de lixiviação para a dissolução dos componentes metálicos (Li e Co dos eletrodos, Fe do invólucro e Al e Cu dos coletores metálicos) e posterior extração química destes metais na forma de óxidos (XU, 2005) (LU, 2013). As etapas destes processos químicos geram efluentes, exigindo tratamento posterior para recuperação ou neutralização dos compostos químicos usados, ocasionando um aumento de custos na aplicação do processo (WANG, 2014).

Em uma BIL o material eletroativo do catodo é formado por pó de óxido de Co ou Mn litiado. Um

composto químico aglutinante, como o fluoreto de polivinilideno (PVDF), entre outros, atua como ligante entre as partículas do pó e deste com as duas faces do coletor metálico do catodo (fita de Al). O material eletroativo do anodo é formado por pó de C (grafite, nanotubos de C) aderente às duas faces da tira do coletor metálico de Cu (GEORGI-MASCHLER, 2012).

Recentemente desenvolvemos um processo intitulado termo-mecânico (TM), onde as BIL são abertas individualmente dando acesso aos seus eletrodos (SILVA, 2012). A aplicação do processo TM se mostrou 100% eficaz na extração do eletrólito e no descolamento do pó de C da tira de Cu do anodo. No entanto, eficiências entre 40 a 100% foram obtidas para o descolamento do pó de  $\text{LiCoO}_2$  do catodo de BIL.

Em vista disto, estudou-se a adoção de um processo misto, TM + químico, para a extração do material eletroativo dos catodos destas baterias. O processo químico adotado foi o uso de solventes para a dissolução do aglutinante do pó do catodo e, entre eles, optou-se pela dimetilformamida (DMF) e pelo N-metil-pirrolidona (NMP), por serem de uso conhecido entre as técnicas de reciclagem de BIL (CONTESTABILE, 2001) (WEIHUA, 2008).

Apesar destes compostos serem empregados no processo de extração do pó de  $\text{LiCoO}_2$  dos catodos de BIL, não existe na literatura informações detalhadas sobre como as soluções e os catodos são preparados para o processo de extração do pó.

Descrevemos neste trabalho os resultados obtidos para otimização do processo extração do pó de  $\text{LiCoO}_2$  de catodos de baterias portáteis de íon-lítio por meio de dissolução do composto ligante pelos solventes DMF e NMP, tendo como variáveis do processo de otimização a área das amostras do catodo, a temperatura da solução de DMF e NMP, a potência do banho de ultrassom usado para catalisar a reação de dissolução e o uso da agitação mecânica da solução.

## Procedimento Experimental

Os estudos foram realizados em baterias de telefone celular descartadas de uma marca comercial conhecida, em um modelo específico, com capacidade de carga nominal de 850 mAh, cedidas pela empresa Sercomtel Celular S.A. A Tabela 1 abaixo descreve a matriz das variáveis usadas nos ensaios de dissolução e as Tabelas 2 e 3 os ensaios realizados.

Os solventes usados para dissolução do ligante do catodo foram o dimetilformamida (J.T Barker, 99,98%) e o N-metil-pirrolidona (J.T Barker, 99%). As soluções de dissolução foram preparadas com os solventes não diluídos. As variáveis escolhidas para otimização do processo de extração do material eletroativo do catodo foram: a área das amostras de catodo na solução (A), a potência do banho de ultrassom (P), a temperatura da solução (T) e o uso ou não de agitação mecânica da solução (AM). Foram utilizados dois banhos de ultrassom, um de baixa potência (50 W) da Thorton Inpec Eletrônica Ltda., modelo T7 e outro de potência média (132 W), da Unique, modelo USC-1800 A. Nos ensaios de dissolução sob cavitação com ultrassom foram usados banhos de água de 1000 ml e soluções de 60 ml para ambos os solventes, em beakers de 150 ml. Os ensaios foram realizados em uma capela fechada sob fluxo de sucção vertical.

