



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



Reciclagem sustentável do anodo de baterias exauridas de Ni-MH: sínteses dos
óxidos de níquel e lantanídeos pelos métodos de precipitação seletiva, sol-gel e
coprecipitação

*Sustainable anode recycling of Ni-MH spent batteries: synthesis of nickel and lanthanide oxides
via selective precipitation, sol-gel and coprecipitation methods*

ANTONIO AUGUSTO LOPES MARINS

TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA

VITÓRIA 2019

ANTONIO AUGUSTO LOPES MARINS

Reciclagem sustentável do anodo de baterias exauridas de Ni-MH: sínteses dos óxidos de níquel e lantanídeos pelos métodos de precipitação seletiva, sol-gel e coprecipitação

Tese 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 Doutor em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e Caracterização de Materiais

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

Vitória 2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

M337r Marins, Antonio Augusto Lopes, 1973-
Reciclagem sustentável do anodo de baterias exauridas de Ni-MH : sínteses dos óxidos de níquel e lantanídeos pelos métodos de precipitação seletiva, sol-gel e coprecipitação / Antonio Augusto Lopes Marins. - 2019.
157 f.

Orientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Reciclagem. 2. Níquel-hidreto metálico (Ni-MH). 3. Fotoluminescência. 4. Precursores cerâmicos. I. Freitas, Marcos Benedito José Geraldo de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

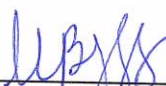
CDU: 54

Reciclagem sustentável do anodo de baterias exauridas de Ni-MH:
sínteses dos óxidos de níquel e lantanídeos pelos métodos de
precipitação seletiva, sol-gel e coprecipitação

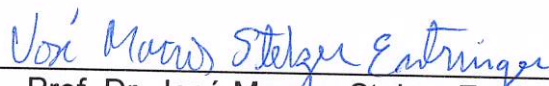
Antonio Augusto Lopes Marins

Tese 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 Doutor em Química.

Aprovada em 03/04/2019 por:



Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



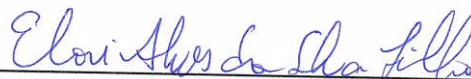
Prof. Dr. José Marcos Stelzer Entringer
Instituto Federal do Espírito Santo – Vitória



Prof. Dr. Adilson Ribeiro Prado
Instituto Federal do Espírito Santo - Serra



Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo

Dedico a você, minha linda.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e sabedoria!

À minha esposa Daniela, que ajudou, solucionou e editou, e por ser tão amável e compreensiva.

Aos meus filhos Ana, João, Sarah e Ariel... por serem herança de Deus, e, cada um, no seu jeito, ter tido a paciência nesse processo do conhecimento.

Aos meus pais, pelos valores espirituais, morais, e assim, me fazerem ser quem eu sou.

Aos Professores Luiz Carlos e Milton, por serem os verdadeiros mestres.

Aos professores Jivaldo, Oswaldo e Hermi, por transmitirem conhecimentos de química inorgânica de materiais e técnicas correlatas.

À coordenação e aos funcionários (Dirce e Alex) do Programa de Pós-Graduação em Química da UFES (PPGQUI-UFES).

Aos professores José Marcos, Adilson, Eustáquio e Eloi por aceitarem participar da banca e contribuírem com o trabalho.

Aos amigos Emanuel, Paulinho e Rodrigão, pelos cafés e longas discussões sobre química, física e coisas da vida!

Aos colegas do PPGQUI que me acompanharam nessa jornada.

Em especial a Dna. Marina que por muito conversarmos e nos concedeu ensinamentos espirituais e vida.

Ao Prof. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas pela orientação, pela confiança, paciência e por despertar a fantástica técnica de caracterização que é a Eletroquímica, espero produzir ainda mais após este início, obrigado!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao LabPetro, o Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), pelas análises realizadas de espectroscopias de FTIR, Raman, as difratometrias de Raios X, termogravimetria (TG/DTG), por meio do Termo de Cooperação nº 0050.0022844.06.4, referente ao Projeto "Equipamentos UFES/PETROBRAS" e ao Termo de cooperação projeto CT-Infra 01/2007-FINEP Referência 0202/08.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Ao professor Dr. Alex dos Santos Borges, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES) – Campus Vitória, pelas análises de espectroscopia de fluorescência.

Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) – CCS/Ufes, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com energia dispersiva de raios X (EDS) por meio do MCT/FINEP/CT-INFRA-PROINFRA 01/2006.

Aos professores Wiesław Stręk e Łukasz Marciniack, que me receberam no laboratório de espectroscopia de estado excitado, permitindo em um crescimento significativo na investigação das propriedades luminescentes do material obtido no meu trabalho, através dos espectros realizados no Institute of Low Temperature and Structure Research em Wrocław – Poland vinculado à Polish Academie of Science (INTIBIS-PAN).

E claro, à minha galera PEJANHA que nada sabem de química mas sempre contribuíram com algo!

*“Nós químicos de materiais somos
os arquitetos moleculares, isso
porque projetamos as moléculas e
compostos!”*

Oswaldo Luiz Alves (2007)

LISTA DE SIGLAS

ABIEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica

ANATEL - Agência Nacional de Telecomunicações

ATR – Reflexão Total Atenuada

CIE – Comissão Internacional de Iluminação

CPE – Elemento de Fase Constante

DC – Corrente Contínua

DRX – Difração de Raios X

DTG – Diferencial da Termogravimetria

EDLCs - Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ESR - Capacitores de Série Equivalentes

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

ICDD - *“International Centre for Diffraction Data”*

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA - Ministério do Meio Ambiente

OCV – Potencial de Circuito Aberto

PDF – *“Powder Diffraction Files”*

PL – Fotoluminescência

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

R - Resistência de Polarização nos Poros

STEP – *“Solving the E-waste Problem”*

TG - Termogravimetria

TR – Terras Raras

TT - Tratamento Térmico

UNU - Universidade das Nações Unidas

W – Impedância de Difusão de Warburg

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Valor de fluxo do lixo eletrônico a nível mundial.....	22
Figura 2 - Hierarquia das ações de manejo do resíduos sólidos e sua logística reversa	23
Figura 3 - Valor potencial de matérias-primas em resíduos de telefonia móvel e sua composição simplificada	24
Figura 4 - Fluxograma dos processos de recuperação reciclagem de baterias.....	25
Figura 5 - Funcionamento da pilha de Ni-MH de forma esquemática	31
Figura 6 - Esquema de Bode para formação das transições redox $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiOOH}$	33
Figura 7 - Fluxograma típico de um processo sol-gel para a preparação de pós de óxidos metálicos em nanoescala	37
Figura 8 - Esquema de uma resina polimérica pelo método sol-gel	40
Figura 9 - Métodos de coprecipitação	41
Figura 10 - Curvas cronopotenciométricas, onde $I_2 > I_1$	45
Figura 11 - Variação do potencial como tempo entre E_i e E_f em uma voltametria cíclica	47
Figura 12 - Voltamograma cíclico reversível de variação da corrente, $i(A)$, em função do potencial, $E(V)$	48
Figura 13 - Impedância com entrada de tensão senoidal V em única frequência e resposta de corrente	50
Figura 14 - Representação dos dados de impedância de Lissajous.....	52
Figura 15 - Impedância complexa ou gráfico de Nyquist para um circuito de Randles	53
Figura 16 - Circuito equivalente de Randles para a interface de um eletrodo-eletrólito	54
Figura 17 - Efeito do potencial do eletrodo	59
Figura 18 - Representação esquemática da inclinação de Tafel.....	62
Figura 19 - Parte do diagrama de níveis de energia para os íons TR^{3+} dopado com cristal de LaCl_3	66
Figura 20 - Diagrama de níveis e de transição de energia para o íon Pr^{3+}	67
Figura 21 - Diagrama de níveis e de transição de energia para o íon Nd^{3+}	68

