

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PEDRO VITOR MORBACH DIXINI

**RECICLAGEM QUÍMICA E ELETROQUÍMICA DE BATERIAS
EXAURIDAS DE Ni-MH.**

VITÓRIA

2014

PEDRO VITOR MORBACH DIXINI

**RECICLAGEM QUÍMICA E ELETROQUÍMICA DE BATERIAS
EXAURIDAS DE Ni-MH.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito José
Geraldo de Freitas

VITÓRIA

2014

“RECICLAGEM QUÍMICA E ELETROQUÍMICA DE BATERIAS EXAURIDAS Ni-MH”

Pedro Vitor Morbach Dixini

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado em 14/03/2014

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas

Orientador, UFES

Prof. Dr. Eric Marsalha Garcia

Membro externo, UFSJ

Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira

Membro Interno, UFES

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

VITÓRIA, 14 DE MARÇO DE 2014.

Dedico aos meus pais, Leandro e Iraides,

Minhas irmãs, Thais e Letícia e

Minha noiva Marina.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela dádiva que é a vida.

A minha família, meus pais Leandro e Iraides e minhas irmãs, Thaís e Letícia, pelo apoio e amor ao longo de todos esses anos.

A minha “futura” esposa, Marina, por todo amor, confiança e companheirismo ao longo dessa longa caminhada..

Ao grande amigo e orientador prof. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas, pela amizade, apoio e discussões (em cima desse trabalho) fornecidos durante esses longos 2 anos.

Aos professores Eric, Rafael e Fátima, pela disponibilidade para participarem desta banca.

Aos camaradas da química de longa data, Josué, Celante, Ivo, Guilherme, Mansur, Titi, Karla, Flora, Gabi, Vitor e muitos outros!

Aos amigos da eletroquímica, Eldis, Geisa, Juliana, Estevão, Surya e todos os outros.

Ao NCQP, em especial ao Prof. Eustáquio, por toda a estrutura fornecida para a realização desse trabalho e ao Carlão pelos “ajustes técnicos” em tudo que dava problema.

Ao LUCCAR e ao Jairo pela realização das imagens de MEV.

Pelo apoio financeiro dado pela UFES, CAPES e FAPES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Bode.....	18
Figura 2: Esquema de uma bateria de Ni-MH.....	21
Figura 3: Variação do potencial em função do tempo em uma voltametria cíclica com velocidade α	25
Figura 4: Resposta do sistema eletroquímico a uma variação de potencial, um voltamograma cíclico.	26
Figura 5: (a) Programação imposta na técnica potenciostática, (b) resposta do sinal.	28
Figura 6: (a) Programação imposta na técnica galvanostática, (b) resposta do sinal.	28
Figura 7: Diagramas de a) Nyquist e b) Bode para um circuito paralelo RC com $R = 100 \, \Omega$ e $C = 1 \, \mu F$	30
Figura 8: Autolab 302N com módulo de impedância FRA, da Methrom Autolab.....	42
Figura 9: Fluxograma do trabalho desenvolvido.	44
Figura 10: DRX D8 Discover Bruker.....	45
Figura 11: ICP OES, Perkin Elmer Optima 7000 DV.....	46
Figura 12: FT-IR Spectrum 400 Perkin Elmer com acessório de ATR.....	47
Figura 13: Analisador termogravimétrico SDT Q600 da Ta Instruments.	48
Figura 14: Difratoograma de raios X para o cátodo da bateria de Ni-MH.....	49
Figura 15: Micrografias obtidas através do cátodo da bateria (a) aumento de 200x e (b) aumento de 700x.	50
Figura 16: Voltametrias cíclicas para o banho de eletrodeposição com velocidade de varredura de a) $1,0 \, \text{mV.s}^{-1}$, b) $5,0 \, \text{mV.s}^{-1}$ e c) $10,0 \, \text{mV.s}^{-1}$, em substrato de Al.....	52

Figura 17: Voltametrias cíclicas para o banho de eletrodeposição com velocidade de varredura de a) $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$, b) $5,0 \text{ mV.s}^{-1}$ e c) $10,0 \text{ mV.s}^{-1}$, em substrato de carbono vítreo.	54
Figura 18: Cronoamperograma obtido para os potenciais fixos de redução aplicados em substrato de Al.	55
Figura 19: Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em (a) $-1,0 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}$, (b) $-1,1 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}$ e (c) $-1,2 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}$ em substrato de Al. Todos com ampliação de 1200x.....	57
Figura 20: Esquema do processo de eletrodeposição em substrato de alumínio.	58
Figura 21: Cronoamperograma obtido para os potenciais fixos de redução aplicados em substrato de carbono vítreo.	59
Figura 22: Cronopotenciogramas obtidos para diferentes densidades de corrente aplicadas em substrato de (a) Al e (b) carbono vítreo.....	61
Figura 23: Micrografias do eletrodo de Al (a) e dos eletrodepósitos obtidos em (b) -20 mA.cm^{-2} , (c) -25 mA.cm^{-2} , (d) -30 mA.cm^{-2} , (e) -35 mA.cm^{-2} e (f) -40 mA.cm^{-2} . Todos com ampliação de 1200x.....	63
Figura 24: Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em (b) -20 mA.cm^{-2} , (c) -25 mA.cm^{-2} , (d) -30 mA.cm^{-2} , (e) -35 mA.cm^{-2} e (f) -40 mA.cm^{-2} em substrato de carbono vítreo. Todos com ampliação de 1200x.....	65
Figura 25: DRX encontrados para os eletrodepósitos obtidos em todas as densidades de corrente, -20 , -25 , -30 , -35 e -40 mA.cm^{-2} e em substrato de Al.	68
Figura 26: a) Diagramas de Nyquist para os eletrodepósitos, crescidos em diferentes densidades de corrente e em substrato de Al, b) Diagramas de Nyquist para os eletrodepósitos, crescidos em diferentes densidades de corrente e em substrato de carbono vítreo, c) circuito equivalente para os eletrodepósitos obtidos em condições galvanostáticas.....	70
Figura 27: a) Voltamogramas típicos de estabilização no eletrodepósito em carbono vítreo com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , b) voltamogramas cíclicos com velocidades de varredura de 10 , 30 e 50 mV.s^{-1} após dez ciclos de estabilização no eletrodepósito.....	73

Figura 28: Difratoograma de Raios X do material retirado do ânodo de baterias Ni-MH exauridas.	74
Figura 29: Difratoograma de Raios X do material $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ recuperado do ânodo das baterias Ni-MH exauridas.....	76
Figura 29: Espectro de infravermelho do material $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ recuperado do ânodo das baterias de Ni-MH exauridas.....	77
Figura 31: Curvas TGA/DTG da mistura $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ em atmosfera redutora de $\text{N}_2\text{-CO}$.	78
Figura 32: Difratoograma de Raios X da mistura $(\text{LnO})_2\text{S}$ obtida após o tratamento térmico do material recuperado do ânodo.	80
Figura 33: Curvas ATG do sistema (a) $(\text{LnO})_2\text{S}$, sob atmosfera de ar comprimido e (b) $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$, sob atmosfera de $\text{N}_2\text{-CO}$	81
Figura 34: Espectros de infravermelho da (a) mistura de $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$ e (b) mistura de $(\text{LnO})_2\text{S}$, obtidos após o tratamento térmico.	82
Figura 35: Difratoogramas de Raios X da mistura (a) $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$ e (b) $(\text{LnO})_2\text{S}$, ambos obtidos após o tratamento térmico.	83
Figura 36: Micrografia do (a) $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ e (b) $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{SO}_4.\text{CeO}_2$	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração dos constituintes do cátodo obtida por ICP OES.	51
Tabela 2: Eficiência de corrente dos metais nos eletrodepósitos nas diferentes densidades de corrente aplicadas em substrato de Al.	66
Tabela 3: Eficiência de carga dos metais nos eletrodepósitos nas diferentes densidades de corrente aplicadas em substrato de carbono vítreo.	67
Tabela 4: Valores dos circuitos equivalentes para os eletrodepósitos nas densidades de corrente utilizadas em substrato de Al.	71
Tabela 5: Valores dos circuitos equivalentes para os eletrodepósitos nas densidades de corrente utilizadas em substrato de carbono vítreo.	71
Tabela 6: Concentração dos constituintes, por ICP OES, do ânodo de baterias Ni-MH.	75
Tabela 7: Concentrações dos constituintes, por ICP OES, do ânodo após a extração dos metais terras raras.	75
Tabela 8: Valores teóricos e experimentais para a perda de massa da mistura $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, onde Ln = La, Ce e Nd.	79
Tabela 9: Valores teóricos e experimentais para o processo de interconversão da mistura $(\text{LnO})_2\text{S}/(\text{LnO})_2\text{SO}_4$, onde Ln = La e Nd.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DRX – Difractometria de Raios X;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

ATG/DTG – Análise Termogravimétrica/Diferencial Termogravimétrica;

ICP OES – Espectrometria de emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado;

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;

MH – Metal Hidreto;

ΔE^0 – Potencial Padrão de Redução;

R1 – Resistência da Solução;

R2 – Resistência de Polarização;

Q1 – Elemento Constante de Fase;

W1-R – Impedância de Warburg;

(La.Nd)O₂S.CeO₂ – Mistura de oxissulfetos de lantânio e neodímio e óxido de cério (IV);

(La.Nd)O₂SO₄.CeO₂– Mistura de oxissulfatos de lantânio e neodímio e óxido de cério (IV).

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas tecnologias para a reciclagem de metais provenientes dos cátodos e ânodos de baterias Ni-MH exauridas. A reciclagem do cátodo se deu via a eletrodeposição dos metais em condições galvanostáticas, também foi estudado o mecanismo de deposição simultânea de Ni, Co, Zn e Mn em condições potenciodinâmicas, potenciostáticas e galvanostáticas em eletrodos de Al e carbono vítreo. A partir de experimentos de voltametria cíclica com velocidades de 1, 5 e 10 mV.s^{-1} , observou-se que a deposição dos metais ocorre a partir de hidróxidos precipitados na superfície, aonde estes são formados após a alcalinização da interface eletrodo/solução devido a reação de desprendimento de hidrogênio. A partir de análises de MEV foi observado que em condições potenciostáticas, somente o processo de nucleação ocorre, não havendo o crescimento do filme, os núcleos foram dissolvidos e analisados por ICP OES, e Ni, Co e Zn foram detectados na forma de traços. Em condições galvanostáticas, utilizou-se as seguintes densidades de corrente: -20, -25, -30, -35 e -40 mA.cm^{-2} e densidade de carga fixa de -50 C.cm^{-2} . A maior eficiência de carga foi observada para as densidades de corrente de -25 e -40 mA.cm^{-2} para o substrato de Al e -35 e -40 mA.cm^{-2} para o substrato de carbono vítreo. A partir das micrografias constatou que todos os eletrodepósitos se formaram de maneira bastante heterogênea. Medidas de DRX identificaram Ni, Co, Ni(OH)_2 e Mn_3O_4 em todos os eletrodepósitos. Utilizando a EIE, foram determinados os circuitos equivalentes dos eletrodepósitos para todas as densidades de corrente. Todos eles são da forma $R_1(R_2Q)W$, onde R_1 é a resistência da solução ao redor dos poros e R_2 , Q e W são relativos aos poros do depósito. Os filmes reciclados foram analisados por voltametria cíclica em solução alcalina. Uma eficiência de carga de 85 % foi obtida, demonstrando boa aplicabilidade do material como um capacitor eletroquímico e em células eletrocromáticas. Os lantanídeos presentes nos ânodos de baterias Ni-MH exauridas, foram recuperados na forma de uma mistura de $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, onde $\text{Ln} = \text{La, Ce e Nd}$, e uma eficiência de 99.9 % foi encontrada. A síntese do $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ foi realizada submetendo a mistura de $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ a um tratamento térmico em atmosfera redutora até 1000 °C. Para a síntese do $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{SO}_4.\text{CeO}_2$, submeteu-se a mistura de oxissulfetos a um tratamento térmico em atmosfera de ar sintético. Os materiais, oxissulfetos/oxissulfatos, foram submetidos a ciclos térmicos, respectivamente, em atmosfera de ar e $\text{N}_2\text{-CO}$. O termograma para o $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ mostra um ganho de massa de 14,98 % w/w, em uma faixa de temperatura entre 300 – 550 °C, que é devido a oxidação para a fase oxissulfato, onde 2 mols de O_2 são adicionados a molécula. Da mesma maneira, no termograma dos oxissulfatos, uma perda de massa de 17,16 % é observada na faixa de temperatura entre 500 – 750 °C. Essa perda é associada a saída de 2 mols de O_2 , regenerando assim os oxissulfetos. Imagens de MEV demonstram que a transformação oxissulfeto para oxissulfato leva a um aumento do tamanho dos macroporos na molécula.

ABSTRACT

Here in, new technology has been developed for recycling of metals from the cathodes and anodes of spent Ni-MH batteries. The cathodes recycling occurred through the electrodeposition of metals in galvanostatic conditions; also the mechanism of simultaneous electrodeposition of Ni, Co, Zn and Mn was studied in potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic conditions. Aluminium and vitreous carbon electrodes were used in electrodeposition. From cyclic voltammetry experiments at scan rates of 1, 5 and 10 mV.s^{-1} , it was observed that the metals deposition occurs from the precipitation of hydroxides on the electrode surface, in which they are formed after alkalization of the electrode/solution interface, due the hydrogen evolution reaction. From SEM analysis it was observed that in potentiostatic conditions, only the nucleation process takes place and there is no film growth, the nuclei were dissolved and analyzed by ICP OES, Ni, Co and Zn were detected as traces. In galvanostatic conditions the following current densities, were used, -20, -25, -30, -35 and -40 mA.cm^{-2} and the charge density was fixed in -50 C.cm^{-2} . The greatest charge efficiency was observed for current densities of -25 and -40 mA.cm^{-2} in Al and -35 and -40 mA.cm^{-2} in the vitreous carbon. From the micrographs it was found that all electrodeposits presents a heterogeneous surface. XRD measurements identified Ni, Co, Ni(OH)_2 and Mn_3O_4 at all electrodeposits. Using EIS, equivalent circuits were determined for all electrodeposits. All of them are of the form $R1(R2Q)W$, where R1 is the solution resistance across the pores and R2, Q and W are relative to the pores. The recycled films were analyzed by cyclic voltammetry in alkaline solution. A charge efficiency of 85 % was obtained, showing good suitability of the material as an electrochemical capacitor and electrochromic cells. The lanthanides presents at the anodes spent Ni-MH batteries were recovered as a mixture of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, where $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ and Nd , and an efficiency of 99,9 % was found. The synthesis of $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ have been carried out by subjecting a mixture of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, and $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ to a heat treatment in a reducing atmosphere up to 1000 °C. The $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{SO}_4.\text{CeO}_2$ compounds have been obtained after thermal treatment of $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ in a synthetic air atmosphere. The oxysulfide/oxysulfate compounds have been subjected to thermal cycles, respectively, in synthetic air as well as in an $\text{N}_2\text{-CO}$ atmosphere. The thermogravimetric plot (TG) for $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ shows a mass gain of 14,98 % w/w in a temperature range of 300-550 °C, which is due to the oxidation of $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ to $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{CeO}_2$, where 2 mol of O_2 are added. Likewise, in the $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{CeO}_2$ thermogravimetric plot, a mass loss of 17.16 % w/w is observed in the range of 500-750 °C. This loss of mass can be associated with output of 2 moles of O_2 forming again the $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$. The transformation of the $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ to $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{CeO}_2$ causes an increase in the macropores.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 HISTÓRICO.....	16
1.2 CONSTITUIÇÃO DAS BATERIAS DE Ni-MH.....	16
1.2.1 ELETRODO POSITIVO.....	16
1.2.2 LIGAS DE HIDRETO METÁLICO	18
1.3 FUNCIONAMENTO DAS BATERIAS NI-MH	20
1.4 RECICLAGEM DE BATERIAS	22
1.4.1 PROCESSAMENTO MINERAL	23
1.4.2 PIROMETALURGIA	23
1.4.3 HIDROMETALURGIA	23
1.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	25
1.5.1 VOLTAMETRIA DE VARREDURA CÍCLICA	25
1.5.2 TÉCNICA POTENCIOSTÁTICA (CRONOAMPEROMETRIA)	27
1.5.3 TÉCNICA GALVANOSTÁTICA (CRONOPOTENCIOMETRIA)	28
1.5.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	28
1.6 ELETRODEPOSIÇÃO	31
1.6.1 INTRODUÇÃO	31
1.6.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL	31
1.6.3 ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO	32
1.6.4 ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS.....	33
1.6.4.1 LIGAS DE NÍQUEL-COBALTO (Ni/Co)	34
1.7 CATALISADORES DE ABSORÇÃO GASOSA DO TIPO (LnO) ₂ Si/(LnO) ₂ SO ₄	36
2. OBJETIVOS	38
2.1. OBJETIVO GERAL	38
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
3. METODOLOGIA.....	39
3.1. TRIAGEM DAS BATERIAS	39
3.2. PREPARO DO BANHO DE ELETRODEPOSIÇÃO À PARTIR DO CÁTODO DE BATERIAS DE Ni-MH.....	39
3.3. CÉLULA ELETROQUÍMICA	40
3.4. CARACTERIZAÇÃO DO ÂNODO DA BATERIA DE Ni-MH POR DRX E ICP OES	42

3.5. DISSOLUÇÃO DO ÂNODO DE BATERIAS EXAURIDAS DE Ni-MH E SÍNTESE DE DOS $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	42
3.6. CICLAGEM TÉRMICA DOS $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$ E $(\text{LnO})_2\text{S}$	43
3.7. FLUXOGRAMA DO TRABALHO DESENVOLVIDO	44
Na Figura 9 representa-se o fluxograma do trabalho desenvolvido	44
.....	44
3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
3.8.1. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	45
3.8.2. MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	45
3.8.3. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	46
3.8.4. MEDIDAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRIA E DIFERENCIAL (ATG/DTG)	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO POSITIVO DA BATERIA DE Ni-MH EXAURIDA	49
4.2. FORMAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS COM AUXÍLIO DA TÉCNICA POTENCIODINÂMICA	51
4.2.1. FORMAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO	51
4.3. FORMAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO ATRAVÉS DA TÉCNICA POTENCIOSTÁTICA E CARACTERIZAÇÃO POR MEV E ICP OES	55
4.4. FORMAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS ATRAVÉS DA TÉCNICA GALVANOSTÁTICA E CARACTERIZAÇÃO POR MEV, ICP-OES, DRX E EIE	59
4.4.1. FORMAÇÃO ELETRODEPÓSITOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO	59
4.4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS FORMADOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO POR MEV	61
4.4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS FORMADOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO POR ICP OES	65
4.4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS FORMADOS SOBRE SUBSTRATO DE Al POR DRX	67
4.4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS FORMADOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO POR EIE	68
4.4.6. CARACTERIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO ELETRODEPÓSITO	72
4.5. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO NEGATIVO DAS BATERIAS EXAURIDAS DE Ni-MH	74

4.6. CARACTERIZAÇÃO DO $\text{LN}_2(\text{SO}_4)_3$ RECICLADO DO ÂNODO DE BATERIAS EXAURIDAS DE NI-MH POR ICP OES, DRX, FTIR E ATG	75
4.7. ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CEO}_2$ E $(\text{LA.ND})\text{O}_2\text{SO}_4.\text{CEO}_2$	80
5. CONCLUSÕES	86
5.1. RECICLAGEM DO CÁTODO.....	86
5.2. RECICLAGEM DO ÂNODO	86
6. TRABALHOS FUTUROS	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1. INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO

As baterias de Ni-Cd criadas por Edison e Junger no início do século 20, não enfrentaram concorrência até 1990, quando as baterias de Ni-MH começaram a ser comercializadas. Este tipo de bateria ganhou importância comercial e o mercado das baterias de Ni-Cd, pelo fato de que as baterias de Ni-MH não possuem Cd, um metal extremamente tóxico, em sua constituição, que a torna uma bateria menos prejudicial ao meio ambiente. Durante os anos de desenvolvimento das baterias de Ni-MH, materiais com a capacidade de armazenar grandes quantidades de hidrogênio foram desenvolvidos. O que proporcionou um grande salto nas pesquisas envolvendo essas baterias. Esses novos materiais, chamados de “mischmetals”, são misturas de elementos lantanídeos, chamados de terras raras.

As baterias de Ni-MH apresentam uma faixa de energia por unidade de massa ($60,0 - 120,0 \text{ Wh.kg}^{-1}$) maior do que os valores das baterias de chumbo ($30,0 - 42,0 \text{ Wh.kg}^{-1}$) e de Ni-Cd ($30,0 - 60 \text{ Wh.kg}^{-1}$), mas menores que as baterias de íon-Li ($100,0 - 265,0 \text{ Wh.kg}^{-1}$)¹⁻³.

1.2 CONSTITUIÇÃO DAS BATERIAS DE Ni-MH

Uma bateria de Ni-MH é constituída de 4 partes principais: 1) O eletrodo positivo, que é formado do coletor de corrente de níquel metálico sobre o qual é empastado ou impregnado material ativo, NiOOH, 2) um separador de plástico, 3) uma liga de hidreto metálico como o eletrodo negativo, 4) um eletrólito alcalino, o KOH costuma ser utilizado na presença de outros materiais para aumentar a capacidade da célula¹. O separador normalmente é formado por um tecido de fibras fundidas de poliamida e polipropileno, e evita o contato direto entre os eletrodos positivo e negativo além de reter o eletrólito^{2,3}.

1.2.1 ELETRODO POSITIVO

O hidróxido de níquel é utilizado como material precursor de muitas baterias alcalinas secundárias. Utilizado como material ativo em diversas baterias (Ni-Cd, Ni-Zn, Ni-Fe, Ni-MH)^{4,5}, é de grande interesse a melhoria de

suas propriedades eletroquímicas na construção de baterias com maior eficiência de cargas. O eletrodo positivo tem como material ativo, no estado carregado, o oxi-hidróxido de níquel (NiOOH), o qual é o mesmo material do polo positivo de uma bateria de Ni-Cd. Adição de pequenas quantidades de cobalto, cálcio e zinco melhoram as características do eletrodo, principalmente a eficiência do processo de carga e descarga do material e a condutividade elétrica¹. O eletrodo positivo geralmente é constituído por um substrato poroso de níquel que é impregnado com hidróxido de níquel. O substrato age como um suporte mecânico para o material ativo, como um eletrodo poroso e como um coletor de corrente¹.

Apesar de certas vantagens, como uma longa vida útil, o eletrodo de hidróxido de níquel apresenta um processo de carga limitado. Pois, os potenciais das reações $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e OH^-/O_2 são muito próximos afetando, a eficiência de carga^{4,6}. Para solucionar estas deficiências, a utilização de aditivos na matriz inorgânica do hidróxido de níquel é amplamente difundida⁴. Por exemplo, o cobalto adicionado ao eletrodo positivo tem como finalidade recobrir as partículas de Ni(OH)_2 , aumentando a diferença de potencial entre a reação de oxidação do hidróxido de níquel e a reação de desprendimento de gás oxigênio no eletrodo⁷.

O hidróxido de níquel pode ser encontrado e obtido em duas formas: $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e o $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ que, no processo de oxidação, podem ser transformados em $\gamma\text{-NiOOH}$ e $\beta\text{-NiOOH}$, respectivamente⁸. A diferença estrutural entre a forma $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, se dá na maneira como ocorre o empacotamento das camadas. No $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ o eixo cristalográfico c (0 0 1) é separado por moléculas de água e íons alcalinos (aditivos), e seus parâmetros de rede na célula unitária hexagonal são: $c_0 = 8,05 \text{ \AA}$ e $a_0 = b_0 = 3,08 \text{ \AA}$. A presença de moléculas entre as camadas do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ torna-o instável, e com sua utilização (processos de carga e descarga) ele se transforma na forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Este por sua vez, tem os valores dos parâmetros de rede em sua célula unitária de: $c_0 = 4,65 \text{ \AA}$ e $a_0 = b_0 = 3,12 \text{ \AA}$. O $\beta\text{-NiOOH}$ mantém a estrutura hexagonal do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, porém ocorrem redução da massa e contração do volume da rede cristalina. Os valores dos parâmetros de rede em sua célula unitária são: $c_0 = 4,84 \text{ \AA}$ e $a_0 = b_0 = 2,81 \text{ \AA}$. O $\gamma\text{-NiOOH}$, assim como o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, possuem

moléculas de água e íons alcalinos intercalados entre os planos (0 0 1) e seus valores dos parâmetros de rede são: $c_0 = 7,2 \text{ \AA}$ e $a_0 = b_0 = 2,82 \text{ \AA}$. A forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$ representa o material clássico na aplicação em baterias comerciais. Entretanto, o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, por possuir maior desordem e distanciamento entre as lamelas, possui melhores propriedades eletroquímicas se comparada à fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, uma vez que no $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ há uma maior exposição dos sítios ativos do hidróxido, além da facilidade de difusão iônica⁸. A Figura 1 representa o diagrama de Bode, que descreve as diferentes formas do hidróxido de níquel.