Nos ensaios de dissolução com NMP foram usados catodos de área fixa de 12  $\text{cm}^2$  de área (Tabela 3), isto porque em pré-testes de dissolução em catodos com esta dimensão e mesmo maiores, em soluções de NMP e DMF na temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) e sob agitação mecânica, observou-se que apenas a solução de NMP dissolvia o pó do catodo.

O tempo dos ensaios de dissolução foram todos de 1 hora. Os catodos usados nos ensaios retirados das BIL pelo processo TM estavam integralmente recobertos pelo  $\text{LiCoO}_2$  em ambas faces da tira de Al (coletor).

A eficiência do descolamento foi estimada qualitativamente, observando-se, após as reações de dissolução, a área da região onde o pó foi descolado do coletor de Al, a transparência ou opacidade da solução e a presença de pó decantado no fundo do becker. Assim eficiência no contexto deste trabalho é uma medida semi-quantitativa.

**Tabela 1.** Variáveis dos ensaios de dissolução com os solventes DMF e NMP. A: área de cada amostra do catodo picotado, P: potência do banho de ultrassom, T temperatura da solução, AM: agitação mecânica da solução.

DMF					
A ( $\text{cm}^2$ )	P (W)	T ( $^\circ\text{C}$ )	AM		
0,25	50	25	Sim		
1,00		65	Não		
2,25	132	25	Sim		
12				65	Não
				100	

Fonte: Lab Filmat/UEL.

**Tabela 2.** Ensaios de dissolução realizados com o solvente DMF.

Ensaio	A ( $\text{cm}^2$ )	P (W)	T ( $^\circ\text{C}$ )	AM
ED1	0,25	50	25	Não
	1,00			
	2,25			
ED2	0,25	132	25	Não
ED3	0,25	132	65	Não
ED4	0,25	Não	25	Sim

Fonte: Lab Filmat/UEL.

**Tabela 3.** Ensaios de dissolução realizados com o solvente NMP.

Ensaio	A ( $\text{cm}^2$ )	T ( $^\circ\text{C}$ )	AM	P (W)
EN1	12	25	Sim	Não
EN2	12	100	Sim	Não
EN3	12	65	Não	50

Fonte: Lab Filmat/UEL.

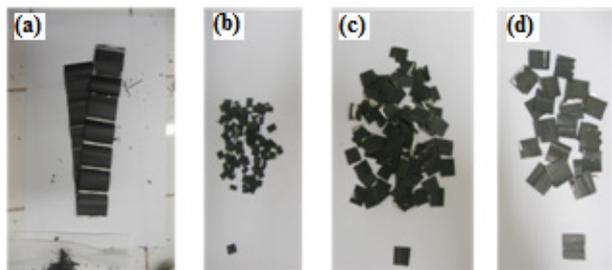
## Resultados e discussão

### 3.1 Amostras

Fotos das amostras usadas nos ensaios de descolamentos do pó de  $\text{LiCoO}_2$  do coletor de Al, descritos nas Tabelas 2 são mostradas na Figura 1: o catodo, retirado manualmente da bateria pelo processo TM, com o material eletroativo ( $\text{LiCoO}_2$ ) aderente às duas faces do coletor de Al ( $\text{LiCoO}_2/\text{Al}/\text{LiCoO}_2$ ) foi picotado em lotes de amostras de 3 diferentes dimensões: 0,25, 1,00 e 2,25  $\text{cm}^2$ , para os ensaios com o solvente DMF. Nos ensaios de dissolução com NMP as amostras foram cortadas em tamanho único de 12  $\text{cm}^2$  de área.

### 3.2 Dependência com a área das amostras, em solução de DMF

**Figura 1.** Catodo inteiro retirado das baterias (a), catodo picotado em amostras de 0,25  $\text{cm}^2$  (b), de 1,00  $\text{cm}^2$  (c) e 2,25  $\text{cm}^2$  (d).