Figura 22 - Organograma.....	74
Figura 23 - Bateria de Ni-MH da marca Sony com fio rígido de cobre para desmantelamento	75
Figura 24 - Multímetro para observar a carga residual na bateria de Ni-MH	76
Figura 25 - Constituintes de uma bateria Ni-MH	76
Figura 26 - Spot tests para lixiviações da massa ativa do anodo da Ni-MH com alguns ácidos	78
Figura 27 - Esquema de lixiviação via precipitação seletiva de precursores metálicos	79
Figura 28 - Esquema de lixiviação via processo sol-gel para produção de óxido metálico.....	80
Figura 29 - Esquema de lixiviação via processo de coprecipitação pelo ácido oxálico	82
Figura 30 - DRX do anodo da bateria Ni-MH da marca Sony.....	86
Figura 31 - Espectros de Raman dos compostos $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$, $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CH_2O_2	88
Figura 32 - Espectros de FTIR dos compostos $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$, $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CH_2O_2	90
Figura 33 - DRX dos compostos $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (linha verde) e $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$ (linha azul)	92
Figura 34 - Curvas TG/DTG sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) com taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ para $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$ (linha azul), $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (linha verde) e CH_2O_2 (linha preta)	93
Figura 35 - MEV dos compostos Formiato de Ni (A e B) e Formiato de TR (C e D)	94
Figura 36 - EDS por meio de imagem de mapeamento do $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (formiato de Ni) ..	95
Figura 37 - EDS por meio de imagens de mapeamento do $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$ (formiato de TR)	96
Figura 38 - DRX dos compostos de NiO e óxidos de TR (linha verde) e TR_2O_3 (linha azul)	98
Figura 39 - Imagem de MEV dos compostos de NiO (A e B) e de TR_2O_3 (C e D)	99
Figura 40 - Espectros de excitação do íon Pr^{3+} do composto de $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$	100
Figura 41 - Espectros de emissão do íon Pr^{3+} do composto de $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$	101
Figura 42 - Diagrama dos níveis de energia para o íon Pr^{3+} do composto de $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$	101
Figura 43 - Coordenadas colorimétricas CIE da emissão PL do $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$, representadas pelos círculos pretos (a, b e c).....	102
Figura 44 - Espectros de excitação do íon Nd^{3+} do composto de $\text{Nd}(\text{CHO}_2)_3$	103
Figura 45 - Espectros de emissão do íon Nd^{3+} do composto de $\text{Nd}(\text{CHO}_2)_3$	104
Figura 46 - Diagrama dos níveis de energia para o íon Nd^{3+} do composto de $\text{Nd}(\text{CHO}_2)_3$	105

Figura 47 - Coordenadas colorimétricas CIE da emissão PL do $\text{Nd}(\text{CHO}_2)_3$, representadas pelos círculos pretos (a, b e c).....	106
Figura 48 - Espectros de FTIR dos compostos do $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (linha preta) e do gel precursor de Ni e TR (linha verde).....	109
Figura 49 - DRX dos compostos $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (linha preta) e do gel precursor de Ni e TR (linha verde).....	112
Figura 50 - Curvas TG/DTG sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) com taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ para $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (linha preta) e do gel precursor citrato de Ni e TR (linha verde).....	113
Figura 51 - DRX dos óxidos em 1123 K, 1373 K e 1473 K.....	115
Figura 52 - Imagem de MEV dos óxidos pós tratamento térmico em 1123 K (A e B), 1373 K (C e D) e 1473 K (E e F).....	116
Figura 53 - EDS por meio de imagens de mapeamento dos Óxidos Metálicos 1123 K.....	117
Figura 54 - EDS por meio de imagens de mapeamento dos Óxidos Metálicos 1373 K.....	118
Figura 55 - EDS por meio de imagens de mapeamento dos Óxidos Metálicos 1473 K.....	119
Figura 56 - Espectros de FTIR dos compostos do ácido oxálico (A, linha preta) e do precursor oxalato de Ni e TR (B, linha verde).....	122
Figura 57 - Espectros de Raman dos compostos do ácido oxálico (A, linha preta) e do precursor oxalato de Ni e TR (B, linha verde).....	124
Figura 58 - Curvas TG/DTG sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) com taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ para ácido oxálico (linha preta) e do precursor oxalato de Ni e TR (linha verde).....	126
Figura 59 - DRX do ácido oxálico (linha preta) e o precursor oxalato de Ni e TR (linha verde).....	127
Figura 60 - MEV do $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{TR}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	128
Figura 61 - EDS por meio de imagens de mapeamento do precursor oxalato de Ni e TR.....	128
Figura 62 - DRX dos óxidos em 1123 K (linha bordô), 1373 K (linha aspargo) e 1473 K (linha preta).....	129
Figura 63 - MEV dos óxidos metálicos pós TT1 1123 K (A e B).....	130
Figura 64 - MEV dos óxidos metálicos pós TT2 1373 K (A e B).....	131
Figura 65 - MEV dos óxidos metálicos pós TT3 1473 K (A e B).....	131
Figura 66 - EDS por meio de imagens de mapeamento do óxido pós TT1, 1123 K.....	132

Figura 67 - EDS por meio de imagens de mapeamento do óxido pós TT2, 1373 K.....	133
Figura 68 - EDS por meio de imagens de mapeamento do óxido pós TT3, 1473 K.....	133
Figura 69 - Cronopotenciometria dos óxidos formados pelos tratamentos térmicos em 1123 K, 1373 K e 1473 K	135
Figura 70 - Espectros de impedância eletroquímica dos óxidos na temperatura de 1123 K e de 1373 K	138
Figura 71 - Espectros de impedância eletroquímica dos óxidos na temperatura de 1423 K..	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos de circuitos equivalentes.....	54
Tabela 2 - Estados de oxidação dos metais de TR em compostos de coordenação	63
Tabela 3 - As quatro configurações mais baixas dos íons TR ³⁺	65
Tabela 4 - Materiais utilizados no desmanche e separação da bateria exaurida de Ni-MH.....	75
Tabela 5 - Quantidade dos ácidos em relação a 100 mg de massa ativa do anodo da Ni-MH .	77
Tabela 6 - Materiais e reagentes utilizados na lixiviação do anodo via ácido fórmico	79
Tabela 7 - Materiais e reagentes utilizados na lixiviação do anodo das baterias Ni-MH via ácido cítrico	81
Tabela 8 - Materiais e reagentes utilizados na lixiviação do anodo via ácido oxálico.....	83
Tabela 9 - Concentrações das espécies metálicas do anodo da Ni-MH via ICP-OES.....	87
Tabela 10 - Atribuição de modos vibracionais de espectros Raman das espécies químicas via síntese de precipitação seletiva	91
Tabela 11 - Número de onda na Região do Infravermelho (cm ⁻¹).....	91
Tabela 12 - Concentração das espécies metálicas nos precursores de formiato de níquel e lantanídeo e formiato de lantanídeo via ICP-OES	97
Tabela 13 - Concentração das espécies metálicas nos precursores de formiato de níquel e lantanídeo e formiato de lantanídeo via ICP-OES	108
Tabela 14 - Atribuição de modos vibracionais dos espectros FTIR das espécies químicas via síntese S2	111
Tabela 15 - Atribuição de modos vibracionais dos espectros FTIR das espécies químicas via síntese S3	123
Tabela 16 - Atribuição de modos vibracionais dos espectros Raman das espécies químicas via síntese S3	125
Tabela 17 - Capacitância e eficiência de carga dos materiais.....	137
Tabela 18 - Valores de R, W, CPE e capacitância específica dos materiais	140