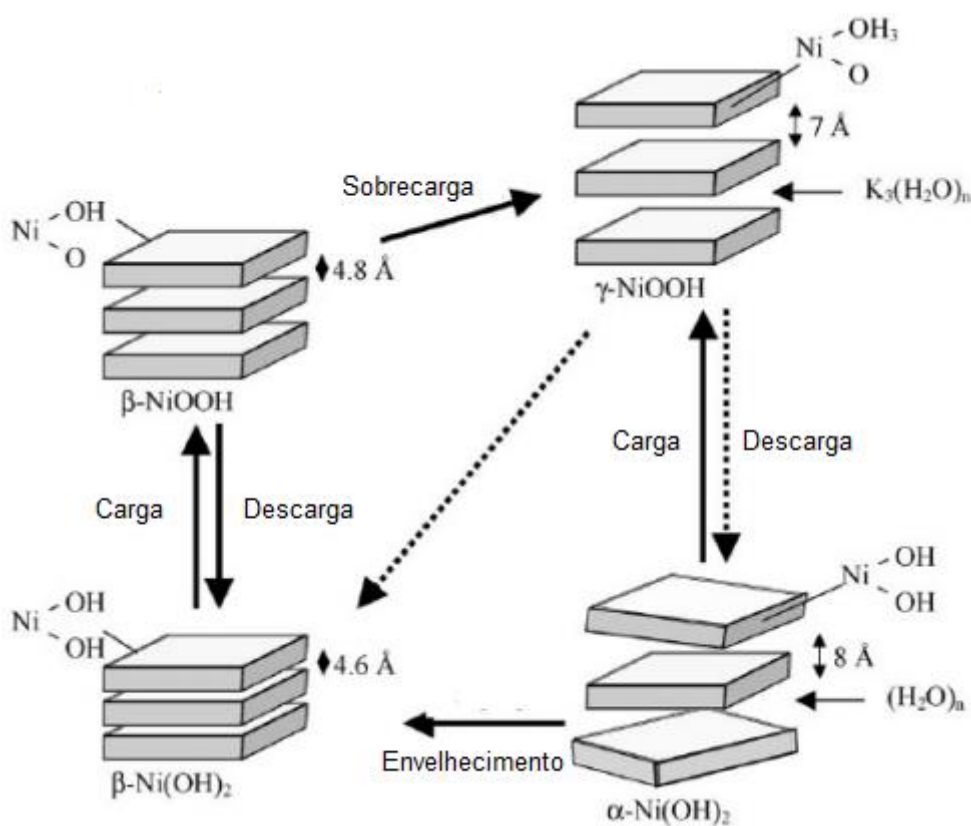


Figura 1: Diagrama de Bode.

1.2.2 LIGAS DE HIDRETO METÁLICO

O material ativo do eletrodo negativo quando carregado é o hidrogênio absorvido na forma de hidreto metálico em uma liga. No processo de descarga o hidrogênio é desorvido. Idealmente, uma liga de metal hidreto deve possuir:

- 1) Boa capacidade de armazenar hidrogênio para proporcionar uma alta densidade de energia e capacidade da bateria;

- 2) Propriedades termodinâmicas favoráveis para processos reversíveis de absorção e dessorção;
- 3) Baixa pressão de equilíbrio para o hidrogênio;
- 4) Alta reatividade eletroquímica;
- 5) Alta resistência à oxidação¹⁻³.

Para serem aplicadas em baterias, as reações principais de absorção/dessorção de hidrogênio devem ocorrer a temperatura ambiente e com pressões de hidrogênio menores que 1,0 bar. As primeiras ligas utilizadas nas baterias de Ni-MH foram as de paládio, que possuem propriedades próximas ao ideal para armazenamento de hidrogênio. Eletrodos comerciais de paládio foram reportados na literatura primeiramente em 1976⁹. Devido ao seu alto custo esses eletrodos caíram em desuso. Com o desenvolvimento das ligas LaNi₅, as baterias de hidreto metálico se tornaram economicamente viável¹⁰. Entretanto, uma baixa resistência a oxidação limitaram o ciclo de vida da liga LaNi₅. Em 1984, o laboratório de pesquisa da Phillips publicou um trabalho que descrevia uma nova metodologia para a produção das ligas LaNi₅. Esse processo aumentou drasticamente o tempo de vida útil, com apenas uma pequena diminuição da capacidade da liga¹¹. Os elementos adicionados na produção das ligas são majoritariamente cobalto e alumínio¹². O cobalto é responsável por reduzir a taxa de fragmentação da liga durante os ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio, isso reduz a taxa de oxidação da liga e prolonga o tempo de vida útil do eletrodo. O alumínio é adicionado para formar uma camada de óxido que previne a oxidação na superfície da liga^{12,13}.

Quando a primeira bateria de Ni-MH foi comercializada, no Japão em 1990, a liga MH era constituída de vários elementos adicionais que aumentaram o tempo de vida das baterias e mantiveram a alta capacidade de armazenamento de hidrogênio da liga¹³⁻¹⁵. Entretanto, a bateria de Ni-MH, continuou com uma vida útil pequena, quando comparada com as baterias de Ni-Cd. Portanto, novas tecnologias foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar as ligas de MH. A técnica de “microencapsulação” foi responsável por melhorar a performance de eletrodos MH. A técnica consiste na

eletrodeposição da liga MH com até 10,0 % do peso do material em cobre e níquel, esse processo garante um recobrimento contínuo que impede o contato da liga com o eletrólito e previne a oxidação do eletrodo¹⁶.

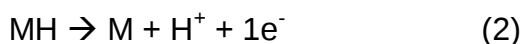
As ligas de hidreto metálico, aplicadas em baterias de Ni-MH, são baseadas em composições do tipo AB₅ e AB₂. Para as ligas AB₅, A representa um metal de terras raras (ou mistura de terras raras) e para o sistema AB₂, A representa um metal de transição de baixo número atômico. Em ambos os casos, B pode incluir vários metais de transição de alto número atômico como níquel e cobalto. As ligas AB₅ tem a composição LaNi₅ na qual pequenas quantidades de outros elementos metálicos são incluídos, tais como: Ce, Nd, Pr, Co, Al, Zn, entre outros, em substituição ao La ou ao Ni. Isto é realizado com o objetivo de diminuir o custo de produção da liga, de aumentar a capacidade de armazenamento de carga, e a vida útil da bateria. As ligas do tipo AB₅, comumente utilizadas em baterias Ni-MH podem armazenar até 320 mA.h de carga por grama da liga².

1.3 FUNCIONAMENTO DAS BATERIAS NI-MH

Durante a descarga de um bateria de Ni-MH, o oxihidróxido de níquel(III) presente no cátodo, sofre redução a hidróxido de níquel(II), equação (1):



Na descarga do ânodo, o hidreto metálico (MH) é oxidado, equação (2), e reage com a hidroxila formada, levando então a soma das reações (2) e (3):



a reação 4 é a soma das reações (2) e (3)



Com isso, somando (1) e (4) é possível escrever a equação completa para a descarga da bateria (equação 5):



O inverso da equação (5) representa o processo de carga para a bateria^{2,3}.

Quantidades mínimas do eletrólito são usadas em uma bateria selada. Esta quantidade facilita a difusão do oxigênio para o eletrodo negativo ao longo do processo de carga, e com isso o oxigênio gerado como subproduto no eletrodo positivo pode ser transformado em íons hidroxila³, segundo a equação 6:



O oxigênio gerado durante uma sobrecarga no eletrodo positivo pode reagir no eletrodo negativo (equação 7)



descarregando parcialmente o mesmo, evitando um aumento da pressão interna da célula. Logo, o eletrodo negativo nunca estará completamente carregado³. Por isto, o eletrodo negativo é produzido de maneira que possua uma capacidade maior que a do eletrodo positivo. Além disso, o eletrodo também possui uma reserva para descarga, o que evita que a liga de hidreto metálico seja oxidada no final da descarga. Pode-se concluir que a vida útil de uma bateria de Ni-MH é limitada pelo eletrodo positivo. A Figura 2 representa um esquema dos eletrodos de uma bateria selada de Ni-MH, dividindo em capacidade útil, reserva de carga e reserva para descarga^{2,3,17}.



Figura 2: Esquema de uma bateria de Ni-MH.

1.4 RECICLAGEM DE BATERIAS

O descarte das baterias de Ni-MH representa um risco ambiental, por isso, a necessidade do desenvolvimento de processos para a reciclagem. A reciclagem de baterias exauridas também é um processo economicamente viável^{18,19}. O eletrodo negativo de uma bateria de Ni-MH, por exemplo, é constituído principalmente de lantanídeos, cobalto e níquel, metais de alto valor comercial²⁰. O aumento no consumo de aparelhos eletroeletrônicos portáteis, tais como: telefones celulares, notebooks, tablets entre outros, tem como consequência o aumento da produção de pilhas e baterias. As baterias de íon-Li apresentam um maior desempenho energético que as de Ni-MH. Desta forma, as baterias de Ni-MH perderam parte do mercado de aparelhos eletroeletrônicos portáteis. Como consequência, há um aumento no volume de baterias de Ni-MH não utilizadas.

Estima-se que no ano de 2010 a União Européia tenha descartado em torno de 1.720.000,00 toneladas de baterias primárias e secundárias²¹. Nos EUA a *Rechargeable Battery Recycling Corporation* (RBRC) estima que em aproximadamente 125.000,00 toneladas de baterias são descartadas no país por ano²². O descarte inadequado de pilhas e baterias provocam problemas ambientais e a saúde de populações, tais como as doenças neurológicas e câncer²³.

No Brasil em 2008 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resolução nº 401/2008 estabeleceu os valores máximos de chumbo, cádmio e mercúrio nas baterias comercializadas no país²⁴. A Lei nº 12.305 de 2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que obriga os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de pilhas e baterias a implementar o sistema de logística reversa. Na logística reversa, os comerciantes são os responsáveis por recolher e dar um destino ambientalmente correto a estes dispositivos após a sua utilização²⁵. A política nacional dos resíduos sólidos estimula o desenvolvimento de processo para a reciclagem de baterias. A reciclagem de baterias pode ser classificada de acordo com a maneira em que os componentes das baterias são recuperados. Existem três tipos principais para a reciclagem: o processamento mineral, a pirometalurgia e a hidrometalurgia.

1.4.1 PROCESSAMENTO MINERAL

Este método é utilizado principalmente em baterias industriais. As baterias são tratadas de maneira que os materiais de interesse sejam separados ou concentrados. Posteriormente, os materiais são reciclados através de outro método¹⁸. As técnicas aplicadas para a separação dos materiais presentes nas baterias se baseiam nas propriedades físicas, tais como: densidade, condutividade, propriedades magnéticas entre outras¹. O processamento mineral é sempre o primeiro passo em um processo de reciclagem utilizando apenas mecanismos físicos e, portanto, é mais barato que qualquer outro tratamento. Mesmo apresentando algumas limitações, ele é capaz de diminuir o custo de processos posteriores^{1,18}.

1.4.2 PIROMETALURGIA

A pirometalurgia consiste na recuperação de matérias utilizando altas temperaturas. A pirometalurgia apresenta algumas vantagens e desvantagens. Sua principal vantagem é que diferentemente da hidrometalurgia, ela não gera efluentes que necessitam de posterior tratamento. A sua maior desvantagem é o alto custo envolvido no processo, pois é necessário um alto valor energético empregado nos processos, além da produção de gases tóxicos¹⁸.

1.4.3 HIDROMETALURGIA

A reciclagem através da hidrometalurgia consiste na dissolução do cátodo e do ânodo das baterias. Uma vez em solução, os íons dos metais podem ser recuperados através de precipitação, alteração de pH, adicionando um reagente sequestrante ou através da eletrólise²⁶. O íons dos metais na solução também podem passar por um processo de extração com solvente orgânico, o qual é capaz de separar determinado íon metálico da solução. Depois, esse íon metálico pode ser recuperado através de eletrólise ou por precipitação^{27,28}.

Apesar do baixo custo, a hidrometalurgia apresenta um grande problema relacionado a quantidades de efluentes que são produzidos durante o processo, sendo necessário um tratamento deste ou um descarte apropriado¹⁸.

L. Li e colaboradores²⁸ investigaram a reciclagem de baterias de Ni-MH, em que os metais terras raras foram recuperados através da formação de seus hidróxidos. O cobalto e o níquel presentes no eletrodo positivo foram separados por extração com o Cyanex 272 20%. Em seguida, seus sulfatos puros foram obtidos através da evaporação da solução contendo os metais e o solvente orgânico. Posteriormente, a partir do sulfato de níquel obtido pelo processo de reciclagem foi sintetizado o hidróxido de níquel esférico, material utilizado na constituição de baterias de Ni-MH. O hidróxido de níquel esférico foi sintetizado através da adição controlada de íons OH^- em um reator contendo o sulfato de níquel e íons amônio para controlar a precipitação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

M. A. Rabah e colaboradores²⁹ a partir da dissolução dos eletrodos das baterias de Ni-MH em ácido sulfúrico ou clorídrico, realizaram a reciclagem de cobalto e níquel. Após a dissolução, o cobalto foi precipitado como CoS e com a adição de NH_4OH obteve-se $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ que foi filtrado e submetido a uma temperatura de 500 °C para a obtenção do CoO , posteriormente o CoO foi submetido a um aquecimento a 1500 °C na presença de H_2 para ser convertido a Co metálico. O níquel foi recuperado através da adição da dimetilglioxima, obtendo um precipitado de níquel que posteriormente foi submetido a altas temperaturas para a obtenção de níquel metálico. A partir do níquel foram preparados sais como seu hidróxido, cloreto, oxalato entre outros. Com o cobalto foram preparados: carbonato, cloreto, nitrato, acetato entre outros. A síntese desses derivados apresentou um custo reduzido, em 30,0 %, comparado com os preços dos mesmos produtos químicos preparados a partir de recursos primários.

D. A. Bertuol e colaboradores³⁰ propuseram uma rota para a reciclagem de baterias exauridas de Ni-MH sem a necessidade da utilização de extratores orgânicos, diminuindo o custo com a reciclagem e obtendo um rendimento próximo ao observado quando se é utilizado solventes orgânicos para a extração dos metais. A dissolução dos metais dos eletrodos foi feita utilizando-se ácido sulfúrico. Os íons dos metais terras raras foram recuperados através da precipitação de seu sulfatos em pH 1,5. O pH foi aumentado para uma faixa entre 6,0 – 7,0 para precipitar os íons de ferro, zinco e manganês, em seus respectivos hidróxidos. O ferro foi completamente precipitado e 70,0 % do zinco

também foi removido. A solução final contendo níquel, cobalto e manganês pode ser reciclada através de, por exemplo, eletrodeposição.

1.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

1.5.1 VOLTAMETRIA DE VARREDURA CÍCLICA

Em uma voltametria cíclica o sinal de excitação do sistema eletroquímico é uma onda triangular. Essa onda é obtida através da variação linear do potencial em função do tempo, partindo de um potencial inicial, E_i , até um potencial final, E_f , retornando para E_i . A inclinação da curva depende da velocidade de varredura. A Figura 3 é uma representação esquemática da variação do potencial com o tempo em uma voltametria cíclica com velocidade de varredura α . A voltametria cíclica é um experimento bastante popular em estudos iniciais de sistemas desconhecidos, sendo capaz de prover informações importantes sobre as reações eletródicas. Além disso, a partir de um voltamograma cíclico pode se obter informações sobre a reversibilidade do sistema, a carga envolvida no processo, entre outras³¹.

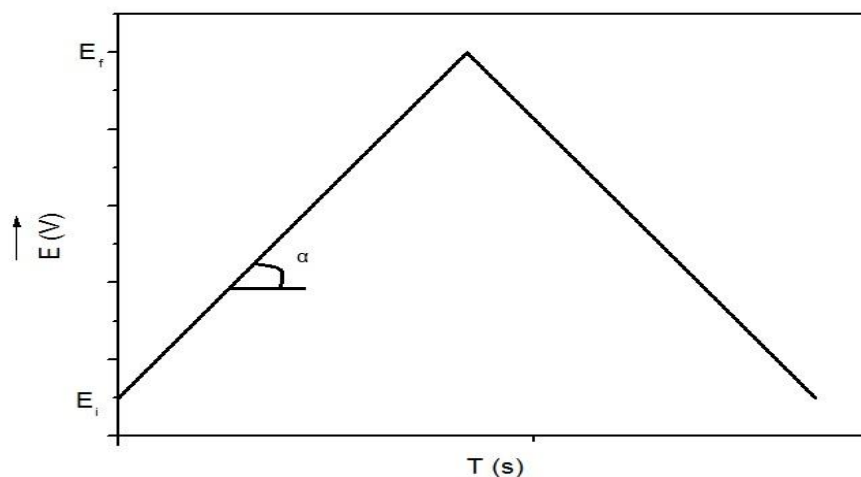


Figura 3: Variação do potencial em função do tempo em uma voltametria cíclica com velocidade α .

A resposta a perturbação é a variação da corrente em função do potencial aplicado que pode ser observada na Figura 4.

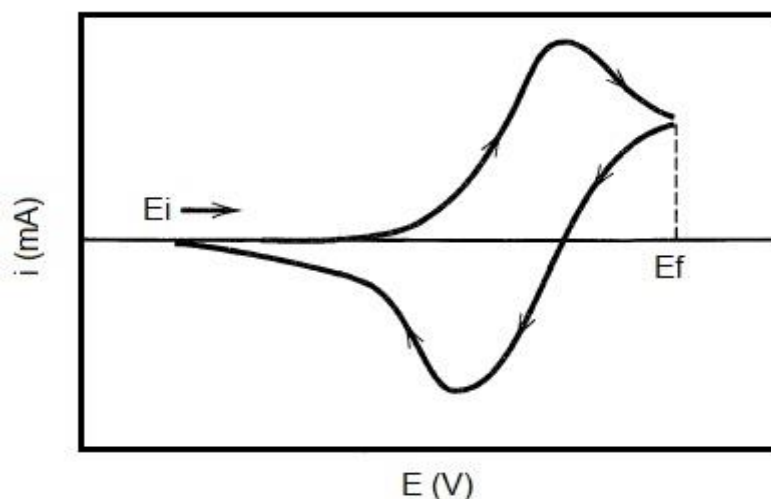
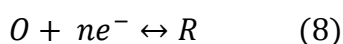


Figura 4: Resposta do sistema eletroquímico a uma variação de potencial, um voltamograma cíclico.

Em uma voltametria cíclica, as informações do sistema em estudo são obtidas a partir dos valores de corrente que surgem no eletrodo de trabalho, quando aplicamos uma variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência. Logo, em uma voltametria cíclica o parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i). A magnitude da corrente esta estritamente relacionada com a transferência de elétrons na superfície do eletrodo durante uma reação de oxiredução (equação 8). A quantidade da carga medida pode ser relacionada com a concentração do analito na superfície do eletrodo e também na cela eletroquímica.



onde, O é a espécie oxidada e R a reduzida.

A corrente durante a reação pode ser limitada pela velocidade da difusão da forma oxidada (O) até a superfície do eletrodo, portanto a reação recebe o nome de difusão controlada. Por outro lado, a cinética, pode ser controlada por ativação, se a velocidade de reação no eletrodo é limitada pela transferência de carga na interface eletrodo/solução³¹. A velocidade da reação eletroquímica que ocorre na superfície do eletrodo pode ser descrita pela equação de Butler-Volmer (Equação 9), que relaciona a densidade de corrente (i) com o sobrepotencial do eletrodo (η).

$$i = i_o \left[\exp \left(-\frac{\beta F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \beta) F \eta}{RT} \right) \right] \quad (9)$$

os outros termos da equação 9 são: a constante β denominada fator de simetria, F é a constante de Faraday, T é a temperatura, e i_o é a densidade de corrente de troca.

Uma medida de voltametria cíclica também pode ser utilizada para verificar se uma reação que ocorre na superfície do eletrodo é reversível ou não. Quando uma reação é reversível, a carga de oxidação é igual a de redução. A corrente de pico (i_p), que é o valor de corrente máximo de um pico, para um voltamograma reversível à 25 °C é dada pela equação 10,

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{2/3} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o \quad (10)$$

onde, v é a velocidade de varredura, A é a área do eletrodo, D_o é o coeficiente de difusão de O e C_o é a concentração de O na solução³¹.

1.5.2 TÉCNICA POTENCIOSTÁTICA (CRONOAMPEROMETRIA)

Na cronoamperometria aplica-se uma mudança no potencial do eletrodo de um valor inicial, E_i , para um valor final, E_f , monitorando a variação da corrente pelo tempo. A análise da medida é feita diretamente no gráfico corrente *versus* tempo. Quando se trabalha com potenciais catódicos observa-se a formação de depósitos através de uma reação de redução, dos íons presentes em solução, na superfície do eletrodo. Por outro lado, o estudo potencioestático em potenciais anódicos irá fornecer informações a respeito de reações de oxidação, por exemplo a formação de óxidos na superfície do eletrodo, dissolução de um filme previamente formado, a oxidação de moléculas em solução entre outros³¹. A Figura 5a é uma representação esquemática da programação imposta em um experimento potencioestático e a Figura 5b representa a resposta à perturbação imposta.

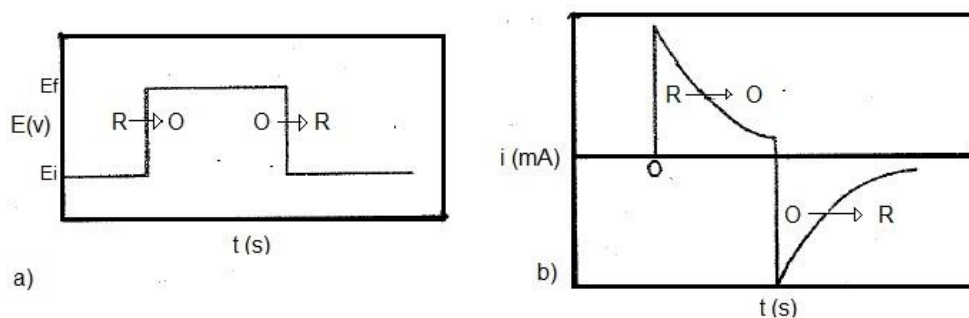


Figura 5: (a) Programação imposta na técnica potenciostática, (b) resposta do sinal.

1.5.3 TÉCNICA GALVANOSTÁTICA (CRONOPOTENCIOMETRIA)

Na cronopotenciometria, aplica-se uma corrente constante entre os eletrodos de trabalho e auxiliar e monitora-se a variação do potencial entre o eletrodo trabalho e o de referencia. O cronopotenciograma depende da reação, mas em geral, o eletrodo atinge o valor do potencial de oxidação ou redução das espécies químicas e pode variar com o tempo em função da mudança das concentrações das espécies na superfície do eletrodo. Na Figura 6a representa-se a programação utilizada em um experimento galvanostático, enquanto que na Figura 6b está representada a resposta do sinal.

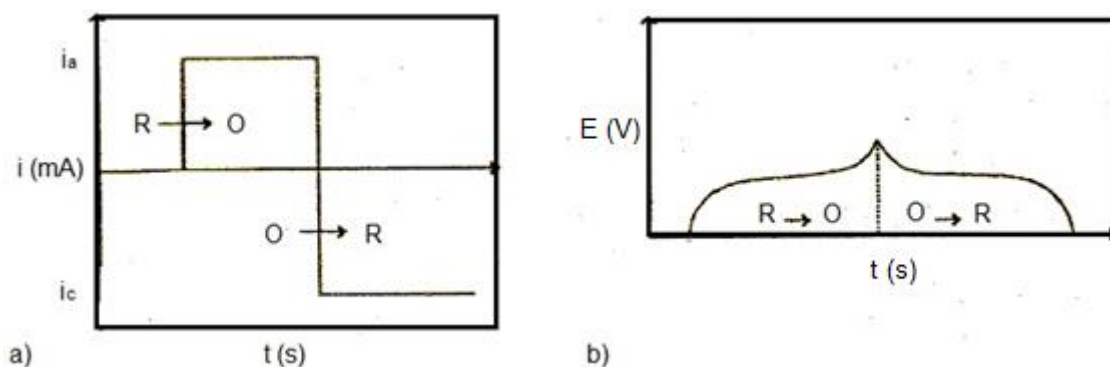


Figura 6: (a) Programação imposta na técnica galvanostática, (b) resposta do sinal.

1.5.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Na EIE uma corrente de natureza senoidal é o resultado da aplicação de um potencial senoidal com uma frequência variável f ao sistema. Com o monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente, são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase, que é a defasagem da

corrente em relação ao potencial aplicado³². A impedância (Z), está representada na equação 11:

$$Z = \frac{V}{i} \quad (11)$$

Esse método de aplicação do potencial, possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, tornando possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio ou estacionário. Também é possível perturbar o sistema utilizando-se diferentes valores de frequência, uma vez que, a onda de potencial é senoidal. A técnica é aplicada também para estudos de etapas de mecanismos reacionais, pois a perturbação no sistema em estudo é de pequena amplitude³¹. Tornando possível o estudo de processos com transporte de carga ou difusionais, da condutividade de filmes, entre outros^{31,32}. O efeito resistivo na solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência R_s (resistência da solução). A introdução de outros elementos capacitivos em um circuito, representa uma defasagem entre a corrente e o potencial³². Para um circuito do tipo R(RC), a impedância apresenta uma componente real (resistiva – equação 12) e imaginária (capacitiva – equação 13)³¹. Conforme é observado nas equações 12 e 13, na região de altas frequências, a componente real da impedância tende a R_s enquanto que nas regiões de baixa frequência tende a $R_s + R_p$, podendo relacionar estes dados com processos de eletrodo (como resistência à transferência de carga).

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_\sigma^2 R_\sigma^2} \quad (12)$$

$$Z'' = R_s + \frac{\omega C_2 R_p}{1 + \omega^2 C_\sigma^2 R_\sigma^2} \quad (13)$$

onde, R_s é a resistência da solução, R_p a resistência à polarização, ω é a frequência angular e C_σ a capacitância da dupla camada elétrica.