Fonte: Lab Filmat/UEL.

Na Figura 2 são mostrados os resultados dos ensaios ED1 planejados para se analisar a dependência da quantidade de pó de  $\text{LiCoO}_2$  extraído do coletor de Al, em função dos três diferentes tamanhos de amostras do catodo, em uma solução de DMF, em banho de ultrassom, à temperatura ambiente e sem agitação mecânica, conforme a Tabela 2.

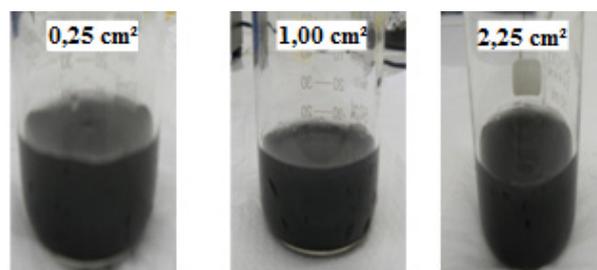
A Figura 2 mostra fotos das soluções após 1 hora de reação, para os três tamanhos de amostras. A cor escura é decorrente do pó de  $\text{LiCoO}_2$  em suspensão na solução.

Durante os ensaios, foi observado que o tempo para se formar a cor escura da solução foi de apenas

alguns minutos para as amostras de 0,25  $\text{cm}^2$ , enquanto que para as amostras de áreas maiores, este tempo foi cerca de 15 minutos. Após 30 minutos o processo de pulverização fica saturado e visualmente não se distingue alteração na cor da solução, durante os seguintes 30 minutos.

A conclusão geral é que o pó de  $\text{LiCoO}_2$  é mais eficientemente extraído do coletor de Al quando os catodos são picotados em amostras de dimensões iguais ou menores que 0,25  $\text{cm}^2$ . Em vista disto, a dependência da eficiência com as variáveis P, T e AM foram estudadas para catodos com esta dimensão.

**Figura 2.** Aparência da solução de DMF após reação de dissolução, para catodos com três diferentes tamanhos, sob banho de ultrassom (50 W) e à temperatura ambiente.



Fonte: Lab Filmat/UEL.

### 3.3 Dependência com a potência do banho de ultrassom, em solução de DMF

Alterando-se a potência do banho de ultrassom de 50 para 132 W e mantendo-se fixas as variáveis A e T conforme o ensaio ED2 da Tabela 2, observou-se que ao fim dos 15 minutos de reação, a solução já apresentava a coloração escura, típica da suspensão do pó de  $\text{LiCoO}_2$ . Após 30 minutos ocorria uma saturação do processo de pulverização do pó. Após 1 hora de reação o pó de  $\text{LiCoO}_2$  decanta no fundo do béquer junto com as amostras picotadas do catodo, onde se observou que suas bordas ficavam corroídas, devido ao efeito do ultrassom sobre a folha de Al exposta.

Assim, o aumento na potência do banho de ultrassom, embora acelere a extração do

pó do material eletroativo do catodo, traz o inconveniente de pulverizar as bordas da fita de Al, cujo pó se mistura ao pó de  $\text{LiCoO}_2$  no fundo do becker.

### 3.4 Dependência com temperatura da solução de DMF

O efeito da temperatura da solução de DMF na eficiência da extração do pó do catodo foi analisado pelo ensaio ED3 descrito na Tabela 2, pelo qual a solução foi aquecida a  $65^\circ\text{C}$ .

Observou-se um resultado muito semelhante ao do ensaio ED2, ou seja, o aumento na temperatura da solução não aumenta significativamente a eficiência da pulverização.

### 3.5 Efeito da agitação mecânica da solução de DMF

A Figura 3 mostra a evolução temporal do processo de extração do pó de  $\text{LiCoO}_2$  do catodo, pela aplicação do ensaio ED4, onde a agitação sônica foi substituída pela agitação mecânica.