RESUMO

A reciclagem e recuperação das baterias de Ni-MH vem sendo investigadas por vários pesquisadores, entretanto, nos últimos anos este estudo tem se intensificado devido à importância destes recursos e seu uso ambientalmente adequado para extrair os metais contidos nestes resíduos. O presente trabalho mostra a viabilidade de recuperação do níquel e metais terras raras (TR) a partir do eletrodo negativo de baterias de Ni-MH exauridas pelos métodos: de precipitação seletiva (S1), sol-gel (S2) e coprecipitação (S3), visando a química verde e a sustentabilidade. O anodo foi lixiviado separadamente com os ácidos carboxílicos, fórmico, cítrico e oxálico. A partir destes ácidos, foram sintetizados os respectivos precursores: formiatos, citratos (sol-gel) e oxalatos a base de Ni^{2+} e TR^{3+} , de forma a tornar-se uma etapa do processo de lixiviação menos severo, mais seguro e ambientalmente sustentável e viável. Os precursores (formiatos, citratos e oxalatos) foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopias Raman, fluorescência e por difratometria de Raios X (DRX) pelo método do pó, além disso, foram realizados ensaios de termogravimetria (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura acoplada energia dispersiva de Raios X (MEV-EDS) e por caracterização eletroquímica aos óxidos gerados pela decomposição térmica do precursor oxalato. Foram ainda investigadas as propriedades fotoluminescentes dos formiatos TR^{3+} . Quando excitado nas regiões de 420, 421, 422 e 435 nm, o formiato de Pr^{3+} exibiu bandas de emissão estreitas em 834, 837, 842 e 867 nm, atribuídas às transições ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ características do Pr^{3+} , dominadas pela intensidade anormal da alta transição intraconfiguracional ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$. O Formiato de Nd^{3+} no momento em que foi excitado nas regiões 207, 216 e 256 nm, apresentou bandas de emissão em 433, 434 e 527 nm, dirigida às transições ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, oriundas do Nd^{3+} devido à transição intraconfiguracional ${}^2\text{D}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$. A partir dos tratamentos térmicos, dos materiais precursores (citratos e oxalatos), realizados nas temperaturas de 1123, 1373 e 1473 K foi possível identificar os óxidos de Ni e TR confirmados por DRX, MEV e EDS. As propriedades eletroquímicas dos óxidos mistos de Ni e TR proveniente do oxalato foram analisadas por voltametria cíclica, ciclos de carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância. O método investigado mostrou que a síntese de materiais cerâmicos contendo Ni e TR em sua estrutura, tornou possível a reciclagem via lixiviação do

anodo de Ni-MH com ácidos carboxílicos, apresentando um meio menos agressivo e ambientalmente mais sustentável.

Palavras-chave: Reciclagem, Ni-MH, Fotoluminescência, Precursores cerâmicos

ABSTRACT

The recycling and recovery of Ni-MH batteries has been investigated by several researchers, however, in recent years there was an intensification of this kind of study due to the importance of these resources and its environmentally appropriate use to extract the metals contained in these wastes. The present work shows the feasibility of recovering nickel and rare earth metals (RE) from the negative electrode of Ni-MH batteries exhausted by selective precipitation (S1), sol-gel (S2) and coprecipitation (S3), aiming at green chemistry and sustainability. The anode was leached separately with the carboxylic, formic, citric and oxalic acids. From these acids, the respective precursors were synthesized: formates, citrates (sol-gel) and oxalates based on Ni^{2+} and RE^{3+} , in order to become a mild leaching process, safer, environmentally sustainable and feasible. The precursors (formates, citrates and oxalates) were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, fluorescence and XRD by the powder method. In addition, thermogravimetry (TG) (SEM) and electrochemical characterization of oxides generated by the thermal decomposition of the oxalate precursor. The photoluminescent properties of the RE^{3+} formates were also investigated. When excited in the 420, 421, 422 and 435 nm regions, the Pr^{3+} formate exhibited narrow emission bands at 834, 837, 842 and 867 nm, attributed to the characteristic $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ transitions of Pr^{3+} , dominated by the abnormal intensity of the high transition intraconfiguration $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$. The Nd^{3+} formate at the time of excitation in regions 207, 216 and 256 nm presented emission bands at 433, 434 and 527 nm, directed to the transitions $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, originating from Nd^{3+} due to the intraconfiguration transition $^2\text{D}_{5/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$. From the thermal treatments, precursor materials (citrates and oxalates), carried out at temperatures of 1123, 1373 and 1473 K, it was possible to identify the Ni and RE oxides confirmed by XRD, SEM and EDS. The electrochemical properties of the mixed oxides of Ni and RE from oxalate were analyzed by cyclic voltammetry, galvanostatic loading and discharge cycles and impedance spectroscopy. The investigated method showed that the synthesis of ceramic materials containing Ni and RE in its structure made it possible to recycle by leaching the Ni-MH anode with carboxylic acids, presenting a less aggressive and environmentally more sustainable medium.

Keywords: Recycling, Ni-MH, Photoluminescence, Ceramic Precursors

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	20
1. JUSTIFICATIVAS PARA O DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	21
CAPÍTULO 2	28
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	29
2.1 FUNCIONAMENTO E COMPOSIÇÃO DA BATERIA DE Ni-MH.....	29
2.1.1 Baterias de Ni-MH	29
2.1.2 Lixiviação das baterias Ni-MH	34
2.2 Métodos de Síntese Química via Sol-Gel e Coprecipitação	35
2.2.1 Técnicas processamentos sol-gel	35
2.2.2 Técnica coprecipitação	41
2.3 Técnicas Eletroquímicas.....	44
2.3.1 Cronopotenciometria	44
2.3.2 Voltametria cíclica	46
2.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	48
2.3.4 Efeito eletroquímico da dupla camada	55
2.3.5 Eletrocatalise	57
2.4 Fotoluminescência dos lantanídeos	62
2.5 Materiais Reciclados de Baterias de Ni-MH e suas Aplicações Tecnológicas	68
CAPÍTULO 3	71
3. OBJETIVOS	72
3.1 Objetivos Gerais	72
3.2 Objetivos Específicos.....	72
CAPÍTULO 4	73
4. METODOLOGIA E MATERIAS UTILIZADOS NA LIXIVIAÇÃO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	74

4.1	Recolhimento, Desmanche, Separação das Baterias Exauridas.....	75
4.2	Sínteses via Lixiviação com Ácidos Orgânicos do Anodo da Bateria Exaurida de Ni-MH	77
4.2.1	Síntese via precipitação seletiva, ácido fórmico, CH ₂ O ₂ (S1).....	78
4.2.2	Síntese via processo sol-gel com ácido cítrico, C ₆ H ₈ O ₇ (S2)	80
4.2.3	Síntese via coprecipitação com ácido oxálico, C ₂ H ₂ O ₄ (S3)	81
4.3	Técnicas de Análises Instrumentais	83
CAPÍTULO 5		85
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
5.1	Caracterização do Anodo da Ni-MH exaurida por DRX e ICP-OES	86
5.2	Abertura via Ácido Fórmico	87
5.2.1	Caracterização dos CH ₂ O ₂ , Formiatos de Ni e Formiatos de TR, via Síntese S1 por: Raman, FTIR, XRD, TG/DTG, MEV e EDS	87
5.2.2	Caracterização do óxido obtido por decomposição térmica do material precursor (formiato de Ni e formiato de TR) a 1373 K por DRX e MEV	97
5.2.3	Estudo fotoluminescente (PL) do formiatos de TR.....	99
5.2.4	Discussões parciais referentes à síntese S1	106
5.3	Abertura via Ácido Cítrico	108
5.3.1	Caracterização do C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O e do material gel precursor citrato metálico via Síntese S2, por ICP-OES, FTIR, DRX, TG/DTG.....	108
5.3.2	Caracterização por DRX, MEV e EDS dos óxidos de Ni e TR Obtidos após o tratamento térmico do gel precursor a 1123, 1373 e 1473 K.....	114
5.3.3	Discussões parciais referentes à síntese S2	120
5.4	Abertura via Ácido Oxálico.....	121
5.4.1	Caracterização dos C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O, precursor oxalato de Ni e TR via síntese S3, por FTIR, Raman, TG/DTG, DRX, MEV e EDS	121

5.4.2	Caracterização por DRX, MEV, EDS e eletroquímica dos óxidos de Ni e TR obtidos após o tratamento térmico do material precursor a 1123, 1373 e 1473 K...	129
5.4.3	Discursões Parciais Referentes à Síntese S3.....	140
CAPÍTULO 6		142
6.	CONCLUSÕES	143
6.1	Metas Futuras.....	144
CAPÍTULO 7		146
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

CAPÍTULO 1



JUSTIFICATIVAS

1. JUSTIFICATIVAS PARA O DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

No Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABIEE), cerca de 3 bilhões de baterias são produzidas anualmente para uso doméstico, sendo que, destas, 800 milhões de baterias regulares. Aproximadamente, 10 milhões de baterias de telefones celulares, 12 milhões de baterias de carros e 200.000 baterias industriais circulam por ano. Estima-se que a geração de resíduos de baterias usadas passará de 200 a 500 t/ano, com teores de cobalto entre 5 e 20 % m/m, bem como de 2 a 7 % m/m de lítio. Segundo Zilda Veloso, gerente de Resíduos Perigosos do Ministério do Meio Ambiente (MMA), no ano de 2010, foram recolhidas cerca de oito milhões de pilhas e baterias no Brasil e recicladas cerca de 8 mil (MMA, 2011).