Se a frequência for eliminada das expressões acima, obtém-se a relação entre a componente imaginária e a componente real da impedância (Equação 14).

$$(Z' - R_s - \frac{R_p}{2})^2 + Z''^2 = (\frac{R_p}{2})^2 \quad (14)$$

A representação gráfica de Z'' em função de Z' resulta em um diagrama circular, diagrama de Nyquist, que fornece informações sobre as possíveis naturezas dos elementos que constituem a impedância total do sistema³¹. Adicionalmente, representações do $\log |Z|$ (módulo da impedância) e Φ (ângulo de fase) versus o $\log \omega$ (frequência angular) são chamados de diagramas de Bode e são de grande importância para a interpretação de dados provenientes da EIE, sendo complementares às informações do diagrama de Nyquist. Nos sistemas que apresentam efeitos de transferência de massa (Z_{tm}) a introdução de um elemento denominado “impedância de Warburg” é feita com o propósito de simular as características do sistema experimental, tanto em processos que sofrem difusão linear, esférica ou sob convecção forçada³³. Neste contexto, um grande conjunto de fatores podem influenciar a impedância do sistema, como processos faradaicos, adsorção de espécies eletroativas e não-eletroativas, reações no eletrodo envolvendo a formação intermediária estáveis e heterogeneidade de superfícies. A Figura 7a e 7b são representações esquemáticas do diagrama de Nyquist e Bode, respectivamente.

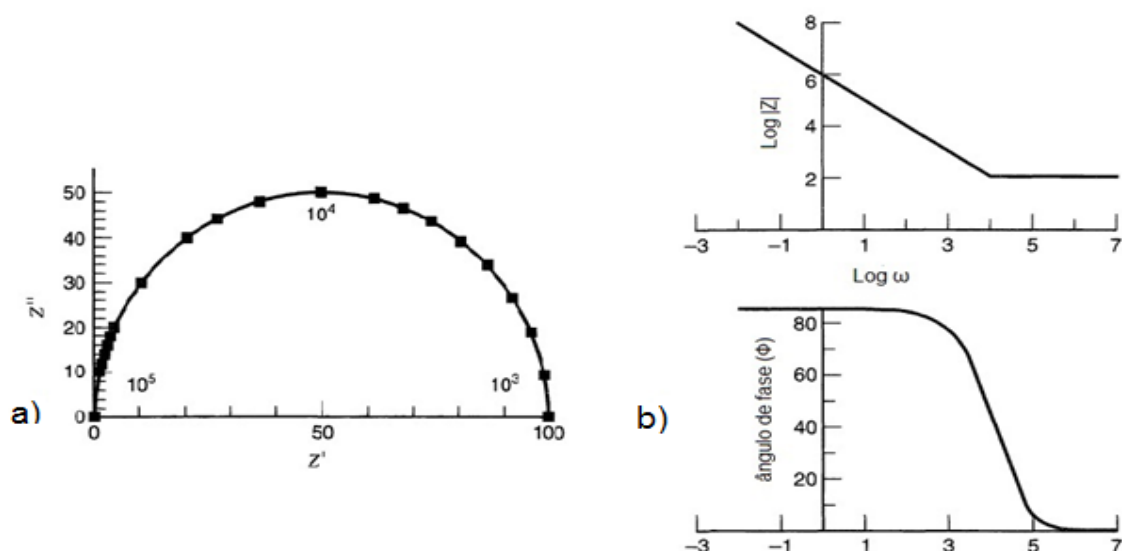


Figura 7: Diagramas de a) Nyquist e b) Bode para um circuito paralelo RC com $R = 100 \, \Omega$ e $C = 1 \, \mu F$.

1.6 ELETRODEPOSIÇÃO

1.6.1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de metais, ligas e semicondutores possui ampla aplicação na fabricação de microssistemas eletrônicos ou eletromecânicos. Metais como Ni, Cu, Co, Zn e Mn, encontrados em baterias podem ser eletrodepositados através de soluções aquosas contendo estes metais na forma de íons. Para alguns metais a eletrodeposição através de soluções aquosas, é mais difícil, pois devido aos seus altos potenciais de deposição, ocorre preferencialmente a reação de evolução de hidrogênio. São exemplos: o Ti, Al e W puro que podem ser eletrodepositados a partir de seus sais fundidos³⁴.

1.6.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

Níquel e suas ligas de alta resistência à corrosão, à altas temperaturas e elevadas trações são um dos materiais mais utilizados na produção microssistemas, tais como: engrenagens de precisão, fechos, motores e molas para braços de flexão³⁵.

As ligas de níquel possuem como principal aplicação o revestimento de superfícies, proporcionando assim, um alto valor comercial aos produtos que empregam este tipo de material em sua composição. Nas microestruturas formadas através da eletrodeposição do níquel são observadas variações que dependem do meio empregado durante a eletrodeposição. Por exemplo, dependendo da quantidade de corrente e da presença de agentes complexantes, a granulometria do depósito pode ser alterada^{36,37}. Também são estudados os efeitos de vários cátions e de aditivos, utilizados durante a eletrodeposição de níquel. As soluções contendo níquel e os aditivos são chamadas de banhos. Esses banhos podem ser classificados de acordo com a sua composição. Os banhos mais comuns são de sulfato, Watts e sulfamato. O banho de sulfato consiste em uma solução de sulfato de níquel em meio ácido. O banho de Watts apresenta alguns componentes básicos são eles:

- sulfato de níquel hexaidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 240 - 300 g.L⁻¹,
- cloreto de níquel hexaidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 40 - 60 g.L⁻¹ e

- ácido bórico, (H_3BO_3), 25 – 40 g.L^{-1} , usado para tamponar o meio.

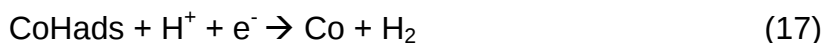
No banho de sulfamato tem-se a seguinte composição:

- sulfamato de níquel decaidratado ($\text{Ni}(\text{NH}_2.\text{SO}_3)_2.10\text{H}_2\text{O}$), 300 g.L^{-1} ,
- cloreto de níquel hexaidratado ($\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$) 30 g.L^{-1} e
- ácido bórico (H_3BO_3), 30 g.L^{-1} , usado para tamponar o meio.

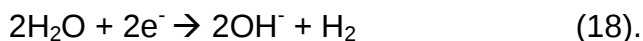
A concentração de alguns componentes desses banhos pode variar para se obter características diversas do metal eletrodepositado, tais como: os banhos chapeados, banhos luminosos, opacos, escuros, densos, etc. Também são estudadas as influências de aditivos nos banhos de níquel como, por exemplo, o cobalto. A eletrodeposição de níquel em banhos, especialmente os banhos chapeado luminosos, é muito sensível a impurezas como Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , enxofre e compostos orgânicos. Estas impurezas mudam as características do metal eletrodepositado.

1.6.3 ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO

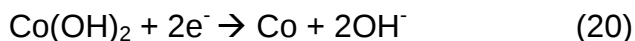
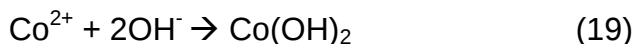
O cobalto puro e suas ligas apresentam uma vasta gama de aplicações, sobretudo devido às suas propriedades magnéticas, resistência ao processo de corrosão e ao desgaste mecânico. Além disso, o Co atua como catalisador de reações químicas, como por exemplo, na reação de produção de hidrogênio em baterias de células a combustível. Grande parte dos processos de eletrodeposição de cobalto são realizados em meio aquoso, pela redução do cátion Co^{2+38} . A eletrodeposição do cobalto se dá em pH menores que 4,0 juntamente com a reação de desprendimento de hidrogênio. As equações 15, 16 e 17 representam o processo da eletrodeposição do cobalto juntamente com uma fase rica em hidrogênio adsorvido³⁹.



Para valores acima de pH 4,0, ocorre a deposição de cobalto na forma de $\text{Co}(\text{OH})_2$, formado na interface eletrodo/solução devido ao aumento do pH, provocado pela reação de redução da água, equação 18:



Após a redução da água é formado o Co(OH)_2 para uma posterior deposição do Co metálico. As equações 19 e 20 representam esse processo:



Para evitar o aumento considerável do valor do pH na interface eletrodo/solução na eletrodeposição de cobalto, são adicionados agentes tamponantes do meio, que impedem o aumento brusco do pH. O ácido bórico é comumente aplicado para evitar a formação do hidróxido de cobalto na interface do eletrodo.

1.6.4 ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS

Uma liga metálica é uma substância com propriedades metálicas e que é composta de dois ou mais compostos químicos, aonde pelo menos um é um metal. Em termos de níveis atômicos, a formação de uma liga consiste na inserção de átomos de natureza diferente na estrutura cristalina do metal principal da liga e dependendo do tipo de átomo adicionado, origina-se uma faixa de cristais modificados na rede cristalina. Os constituintes de uma liga não podem ser diferenciados a olho nu, alguns exemplos de ligas metálicas são Zn/Co, Ni/Co, Zn/Ni, entre outras. Ligas metálicas são amplamente utilizadas na indústria e são capazes de fornecer uma ampla combinação de propriedades. O desempenho, as propriedades mecânicas e resistência à corrosão, de muitos eletrodepósitos podem ser aumentados como resultado da maneira como a eletrodeposição é realizada. As composições das ligas depositadas estão estritamente ligadas com as propriedades dos eletrólitos presentes na solução onde a deposição é feita. Muitas são as variáveis que influenciam na composição e nas propriedades de uma liga. As principais são: densidade de corrente aplicada, agitação, temperatura, pH do banho de eletrodeposição e concentração dos constituintes do banho. As variações dessas condições podem produzir ligas com diferentes composições, morfologias e propriedades. Potenciais de equilíbrio também devem ser levadas em conta no processo de eletrodeposição. Por exemplo, metais com

potencias de equilíbrio próximos, podem ser codepositados para formarem uma liga. Um exemplo são as ligas de Pb-Sn ($\Delta E^{\circ}_{\text{Pb}} = -0,126\text{V}$, $\Delta E^{\circ}_{\text{Sn}} = -0,136\text{V}$), em que os potenciais de equilíbrio são próximos. O Pb é depositado primeiro por possuir um potencial maior e em seguida o Sn é depositado, formando assim uma liga Pb-Sn²⁴. Metais com potenciais de equilíbrio diferentes, precisam de um tratamento prévio para serem codepositados. Um exemplo é o Cu e o Zn ($\Delta E^{\circ}_{\text{Cu}} = +0.342\text{V}$, $\Delta E^{\circ}_{\text{Zn}} = -0,762\text{V}$), a eletrodeposição destes metais em condições normais, levaria a deposição exclusiva do Cu, impossibilitando a formação de uma liga. Uma forma para a formação de ligas Cu-Zn é realização da deposição em um meio onde o cobre esteja complexado com um íon ou molécula que reduzam seu potencial de equilíbrio, um exemplo é o cianeto³⁴.

1.6.4.1 LIGAS DE NÍQUEL-COBALTO (Ni/Co)

As ligas de metais como ferro, níquel e cobalto são conhecidas desde 1921. As propriedades magnéticas destas ligas despertam um grande interesse na área tecnológica, especialmente em micro sistemas, manufatura de sensores, indutores e atuadores⁴⁰.

A produção de ligas através do processo de eletrodeposição é capaz de não só produzir materiais com uma vasta gama de propriedades e aplicações como também definir as composições apropriadas para a aplicação desejada.

Ligas do tipo Ni/Co apresentam propriedades físicas e industriais interessantes, além de aplicações em outras áreas, tais como: catálise e eletrocatalise, um exemplo são os processos de decomposição do peróxido de hidrogênio. Existem quatro principais categorias de técnicas de fabricação das ligas que são baseadas em *mechanical comminuting*, deposição eletrolítica e atomização por metal líquido. A produção eletrolítica do pó usualmente propicia produtos de elevada pureza, que podem ser prensados e sintetizados⁴⁰.

El-Halim e colaboradores.⁴¹ investigaram a eletrodeposição de ligas Ni/Co a partir de banhos contendo os sulfatos dos metais e ácido bórico. Foi reportado que o aumento da razão de $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ na solução de 1/1 para 6/1

influencia na quantidade de níquel no eletrodepósito, aumentando-a de 50 % para 85 %, ou seja, sem uma linearidade. Com o aumento da concentração de sulfato na solução (foi adicionado sulfato de amônio), mantendo a razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 1/1$, houve uma mudança na morfologia do eletrodepósito. Ocorreu a mudança de um filme homogêneo, contendo aglomerados de dendritas nodulares, para um filme com formato de folhas com alta heterogeneidade e muitos buracos entre as folhas.

V. D. Jovic e colaboradores⁴² investigaram a eletrodeposição de ligas Ni/Co utilizando banhos contendo solução amoniaca e compararam a morfologia do eletrodepósito diferenciando a razão de $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ em solução e a densidade de corrente. Foi mostrado que a densidade de corrente pouco influenciou na morfologia e na composição da liga depositada. Os eletrodepósitos crescidos em banhos com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ alta, possuíram uma morfologia esponjosa. Com a diminuição da razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$, o eletrodepósito apresentou dendritas no formato de folhas e finalmente, com uma razão de $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+} < 1$, foi obtido um filme com alta concentração de dendritas, o que é típico de eletrodepósitos de cobalto. Também foi observado que para diferentes razões de $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$, a codeposição pode ser classificada em: anômala e irregular.

K. Ignatova e colaboradores⁴³ estudaram a eletrodeposição de ligas Ni/Co a partir de soluções de seus respectivos cloretos, utilizando o método potencioestático (estacionário e pulsado). Uma dependência da composição do banho foi observada. Com o aumento da razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ o teor de níquel na liga aumentou. Em relação a morfologia, os eletrodepósitos obtidos no sobrepotencial sem pulso apresentaram muitos dendritos e uma formação bastante heterogênea. Entretanto, os eletrodepósitos obtidos utilizando pulsos de 500 Hz e 1000 Hz eram mais homogêneos, tendo também uma redução na presença de dendritas, formando partículas de tamanhos menores (em torno de 3-5 μm).

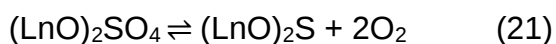
De acordo com a classificação de Brenner⁴⁴ a co-deposição da liga Ni/Co pode ser de dois tipos, uma co-deposição irregular, abaixo de 60 % em peso de níquel (ou 40% m/m de Co) em solução e uma co-deposição anômala

em quantidades maiores de níquel. A co-deposição irregular é esperada para sistemas onde os potenciais padrões de redução dos metais depositantes são próximos. Estas circunstâncias são verificadas para os sistemas Ni/Co. A co-deposição anômala ocorre somente em certas condições de concentração e variáveis do sistema. Muitos trabalhos sobre deposição de ligas níquel-cobalto utilizam baixas densidades de corrente ($0,5 - 2 \text{ mA.cm}^{-2}$) além de condições de temperatura e pH controlados⁴².

1.7 CATALISADORES DE ABSORÇÃO GASOSA DO TIPO $(\text{LnO})_2\text{S}/(\text{LnO})_2\text{SO}_4$

Com diversas aplicações como: semicondutores, material fosforescente, absorventes de gases e detectores de radiação. Os oxissulfatos, oxissulfetos e óxidos de lantanídeos vêm sendo amplamente estudados⁴⁵⁻⁴⁸.

M. Machida e colaboradores⁴⁵ produziram oxissulfatos/oxissulfetos de lantanídeos a partir da decomposição térmica de sulfatos hidratados de lantanídeos a temperaturas superiores a 800°C por 5 horas sob atmosfera dinâmica de N_2 ou ar. A subsequente redução do $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ preparado sob uma atmosfera de H_2 a 800°C leva a um oxissulfeto $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ e Sm) de fase única. A reversibilidade para alguns oxissulfetos $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (La, Nd e Sm) pode ser obtida no intervalo de temperatura de $800-900^\circ\text{C}$. Diferentemente, a reoxidação do oxissulfeto $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ (S^{2-}) para oxissulfato $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (S^{6+}) ocorre em temperaturas $<600^\circ\text{C}$. Atipicamente, o tratamento térmico de sulfato de cério hidratado sob atmosfera dinâmica de O_2 só produz óxido. A reação redox entre o S^{6+} e o S^{2-} é representada pela equação 21^{45,46}.

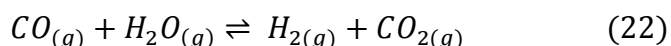


A função dos absorventes de gases é armazenar ou liberar oxigênio dependendo da atmosfera que o material é submetido. Utilizado como absorvente o $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, funciona com a reação redox reversível entre o Ce^{4+} e Ce^{3+} . Apesar da ampla utilização este material é capaz de armazenar somente $0,25 \text{ mol/mol}$ de O_2 . Em contra partida o sistema $(\text{LnO})_2\text{SO}_4/(\text{LnO})_2\text{S}$ é capaz de armazenar cerca de $2,0 \text{ mol/mol}$ de O_2 . A grande desvantagem da utilização do sistema $(\text{LnO})_2\text{SO}_4/(\text{LnO})_2\text{S}$ em comparação com o sistema $\text{CeO}_2\text{-}$

ZrO₂ é a faixa de temperatura de trabalho, enquanto o segundo absorve em temperaturas menores que 400 °C o primeiro quando em condições normais absorve em temperaturas maiores que 700 °C.

A dopagem dos oxissulfatos/oxissulfetos com Pd foi estudada por M. Machida e colaboradores⁴⁷ e foi constatado que a impregnação desses materiais por metais nobres é capaz de diminuir a faixa de temperatura. O Pd realiza um papel de catalisador para facilitar a reação superficial com gases como H₂, CO e O₂ no processo de absorção/dessorção de gases.

I. Valsamakis e colaboradores⁴⁸ demonstraram a aplicação de catalisadores a base de oxissulfetos de lantanídeos em reações de alta temperatura de troca água-gás e reações gás-água, essas reações são empregadas no tratamento de gases combustíveis liberados durante o processo de reforma gasosa de combustíveis gasosos, líquidos e sólidos. A equação 22 representa essa reação:



Ao fim desse processo, o H₂ produzido é utilizado como combustível de células combustíveis. Com a aplicação desses catalisadores foi obtido eficiência maior que os catalisadores a base de Fe-Cr, utilizados normalmente nesses processos, além de ser um catalisador tolerante a presença de enxofre, que costuma estar presente nos gases liberados de combustíveis.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é a reciclagem química e eletroquímica dos metais constituintes do cátodo e ânodo de baterias exauridas de Ni-MH, a caracterização e a aplicação dos materiais reciclados.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Recuperação dos metais Ni, Co, Zn, Mn, La, Ce e Nd presentes nos cátodos e ânodos de baterias de Ni-MH exauridas;
- Estudar o processo de eletrodeposição, simultânea, dos metais Ni, Co, Zn e Mn, utilizando técnicas potenciodinâmicas, potenciostáticas e galvanostáticas;
- Caracterizar os eletrodepósitos obtidos com auxílio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a solução de dissolução dos eletrodepósitos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES);
- Investigar a influência da densidade de corrente na morfologia dos eletrodepósitos
- Recuperar os metais terras raras contidos no ânodo na forma de uma mistura de sulfatos;
- Caracterizar a mistura de oxissulfatos/oxissulfetos/óxidos de terras raras obtidos através da precipitação dos metais terras raras com o auxílio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (ATG/DTG) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).
- Estudar o processo de absorção gasosa dos catalisadores obtidos utilizando ATG/DTG e DRX.

3. METODOLOGIA

O processo de reciclagem de baterias exauridas de Ni-MH foi realizado nas seguintes etapas: coleta seletiva, triagem das baterias, desmantelamento, processos químicos e eletroquímicos e caracterização dos materiais recuperados.

3.1. TRIAGEM DAS BATERIAS

A triagem foi realizada considerando-se a maior facilidade no desmantelamento e a menor perda de material. Baterias de Ni-MH do tipo AB₅, da marca Motorola com potencial de 3,6 V, foram manualmente desmanteladas e seus componentes separados em: cátodo, ânodo, coletor de corrente e invólucro. Para o desmantelamento das baterias foi utilizado um alicate de corte convencional, foi verificado, com o auxílio de um multímetro, a voltagem das baterias, utilizando somente baterias totalmente descarregadas. Para a caracterização do cátodo e ânodo, medidas de DRX foram realizadas a fim de se identificar o tipo da bateria. Para a determinação dos cátions em solução, medidas de ICP OES foram realizadas.

3.2. PREPARO DO BANHO DE ELETRODEPOSIÇÃO À PARTIR DO CÁTODO DE BATERIAS DE Ni-MH

Para preparação do banho de eletrodeposição, 10,0 g do cátodo das baterias eram dissolvidos em 500,00 mL de uma solução contendo H₂SO₄ 3,0 mol.L⁻¹ e H₂O₂ 30 % v.v⁻¹ na proporção em volume de 9:1, a 60 °C, por um período de 2 horas e sob constante agitação. A adição de H₂O₂ é necessária para aumentar a eficiência do processo de dissolução. Após o término da dissolução, a solução resultante foi filtrada para retirar as impurezas insolúveis como grafite e plásticos. O ajuste do pH do banho para 3,0 foi realizado utilizando pastilhas de NaOH. O pH 3,0 foi escolhido para minimizar a perda de eficiência no processo de eletrodeposição provocada pela reação de despreendimento de gás hidrogênio. Em seguida, foi adicionado H₃BO₃ (como um agente tamponante) até uma concentração de 0,1 mol.L⁻¹. Após o preparo do banho, uma alíquota de 50,00 mL foi retirada e nela foi adicionado sulfamato de amônio até uma concentração de 0,20 mol.L⁻¹, para facilitar a redução do

Ni^{2+} com a formação do sulfamato de níquel. Como eletrólito de suporte foi adicionado Na_2SO_4 sólido até uma concentração de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

O banho de eletrodeposição foi analisado por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado para a determinação da concentração de níquel, cobalto, zinco e manganês.

3.3. CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica foi montada utilizando três eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi utilizado alumínio (98 %, Merck, com uma área de $0,50 \text{ cm}^2$), a área do eletrodo foi isolada utilizando uma resina epóxi do tipo Araldite. Antes de cada medida, os eletrodos de Alumínio eram polidos com lixas d'água de granulometria 400, 600 e 1200. Um eletrodo cilíndrico de carbono vítreo (área de $0,18 \text{ cm}^2$) também foi utilizado como eletrodo de trabalho. Antes de cada medida, os eletrodos foram polidos com alumina $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ e depois introduzido num banho ultrassônico por 3 minutos. O contra-eletrodo utilizado foi de platina (pureza de 99 % e área de $3,0 \text{ cm}^2$) e o de referência de $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$. As técnicas potenciodinâmicas, potencioestáticas e galvanostáticas foram utilizadas no estudo do processo de eletrodeposição. Inicialmente a solução foi submetida a experimentos de voltametria cíclica para se determinar os parâmetros utilizados na eletrodeposição. As velocidades de varredura utilizadas foram $1,0 \text{ mVs}^{-1}$, $5,0 \text{ mV.s}^{-1}$ e $10,0 \text{ mV.s}^{-1}$. As varreduras iniciaram do potencial de circuito aberto, $-0,66 \text{ V}$ para o eletrodo de Al e $-0,12 \text{ V}$ para o eletrodo de carbono vítreo, até um potencial catódico de $-1,3 \text{ V}$ seguindo para valores anódicos, $+1,0 \text{ V}$, retornando para o potencial de circuito aberto. Os potenciais de $-1,0 \text{ V}$, $-1,1 \text{ V}$ e $-1,2 \text{ V}$ foram utilizados para o estudo potencioestático e as densidades de corrente de -20 , -25 , -30 , -35 e -40 mA.cm^{-2} para o estudo galvanstático. Em ambos, a densidade de carga foi fixada em $-50,0 \text{ C.cm}^{-2}$.

Os experimentos de voltametria cíclica feitos com os eletrodepósitos reciclados foram realizadas em uma solução de $\text{KOH } 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$. O eletrodepósito obtido no substrato de carbono vítreo com densidade de corrente de -30 mA.cm^{-2} foi utilizado nesse estudo. Este eletrodepósito foi

escolhido devido a sua alta área superficial, que pode ser observada nas micrografias (Figura 23d). Um eletrodo de Hg/HgO, NaOH 6,0 mol.L⁻¹ foi utilizado como referência e um eletrodo de platina (99 %) com uma área de 3,0 cm² como contra-eletrodo. Antes dos ciclos de carga/descarga os eletrodos positivos de baterias alcalinas devem passar por um processo de imersão e estabilização. No processo de imersão, o eletrodo foi colocado em contato com a solução de KOH por duas horas e para a fase de estabilização, foram realizados dez ciclos voltamétricos. As velocidades de varredura foram 10, 30 e 50 mV.s⁻¹, começando do potencial de -0.1 V vs Hg/HgO, NaOH 6,0 mol.L⁻¹, seguindo para 0,6 V e retornando para o potencial inicial.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em uma faixa de frequência de 100,0 KHz até 1,0 mHz e uma amplitude de 10 mV em uma solução de Na₂SO₄ 0,10 mol.L⁻¹ com pH = 6,7. A faixa de frequência foi adotada para se obter um estudo completo do sistema, regiões de altas frequências estão associadas com a resistência da solução e regiões de média e baixa frequências com as resistências de polarização. O potencial de circuito aberto variou em uma faixa de -0,45 V até -0,60 V dependendo da densidade de corrente utilizada na eletrodeposição.

Todas medidas eletroquímicas foram realizadas em um AUTOLAB PGSTAT302N, Figura 8, potenciostato/galvanostato com o módulo de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) acoplado, sem agitação e com temperatura de 25 °C.