É possível observar que até 15 minutos de reação a solução ainda encontra-se clara, indicando que não ocorreu descolamento do pó. Mantendo o processo em operação, verifica-se um lento efeito de desprendimento do pó até 45 minutos. Após 1 hora a ocorre a decantação no fundo do becker, do pouco pó extraído do catodo.

**Figura 3.** Evolução com o tempo da aparência da solução de extração do pó de  $\text{LiCoO}_2$  por dissolução em DMF. Catodos de  $0,25\text{ cm}^2$ , solução em  $25^\circ\text{C}$ , sob agitação mecânica.



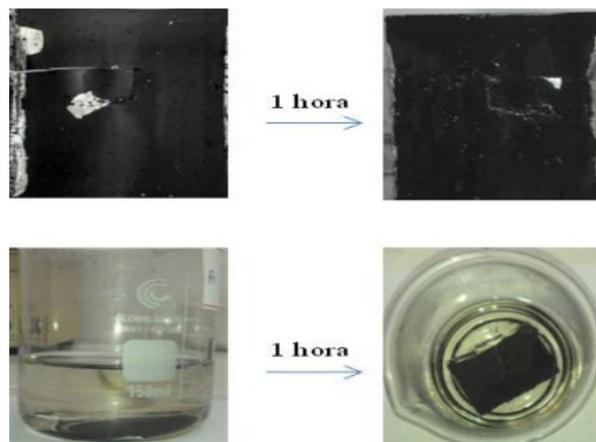
Fonte: Lab Filmat/UEL.

### 3.6 Dissolução em solução de NMP

As Figuras 4 a 6 mostram os resultados obtidos na extração do  $\text{LiCoO}_2$  pelos ensaios EN1 a EN3, descritos na Tabela 3, usando-se o solvente NMP. Nestes ensaios as amostras não foram trituradas, sendo usados pedaços de catodos com área aproximada de  $12\text{ cm}^2$ .

Pela Figura 4, verifica-se que após 1 hora de reação nas condições do ensaio EN1, a coloração da solução de NMP não se altera e muito pouco pó é decantado no fundo do béquer. Não há também alteração na aparência visual da superfície do catodo ao fim do ensaio, indicando que os parâmetros desta solução não são favoráveis à extração do pó de  $\text{LiCoO}_2$  do coletor de Al.

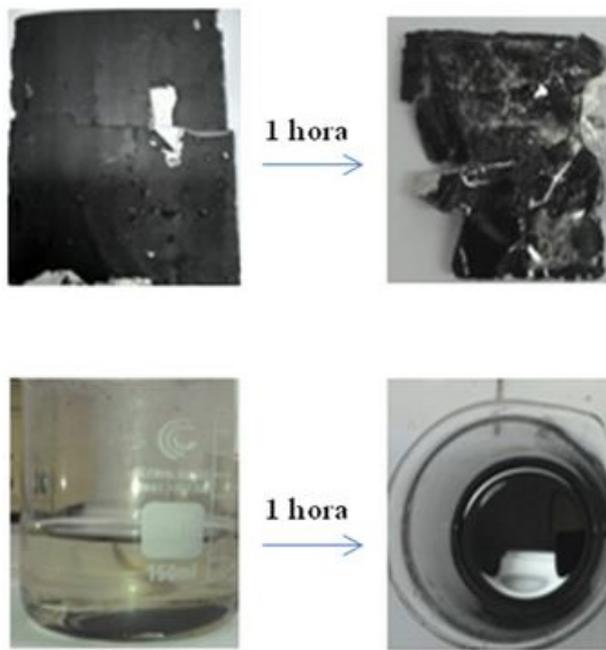
**Figura 4.** Extração do pó de  $\text{LiCoO}_2$  do catodo, com solução de NMP à temperatura ambiente e sob agitação mecânica. Imagem do catodo (superior) e da solução (inferior), antes e após 1 hora de reação.