O grande crescimento da produção e do consumo de pilhas e baterias gera impactos ambientais preocupantes. Segundo dados da ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações), o Brasil terminou o mês de dezembro de 2018 com 229 milhões de telefones celulares em operação. O decréscimo foi de 1,13 % (mais de 2,6 milhões de linhas saindo de operação) em relação a novembro de 2018. Se comparado ao mesmo mês de 2017, o decréscimo é ainda maior chegando a 3,08 %. Em dezembro de 2018, os acessos pré-pagos totalizavam 129.549.487 (56,5 % do total) e os pós-pagos 99.691.403 (43,5 %) (ANATEL, 2019) .

O aumento do consumo desses dispositivos e, conseqüentemente, o crescimento de sua produção trazem consigo impactos ambientais e econômicos preocupantes. Considerando-se que as baterias íon-Li apresentam uma vida útil de 1 a 3 anos, para os próximos anos, tem-se a previsão do aumento da sua participação no chamado lixo eletrônico ou e-lixo (e-waste). Além disso, as baterias de Ni-MH foram substituídas pelas de íon-Li nos telefones celulares, aumentando dessa forma o lixo tecnológico (DUTTA et al., 2018).

Em 2014, a quantidade de lixo eletrônico gerado atingiu 41,8 milhões de toneladas (5,9 kg de geração por habitante), sendo a maior parte dos resíduos gerados na Ásia (38,3 %), seguida pelos Estados Unidos (28,0 %) e Europa (27,7 %) (DIAS et al., 2018). O Brasil foi apontado como o país latino americano que mais gerou e-lixo: cerca de 1,4 milhão de toneladas. As estatísticas

indicam que até 2017 a produção de componentes eletrônicos deve ter um aumento de 33 %, atingindo a marca de 65,4 milhões de toneladas de e-lixo produzido e descartado em todo o planeta. Na Figura 1 é possível observar o destino dos e-lixo a nível mundial (BALDÉ et al., 2017).

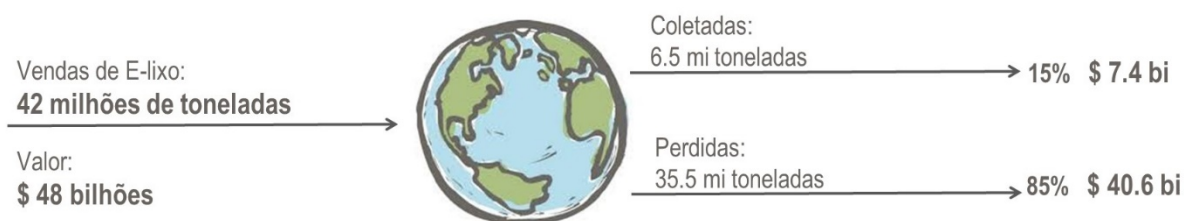


Figura 1 - Valor de fluxo do lixo eletrônico a nível mundial

Fonte: Autor (adaptado de BALDÉ et. al., 2017)

O Governo Federal em 2010 sancionou a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que no capítulo III, artigo 8º, nos incisos VI e VII da Lei Federal nº 12.305/2010, cita dois de seus instrumentos de ação: “VI – a cooperação técnica e financeira entre os setores público e privado para o desenvolvimento de pesquisas de novos produtos, métodos, processos e tecnologias de gestão, reciclagem, reutilização, tratamento de resíduos e disposição final ambientalmente adequada de rejeitos; VII – a pesquisa científica e tecnológica” (ARAÚJO et al., 2015).

No caso de baterias íon-lítio e Ni-MH, além do que foi dito, é pertinente ressaltar dois aspectos importantíssimos que demonstram que a reciclagem faz-se necessária: 1) o quantitativo gerado em função da utilização destas baterias que possuem além do lítio, metais como o cobalto, níquel, terras raras, cobre, alumínio e ainda solventes que podem, em longo prazo, causar impactos significativos quando estes são descartados e dispostos no lixo doméstico (CEBALLOS; BEAUCHAM; PAGE, 2017); 2) o fato de que as riquezas minerais são fontes esgotáveis, portanto, a consciência ecológica de preservar minerais e energia dentro de uma cadeia produtiva é extremamente relevante para o desenvolvimento sustentável (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

Diante desse contexto atual, é fundamental para sociedade que pesquisas científicas e tecnológicas sejam desenvolvidas para implementação de um sistema de coleta, descarte e

reciclagem de pilhas e baterias. A essência desse trabalho está fundamentada em um dos princípios da PNRS descrito no capítulo II, artigo 6º, inciso VIII da Lei federal nº 12.305/2010, que trata do “reconhecimento do resíduo sólido reutilizável e reciclável como um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho e renda e promotor de cidadania” (ECHEGARAY; HANSSTEIN, 2017). Como também no artigo 9º que fala a respeito das ações do manejo de resíduos sólidos, com relação a gestão e gerência dos mesmos, pondera que deve-se observar as seguintes prioridades, a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos; para que assim todo o processo que incube a logística reversa seja efetivo. Alguns dos resíduos definidos como objetos obrigatórios da logística reversa nos termos da PNRS, são: *i)* pilhas e baterias; *ii)* pneus; *iii)* lâmpadas fluorescentes de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista; *iv)* óleos lubrificantes: seus resíduos e embalagens; e *v)* produtos eletroeletrônicos e seus componentes, conforme Figura 2 (FERNANDEZ, 2012).

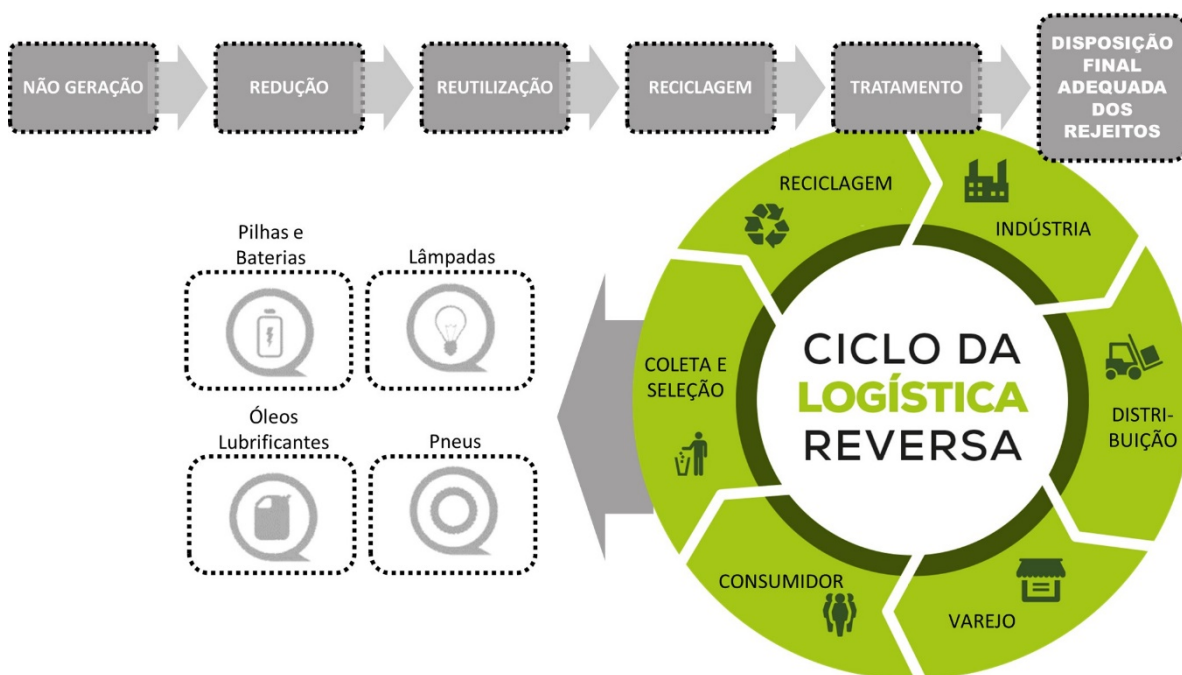


Figura 2 - Hierarquia das ações de manejo do resíduos sólidos e sua logística reversa