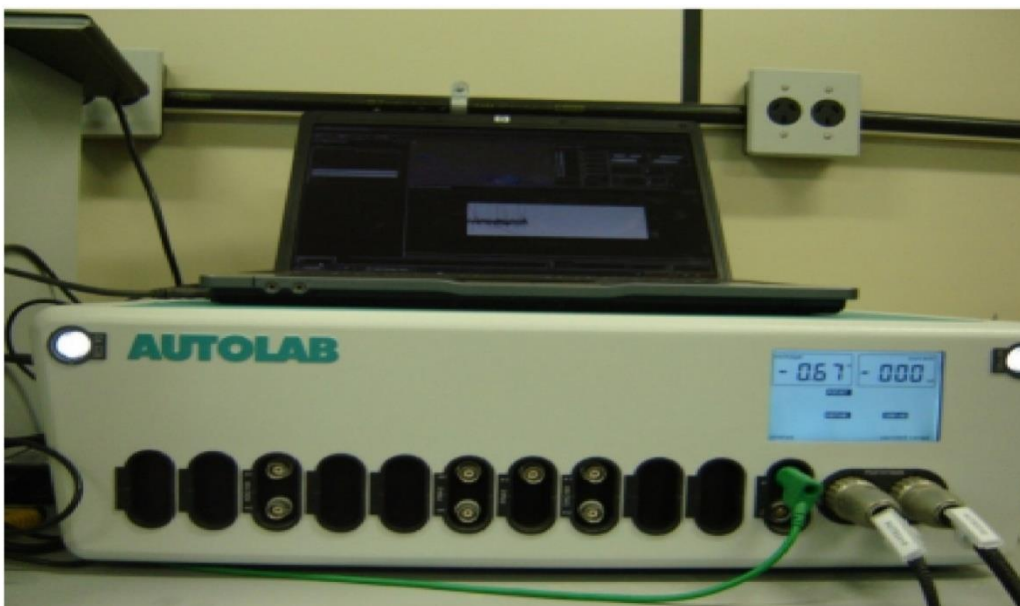


Figura 8: Autolab 302N com módulo de impedância FRA, da Methrom Autolab.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO ÂNODO DA BATERIA DE Ni-MH POR DRX E ICP OES

Para a determinação da composição do ânodo da bateria, este foi caracterizado por DRX e ICP OES. Para a análise de ICP OES, realizou-se a dissolução de 1 g do ânodo em 50,0 mL de HNO_3 concentrado.

3.5. DISSOLUÇÃO DO ÂNODO DE BATERIAS EXAURIDAS DE Ni-MH E SÍNTESE DE $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$

Para a síntese da mistura de $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, onde $\text{Ln} = \text{La}$, Ce e Nd , foram pesados 10,0 g do ânodo e a este adicionados 500 mL de uma solução 9:1 v.v⁻¹ de H_2SO_4 3,0 mol.L⁻¹ e H_2O_2 30 %v.v⁻¹ respectivamente. A mistura foi submetida a agitação constante e a uma temperatura de 80 °C por 2 horas para a total solubilização do ânodo. Após a dissolução, o pH da solução era igual a 0,2. Para a obtenção da mistura de $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ adicionou-se NaOH sólido até o pH da solução alcançar o valor de 1,5, onde ocorre a precipitação dessa mistura^{28,30}. A solução foi deixada em repouso para a total decantação do sólido e este foi filtrado a vácuo. A solução resultante após a etapa de filtração, foi submetida a análise de ICP OES para o cálculo da eficiência da recuperação. O filtrado foi seco em uma estufa a 60 °C por 24 horas e caracterizado por técnicas de DRX e FT-IR.

3.6. CICLAGEM TÉRMICA DOS $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$ E $(\text{LnO})_2\text{S}$

A mistura de $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ foi submetida a uma análise termogravimétrica (ATG), em uma mistura gasosa de N_2 e CO , na proporção em volume 2:1, para se obter o $(\text{LnO})_2\text{S}$. O $(\text{LnO})_2\text{S}$ foi analisado por ATG em atmosfera de ar sintético para obtenção do $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$. Em ambas atmosferas a programação do experimento foi a mesma, uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ partindo de $25\text{ }^\circ\text{C}$ até uma temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ com fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ da mistura gasosa. Após as análises térmicas, o resíduo foi recolhido e submetido a caracterização através das técnicas de DRX e FT-IR.

3.7. FLUXOGRAMA DO TRABALHO DESENVOLVIDO

Na Figura 9 representa-se o fluxograma do trabalho desenvolvido

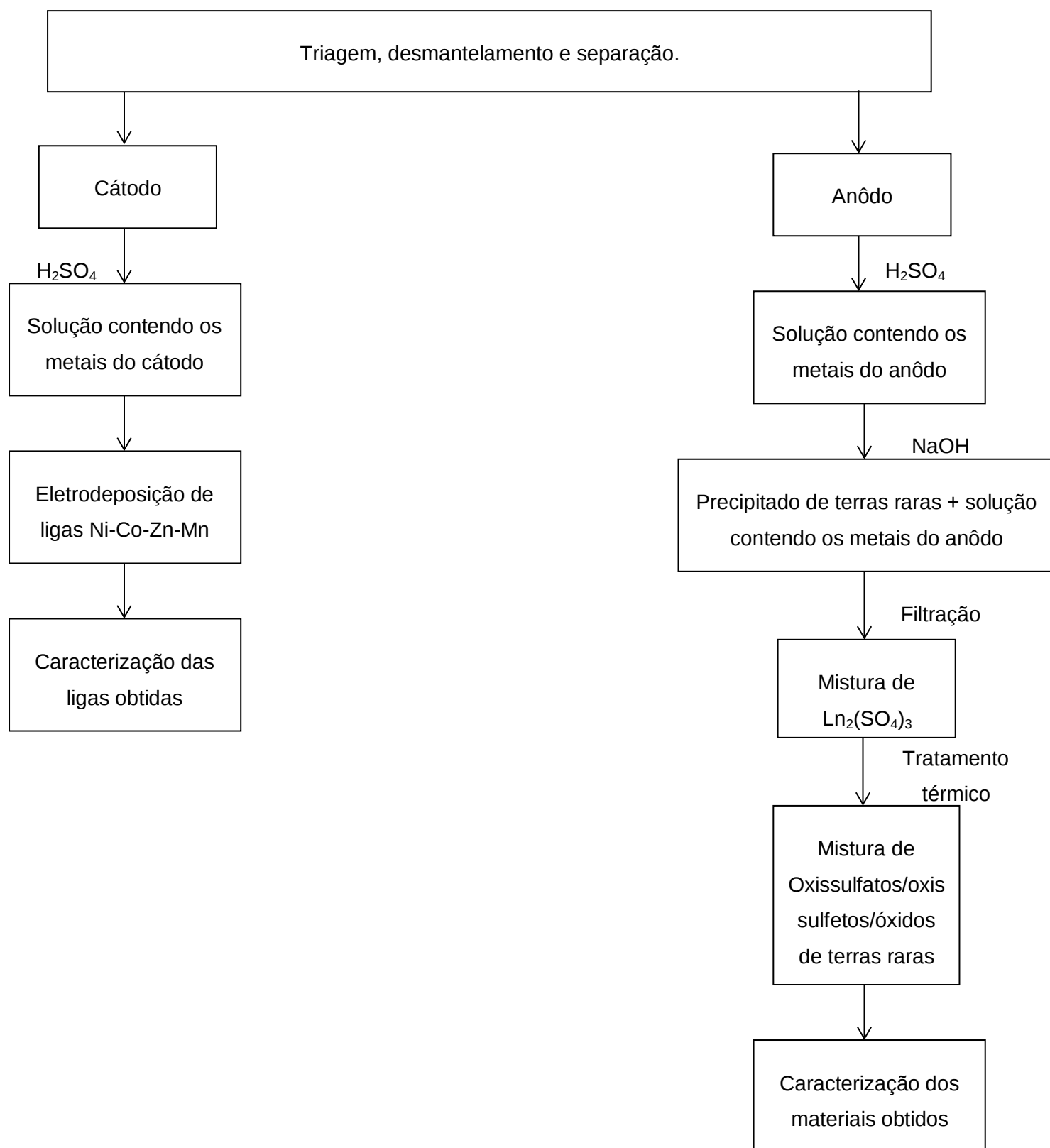


Figura 9: Fluxograma do trabalho desenvolvido.

3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.8.1. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Todas as análises de DRX foram realizadas em um equipamento D8 Discover da Bruker, a temperatura ambiente, radiação de $\text{CuK}\alpha$ e velocidade de 2° min^{-1} . As varreduras foram realizadas no intervalo de 2θ de 10° até 60° . A Figura 10 é uma foto do equipamento utilizado..



Figura 10: DRX D8 Discover Bruker.

3.8.2. MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

As análises de ICP OES foram realizadas em um Perkin Elmer Optima 7000 DV ICP OES utilizando vista radial, fluxo de amostra de $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e potencia de 1300 W. Para todas as análises foram utilizados uma solução $7,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HNO_3 destilado para a dissolução dos materiais. A Figura 11 é uma foto do equipamento utilizado.

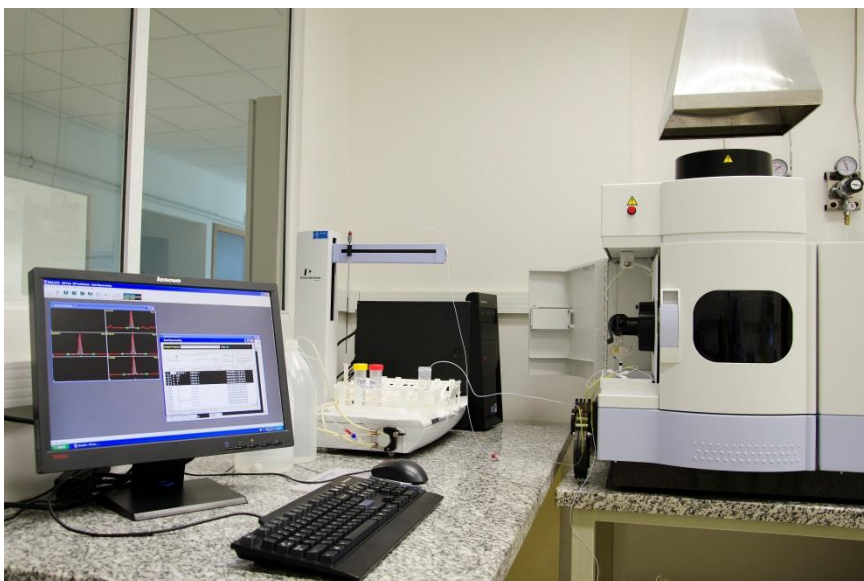


Figura 11: ICP OES, Perkin Elmer Optima 7000 DV.

3.8.3. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A caracterização por FT-IR foi realizada em um PerkinElmer Spectrum 400 com acessório de ATR (reflectância total atenuada) com cristal de ZnSe com resolução de 2 cm^{-1} e número de scans igual a 32. A amostra não passou por nenhuma preparação prévia antes de ser submetida a análise. A Figura 12 é uma foto do equipamento utilizado.



Figura 12: FT-IR Spectrum 400 Perkin Elmer com acessório de ATR.

3.8.4. MEDIDAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRIA E DIFERENCIAL (ATG/DTG)

As medidas de ATG/DTG foram realizadas em um TA Instruments SDT Q600 utilizando uma taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosferas de N_2/CO e ar sintético, cadinhos de alumina e massa de 20,00 mg. A Figura 13 representa o equipamento utilizado.



Figura 13: Analisador termogravimétrico SDT Q600 da Ta Instruments.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO POSITIVO DA BATERIA DE Ni-MH EXAURIDA

O difratograma típico do material do cátodo de uma bateria exaurida de Ni-MH é exibido na Figura 14. Comparando os picos apresentados no difratograma com o banco de dados dos arquivos do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) observa-se a presença de Ni (Data JCPDS Nº 4-850), que serve como substrato para o material ativo do eletrodo positivo, Ni(OH)_2 com empacotamento hexagonal (Data JCPDS Nº 1-1047), Co(OH)_2 (Data JCPDS Nº 2-1094) e Zn(OH)_2 (Data JCPDS Nº 12-142). Os materiais Co(OH)_2 e Zn(OH)_2 são adicionados ao cátodo para aumentar a capacidade e estabilizar a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ⁸. Nas micrografias (Figura 15a e 15b) observam-se fissuras ao longo do material. As fissuras são causadas pelos diversos processos de carga/descarga que a bateria sofre durante a sua vida útil e pela inter-conversão entre a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, que provoca expansão e contração do eletrodo positivo.

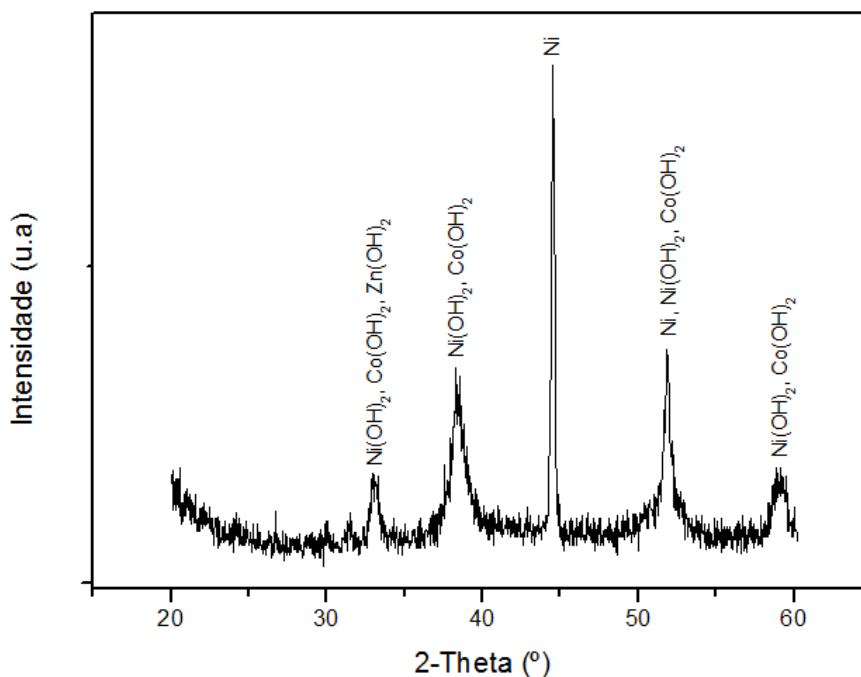


Figura 14: Difratograma de raios X para o cátodo da bateria de Ni-MH.

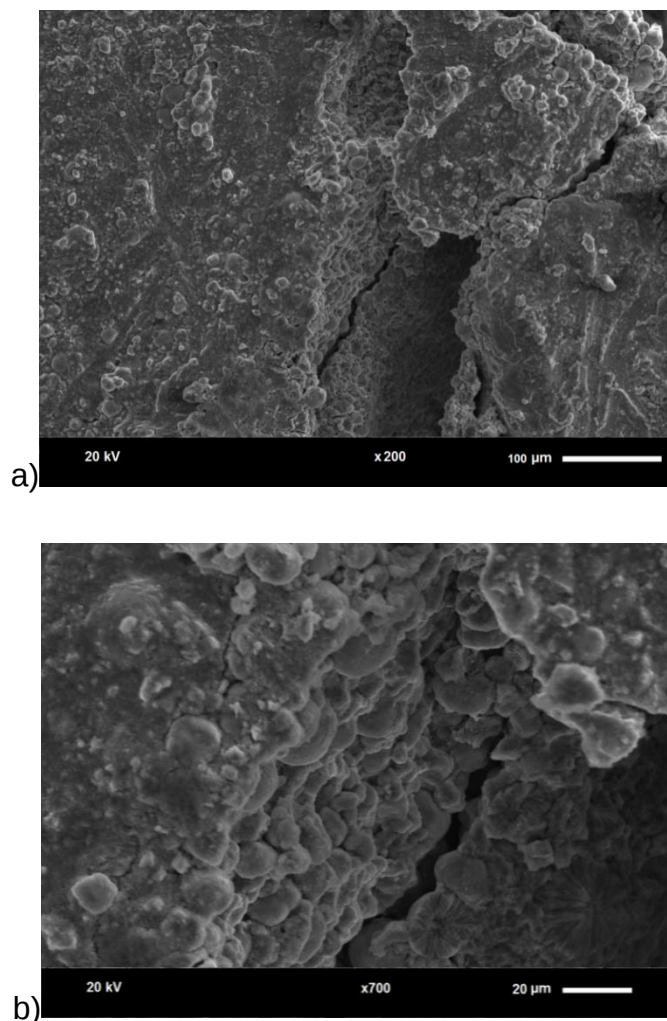


Figura 15: Micrografias obtidas através do cátodo da bateria (a) aumento de 200x e (b) aumento de 700x.

Para complementar a caracterização, o material do cátodo foi dissolvido em 50 mL de HNO_3 7,4 mol.L⁻¹ e analisado com auxílio das medidas de ICP OES. A Tabela 1 apresenta as concentrações dos metais constituintes do cátodo da bateria encontradas através da análise de ICP OES. Foram determinadas as concentrações de Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e traços de Mn^{2+} que não foi detectado por DRX. A partir dessas concentrações foi possível calcular, através da equação de Nernst, os potenciais teóricos de redução para cada um desses metais. Os potenciais calculados, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, estão na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração dos constituintes do cátodo obtida por ICP OES.

Elemento	Concentração (mol.L ⁻¹)	Potencial de redução teórico (V)
Ni	0,200	-0,493
Co	0,011	-0,559
Zn	0,009	-1,040
Mn	0,003	-1,480

4.2. FORMAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS COM AUXILIO DA TÉCNICA POTENCIODINÂMICA

4.2.1. FORMAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO

Na Figura 16 são apresentadas as voltametrias cíclicas realizadas no banho de eletrodeposição em substrato de Al, as velocidades de varredura utilizadas foram de 1,0, 5,0 e 10,0 mV.s⁻¹. Para a varredura de 1,0 mV.s⁻¹ no sentido direto (Figura 16a) é possível visualizar a presença de um ombro no potencial de -1,1 V vs Ag/AgCl. A densidade de corrente aumenta exponencialmente para potenciais mais catódicos que -1,0 V vs Ag/AgCl. Para a velocidades de varreduras maiores que 1,0 mV.s⁻¹, exemplos típicos estão representados nas Figuras 16b e 16c, a formação do ombro não é visualizada. O ombro de potencial depende da velocidade de varredura, podendo ser relacionado com a cinética de crescimento dos núcleos. Para a varredura de 1,0 mV.s⁻¹ no sentido inverso observa-se dois picos de redução em -0,91 e -0,64 V vs Ag/AgCl. Para a velocidades de varreduras de maiores que 1,0 mV.s⁻¹, exemplos típicos estão representados nas Figuras 16b e 16c. Os picos

observados no sentido inverso podem ser atribuídos a redução dos hidróxidos de níquel, cobalto e zinco formados na varredura direta.

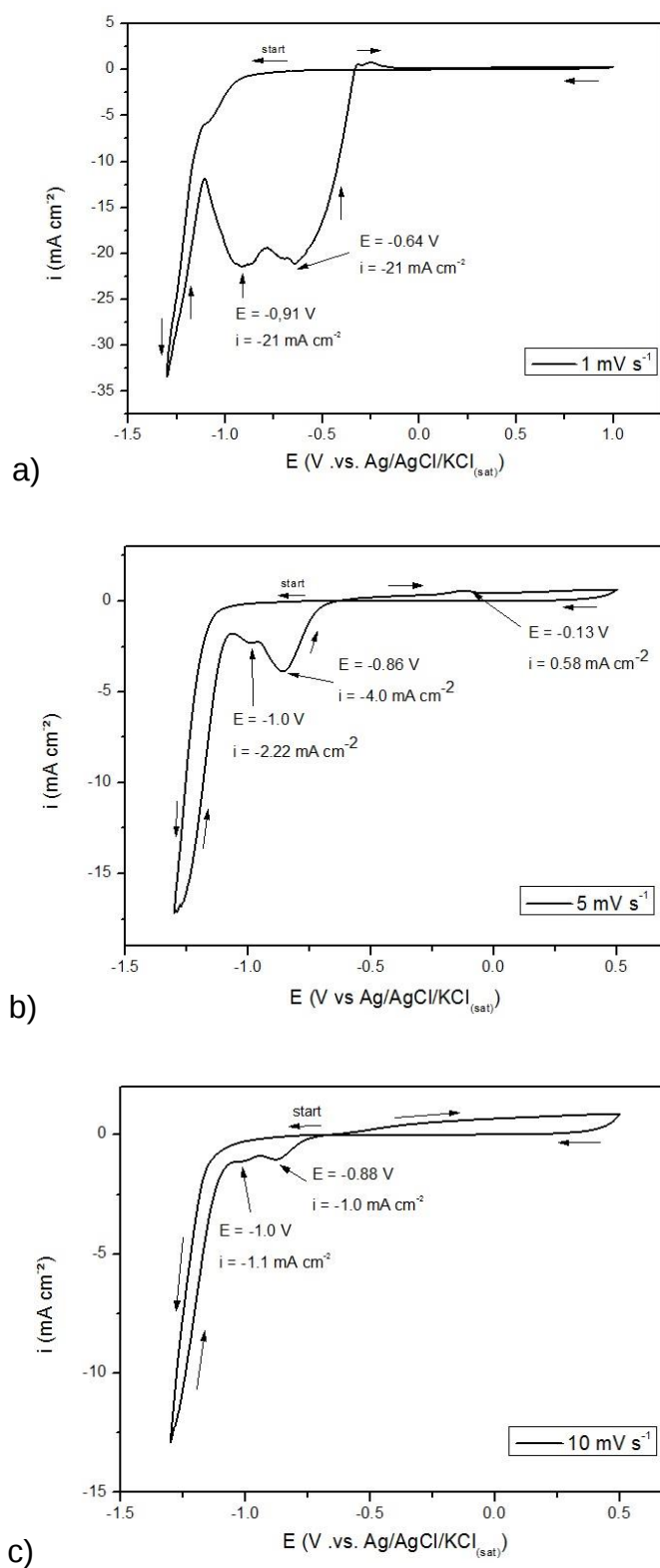


Figura 16: Voltametrias cíclicas para o banho de eletrodeposição com velocidade de varredura de a) $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$, b) $5,0 \text{ mV.s}^{-1}$ e c) $10,0 \text{ mV.s}^{-1}$, em substrato de Al.

A densidade de corrente de pico e a densidade de carga diminuem com o aumento da velocidade de varredura. Isto demonstra que o processo de eletrodeposição não obedece a equação de Randles-Sevcik (equação 23) para processos controlados por difusão dos íons metálicos em direção à superfície do eletrodo, pelo menos na faixa de velocidade de varredura analisada. De acordo com a equação de Randles-Sevcik a densidade de corrente de pico é proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura³¹,

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o \quad (23)$$

na equação, I_p é a corrente de pico em ampéres, A é a área em cm^2 , D_o é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, v é a velocidade de varredura em $\text{V}.\text{s}^{-1}$ e C_o é a concentração em $\text{mol}.\text{cm}^{-3}$.

A Figura 17 representa as voltametrias cíclicas realizadas em substrato de carbono vítreo. As velocidades de varredura utilizadas foram 1,0, 5,0 e 10,0 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$. As voltametrias obtidas com velocidades de varredura de 1,0 e 5,0 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$ (Figura 17a e 17b) apresentam um ombro de redução em -1.1 V vs Ag/AgCl enquanto que na velocidade de 10,0 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$ (Figura 17c) esse ombro não é observado. O ombro de potencial de redução em um substrato de carbono vítreo também é relacionado com a cinética de formação dos núcleos.

No sentido reverso da varredura, a medida que atinge-se valores mais positivos de potencial, nenhum pico de redução é observado. Três picos de oxidação são observados nos potenciais de -0,3, -0,11 e 0,0 V vs Ag/AgCl em todas as velocidades de varredura. Os picos em -0,3, -0,11 e 0,0 V vs Ag/AgCl podem ser atribuídos a oxidação dos hidróxidos de níquel, cobalto e zinco presentes no depósito. A presença dos picos de oxidação pode estar relacionada com a dissolução dos metais formados a partir da redução dos hidróxidos precipitados na superfície do eletrodo simultaneamente com a reação de desprendimento de hidrogênio, com isso pode-se propôr que a redução dos metais acontece a partir dos hidróxidos precipitados na superfície do eletrodo.

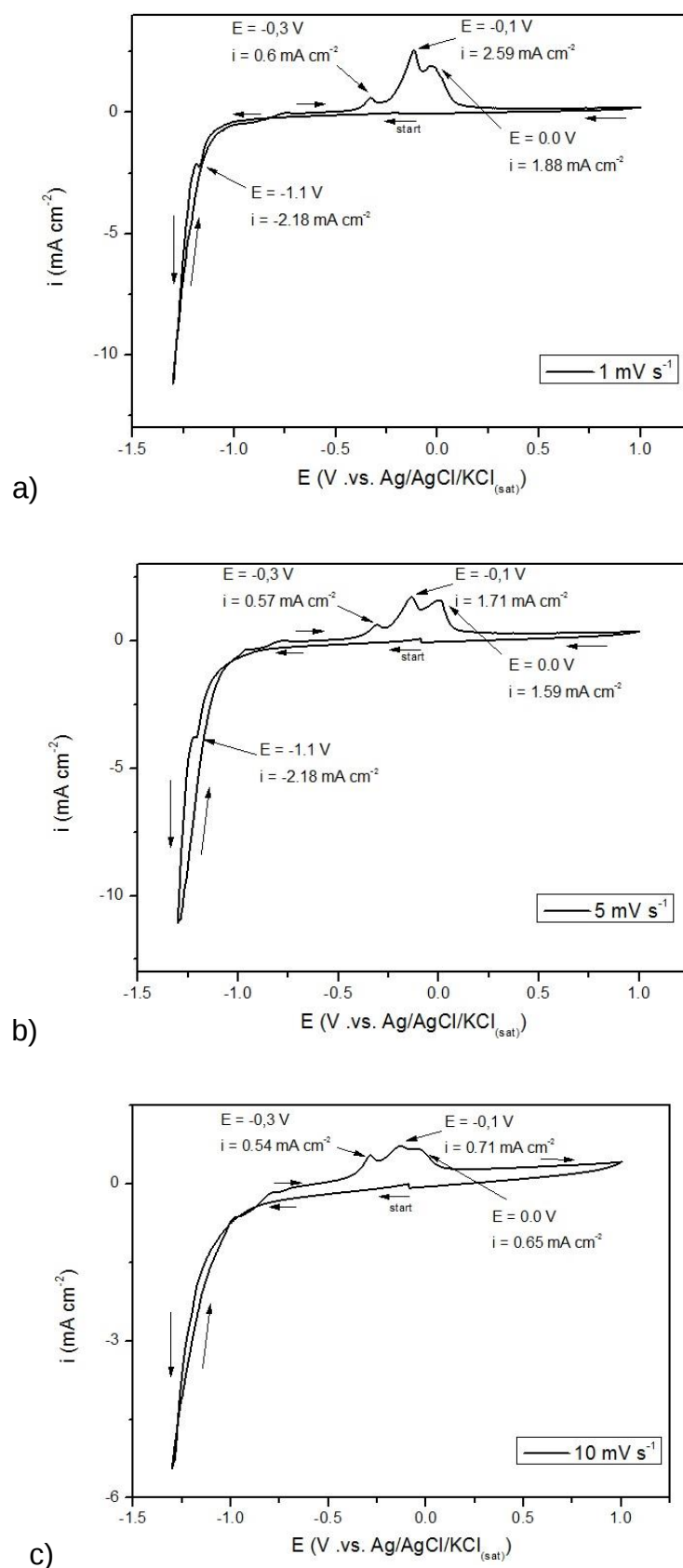


Figura 17: Voltametrias cíclicas para o banho de eletrodeposição com velocidade de varredura de a) $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$, b) $5,0 \text{ mV.s}^{-1}$ e c) $10,0 \text{ mV.s}^{-1}$, em substrato de carbono vítreo.