Fonte: Lab Filmat/UEL.

### 3.7 Efeito da temperatura da solução de NMP

**Figura 5.** Extração do pó de LiCoO<sub>2</sub> do catodo, com solução de NMP à 100 °C e sob agitação mecânica. Imagem do catodo (superior) e da solução (inferior), antes e após 1 hora de reação.



Fonte: Lab Filmat/UEL.

O efeito do aquecimento da solução de NMP na eficiência da extração de LiCoO<sub>2</sub> da fita coletora, foi verificado pelos ensaios EN1 e EN2 da Tabela 3, onde a temperatura da solução foi aumentada de 25 °C para 100 °C. Ao fim do ensaio EN2 observou-se uma mudança na coloração da solução logo nos primeiros 10 minutos de reação e após 1 hora a solução encontrava-se escura, com parte do pó em suspensão e parte decantado. Na fita de Al permanece apenas uma fina camada de pó nas suas faces. A Figura 5 mostra imagens da solução e da amostra do catodo, antes e ao fim do ensaio EN2.

### 3.8 Efeito do banho de ultrassom, solução de NMP

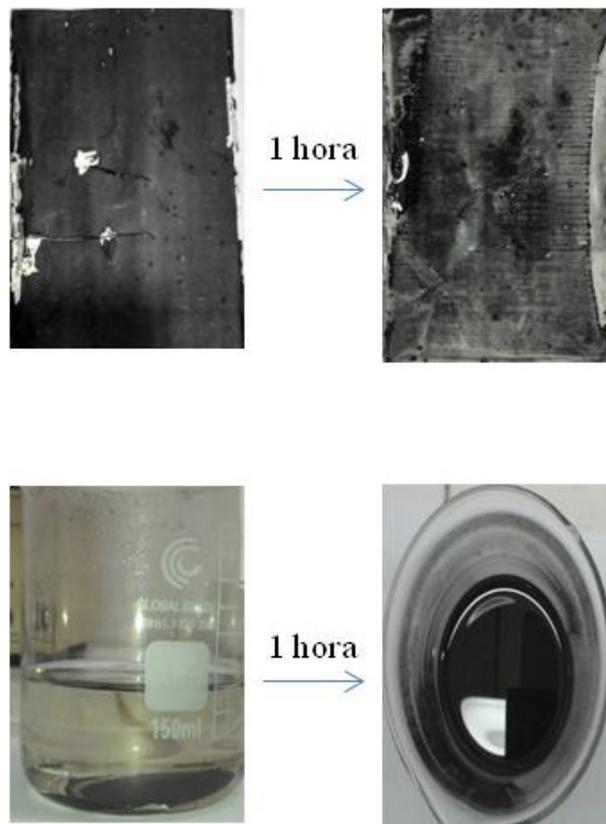
No ensaio EN3 a temperatura da solução foi baixada para 65°C e a solução foi colocada em

um banho de ultrassom, conforme as variáveis do ensaio descritas na Tabela 3.

Observou-se a extração de pó de LiCoO<sub>2</sub> da fita de Al já após 15 minutos de reação, com a solução passando de incolor para escura. Após 1 hora de reação, a solução de NMP apresenta uma coloração escura, uma grande quantidade de pó fica depositada no fundo do béquer e parte em suspensão. O coletor de Al mostra-se com uma cor metálica. A Figura 6 mostra a aparência da solução e da amostra do catodo, antes e depois da aplicação do ensaio EN3.

Os ensaios da Tabela 3 mostram que a extração do pó de LiCoO<sub>2</sub> por uma solução de NMP pode ser eficientemente realizada sob aquecimento (65 °C) e sob banho de ultrassom de baixa potência.

**Figura 6.** Extração do pó de LiCoO<sub>2</sub> do catodo, com solução de NMP a 65 °C e sob banho de ultrassom. Imagem do catodo (superior) e da solução (inferior), antes e após 1 hora de reação.