Fonte: Autor (adaptado de FERNANDEZ, 2012)

A quantidade de e-lixo que vem sendo gerado pelas indústrias de tecnologias em telecomunicações e eletroeletrônicos, promovendo o conforto da mobilidade dos

equipamentos portáteis, merece uma atenção especial no tocante à reciclagem das baterias e pilhas, visto que 25 toneladas de telefones celulares podem render 5 kg de ouro, conforme Figura 3. Mas os produtos eletrônicos também contêm uma ampla variedade de substâncias perigosas (BALDÉ et al., 2017). Por exemplo, placas de circuito impresso contêm arsênico, cádmio, mercúrio e brometos, que acabam poluindo o meio ambiente se não for dado um destino final de forma adequada (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

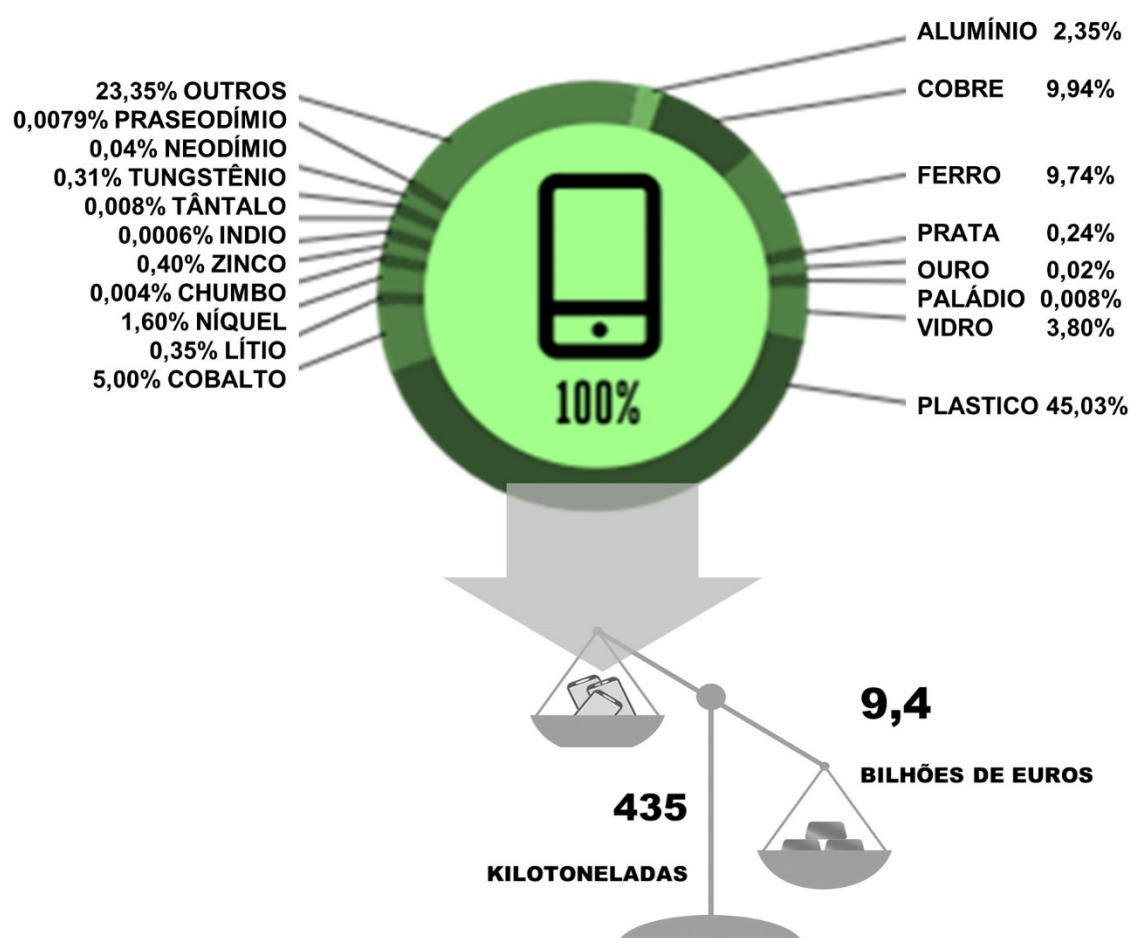


Figura 3 - Valor potencial de matérias-primas em resíduos de telefonia móvel e sua composição simplificada

Fonte: Autor

A Reciclagem de pilha e baterias no mercado atual consiste em alguns processos industriais já utilizados que são: i) processamento mecânico, ii) hidrometalúrgico, iii) biohidrometalúrgico, iv) eletrometalúrgico e v) pirometalúrgico, conforme Figura 4.

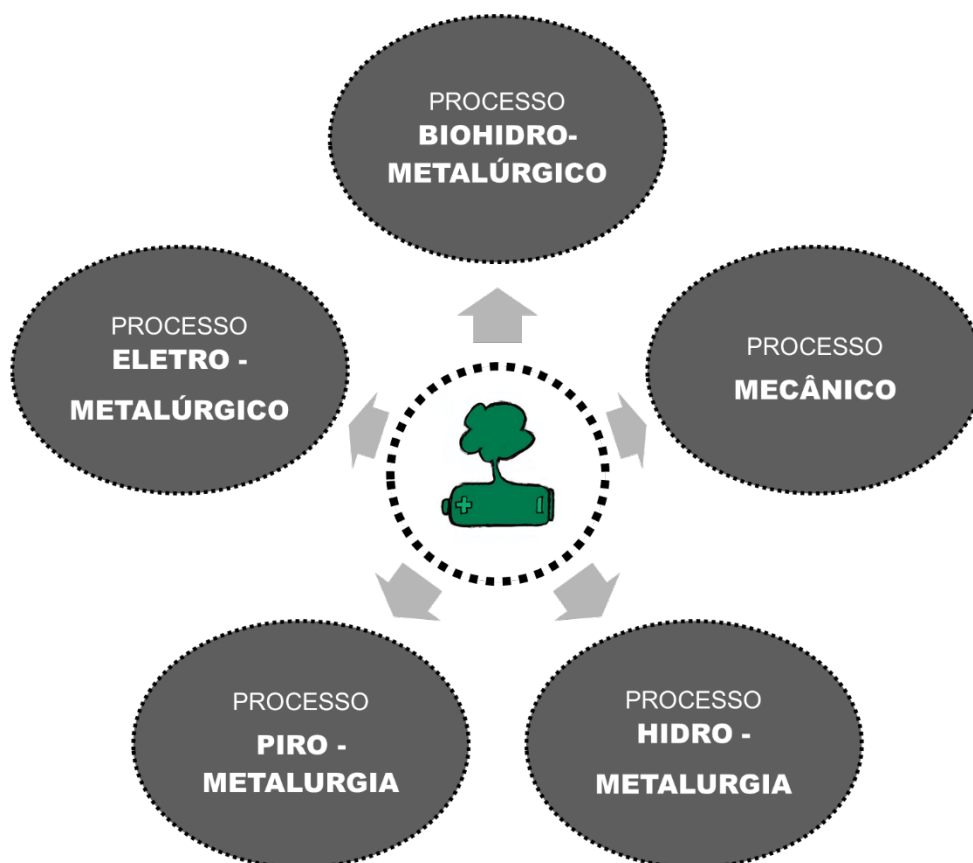


Figura 4 - Fluxograma dos processos de recuperação e reciclagem de baterias

Fonte: Autor

O processamento mecânico consiste em etapas de cominuição, classificação de tamanho, separação por gravidade, separação magnética e eletrostática, entre outras (ZENG; LI; SHEN, 2015). Os processos hidrometalúrgicos são usados para recuperar metais de soluções obtidas após etapas de lixiviação, que é o caso de estudo (SAHIN et al., 2015). O processo eletrometalúrgico é um processo eletroquímico empregado para extrair metais como cobre, zinco, níquel, manganês e cádmio de suas soluções. A célula eletrolítica é o dispositivo básico usado neste processo, consistindo de um anodo inerte, como chumbo ou titânio, e um cátodo, colocado em um eletrólito aquoso contendo a solução de metal (HADI et al., 2015). Já o processo pirometalúrgico acontece basicamente para reciclagem de cobre, chumbo e aço, de forma que ele depende: dos teores dos metais da matéria-prima secundária, de outros constituintes, do tamanho, etc (WANG et al., 2017). Esse é o desafio para uma reciclagem com o objetivo específico em recuperar metais (na forma de óxidos ou de precursores cerâmicos) dos e-lixo produzidos pela sociedade moderna.