4.3. FORMAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO ATRAVÉS DA TÉCNICA POTENCIOSTÁTICA E CARACTERIZAÇÃO POR MEV E ICP OES

A Figura 18 apresenta o cronoamperograma obtido sobre substrato de alumínio para os potenciais de -1,0, -1,1 e -1,2 V vs Ag/AgCl próximos ao potencial de -1,1 V vs Ag/AgCl onde é observado no ombro presente na VC. De uma forma geral, a eletrodeposição potenciostática de um determinado material acontece em etapas. No início do processo se tem um transiente de corrente devido ao processo de nucleação. Posteriormente, há a estabilização da densidade de corrente com o crescimento do filme. Pelos cronoamperogramas (Figura 18), o processo se inicia com um transiente de corrente, relativo ao surgimento dos núcleos do material na superfície do eletrodo, seguido de um aumento na densidade de corrente e sua estabilização, isso ocorre nos três potenciais estudados.

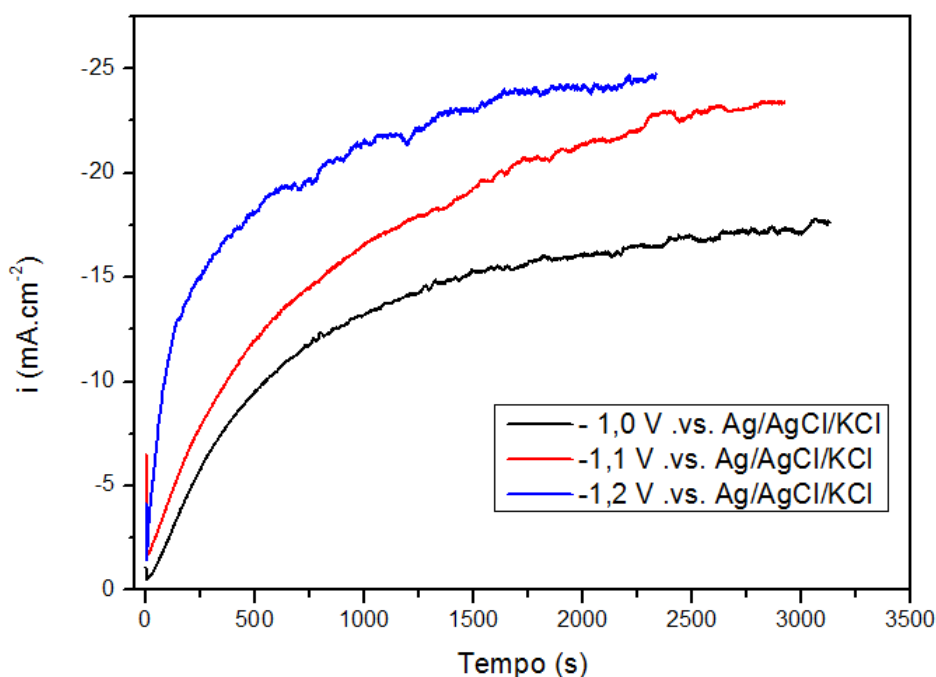


Figura 18: Cronoamperograma obtido para os potenciais fixos de redução aplicados em substrato de Al.

Para um melhor entendimento do processo, os eletrodepósitos foram submetidos a análises de MEV. As Figuras 19a, 19b e 19c ilustram as micrografias da superfície dos eletrodos submetidos as condições

potenciostáticas nos potenciais de -1,0, -1,1 e -1,2 V vs Ag/AgCl respectivamente. Nas micrografias ficam evidenciados, para todos os casos, que não ocorreu crescimento do filme e apenas a formação de núcleos.

As análises de MEV corroboram para o mecanismo proposto na análise das VC, em que, o aparecimento dos núcleos é favorecido devido as imperfeições presentes no eletrodo de alumínio, aumentando a área ativa do eletrodo e consequentemente a produção de íons hidróxidos. Após a etapa de nucleação, o crescimento do filme é esperado mas, a quantidade de hidróxido formado na interface eletrodo/solução não é suficiente para recobrir totalmente o eletrodo com hidróxidos, acarretando em uma baixa eficiência de carga e a não formação do filme. Também pode-se observar nas micrografias que o aumento o potencial de redução para valores mais catódicos, levam a um aumento na quantidade de núcleos na superfície do eletrodo, por exemplo, no eletrodepósito crescido com potencial de -1,2 V vs Ag/AgCl (Figura18c), núcleos de tamanhos maiores são observados quando comparado com os eletrodepósitos crescidos nos outros potenciais. Esse aumento também é justificado pela reação de redução da água, que se torna mais preponderante em potenciais mais catódicos. As imagens corroboram para o mecanismo proposto a partir dos resultados obtidos pelas análises potenciodinâmicas e potenciostáticas, aonde a eletrodeposição dos metais presentes no banho ocorrem a partir dos hidróxidos precipitados na superfície do eletrodo.

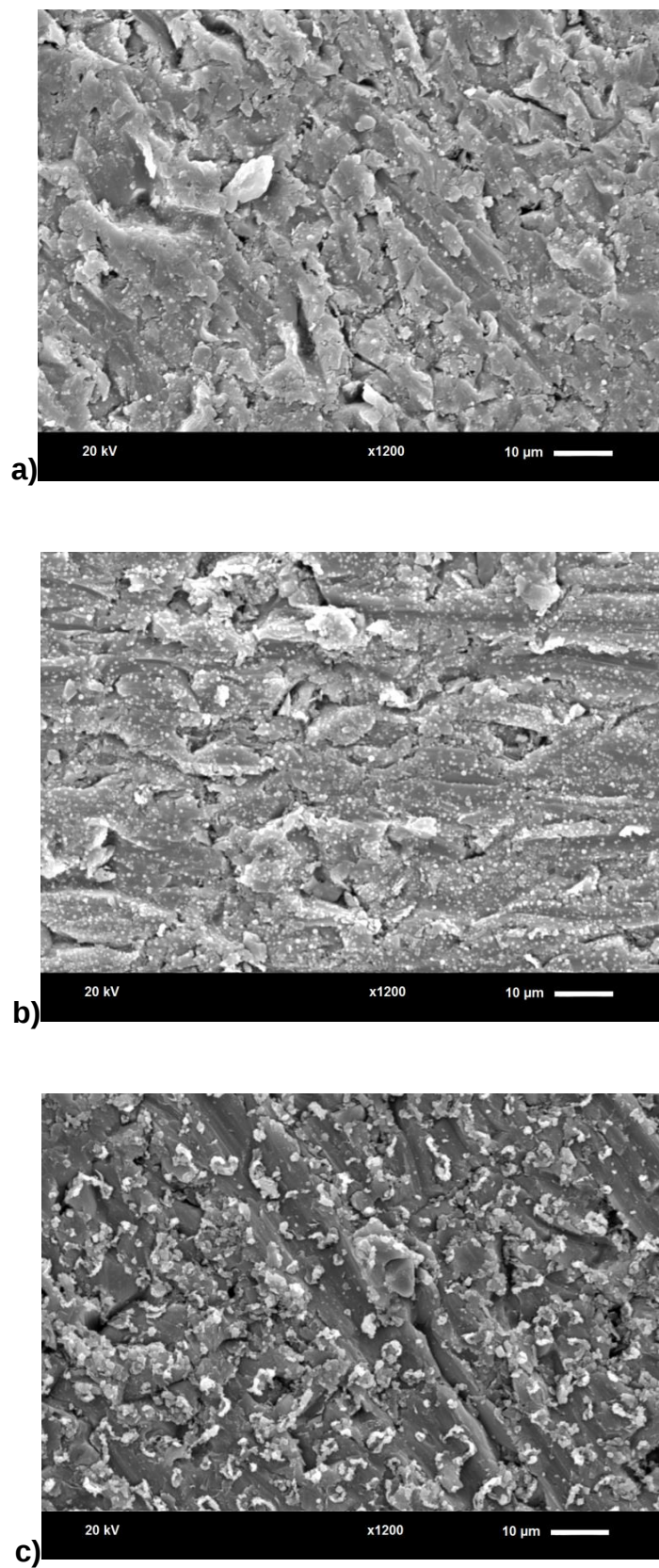


Figura 19: Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em (a) $-1,0\text{ V}$ vs Ag/AgCl/KCl , (b) $-1,1\text{ V}$ vs Ag/AgCl/KCl e (c) $-1,2\text{ V}$ vs Ag/AgCl/KCl em substrato de Al. Todos com ampliação de 1200x.

Uma representação esquemática do processo de eletrodeposição sobre substrato de alumínio pode ser visualizada na Figura 20. Na região de potenciais de redução da água ocorre uma alcalinização na superfície do eletrodo, provocando uma reação entre o $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ e os íons metálicos presentes em solução com os íons hidroxilas produzidos na interface eletrodo/solução. Isto acarreta a precipitação de hidróxidos dos metais constituintes do banho: níquel, cobalto e zinco, na superfície do eletrodo. As imperfeições do eletrodo de alumínio, favorecem a reação de desprendimento de hidrogênio, facilitando a precipitação dos hidróxidos, já na região lisa do eletrodo não é formada quantidade suficiente de íons hidroxilas, dificultando a precipitação dos hidróxidos. Desta forma, em condições potenciodinâmicas, a eletrodeposição sobre substrato de Alumínio ocorre a partir de hidróxidos de níquel, cobalto e zinco.

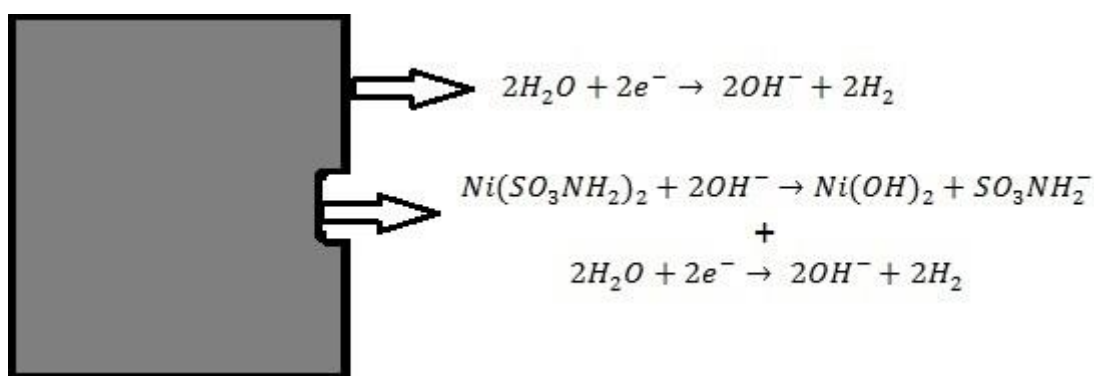


Figura 20: Esquema do processo de eletrodeposição em substrato de alumínio.

Observando os cronoamperogramas no substrato de carbono vítreo, Figura 21, há uma queda na densidade de corrente para todos os potenciais aplicados, isso demonstra que o processo de nucleação não ocorre e que, a densidade de corrente medida, é atribuída somente a reação de evolução de hidrogênio, isso ocorre devido a homogeneidade do eletrodo de carbono vítreo, uma vez que sua área superficial é igual a sua área geométrica, logo não foi possível a obtenção desse material para análise de MEV.

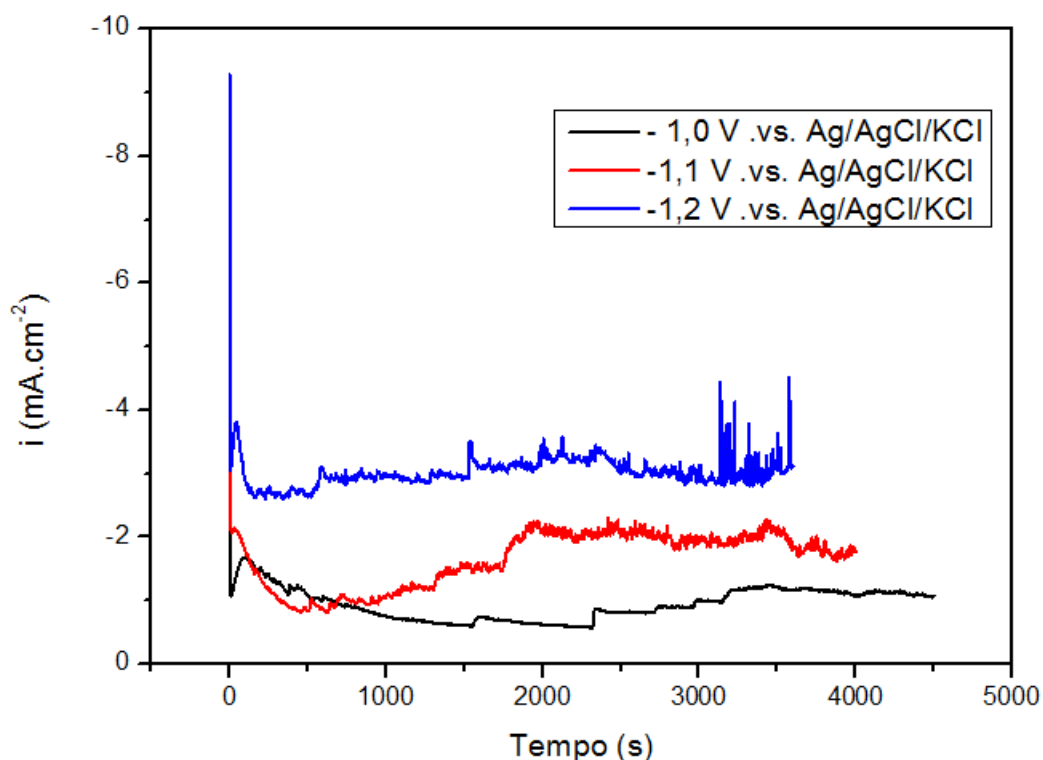


Figura 21: Cronoamperograma obtido para os potenciais fixos de redução aplicados em substrato de carbono vítreo.

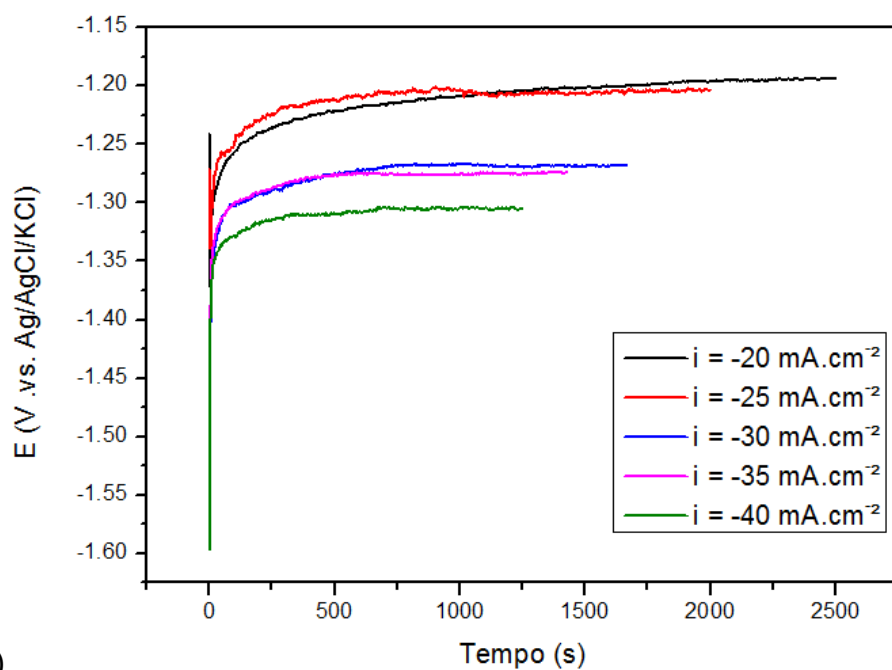
Os eletrodepósitos crescidos sobre Alumínio e carbono vítreo foram dissolvidos em ácido nítrico e a solução analisada por ICP OES para se determinar qual a composição desses núcleos. As medidas de ICP OES da solução de dissolução dos depósitos sobre Alumínio obtido em potenciais de -1,0, -1,1 V e -1,2 V vs Ag/AgCl detectaram uma pequena quantidade de Ni, Co e Zn em solução, já os eletrodepósitos crescidos em CV apenas traços de Ni foram detectados. A baixa eficiência de carga reportada pelos resultados de ICP OES estão de acordo com o mecanismo proposto, aonde a redução dos cátions em solução se dá a partir de seus hidróxidos de Ni, Co e Zn precipitados nas irregularidades da superfície do eletrodo.

4.4. FORMAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS ATRAVÉS DA TÉCNICA GALVANOSTÁTICA E CARACTERIZAÇÃO POR MEV, ICP-OES, DRX E EIE

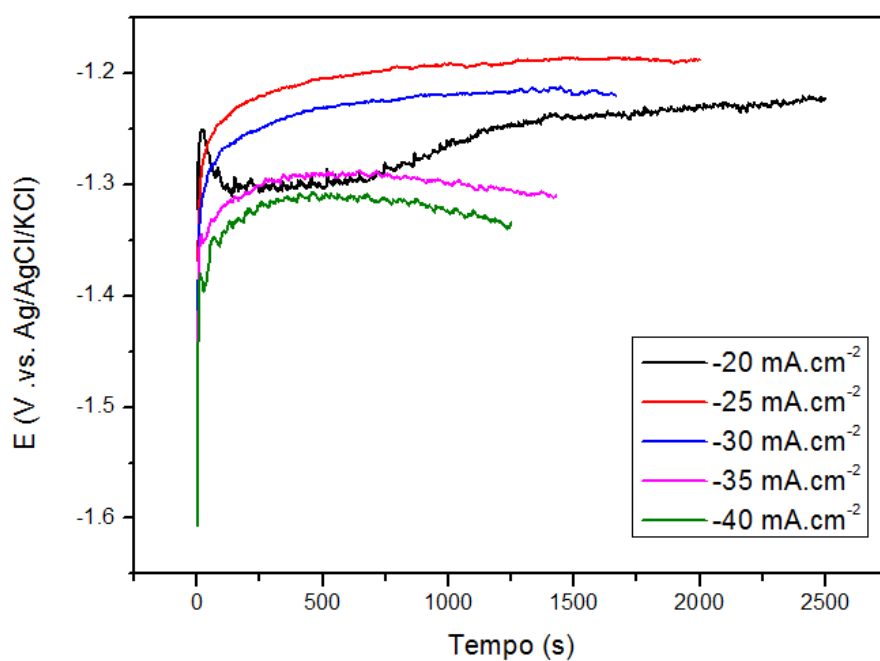
4.4.1. FORMAÇÃO ELETRODEPÓSITOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO

Nos cronopotenciogramas ilustrados na Figura 22a e 22b observa-se a formação dos eletrodepósitos, em substrato de Al e carbono vítreo

respectivamente, em etapas distintas: nucleação e crescimento do eletrodepósito. A primeira etapa é a polarização da interface eletrodo/solução iniciando o processo de nucleação e um aumento do valor de potencial. Posteriormente, ocorre o crescimento dos núcleos na superfície, seguido de uma estabilização no potencial. O potencial de estabilização varia de acordo com a densidade de corrente aplicada, esses valores variam de -1,20 V até -1,40 V.



a)



b)

Figura 22: Cronopotenciogramas obtidos para diferentes densidades de corrente aplicadas em substrato de (a) Al e (b) carbono vítreo.

4.4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS FORMADOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO POR MEV

A morfologia desses eletrodepósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 23 representa as micrografias obtidas

para os eletrodepósitos formados em diferentes densidades de corrente em substrato de Al. Figura 23a é a micrografia obtida para o substrato de Al puro. A Figura 23b é a micrografia para $i = -20 \text{ mA.cm}^{-2}$. Na Figura 23b verifica-se o aparecimento de pequenos núcleos do depósito. Os núcleos não se sobrepõem na direção horizontal em relação a superfície do eletrodo. Portanto, não há um bom revestimento da superfície do substrato. As micrografias dos depósitos obtidos em $i = -25$ e -30 mA.cm^{-2} são mostrados na Figura 23c e Figura 23d, respectivamente. Nessas micrografias pode-se constatar a formação de eletrodepósitos porosos. Verifica-se também o crescimento de placas retangulares na superfície dos eletrodepósitos. No eletrodepósito obtido com $i = -35 \text{ mA.cm}^{-2}$, (Figura 23e) é possível constatar que houve nucleação semelhante ao da Figura 23b e crescimento na direção horizontal e perpendicular a superfície do eletrodo. Portanto, são vistos grandes aglomerados e fissuras. O aparecimento dessas fissuras pode ser atribuído a reação de evolução de hidrogênio. As bolhas de gás hidrogênio formadas se aderem a superfície do eletrodo impossibilitando o crescimento do filme nessas regiões. Na Figura 23f está representado a micrografia do depósito obtido com $i = -40 \text{ mA.cm}^{-2}$. O recobrimento do substrato é bastante heterogêneo, com o aparecimento de regiões onde ocorreu um crescimento do eletrodepósito na direção horizontal em relação a superficial do eletrodo. Em outras regiões ocorreu um crescimento perpendicular e em forma de placas sob eletrodepósito formado que recobre a superfície do eletrodo.

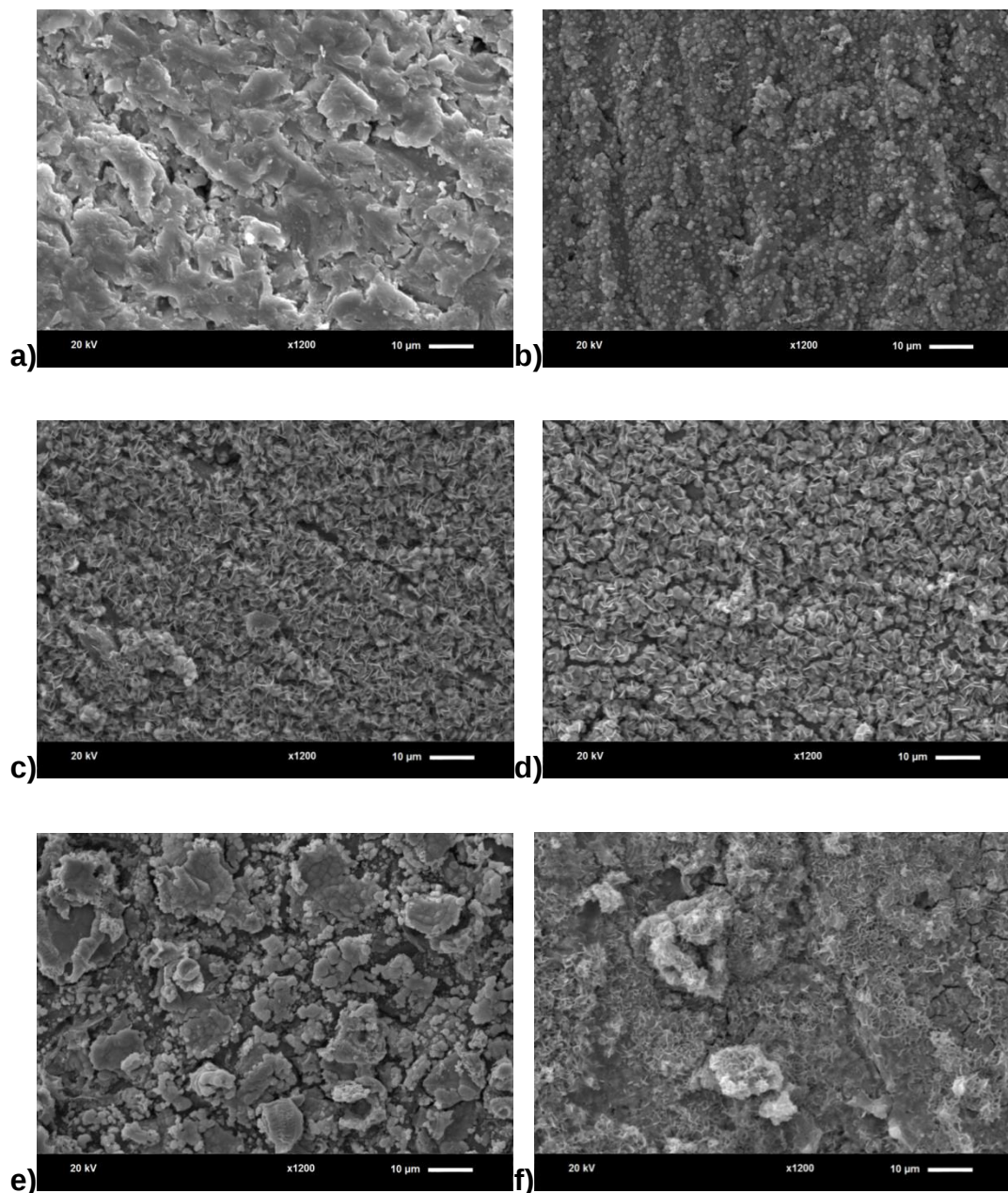


Figura 23: Micrografias do eletrodo de Al (a) e dos eletrodepósitos obtidos em (b) -20 mA.cm^{-2} , (c) -25 mA.cm^{-2} , (d) -30 mA.cm^{-2} , (e) -35 mA.cm^{-2} e (f) -40 mA.cm^{-2} . Todos com ampliação de 1200x.