Fonte: Lab Filmat/UEL.

## Conclusão

A dissolução química do material ligante das partículas do pó de  $\text{LiCoO}_2$  e deste ao coletor de Al de catodos de baterias portáteis de íon-lítio, foi analisada sob a ação dos solventes DMF e NMP, variando-se a temperatura da solução, a potência do banho de ultrassom, o tamanho das amostras dos catodos e as condições de agitação mecânica durante as reações de dissolução.

Os ensaios programados mostraram que entre os dois solventes o NMP é em geral mais eficiente na extração do pó de  $\text{LiCoO}_2$ , dissolvendo-o em maiores áreas do catodo e mais facilmente, com a vantagem de poder ser aplicado no catodo inteiro, sem a necessidade de picotá-lo. O processo de dissolução com NMP é otimizado quando a solução é aquecida a 100 °C e sob agitação mecânica ou sônica de baixa potência. O pó extraído fica em suspensão na solução de NMP podendo ser eficientemente separado por centrifugação.

Soluções de DMF só mostraram capacidade de dissolução do ligante do pó do catodo para amostras de dimensões reduzidas e sob banho de ultrassom de alta potência, mas que corrói a folha de Al, cujo pó se mistura ao pó de  $\text{LiCoO}_2$ . A menor área de amostras testadas por nós foi de 0,25 cm<sup>2</sup> e a maior potência de ultrassom foi de 132 W.

Contrariamente ao observado com a solução de NMP, a temperatura da solução de DMF não parece influenciar o processo de dissolução. O pó extraído pela solução de DMF se decanta cerca de 1 hora após a reação de dissolução, o que facilita sua separação por filtração

Observou-se ainda que o tempo da reação de dissolução do ligante depende do solvente usado, já que na solução otimizada de NMP a dissolução ocorre já nos primeiros 10 minutos, enquanto que na solução otimizada de DMF a dissolução só será observada a partir dos 15 minutos.

## Agradecimentos

Lucas E. Sita e J. Scarminio agradecem ao CNPq pelas bolsas de IC e de DT2, respectivamente. Stephany P. da Silva agradece à Capes pela bolsa de mestrado. À Sercomtel Celular S.A. por ceder as baterias usadas neste trabalho.

## Referências

RYDH, Carl J.; SVÄRD, Bo. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. *The Science of the Total Environment*, v. 302, p. 167-184, 2003.

EHRlich, Grant M. Lithium-ion batteries. In: LINDEN, David; REDDY, Thomas B. *Handbook of Batteries*. 3ª. Edição. Local: McGraw-Hill, 1995. p. 35.1-35.94.

DEWULFA, Jo et al. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 54, p. 229-234, 2010.

INFOMINE. *Commodity Mine*. Disponível em: <[www.infomine.com/commodities/](http://www.infomine.com/commodities/)>. Acesso:11/08/2014.

XU, Jinqiu et al. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, v. 177, p. 512–527, 2008.

LU, Mi et al. The Re-Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithium ion batteries separated by vacuum-assisted heat-treating method. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 8, p. 8201 – 8209, 2013.

WANG, Xue et al.; Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 83, p. 53-62, 2014.

GEORGI-MASCHLER, T. et al, Development of a recycling process for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, v. 207, p. 173-182, 2012.

SILVA, Stephany Pires. *Processo termo-mecânico para o descolamento do material eletroativo dos eletrodos de baterias de íon-lítio*. 2012. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

CONTESTABILE, M.; PANERO, S.; SCROSATI, B., A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. *J. Power Sources*, v. 92, p. 65-69, 2001.

WEIHUA, Pu et al; Preparation of P(AN-MMA) gel electrolyte for Li-ion batteries. *Ionics*, v. 14, p. 27-31, 2008.

*Recebido em 28 Agosto 2014- Received on August 28, 2014.*  
*Aceito em 24 Novembro, 2014 - Accepted on November 24, 2014.*