O descarte verde (ou descarte benigno ao ambiente) é a abordagem final para eliminar a toxicidade dos componentes eletroeletrônicos. Isso se reflete em uma sólida despoluição do lixo eletrônico, com o descarte adequado de componentes e substâncias perigosas e prevenções na saúde e segurança do trabalhador. Um grande número de substâncias tóxicas entrou na indústria eletrônica (LI et al., 2015).

A compreensão no processo de reciclagem desses metais na forma de óxidos metálicos com fins aplicativos é uma justificativa no trabalho desenvolvido. Óxidos metálicos são uma das classes mais estudadas de forma intensiva e promissora para materiais modernos, com uma variação de centenas de compostos. Torna-se quase impossível contar a quantidade de soluções sólidas possíveis e os seus sistemas de óxidos mistos produzidos (YU; MARKS; FACCHETTI, 2016). Ao mesmo tempo em que a aplicação destes sistemas é substancialmente limitada pelos métodos de sua produção, como via de regra, implica no tratamento de alta temperatura para a formação de cristais no decurso das reações topoquímicas de fase sólida. Encontrar as condições para a síntese de tais sistemas cristalinos em solução, a temperaturas inferiores a 100 °C seria, naturalmente, resultar no surgimento de novos materiais com propriedades únicas e aplicações práticas (VINOGRADOV; VINOGRADOV, 2014).

Apesar de quase cem anos de história no processo de síntese sol-gel, desenvolver métodos de produção de sólidos cristalinos de óxidos metálicos, ainda é uma dificuldade remanescente (LEE et al., 2015). Os estudos mostram muitas das previsões: novos materiais para eletrônica e spintrônica, fotocatalise, biomedicina, têxteis, aeroespacial, marcadores luminescentes e muito mais, têm surgido nos dias atuais, porém o termo "sol-gel" ampliou-se significativamente do uso original para descrever os processos de hidrólise e condensação e muitos métodos mais novos podem não envolver uma transição clara de sol-gel (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Portanto, o interesse em produzir materiais cerâmicos avançados por meio de rotas químicas é a premissa deste estudo, dado que existe um vasto caminho a percorrer em busca destes materiais e estas pesquisas são cada vez mais úteis e de importância na sustentabilidade deste planeta, de forma que, passa a ser fundamental no cotidiano da atualidade, visto que existe a

falta de tecnologia e instalações ambientais que levam a um desempenho ainda fraco da reciclagem de lixo eletrônico em termos de reciclagem de recursos e melhoria ambiental.

Para que a padronização internacional e a harmonização de políticas sejam bem-sucedidas no gerenciamento de lixo eletrônico, a reciclagem de e-lixo deve ser colocada como critério fundamental. Logo, a reciclagem do anodo das baterias de Ni-MH se torna essencial na recuperação dos TR contidos na massa ativa do mesmo, visto que a produção e o consumo dos elementos TR está sob controle da China, a qual dita as regras do mercado mundial neste aspecto. Cabe ressaltar que o índice medidor do desenvolvimento de um país é o consumo de TR, pois, por meio deles, estão todos os avanços opticoeletrônicos (WANG et al., 2015). Desta forma, a motivação deste estudo é gerar valor agregado aos TR recuperados pela reciclagem do anodo da bateria de Ni-MH.

CAPÍTULO 2



FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O italiano Alessandro Volta, no início de 1800, descreve pela primeira vez uma bateria eletroquímica, de forma que se torna o marco na história da eletroquímica e, particularmente, na história dos dispositivos denominados genericamente baterias (SANTORO et al., 2017). Desde então, um desenvolvimento significativo tem sido feito na área de armazenamento eletroquímico de energia. Hoje, pode-se enumerar uma grande variedade de dispositivos englobados na categoria de baterias: células metal-ar, metal-hidreto metálico (Ni-MH), níquel-cádmio (Ni-Cd), células térmicas, íons-Lítio, entre outras (CHENG et al., 2017). Dentre as baterias disponíveis no mercado, atenção será dada à Ni-MH devido à quantidade de resíduo gerado, pouco estudo de aproveitamento da parte ativa e alto valor agregado dos metais presentes nessa bateria.

2.1 FUNCIONAMENTO E COMPOSIÇÃO DA BATERIA DE Ni-MH

2.1.1 Baterias de Ni-MH

As pilhas alcalinas recarregáveis baseadas em hidróxidos de níquel, material ativo do catodo, possuem uma história de mais de 100 anos. Existem quatro pares eletroquímicos conhecidos que são: níquel-ferro (Ni-Fe), níquel-cádmio (Ni-Cd), níquel-zinco (Ni-Zn) e níquel-hidreto metálico (Ni-MH). As baterias de Ni-Fe foram inventadas por Thomas Alva Edison em 1901 e são o primeiro sistema de bateria alcalina recarregável para uso prático, onde desempenharam um certo papel nos primeiros anos do veículo elétrico (SARMA; SHUKLA, 2018). As baterias de Ni-Cd inventadas por Waldemar Jungner, quase em paralelo, superaram os problemas técnicos das baterias de Ni-Fe. A chave era a substituição do ferro pelo material ativo na polaridade negativa com o cádmio. As baterias de níquel-cádmio tornaram-se assim um forte concorrente de baterias de chumbo-ácido em muitos campos (AKINYELE; BELIKOV; LEVRON, 2017). Existem três vantagens gerais significativas com estas baterias. O peso delas é de aproximadamente de 20 a 30% menor, elas têm uma resistência de vida drasticamente melhor, especialmente sob ciclo de descarga profunda, e seu desempenho de baixa temperatura é superior. Além disso,

não enfrentaram concorrência até 1980, quando as baterias de Ni-MH começaram a ser comercializadas (SANTOS et al., 2012; FENG; GENG; NORTHWOOD, 2001). O sistema Ni-MH tem a vantagem de uma célula selada, sem manutenção e sem risco de explosão. É escalável e adaptável a muitas aplicações e pode ser considerado como a bateria padrão para a tecnologia presente. A bateria de Ni-MH ganhou importância comercial e tomou o mercado das baterias de Ni-Cd, pelo fato de não possuírem Cd, um metal extremamente tóxico, em sua constituição, tornando-a uma bateria menos prejudicial ao meio ambiente. As células Ni-Cd tornaram-se obsoletas, uma vez que o uso de cádmio foi banido na Comunidade Européia (ZELINSKY; KOCH; YOUNG, 2018). Devido ao excelente desempenho de baixa temperatura, elas ainda estão sendo usadas em climas extremos (JOSSEN; GARCHE; SAUER, 2004).

Durante os anos de desenvolvimento das baterias de Ni-MH, materiais com a capacidade de armazenar grandes quantidades de hidrogênio foram desenvolvidos. Este fato proporcionou um grande salto nas pesquisas envolvendo essas baterias. Esses novos materiais, chamados de "*mischmetals*", são misturas de elementos lantanídeos (SANTOS et al., 2014). As baterias de Ni-MH apresentam energia por unidade de massa (56,0 Wh/g) maior do que os valores das baterias de chumbo (28,0 Wh/g) e de Ni-Cd (31,0 Wh/g), contudo, menores que as baterias de íon-Li (150,0 Wh/g).

Uma bateria de Ni-MH é constituída de 4 partes principais: um eletrodo positivo de Níquel, um separador de plástico, uma liga de hidreto metálico como o eletrodo negativo e um eletrólito alcalino (GAL et al., 2015). O KOH costuma ser utilizado na presença de outros materiais para aumentar as características operacionais da célula. O separador normalmente é formado por um tecido de fibras fundidas de poliamida e polipropileno, evitando o contato direto entre os reagentes dos eletrodos positivo e negativo e bem como reter o eletrólito (SULLIVAN; GAINES, 2012; BERTUOL et al., 2015; GUIADER; BERNARD, 2018).