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os eletrodepósitos crescidos sobre carbono vítreo foram retirados do eletrodo. A Figura 24a é a micrografia da superfície do eletrodepósito obtido com $i = -20 \text{ mA.cm}^{-2}$. Observa-se na micrografia que o crescimento do eletrodepósito tem uma direção preferencial perpendicular (3D) a superfície do eletrodo e que são formados microfios⁴². O eletrodepósito é homogêneo em algumas regiões (parte superior a direita) devido a um crescimento preferencial na direção

horizontal ou 2D. A Figura 24b apresenta o MEV do eletrodepósito obtido em $i = -25 \text{ mA.cm}^{-2}$, o eletrodepósito cresce na forma de placas retangulares. Na Figura 24c o eletrodepósito crescido em $i = -30 \text{ mA.cm}^{-2}$ é apresentado. A morfologia apresenta características semelhante com o obtido com $i = -20 \text{ mA.cm}^{-2}$ que são formados por microfios e também é observado o crescimento de placas retangulares, assim como no eletrodepósito obtido em $i = -25 \text{ mA.cm}^{-2}$. O eletrodepósito crescido com $i = -35 \text{ mA.cm}^{-2}$ tem sua micrografia apresentada na Figura 24d, o eletrodepósito é bastante heterogêneo e apresenta semelhanças com o material obtido com $i = -25 \text{ mA.cm}^{-2}$, porém uma maior quantidade de placas retangulares na superfície pode ser observado. Na Figura 24e pode ser visualizada a micrografia do material obtido com $i = -40 \text{ mA.cm}^{-2}$. Na micrografia pode-se observar a presença de placas retangulares crescendo na superfície, além de uma região mais plana onde não há presença dessas placas.

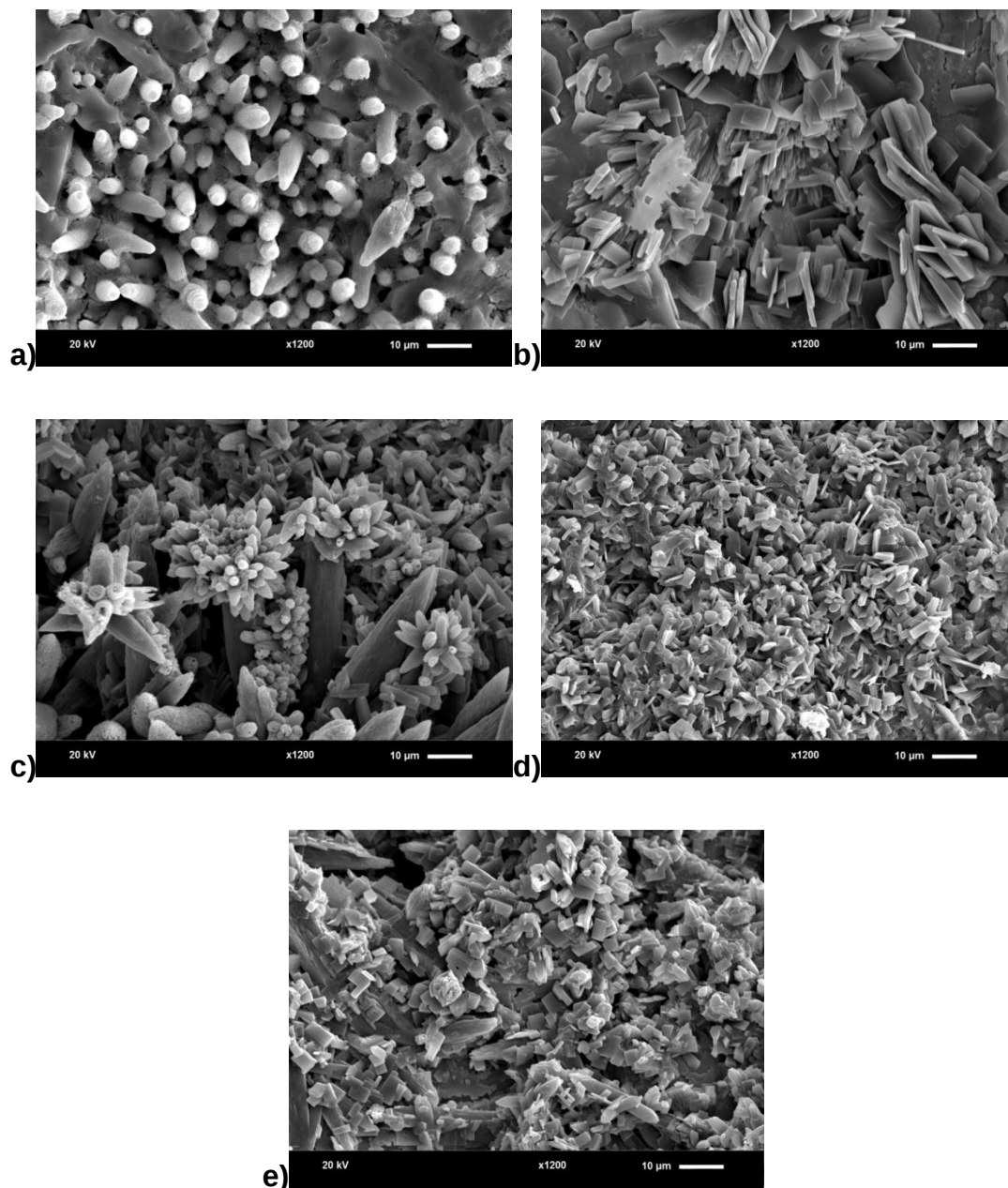


Figura 24: Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em (b) -20 mA.cm^{-2} , (c) -25 mA.cm^{-2} , (d) -30 mA.cm^{-2} , (e) -35 mA.cm^{-2} e (f) -40 mA.cm^{-2} em substrato de carbono vítreo. Todos com ampliação de 1200x.

4.4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS FORMADOS SOBRE SUBSTRATO DE Al E DE CARBONO VÍTREO POR ICP OES

Os eletrodepósitos crescidos sobre Alumínio foram dissolvidos em ácido nítrico e as soluções analisadas por ICP OES para determinar o teor de Ni, Co, Zn e Mn para cada densidade de corrente utilizada, Tabela 2. As eficiências de carga para cada elemento presente nos eletrodepósitos foi calculada utilizando a lei de Faraday. A menor eficiência encontrada foi para $i = -20 \text{ mA.cm}^{-2}$, isto

esta de acordo com a micrografia obtida para este depósito, Figura 23b. Para as outras densidades de corrente, a eficiência de carga para o Ni e Co manteve-se constante. Porém, é interessante notar que para densidade de corrente de $i = -35$ e -40 mA.cm^{-2} a concentração de Zn diminui pela metade quando comparada com $i = -25$ e -30 mA.cm^{-2} . A diminuição da concentração de Zn pode estar associada ao fato de que o Zn dependendo do pH da interface eletrodo/solução forma complexos da forma Zn(OH)_4^{2-} que são solúveis e não sofrem redução na faixa de potencial observada no experimento^{49,50}. Logo, em densidades de correntes mais elevadas a redução do zinco é dificultada devido a presença desses complexos.

Tabela 2: Eficiência de corrente dos metais nos eletrodepósitos nas diferentes densidades de corrente aplicadas em substrato de Al.

Densidade de corrente (mA.cm^{-2})	Eficiência de carga (%)			
	Ni (%)	Co (%)	Zn (%)	Mn (%)
$i = -20$	20,87	1,50	2,37	0,40
$i = -25$	77,00	5,12	7,50	1,20
$i = -30$	66,67	5,46	7,12	1,20
$i = -35$	61,18	5,05	3,81	1,04
$i = -40$	75,23	5,60	1,89	1,09

Os eletrodepósitos formados sobre carbono vítreo foram dissolvidos em ácido nítrico e as soluções de dissolução foram analisadas por ICP OES. A Tabela 3 apresenta as eficiências de carga para os elementos presentes nos eletrodepósitos em função da densidade de corrente aplicada. Pode-se verificar um máximo de eficiência de carga para $i = -35 \text{ mA.cm}^{-2}$. Comparando com os dados da Tabela 2 constata-se que os eletrodepósitos formados sobre

Alumínio apresentam maiores eficiências de carga para todas as densidades de correntes estudadas. Esse fato demonstra que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de hidrogênio é menor sobre o substrato de carbono vítreo. Portanto, a contribuição da reação paralela provoca diminuição da eficiência de carga da eletrodeposição. O efeito do íon Zn(OH)_4^{2-} para o carbono vítreo é reduzido, sendo esta outra evidência para a maior contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio no eletrodo de carbono vítreo.

Tabela 3: Eficiência de carga dos metais nos eletrodepósitos nas diferentes densidades de corrente aplicadas em substrato de carbono vítreo.

Densidade de corrente (mAcm ⁻²)	Eficiência de carga (%)			
	Ni (%)	Co (%)	Zn (%)	Mn (%)
i = -20	8,25	0,50	0,40	0,04
i = -25	28,75	2,00	1,55	0,20
i = -30	37,10	2,30	1,16	0,27
i = -35	50,69	3,04	1,34	0,36
i = -40	44,10	2,71	1,23	0,31

4.4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS FORMADOS SOBRE SUBSTRATO DE Al POR DRX

A Figura 25 ilustra os difratogramas de raios X encontrados para os eletrodepósitos obtidos sobre Alumínio nas diferentes densidades de corrente aplicadas. Os difratogramas foram comparados com os arquivos do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Foi possível detectar Ni (Data JCPDS Nº 4-850), Co (Data JCPDS Nº 1-1255) e Ni(OH)_2 (Data JCPDS

Nº 1-1047) em todas densidades de corrente utilizadas. As diferenças observadas entre os DRX estão na intensidade dos picos e na largura dos mesmos. Picos com altas intensidades indicam um maior tamanho do cristalito e picos mais finos uma maior cristalinidade do material. Nota-se que os eletrodepósitos obtidos com $i = -25$ e -30 mA.cm^{-2} possuem cristalitos maiores e mais cristalinos, devido a uma maior intensidade e menor largura dos picos, respectivamente, quando comparados com os DRX para as outras densidades de corrente⁵¹.

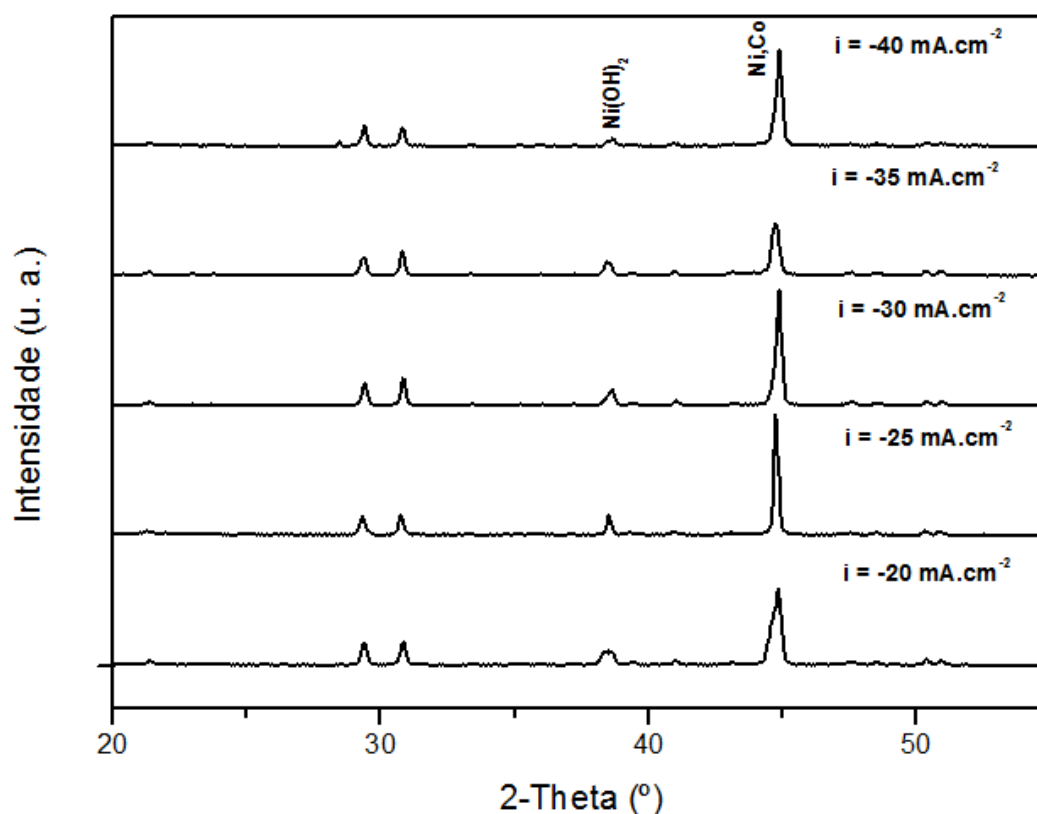


Figura 25: DRX encontrados para os eletrodepósitos obtidos em todas as densidades de corrente, -20, -25, -30, -35 e -40 mA.cm^{-2} e em substrato de Al.

4.4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS FORMADOS SOBRE SUBSTRATO DE AL E DE CARBONO VÍTREO POR EIE

As propriedades elétricas dos filmes formados em condições galvanostáticas sobre Alumínio e carbono vítreo foram determinadas com auxílio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A Figura 26a apresenta o diagrama de Nyquist para a eletrodeposição em substrato de alumínio, enquanto que a Figura 26b para os eletrodepósitos crescidos sobre

substrato de carbono vítreo. O circuito equivalente, Figura 26c, encontrado para todas as densidades de corrente e ambos substratos foi na forma $R1(R2Q)W$, onde $R1$ é relativo à resistência da solução em frente aos poros, $R2$ é a resistência de polarização no interior dos poros, Q é o elemento de fase constante (relativo a heterogeneidade no interior dos poros) e W é a componente difusional de Warburg dentro dos poros. Esta porosidade foi observada anteriormente nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura, onde em todos os casos, poros estão presentes. De acordo com a Tabela 4, os maiores valores da resistência de polarização ($R2$) são para a densidade de corrente entre -25 mA.cm e -35 mA.cm^{-2} . De acordo com as medidas de difração de raios X, os eletrodepósitos são formados por Ni, Co e Ni(OH)_2 . Nesse caso, o filme hidróxido de níquel no interior dos poros com maior espessura e resistividade determinam os valores da resistência de polarização. A Tabela 5 apresenta os valores dos elementos de circuito equivalente simulados para o substrato de carbono vítreo. Entretanto, apesar da mudança dos valores, o comportamento dos eletrodepósitos é o mesmo.

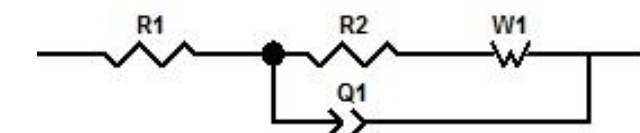
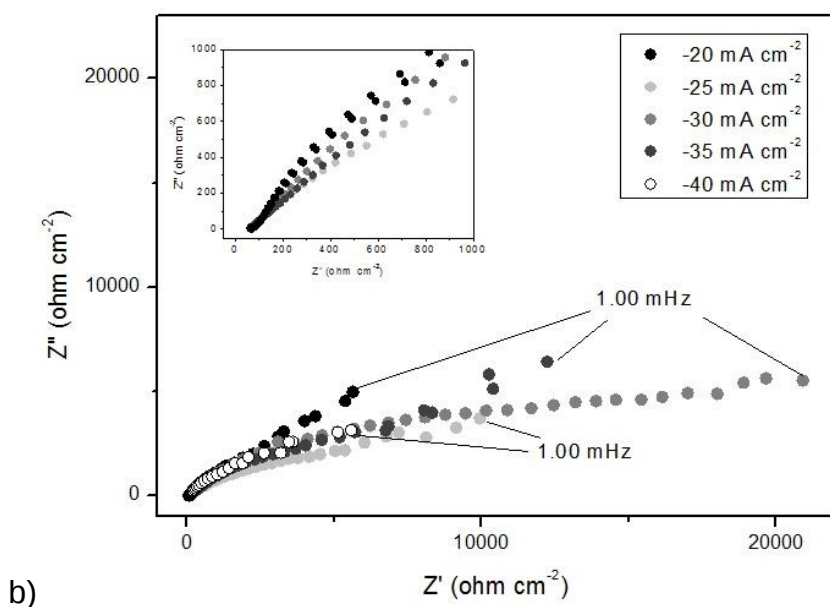
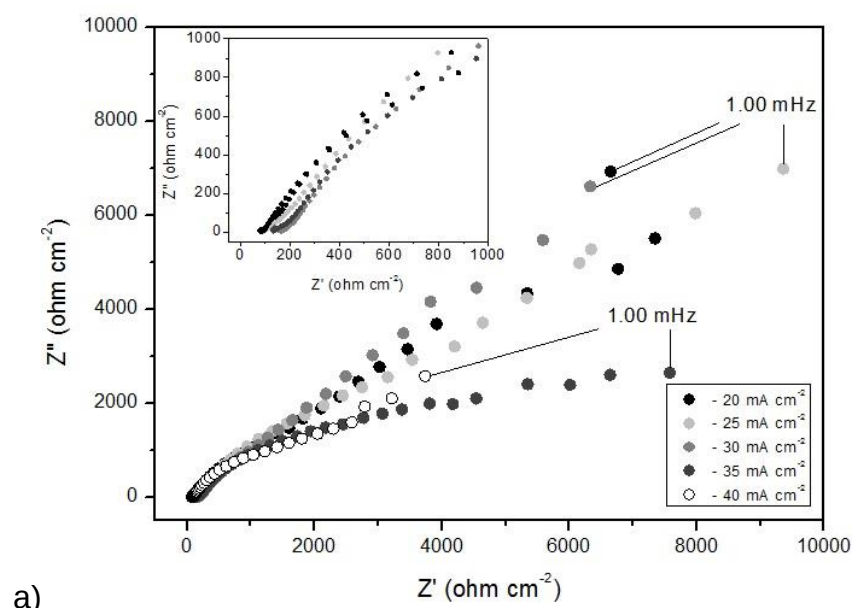


Figura 26: a) Diagramas de Nyquist para os eletrodepósitos, crescidos em diferentes densidades de corrente e em substrato de Al, b) Diagramas de Nyquist para os eletrodepósitos, crescidos em diferentes densidades de corrente e em substrato de carbono vítreo, c) circuito equivalente para os eletrodepósitos obtidos em condições galvanostáticas.

Tabela 4: Valores dos circuitos equivalentes para os eletrodepósitos nas densidades de corrente utilizadas em substrato de Al.

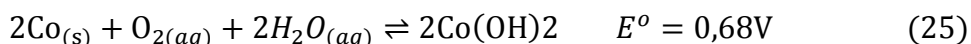
Elemento	$i = -20 \text{ mA.cm}^{-2}$	$i = -25 \text{ mA.cm}^{-2}$	$i = -30 \text{ mA.cm}^{-2}$	$i = -35 \text{ mA.cm}^{-2}$	$i = -40 \text{ mA.cm}^{-2}$
	Valor	Valor	Valor	Valor	Value
R1 (Ωcm^{-2})	80,58	90,89	165,70	149,60	26,88
R2 (Ωcm^{-2})	198,90	376,70	402,80	140,70	39,46
Q1 (μF)ⁿ	$1,46 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-3}$
n₁	0,56	0,54	0,59	0,49	0,38
W1-R	18062	27511	15054	74013	12494

Tabela 5: Valores dos circuitos equivalentes para os eletrodepósitos nas densidades de corrente utilizadas em substrato de carbono vítreo.

Elemento	$i = -20 \text{ mA.cm}^{-2}$	$i = -25 \text{ mA.cm}^{-2}$	$i = -30 \text{ mA.cm}^{-2}$	$i = -35 \text{ mA.cm}^{-2}$	$i = -40 \text{ mA.cm}^{-2}$
	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor
R1 (Ωcm^{-2})	68,70	59,40	35,60	52,60	64,50
R2 (Ωcm^{-2})	217,10	17,30	68,60	21,80	160,30
Q1 (μF)ⁿ	$2,15 \times 10^{-3}$	$5,06 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-4}$	$5,30 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-3}$
n₁	0,64	0,40	0,40	0,37	0,61
W1-R	14761	18789	28062	17679	10445

4.4.6. CARACTERIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO ELETRODEPÓSITO

A Figura 27a ilustra resultados típicos de ciclos de estabilização obtidos com medidas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} sobre o eletrodepósito, formado com uma densidade de corrente de -30 mA.cm^{-2} em um substrato de carbono vítreo. A voltametria é reprodutível após dez ciclos. A Figura 27b apresenta as voltametrias cíclicas realizadas com velocidade de varredura de 10, 30 e 50 mV.s^{-1} após dez ciclos de estabilização. A formação de Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 nos filmes eletrodepositados em uma solução alcalina é espontânea ($\Delta G < 0$), isso é ilustrado nas equações 24 e 25.



O pico anódico é relativo a oxidação do Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 no processo de carga. O pico catódico é o processo de descarga, onde se tem a redução do NiOOH a Ni(OH)_2 . Os materiais aditivos não sofrem descarga, isso pode ser visto na Figura 27a, onde o pico anódico da primeira varredura possui uma área maior quando comparado com as outras varreduras. A eficiência de carga (α) é definido como a razão de $q_{\text{descarga}}/q_{\text{carga}}$, onde q_{descarga} é a densidade carga do pico catódico e q_{carga} é a densidade de carga do pico anódico. A eficiência de carga (α) para o processo foi igual a 85%. Portanto, o material reciclado apresenta condições promissoras para ser utilizado como um eletrodo positivo de baterias alcalinas, capacitor eletroquímico e como uma célula eletrocrômica.

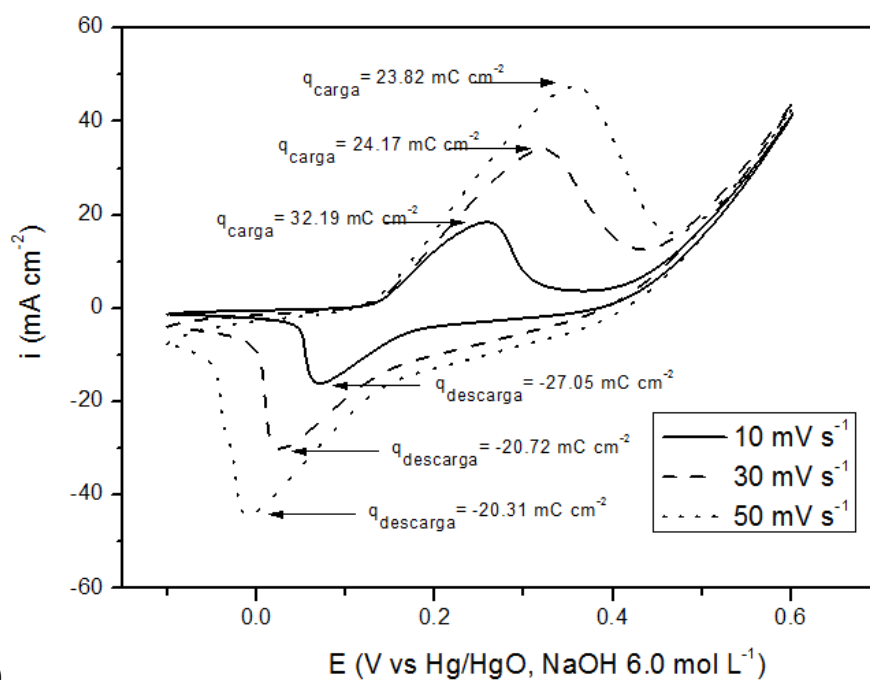
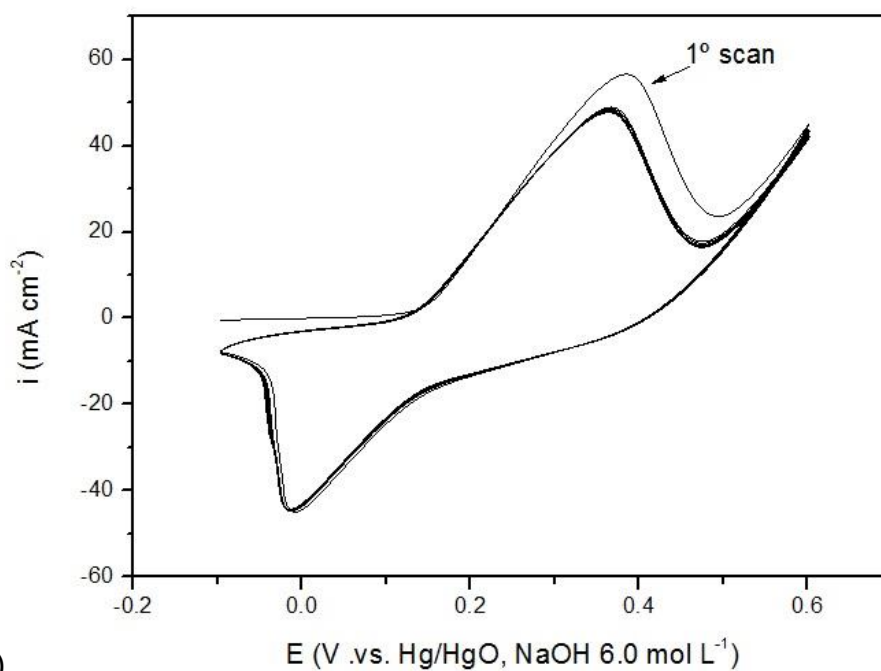


Figura 27: a) Voltamogramas típicos de estabilização no eletrodepósito em carbono vítreo com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , b) voltamogramas cíclicos com velocidades de varredura de 10, 30 e 50 mV.s^{-1} após dez ciclos de estabilização no eletrodepósito.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO NEGATIVO DAS BATERIAS EXAURIDAS DE Ni-MH

A Figura 28 apresenta os resultados de DRX para o ânodo de uma bateria exaurida de Ni-MH, quando comparado com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), podem ser identificado a presença da liga do tipo LaNi_5 (Data JCPDS N°12-497), com uma geometria hexagonal, Ni metálico (Data JCPDS N° 1-1260), com uma estrutura cúbica e Co (Data JCPDS N° 1-1278), com uma estrutura hexagonal.

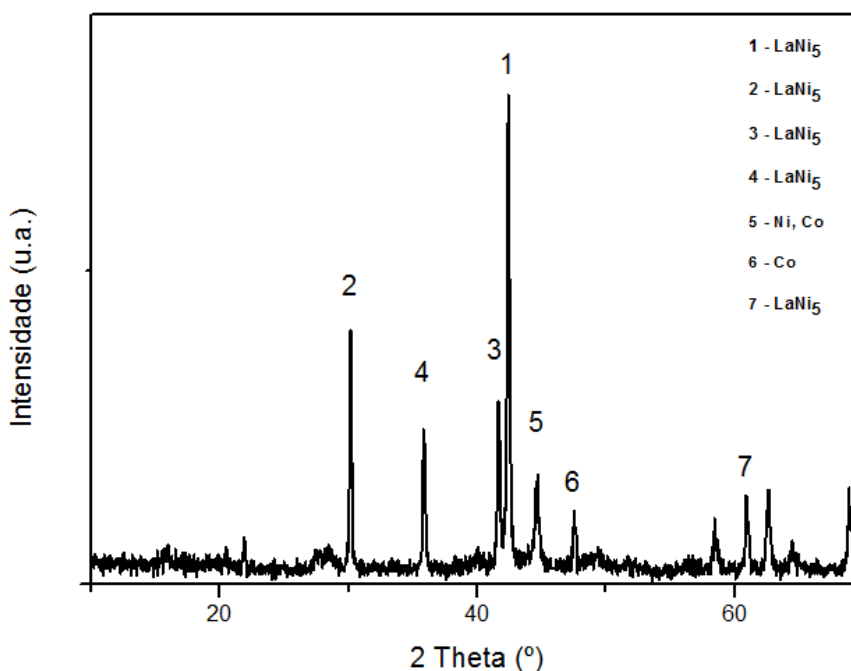


Figura 28: Difratograma de Raios X do material retirado do ânodo de baterias Ni-MH exauridas.

As concentrações dos constituintes do ânodo das baterias são mostradas na Tabela 6. Observa-se que o Ni tem maior concentração na constituição do ânodo, também são detectados: La, Ce, Nd, e Co. Os resultados de ICP OES estão de acordo aos encontrados por DR-X.

Tabela 6: Concentração dos constituintes, por ICP OES, do ânodo de baterias Ni-MH.

Elemento	Concentração (mol.L ⁻¹)
La	0,340.10 ⁻³
Ce	0,170.10 ⁻³
Nd	0,046.10 ⁻³
Ni	2,320.10 ⁻³
Co	0,246.10 ⁻³

4.6. CARACTERIZAÇÃO DO LN₂(SO₄)₃ RECICLADO DO ÂNODO DE BATERIAS EXAURIDAS DE NI-MH POR ICP OES, DRX, FTIR E ATG

Na Tabela 7 estão colocados os valores das concentrações obtidas por ICP OES da solução obtida após a precipitação e separação do Ln₂(SO₄)₃. A partir dos dados das Tabelas 6 e 7 foi possível calcular uma eficiência de 99,9 % para a recuperação dos lantanídeos La, Ce e Nd, também foi estabelecido uma proporção em massa de 6:3:1 para La, Ce e Nd, respectivamente, presente no material recuperado.

Tabela 7: Concentrações dos constituintes, por ICP OES, do ânodo após a extração dos metais terras raras.

Elemento	Concentração após extração (mol.L ⁻¹)
La	4,340.10 ⁻⁷
Ce	7,140.10 ⁻⁷
Nd	Não detectado
Ni	2,270.10 ⁻³
Co	0,223.10 ⁻³

O difratograma de raios X do precipitado recuperado após o tratamento da solução de dissolução do ânodo com NaOH pode ser observado na Figura 29, foram identificados picos relativos ao $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ (Data JCPDS Nº 1-74), $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (Data JCPDS Nº 1-208) e $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (Data JCPDS Nº 23-1265).

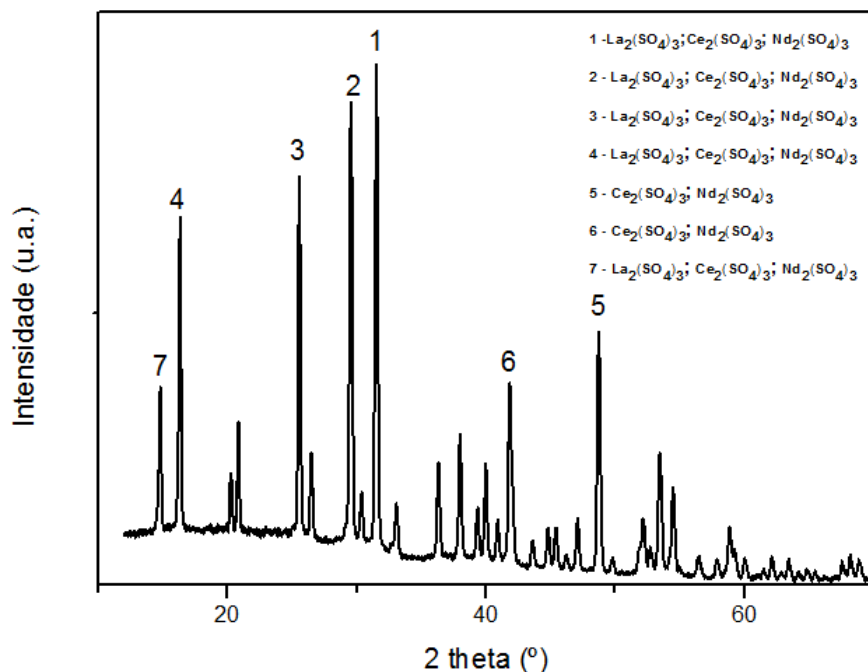


Figura 29: Difrátograma de Raios X do material $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ recuperado do ânodo das baterias Ni-MH exauridas.

O espectro de infravermelho do material recuperado é apresentado na Figura 30, bandas típicas de sulfato são observadas na região entre $1000\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$. A banda forte em 1095 cm^{-1} e o duplete forte entre $1120\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos a deformação da ligação S-O, enquanto que a banda mais fraca em 1003 cm^{-1} pode ser atribuída ao oxigênio do sulfato coordenado com o lantanídeo. Os picos relativos ao estiramento e a deformação da ligação O-H são observados nas regiões entre $3400\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ e 1616 cm^{-1} respectivamente, indicando um precipitado hidratado, isso justifica as bandas fortes da ligação S-O, onde os três átomos de oxigênio do sulfato encontram-se ligados com as moléculas de água⁵².

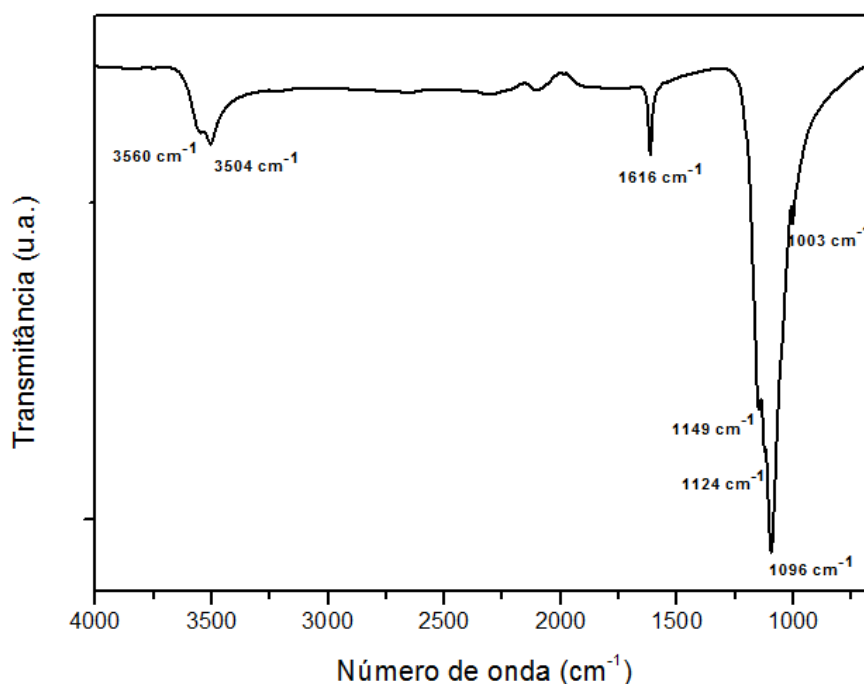


Figura 30: Espectro de infravermelho do material $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ recuperado do ânodo das baterias de Ni-MH exauridas.

A Figura 31 é o termograma para o $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ quando submetido ao tratamento térmico em atmosfera redutora de $\text{N}_2\text{-CO}$. Uma perda de 5,72 % da massa do material é observada no intervalo entre 200 – 320 °C, correspondente a perda de H_2O , que foram identificados pela análise de FT-IR. O composto se mantém termicamente estável até 700 °C, no intervalo entre 700 °C à 900 °C ocorre uma perda de massa de 38,78 %, formando um composto estável em 900 °C. No gráfico da DTG, fica evidenciado a presença de um pico em 832,98 °C. A perda de massa verificada no intervalo entre 700 °C à 900 °C está associada à reação de redução do sulfato de La e de Nd a oxissulfeto e a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono⁵¹⁻⁵³. A calcinação do $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ nessas condições não é capaz de formar o $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$. Nessa reação há a redução do sulfato a dióxido de enxofre, o Ce (III) é oxidado a Ce (IV) e o monóxido de carbono oxidado a dióxido de carbono.

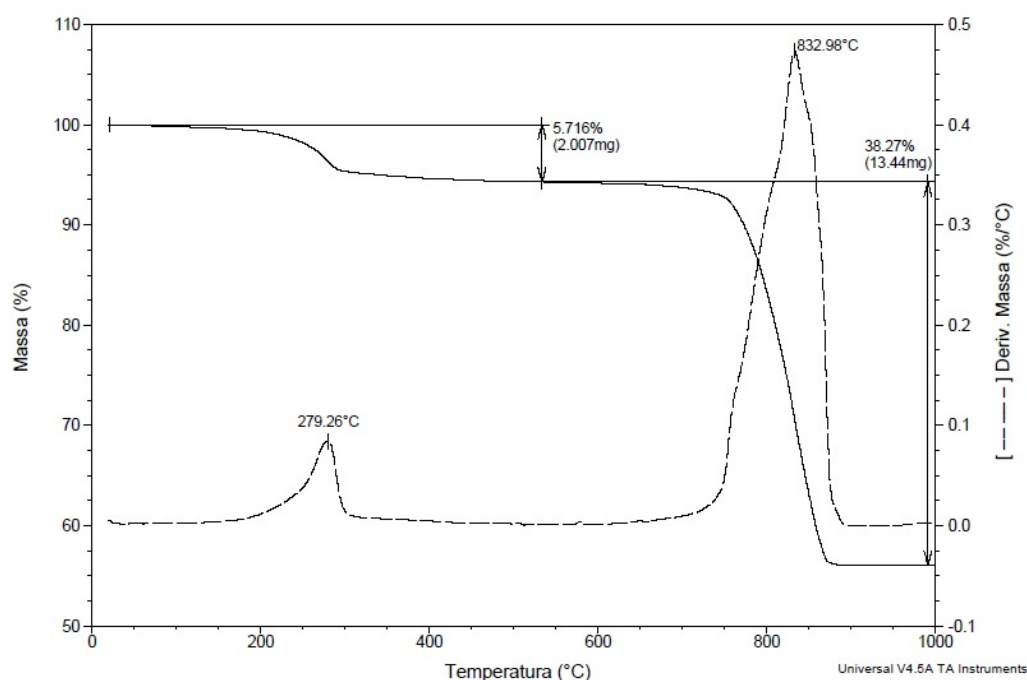


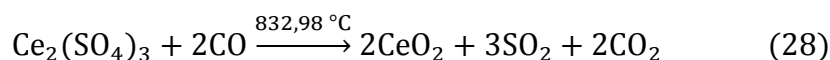
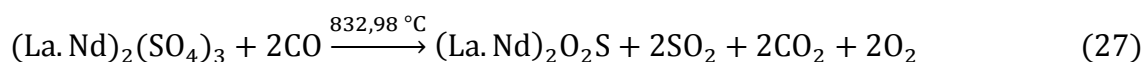
Figura 31: Curvas TGA/DTG da mistura $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ em atmosfera redutora de $\text{N}_2\text{-CO}$.

As reações químicas do estado sólido são : i) a desidratação do $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, ii) a formação dos oxissulfetos de lantânio e neodímio e do óxido de cério (IV). As reações químicas podem ser descritas pelas equações 26, 27, 28 e 29.

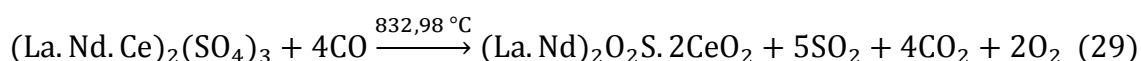
Reação química no primeiro intervalo de perda de massa



Reações químicas no segundo intervalo de perda de massa



Reação química global do segundo intervalo de perda de massa



Uma comparação entre a perda de massa teórica e experimental é apresentada na Tabela 8, observa-se uma proximidade entre os valores, corroborando para a reação proposta.

Tabela 8: Valores teóricos e experimentais para a perda de massa da mistura $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, onde Ln = La, Ce e Nd.

Composto	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa	
		experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	700 - 886	38,76	39,57
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$	700 - 886	38,76	38,88
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	700 - 886	38,76	39,43

Para complementar os dados da ATG/DTG foram feitas as medidas de DRX do resíduo. A medida de DRX realizada no resíduo da queima do $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ é apresentada na Figura 32, foram detectadas a presença de $(\text{LaO})_2\text{S}$ (Data JCPDS Nº 22-370), $(\text{NdO})_2\text{S}$ (Data JCPDS Nº 27-321) e CeO_2 (Data JCPDS Nº 4-593), o que comprova as reações propostas para a degradação térmica do material. Os oxissulfetos apresentaram uma estrutura romboédrica (P3m1), semelhante ao reportado por outros autores⁴⁵, e o óxido de cério (IV) uma estrutura cúbica, típica do CeO_2 utilizado nos catalisadores do tipo $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ^{45-47,53}.

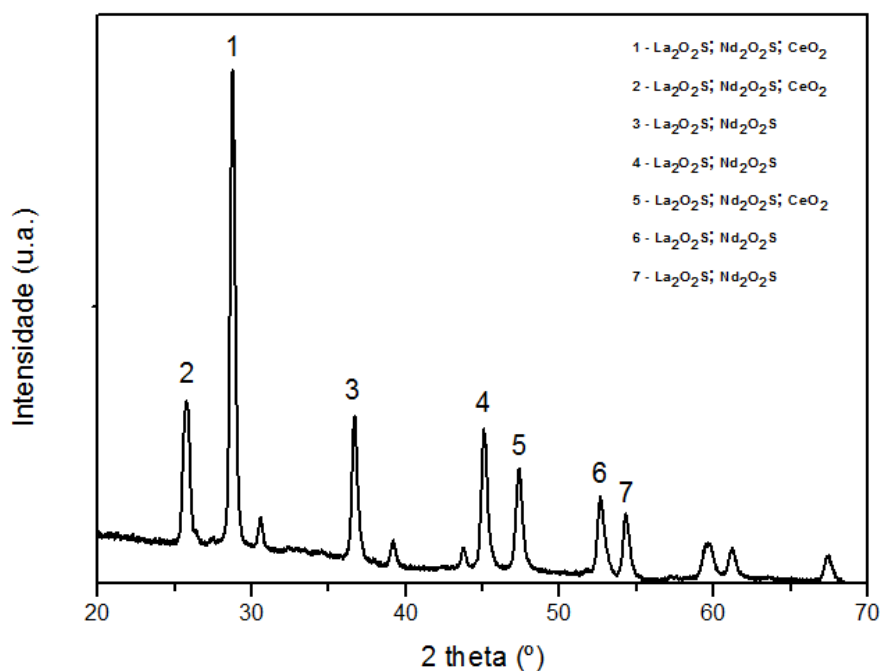


Figura 32: Difratoograma de Raios X da mistura $(\text{LnO})_2\text{S}$ obtida após o tratamento térmico do material recuperado do ânodo.

4.7. ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ E $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{SO}_4.\text{CeO}_2$

Para propor uma aplicação para o material recuperado das baterias esgotadas de Ni-MH no armazenamento e liberação de oxigênio, os compostos $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ e $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{SO}_4.\text{CeO}_2$, foram submetidos a ciclos térmicos respectivamente em atmosfera de ar sintético e $\text{N}_2\text{-CO}$. A Figura 33a é o termograma relativa ao processo de oxidação do $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$, um ganho de 14,98 % de massa pode ser observado no intervalo de temperatura entre 300 – 550 °C. Esse ganho de massa pode ser atribuído a oxidação do oxissulfeto a oxissulfato, onde 2 mols de O_2 são adicionados à molécula do material precursor. A Figura 33b é a ATG do $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{CeO}_2$ em atmosfera redutora de $\text{N}_2\text{-CO}$. Uma perda de 17,16 % da massa inicial é observada no intervalo de 500 – 750 °C, essa massa pode ser associada a saída de 2 mols de O_2 , relativo ao processo de redução, logo a regeneração dos oxissulfetos.

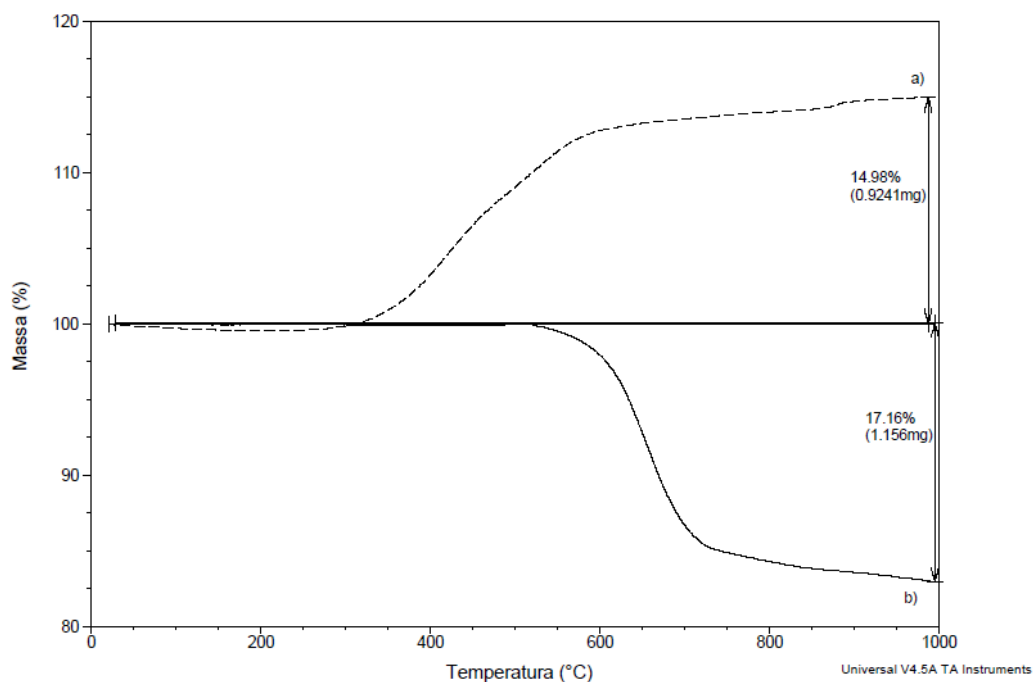


Figura 33: Curvas ATG do sistema (a) $(\text{LnO})_2\text{S}$, sob atmosfera de ar comprimido e (b) $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$, sob atmosfera de $\text{N}_2\text{-CO}$.

Os materiais obtidos nas atmosferas oxidante e redutora foram caracterizadas pelas técnicas de FT-IR e DRX. Os espectros de FT-IR do $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ após a oxidação é mostrado na Figura 34a, é possível observar a presença de picos relativos a de formação da ligação S-O do sulfato, na região entre $990 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, os dois picos mais intensos e o ombro são relacionados aos oxigênios do grupo sulfato que não estão coordenados, enquanto que o pico mais fraco é relativo ao oxigênio do grupo sulfato coordenado ao metal. No espectro de infravermelho do $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{SO}_4 \text{ CeO}_2$ após o tratamento térmico em atmosfera redutora, Figura 34b, nenhuma banda na região do infravermelho médio estudada foi encontrada, esse fato é um indicativo da formação do oxissulfeto, pois as ligações presentes nesse tipo de material são do tipo M-O e S-M, onde M é um metal, que não possuem atividade da região do espectro estudado.

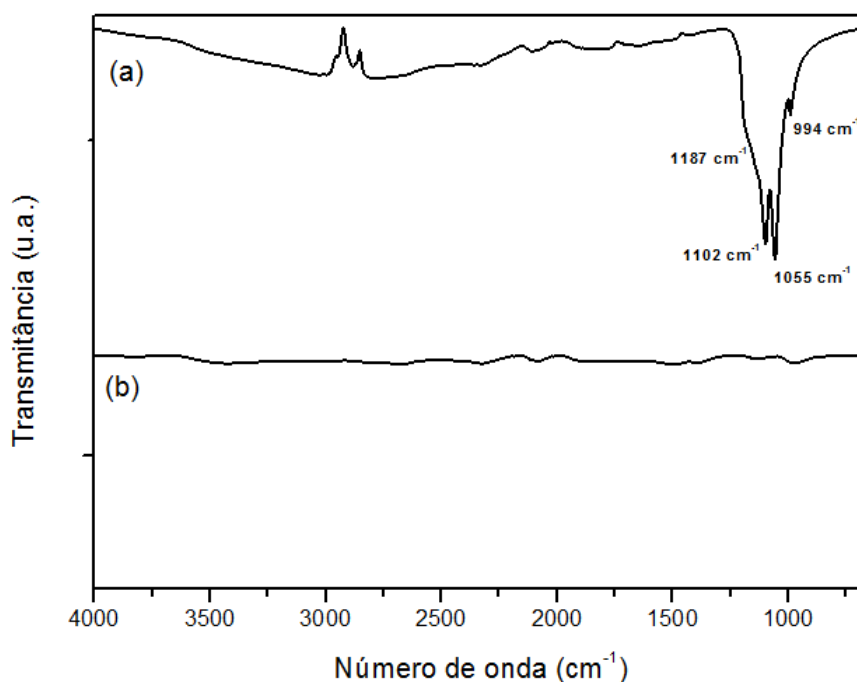


Figura 34: Espectros de infravermelho da (a) mistura de $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$ e (b) mistura de $(\text{LnO})_2\text{S}$, obtidos após o tratamento térmico.

Análises de DRX foram realizadas com o intuito de identificar os produtos formados durante o tratamento térmico. Na Figura 35a está representado o difratograma do resíduo do tratamento térmico do $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{SCeO}_2$ em atmosfera de ar sintético. Os picos relativos ao $(\text{LaO})_2\text{SO}_4$ (Data JCPDS Nº 41-678), $(\text{NdO})_2\text{SO}_4$ (Data JCPDS Nº 23-1262) e CeO_2 (Data JCPDS Nº 4-593) são observados. As estruturas cristalinas dos oxissulfatos de lantânio e neodímio são monoclinicas (C2/c) e estão de acordo com o material reportado pela literatura⁴⁵⁻⁴⁷. O CeO_2 apresenta a mesma estrutura que a obtida na fase reduzida, a cúbica, demonstrando que apenas os oxissulfatos de lantânio e neodímio agem como um armazenadores de oxigênio.

A Figura 35b é o difratograma do resíduo do tratamento térmico do $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{SO}_4.\text{CeO}_2$ em atmosfera de $\text{N}_2\text{-CO}$. O difratograma é semelhante com o apresentado na Figura 5, indicando que há a regeneração do material de partida, o $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$. Os materiais possuem a mesma estrutura cristalina que os obtidos na degradação térmica do material de partida. Nota-se que não há evidências de uma modificação estrutural no CeO_2 , o que comprova que este não participa do processo de armazenamento/liberação de

oxigênio. De acordo com as medidas térmicas, FT-IR e a difratometria de raios X, a reação química é descrita pela equação 30.