O material ativo do eletrodo negativo quando carregado é o hidrogênio armazenado na forma de hidreto metálico em uma liga. As ligas de hidreto metálico são baseadas em composições do tipo AB_5 e AB_2 . Para as ligas AB_5 , onde A representa um metal de terras raras (ou mistura de terras raras) e um metal de transição de baixo número atômico para o sistema AB_2 . Em ambos

os casos, B pode incluir vários metais de transição de alto número atômico como níquel e cobalto. As ligas AB_5 são usualmente baseadas na composição $LaNi_5$ na qual pequenas quantidades de outros elementos metálicos são incluídos como: Ce, Nd, Pr, Co, Al, Zn, entre outros, em substituição ao La ou ao Ni. Isto é realizado com o objetivo de tornar a liga mais econômica e, de aumentar a capacidade de armazenamento de carga, bem como a vida útil da bateria (SULLIVAN; GAINES, 2012). As ligas do tipo AB_5 , comumente utilizadas em baterias Ni-MH podem armazenar de 300 a 450 mAh de carga por grama da liga, onde existe uma correlação entre a composição, estrutura e performance eletroquímica (SULLIVAN; GAINES, 2012), a Figura 5 apresenta uma pilha de Ni-MH de forma esquemática.

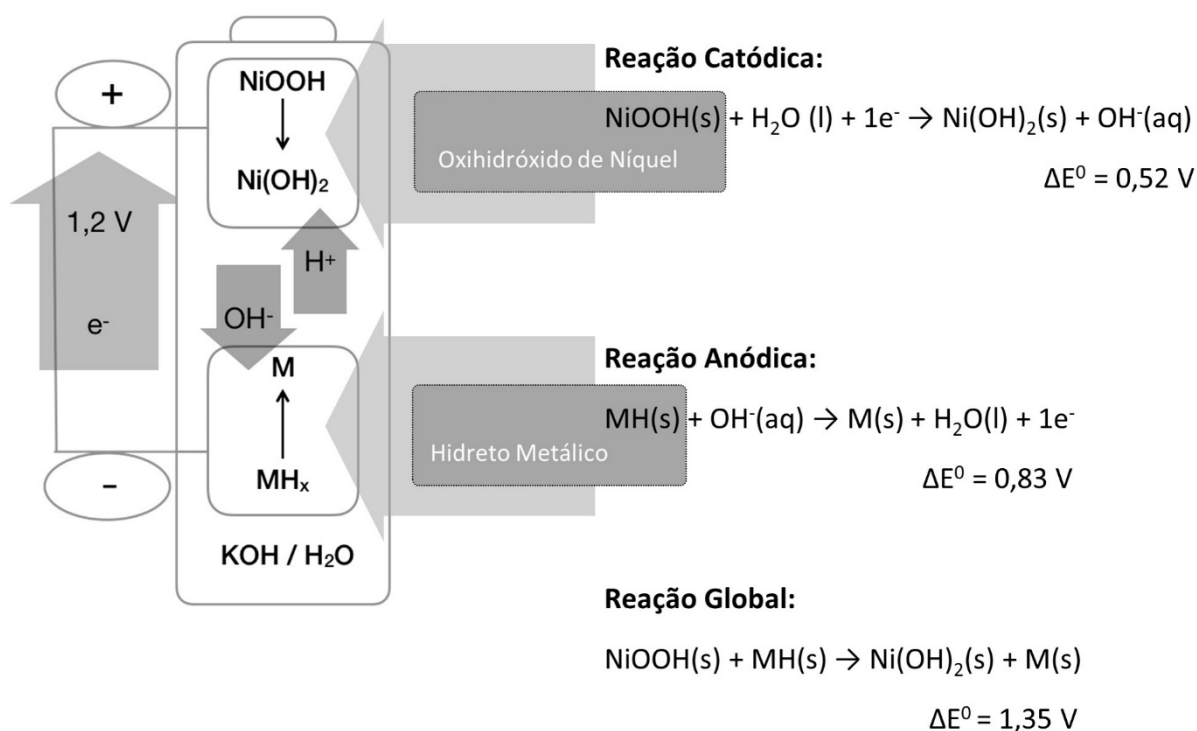


Figura 5 - Funcionamento da pilha de Ni-MH de forma esquemática

Fonte: Autor (adaptado de TARASCON; ARMAND, 2001)

Utilizado como material precursor de muitas baterias alcalinas, o hidróxido de níquel tem sido objeto de estudo em pesquisas sobre suas aplicações em baterias secundárias. Utilizado como material ativo em diversas baterias (Ni-Cd, Ni-Zn, Ni-Fe, Ni-MH), é de grande interesse a melhor eficácia de suas propriedades eletroquímicas na construção de baterias com maior eficiência de cargas (DELVASTO; RODRÍGUEZ; BLANCO, 2016).

O eletrodo positivo tem como material ativo, no estado carregado, o oxi-hidróxido de níquel (III), o qual é o mesmo material do polo positivo de uma bateria de Ni-Cd (LEE et al., 2016). Adição de pequenas quantidades de cobalto, cálcio e zinco melhoram as características do eletrodo, principalmente a eficiência da carga e descarga do material e a condutividade elétrica (MESHRAM et al., 2017).

O substrato age como um suporte mecânico para o material ativo, como um eletrodo poroso e como um coletor de corrente (MÜLLER; FRIEDRICH, 2006; HUTTON et al., 2011). 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, e afetam a eficiência de carga (MESHRAM et al., 2017). Para solucionar estas deficiências, a utilização de aditivos na matriz inorgânica do hidróxido de níquel é amplamente difundida. 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 eletrodo (LEE et al., 2016; SANTOS et al., 2014).

Existem dois tipos de polimorfismo para o hidróxido de níquel: $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e o $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ que, após um processo de carga, podem ser transformados em $\gamma\text{-NiOOH}$ e $\beta\text{-NiOOH}$, respectivamente. 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. Para a forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ tem-se uma estrutura ordenada ao longo do eixo cristalográfico c e desordenada para a forma $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, sendo que neste último, moléculas de água e ânions ocupam os espaços entre as camadas. A forma $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ representa o material clássico na aplicação em baterias comerciais (YAN et al., 2017). Entretanto, o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, por possuir maior desordem e distanciamento entre as lamelas, possui melhores propriedades eletroquímicas se comparada à fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (LEE et al., 2016), vide Figura 6.