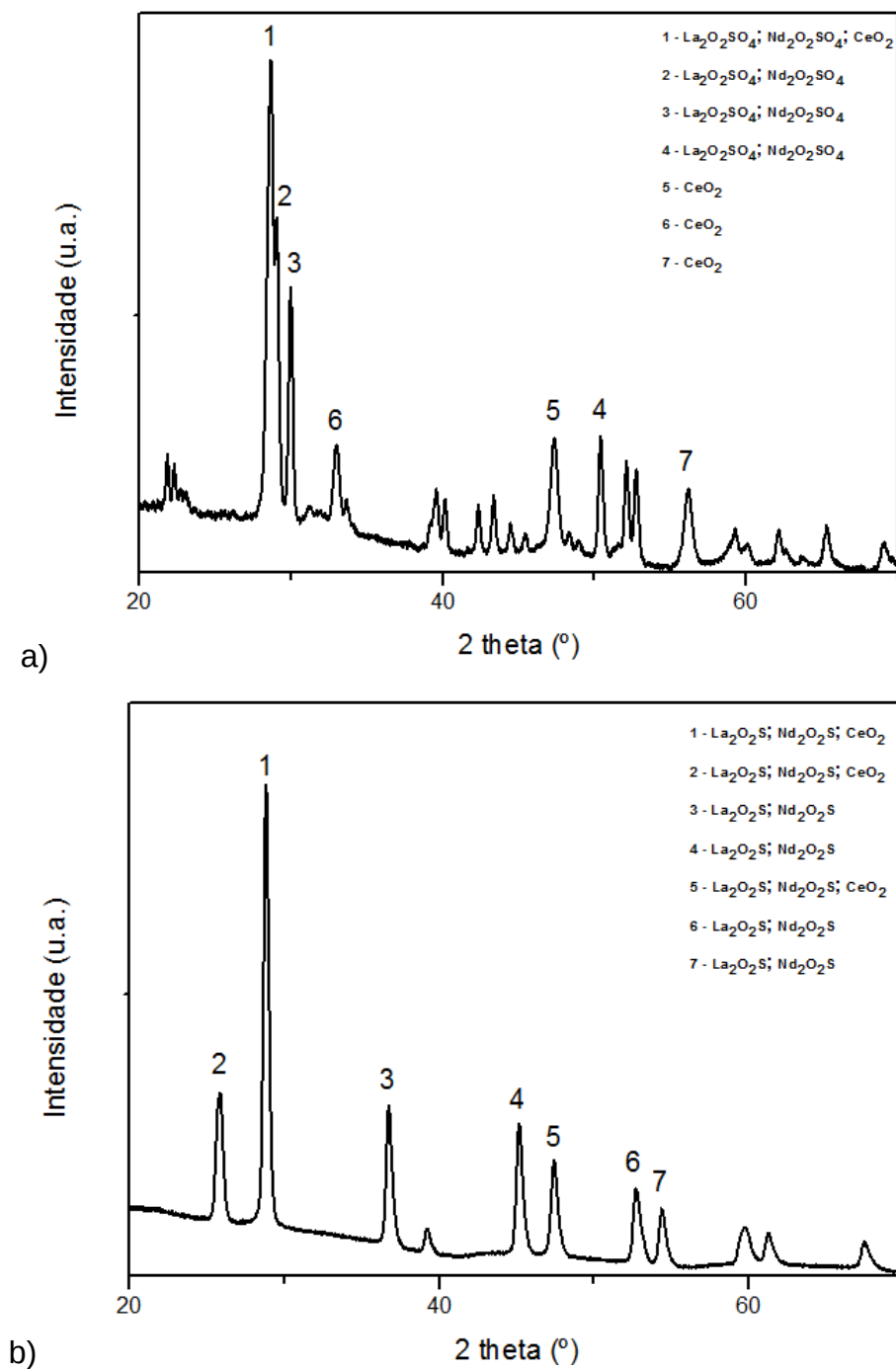


Figura 35: Difrátogramas de Raios X da mistura (a) $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$ e (b) $(\text{LnO})_2\text{S}$, ambos obtidos após o tratamento térmico.

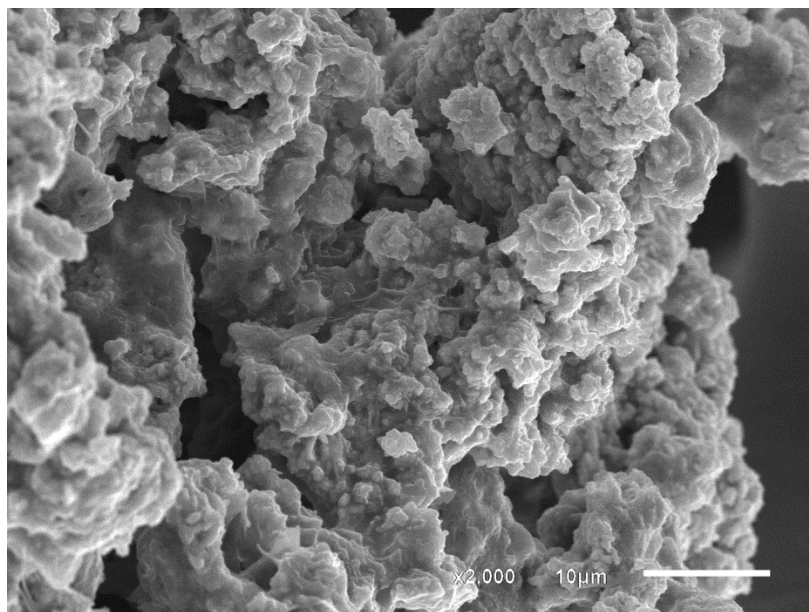
A Tabela 4 apresenta uma comparação entre os valores teóricos e experimentais de perda/ganho de massa na ciclagem térmica dos catalisadores, valores próximos foram encontrados, indicando uma boa reversibilidade do material reciclado.

Tabela 9: Valores teóricos e experimentais para o processo de interconversão da mistura $(\text{LnO})_2\text{S}/(\text{LnO})_2\text{SO}_4$, onde $\text{Ln} = \text{La}$ e Nd .

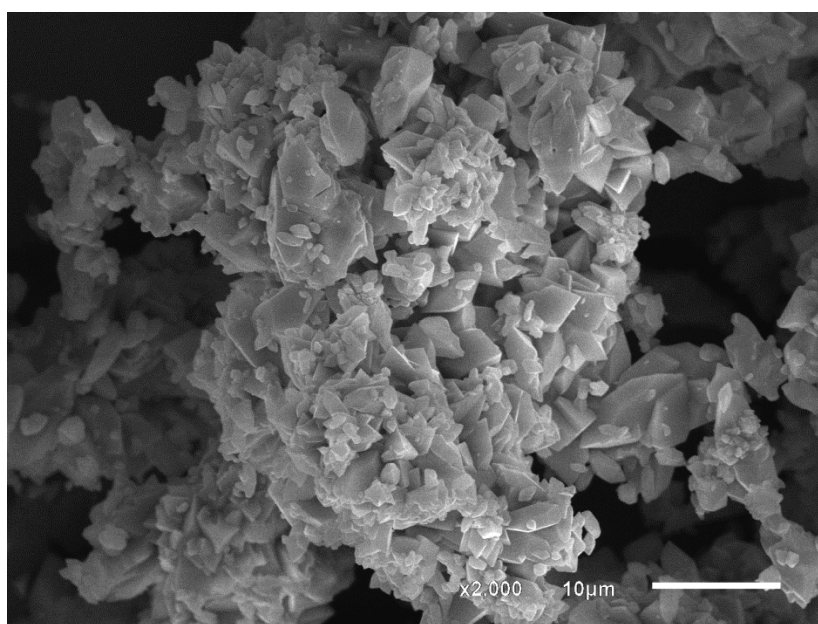
Composto	Ganho de massa experimental (%)	Ganho de massa teórica (%)	Perda de massa experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
$(\text{LaO})_2\text{S}/(\text{LaO})_2\text{SO}_4$	14,98	15,76	17,16	15,76
$(\text{NdO})_2\text{S}/(\text{NdO})_2\text{SO}_4$	14,98	15,40	17,16	15,40

Esses resultados demonstram que o material obtido através da reciclagem do ânodo de baterias Ni-MH exauridas possui uma boa capacidade para armazenar e liberar O_2 , se assemelhando com os materiais já reportados pela literatura^{45-48,52,53}.

As Figuras 36a e 36b apresentam as micrografias do $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ e $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{CeO}_2$, respectivamente, observa-se que o material reciclado possui macroporos maiores de 50 nm. Pode ser visto a formação de aglomerados e poros maiores entre esses aglomerados, o que facilita a difusão do gás no material. Na transformação do $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ para o $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{CeO}_2$, um aumento nos macroporos e nos aglomerados pode ser observada, levando a formação de uma estrutura cristalina no formato de micro-placas. Isso ocorre devido a uma transformação estrutural, aonde há a passagem de uma estrutura romboédrica para uma monoclinica, evidenciada pelo DRX (Figuras 35a e 35b), após a oxidação térmica. A variação do volume molar provoca uma ruptura nos aglomerados observado na Figura 36a, isso leva a um aumento da macroporosidade do $(\text{La.Nd})_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{CeO}_2$, observada na Figura 36b.



(a)



(b)

Figura 36: Micrografia do (a) $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ e (b) $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{SO}_4.\text{CeO}_2$.

5. CONCLUSÕES

5.1. RECICLAGEM DO CÁTODO

O mecanismo da eletrodeposição simultânea de Ni, Co, Zn e Mn a partir dos eletrodos positivos de baterias de Ni-MH exauridas foi estudado utilizando as técnicas potenciodinâmicas, potenciostáticas e galvanostáticas. Em condições potenciodinâmica e potenciostática verificou-se que ocorre apenas a nucleação. Nas micrografias observa-se a formação de núcleos. As medidas de ICP OES da solução de dissolução dos depósitos sobre Alumínio e CV obtidos em potenciais de -1,0, -1,1 V e -1,2 V vs Ag/AgCl detectou uma pequena quantidade de Ni, Co e Zn em solução. Em condições galvanostática ocorre nucleação e crescimento dos eletrodepósitos. As densidades de corrente que apresentaram as melhores eficiências foram de -25 e -40 mA.cm⁻² para o substrato de Al e de -35 e -40 mA.cm⁻² para o substrato de carbono vítreo. Os eletrodepósitos formados sobre Alumínio apresentam maiores eficiências de carga para todas as densidades de correntes estudadas. Em ambos os substratos, o recobrimento do substrato é bastante heterogêneo, com o aparecimento de regiões onde ocorreu um crescimento do eletrodepósito na direção horizontal em relação à superfície do eletrodo. Em outras regiões ocorreu um crescimento perpendicular e em forma de placas sob eletrodepósito formado que recobre a superfície do eletrodo. Os difratogramas de raios X identificou a presença de Ni, Co e Ni(OH)₂ em todos os depósitos e também, de forma qualitativa, foi identificado que os depósitos em -25 e -30 mA.cm⁻² apresentam cristaltos maiores e mais cristalinos. O circuito equivalente encontrado para todas as densidades de corrente foi na forma R1(R2Q)W, onde R1 é relativo à resistência da solução em frente aos poros, R2 é a resistência de polarização no interior dos poros, Q é o elemento de fase constante (relativo à heterogeneidade no interior dos poros) e W é a componente difusional de Warburg dentro dos poros. A caracterização potenciodinâmica indicou uma boa performance dos filmes reciclados.

5.2. RECICLAGEM DO ÂNODO

A reciclagem química do eletrodo negativo de baterias exauridas de Ni-MH foi estudada. Os metais terras raras foram recuperados através da

precipitação química na forma de sulfato e uma eficiência próxima de 99,0% foi alcançada. O material foi caracterizado por DRX e foram identificadas as presenças de $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$. A análise de ICP OES corroborou para os resultados encontrados pelo DRX. A síntese dos oxissulfetos de terras-raras foi realizada submetendo a mistura de sulfatos de lantanídeos a um tratamento térmico em atmosfera redutora até 1000 °C. O material obtido foi caracterizado por meio de DRX e as estruturas encontradas foram $(\text{LaO})_2\text{S}$, $(\text{NdO})_2\text{S}$ e CeO_2 , o Ce não forma oxissulfeto. Para se estudar a aplicação desses materiais na absorção/dessorção de O_2 , os oxissulfetos foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera de ar sintético, foi observado pelo termograma uma ganho de massa de 15,0 %, associado ao ganho de dois mols de O_2 , formando uma mistura de oxissulfatos de terras-raras. As técnicas de FT-IR e DRX foram utilizadas para comprovar a formação desses materiais. Os picos relativos ao grupo sulfato foram observados no espectro de FT-IR e pelo DRX foram detectados: $(\text{LaO})_2\text{SO}_4$, $(\text{NdO})_2\text{SO}_4$ e o CeO_2 , comprovando a oxidação dos oxissulfetos a oxissulfatos. Em seguida, os oxissulfatos foram novamente submetidos a um tratamento térmico em atmosfera redutora, o termograma indica uma perda de aproximadamente 17,0 % de massa, relativo a saída de dois mols de O_2 . Dados de FT-IR e DRX comprovam que o material foi regenerado na forma de oxissulfeto. Medidas de MEV mostram que a transformação do $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{S.CeO}_2$ para o $(\text{La.Nd})\text{O}_2\text{SO}_4.\text{CeO}_2$ leva a um aumento nos macroporos dentro dos aglomerados a formação de uma estrutura cristalina no formato de micro-placas.

Com isso pode-se concluir que essa metodologia se mostrou viável para a obtenção de catalisadores do tipo oxissulfeto/oxissulfato de lantanídeos, produzindo materiais com uma boa estabilidade, indicando ser uma boa maneira de se reciclar os lantanídeos presentes em baterias exauridas de Ni-MH.

6. TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas futuras do trabalho desenvolvido, planeja-se, o desenvolvimento de uma rota eletroquímica para a reciclagem da solução resultante após a recuperação dos lantanídeos, uma vez que esta contém uma alta concentração de níquel e cobalto. Além da caracterização desses materiais e uma proposta de aplicação.

Aplicação dos lantanídeos reciclados em um sistema de reações de interconversão gasosa para que seja feita a medição da eficiência dos catalisadores reciclados frente aos obtidos de reagentes puros.

Desenvolvimento de uma rota eletroquímica e química para a reciclagem do coletor de corrente de baterias Ni-MH exauridos, visto a grande quantidade de ferro e níquel empregados nesse material.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – SCOTT, K. Nickel-Metal Hydride Batteries. Newcastle: Elsevier B. V., 2009.
- 2 – AMBRÓSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. Baterias de Níquel-Hidreto Metálico, Uma Alternativa Para as Baterias de Níquel-Cádmio. *Quim.Nova.*, **24**, 243-246, 2001.
- 3 – LINDEN, D.; REDDY, T. B. Handbook of Batteries. 3^a Ed. New York: McGraw-Hill, 2002, 1454 p.
- 4 – VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; TORRESI, S. I. C. Eletrodos Modificados por Hidróxido de Níquel: um Estudo de Revisão Sobre Suas Propriedades Estruturais e Eletroquímicas Visando suas Aplicações em Eletrocatalise, Eletrocromismo e Baterias Secundárias. *Quim.Nova.*, **33**, 2176-2186, 2010.
- 5 – MÜLLER, T.; FRIEDERICH, B. Development of a Recycling Process for Nickel-Metal Hydride Batteries. *J. Power Sources.*, **158**, 1498-1509, 2006.
- 6 – BING, L.; HUATANG, Y.; YUNSHI, Z.; ZOUXIANG, Z.; DEYING, S. Cyclic Voltammetric Studies of Stabilized α -Nickel Hydroxide Electrode. *J. Power Sources.*, **79**, 277-280, 1999.
- 7 – WANG, X. –Y.; YAN, J.; ZHOU, Z.; LIN, J.; YUAN, H. –T.; SONG, D. –Y.; ZHANG, Y. –S.; ZHU, L. –G. Electrochemical Characteristics of Nickel Hydroxide Modified by Electroless Cobalt Coating., **23**, 873-878, 1998.
- 8 – SHANGGUAN, E.; CHANG, Z.; TANG, H.; YUAN, X. –Z.; WANG, H. Comparative Structural and Electrochemical Study of High Density Spherical and Non-Spherical Ni(OH)₂ as Cathode Materials for Ni-metal Hydride Batteries. *J. Power Sources.*, **196**, 7797-7805, 2011.
- 9 – LEWIS, F. A. “The Palladium Hydrogen System”, Academic Press, London, 1967.
- 10 – VAN VUCHT, J. N., KUIJPERS, F. A., BRUNING, H. C. A. M. Reversible Room-Temperature Absorption of Large Quantities of Hydrogen by Intermetallic Compounds. *Philips Res. Rep.*, **25**, 133-140, 1970.

- 11 – WILLEMS, J. J. G. Metal Hydride Electrodes Stability of LaNi₅-Related Compounds. Philips Res. Rep., **39**, Supl. 1, 1984.
- 12 – PRAAT, A. S., WILLEY, D. B., HARRIS, I. R., High Performance Metal Hydride Alloy for Rechargeable Battery Technology. Platinum Metals Rev., **43**, 50-58, 1999.
- 13 – SAKAI, T. J., MIYAMURA, H., KURIYAMA, N., KATO, A., OGURO, K., ISHIKAWA, H. Metal Hydrogen Anodes for Nickel-Hydrogen Secondary Battery. J. Electrochem. Soc., **137**, 795-799, 1990.
- 14 – SAKAI, T. J., OGURO, K., MIYAMURA, H., KURIYAMA, N., KATO, A., ISHIKAWA, H. Some Factors Affecting the Cycle lives of LaNi₅-Based Alloy Electrodes of Hydrogen Batteries. J. Less-Common Met., **161**, 193-202, 1990.
- 15 – SAKAI, T. J., YOSHINAGA, H., MIYAMURA, H., KURIYAMA, N., ISHIKAWA, H. Rechargeable Hydrogen Batteries Using Rare-Earth-Based Hydrogen Storage Alloys. J. Alloys Compd., **180**, 37-54, 1992.
- 16 – SAKAI, T. J., ISHIKAWA, H., OGURO, K., IWAKURA, C., YONEYAMA, H. Effects of Microencapsulation of Hydrogen Storage Alloy on the Performances of Sealed Nickel/Metal Hydride Batteries. J. Electrochem. Soc., **134**, 558-562, 1987.
- 17 – TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica, Princípios e Aplicações. 1ª Ed, São Paulo: Edusp, 1998.
- 18 – ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. An Overview on the Current Process of Recycling of Batteries. J. Power Sources., **135**, 311-319, 2004.
- 19 – PROVAZI, K.; CAMPOS, B. A.; ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Metal Separation from Mixed Types of Batteries Using Selective Precipitation and Liquid-Liquid Extraction Technique. Waste Manage., **31**, 59-64, 2011.

- 20 – PIETRELLI, L.; BELLOMO, B.; FONTANA, D.; MONTEREALI, M. Characterization and Leaching of NiCd and NiMH Spent Batteries for the Recovery of Metals. *Waste Manage.*, **25**, 221-226, 2005.
- 21 – European Commission, Statistical Office of the European Union, available on: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu>, accessed on 18 February 2013.
- 22 – Call2 Recycle, available from Word Wide Web: <http://www.call2recycle.org>, accessed on 18 February 2013.
- 23 –L. Järup, Hazards of Heavy Metal Contamination. *Brit. Med. Bull.* **68**, 167-182, 2003.
- 24 –Ministry of Environment, the National Council of the Environment, CONAMA Resolution No.215, of November 5, 2008, Section 1, page 108-109.
- 25 –Brazil Law No.12.305, of August 8, 2010. National Policy on Solid Waste, amending Law No.9,605, of February 12, 1998, and other provisions.
- 26 – FREITAS, M. B. J. G.; CELANTE, V. G.; PIETRE, M. K. Electrochemical Recovery of Cobalt and Copper from Spent Li-ion Batteries as Multilayer Deposits. *J. Power Sources.*, **195**, 3309-3315, 2010.
- 27 – SCOTT, K.; TZANETAKIS, N. Recycling of Nickel–Metal Hydride Batteries. I: Dissolution and Solvent Extraction of Metals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 919-926, 2004.
- 28 – LI, L.; XU, S.; JU, Z.; WU, F. Recovery of Ni, Co and Rare Earths from spent Ni–Metal Hydride Batteries and Preparation of Spherical Ni(OH)₂. *Hydrometallurgy*, **100**, 41-46, 2009.
- 29 – RABAH, M. A.; FARGHALY, F. E.; MOTAEB, M. A. A.-E. Recovery of Nickel, Cobalt and Some Salts from Spent Ni-MH Batteries. *Waste Manage.*, **28**, 1159-1167, 2008.
- 30 – BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M., TENÓRIO, J. A. Spent NiMH Batteries- The Role of Selective Precipitation in the Recovery of Valuable Metals. *J. Power Sources.*, **193**, 914-923, 2009.

- 31 – BARD, A.J., FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, New York, J. Wiley & Sons, 2001. cap. 1,3,4,6 e 12.
- 32 – KUBOTA, L. T., DAMOS, F. S., MENDES, R. K., Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores, *Química Nova*, vol. 27, N. 6, 970-974, 2004.
- 33 – MACDONALD, J. R., BARSOUKOV, E. (Ed), *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, New York, J. Wiley & Sons, 2005. cap. 1 e 2.
- 34 – LOSEY, M. W.; KELLY, J. J. *Electrodeposition*. Baldwin Park, CA, USA. Elsevier B. V. 2008.
- 35 – MALEK, C. K.; SAILE, V. Applications of LIGA Technology to Precision Manufacturing of High-Aspect-Ratio Micro-Components and –Systems: a Review. *Microelectron.J.*, **35**, 131-143, 2004.
- 36 – ZHAO, D.; ZHOU, W.; LI, H. Effects of Deposition Potential and Anneal Temperature on the Hexagonal Nanoporous Nickel Hydroxide Films. *Chem. Mater.*, **19**, 3882-3891, 2007.
- 37 – C. Fierro, M. A. Fetcenko, K. Young, S. R. Ovshinski, B. Sommers, C. Harrison. Nickel Hydroxide Electrode Material with Improved Microstructure and Method for Making the Same, US Patent 7294434, November 13, 2007.
- 38 – JEFFREY, M. I.; CHOO, W. L.; BREUER, P. L. The Effect of Additives and Impurities on the Cobalt Electrowinning Process. *Miner.Eng.*, **13**, 1231-1241, 2000.
- 39 – GABE, D. R. The Role of Hydrogen in Metal Electrodeposition Process. *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 908-915, 1997.
- 40 – WANG, L.; GAO, Y.; XUE, Q.; LIU, H.; XU, T. Microstructure and Tribological Properties of Electrodeposited Ni–Co Alloy Deposits. *Appl. Surf. Sci.*, **242**, 326-332, 2005.

- 41 – EL-HALIM, A. M. A. KHALIL, R. M. Some Characteristics of Ni-Co Alloy Powders Electrodeposited From Dilute Sulphate Baths, *Surf. Coat.Techn.***27**, 103-115, 1986.
- 42 – JOVIĆ, V. D.; JOVIĆ, B. M.; PAVLOVIĆ, M. G.; MAKSIMOVIĆ, V. Morphology and Composition of Ni-Co Alloy Powders Electrodeposited from Ammoniacal Electrolyt. *J. Solid State Electrochem.*,**10**, 959-966, 2006.
- 43 – IGNATOVA, K., PETKOV, L. Electrodeposition and Morphology of Ni-Co Alloy powders by Constant and Pulsating Overpotential Electrolysis. *Powder Metall. Met. Ceram.*,**49**, 707-715, 2011.
- 44 – BRENNER, A. Electrodeposition of alloys: principles and practice. New York: Academic Press, 1963. 2v.
- 45 – MACHIDA, M.; KAWAMURA, K.; ITO, K.; IKEUE, K. Large-Capacity Oxygen Storage by Lanthanide Oxysulfate/Oxysulfide Systems. *Chem. Mater.*, **17**, 1487-1492, 2005.
- 46 – IKEUE, K.; KAWANO, T.; ETO, M.; ZHANG, D.; MACHIDA, M. X-ray Structural Study on the Different Redox Behavior of La and Pr Oxysulfates/Oxysulfides. *J. Alloy Compd.*, **451**, 338-340, 2008.
- 47 – MACHIDA, M.; KAWANO, T.; ETO, M.; ZHANG, D.; IKEUE, K. Ln Dependence of the Large-Capacity Oxygen Storage/Release Property of Ln Oxysulfate/Oxysulfide Systems. *Chem. Mater.*, **19**, 954-960, 2007.
- 48 – VALSAMAKIS, I., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Sulfur-Tolerant Lanthanide Oxysulfide Catalysts for the High-Temperature Water–Gas Shift Reaction. *Appl. Catal. B: Environ.*,**106**, 255-263, 2011.
- 49 – FREITAS, M. B. J. G., PIETRE, M. K. Deposit Morphology of the Zinc Recovery by Electrodeposition From the Spent Zn-MnO₂ batteries. *J. Power Sources*, **143**, 270-274, 2005.
- 50 – SANTOS, V. E. O., CELANTE, V. G., LELIS, M. F. F., FREITAS, M. B. J. G., Chemical and Electrochemical Recycling of the Nickel, Cobalt, Zinc and Manganese from the Positives Electrodes of Spent Ni-MH Batteries from Mobile Phones. *J. Power Sources*, **218**, 435-444, 2012.

- 51–TZANETAKIS, N., SCOTT, K. Recycling of Nickel-Metal Hydride Batteries. II: Electrochemical Deposition of Cobalt and Nickel.
- 52 – SANTOS, A. V., SIMÕES, A. S. M., SOUZA, A. G., MATOS, J. R. Contribuição ao Estudo de uma Metodologia Alternativa para Obtenção de Dioxissulfeto de Terras Raras, **24**, 320-323, 2001.
- 53–POSTRON JR., J. A., SIRIWARDANE, R. V., FISHER, E. P., MILTZ A. L. Thermal Decomposition of the Rare Earth Sulfates of Cerium (III), Cerium (IV), Lanthanum (III) and Samarium (III). Appl. Surf. Sci. **214**, 83-102, 2003.