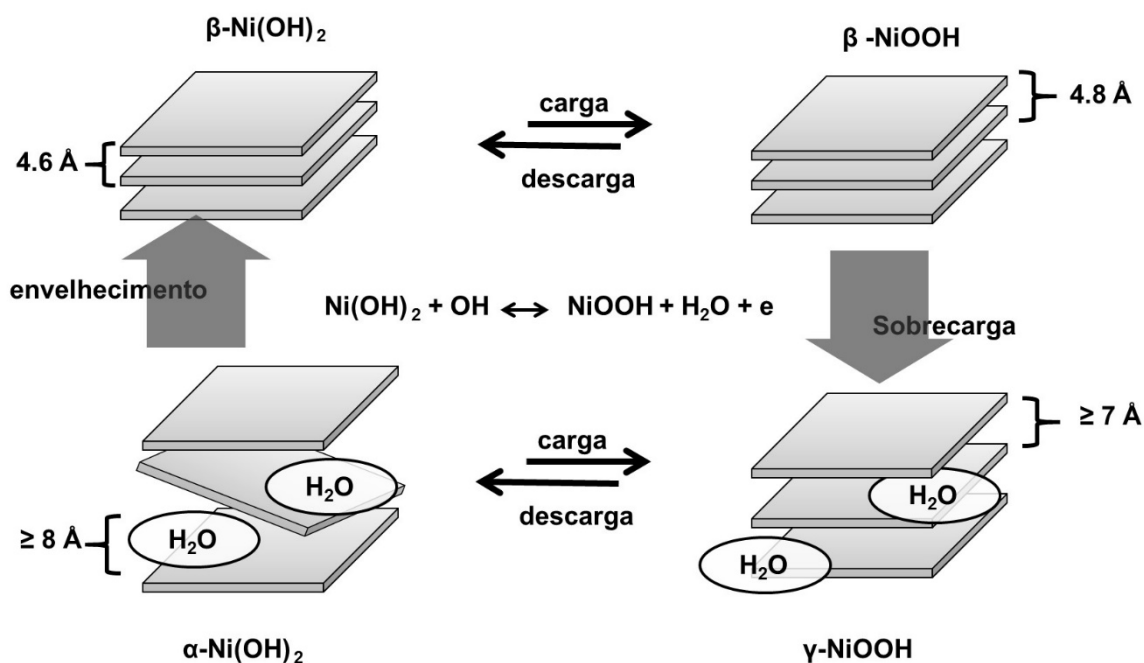
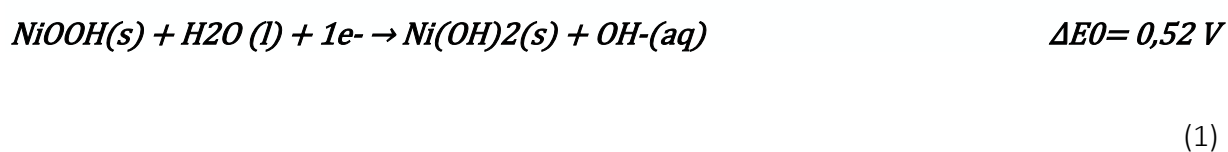


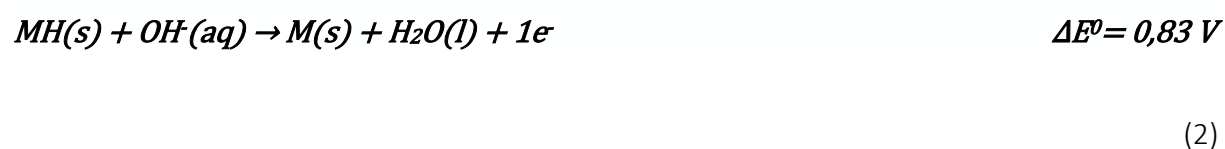
Figura 6 - Esquema de Bode para formação das transições redox $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$

Fonte: Autor

Nesta forma há uma maior exposição dos sítios ativos do hidróxido, além da facilidade de difusão iônica (SHANGGUAN et al., 2011; YAN et al., 2017). Durante a descarga de uma bateria de Ni-MH, o oxi-hidróxido de níquel (III) presente no catodo, sofre redução a hidróxido de níquel (II), como demonstra a equação (1) (LEE et al., 2016):



e o hidreto metálico (MH) é oxidado a liga metálica (M), como na equação (5):



Com isso, somando (1) e (2) é possível obter a equação completa para a descarga da bateria, apresentada na equação (3):



(3)

O inverso da equação (3) representa o processo de carga para a bateria (LEE et al., 2016; GUIADER; BERNARD, 2018).

2.1.2 Lixiviação das baterias Ni-MH

Uma das formas de reciclar as partes ativas (catodo e anodo) das baterias, em específico as de Ni-MH, seria por lixiviação ácida (LIU et al., 2017). Entretanto, existem outras técnicas para a recuperação dos metais ali contidos, são conhecidos quatro processos: processamento mecânico, que consiste num pré-tratamento, onde se faz toda a separação em diferentes estágios dos materiais que compõem a bateria; hidrometalurgia, que é a própria lixiviação das partes ativadas baterias, e consiste em uma série de ataques ácidos ou básicos para dissolver o material sólido, além disso, na sequência, podem ocorrer extrações, precipitações e outros meios de separação; eletrometalurgia, a qual na maioria dos métodos, são etapas do processo de extração elétrica que, em última instância, buscam recuperar um metal puro; e pirometalurgia, que nomeadamente a fundição, tornou-se um método tradicional para recuperar metais de resíduos eletrônicos, onde o mecanismo de processamento convencional de pirometalurgia consiste essencialmente em concentrar metais em fase metálica e rejeitar a maioria dos outros materiais em escória e / ou fase gasosa (VEIT; BERNARDES; BERGMANN, 2015; PETRANIKOVA et al., 2017).

A lixiviação por meio da utilização de soluções de ácido sulfúrico em eletrodos negativos e positivos das baterias de Ni-MH, de forma separadas (FREITAS et al., 2007; FREITAS; PEGORETTI; PIETRE, 2007; SANTOS et al., 2014, 2012), são conhecidas, visto que estas soluções permaneceram em repouso para posterior filtração (EBIN; PETRANIKOVA; EKBERG, 2018), podendo ainda sofrer extrações simultâneas com solventes específicos para que assim possa isolar os metais de interesse (MESHRAM; PANDEY; MANKHAND, 2016).

Uma alternativa de lixiviação seguida de precipitação seletiva foi fundamental para a otimização do processo. Justificado devido à poluição secundária, causada pelos ácidos inorgânicos fortes, a qual propõe a utilização de ácidos orgânicos, que são ácidos mais fracos e ambientalmente favoráveis, otimizando assim a eficiência de lixiviação, através de uma agitação ultrassônica e parâmetros como tempo de agitação, temperatura e potência do equipamento de ultrassom (LI et al., 2014).

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE QUÍMICA VIA SOL-GEL E COPRECIPITAÇÃO

2.2.1 Técnicas processamentos sol-gel

A química da fase líquida atrai a atenção de muitos pesquisadores e tem sido reconhecida como uma outra rota de síntese na produção de materiais mais otimizados. O crescente interesse na transformação química das nanopartículas de materiais está claramente indicado pelo número de trabalhos publicados e estudos sobre este assunto (PALKAR, 1999; GESSER; GOSWAMI, 1989; HENCH; WEST, 1990; CHANDLER; ROGER; HAMPDEN-SMITH, 1993; AVNIR, 1995; ITOH et al., 1993). Logo, esses dados refletem a crescente evidência de que o processamento químico permite a obtenção de um material melhor e mais durável. O mais comum e amplamente utilizado método de química na fase líquida tem sido o processamento sol-gel (MERONI et al., 2017). Outros métodos clássicos, incluindo técnicas de microemulsão e precipitação das soluções também foram utilizados (WU et al., 2018). Métodos de síntese mecanoquímica envolvendo reações de química do estado sólido também têm sido investigados como uma alternativa à rota química de nanomateriais, incluindo cerâmicas (KLABUNDE; RICHARDS, 2009).

A atenção aos processos sol-gel de materiais inorgânicos (cerâmica e vidro), começou em meados dos anos 1800 com Ebelman (1843), e os estudos de Graham (1864) em sílica gel. As fibras produzidas eram tiradas a partir do gel viscoso. No entanto, o tempo de secagem apresentava-se extremamente longo, com cerca de 1 ano ou mais, e, conseqüentemente, houve pouco interesse tecnológico (HENCH; WEST, 1990).

A ciência coloidal é fundamental para o sucesso da aplicação da química na síntese de materiais (SEGAL, 1997). O papel do processo sol-gel na fabricação de materiais tem crescido rapidamente. O desenvolvimento deste processo na área de materiais e, especialmente, de cerâmica, tem sido descrita em vários livros e periódicos (PALKAR, 1999; ITOH et al., 1993; GESSER; GOSWAMI, 1989; HENCH; WEST, 1990; CHANDLER; ROGER; HAMPDEN-SMITH, 1993; AVNIR, 1995).

A síntese do estado sólido em baixa temperatura, que cobre desde a temperatura ambiente até uns 300 °C torna-se um processo mais rotineiro nos laboratórios de pesquisa pelo fato que seria a temperatura máxima da maioria dos banhos de óleo ou fornos de secagem. Os métodos de baixa temperatura têm a vantagem de usar uma gama mais ampla de reagentes, acessando fases instáveis a altas temperaturas e caracterizando-se menos dispendiosos de serem executados. São três métodos distintos de baixa temperatura: sol-gel, solvotermal e intercalação (ATHAYDE et al., 2016).

Entretanto o processo sol-gel é normalmente usado para preparar óxidos de metais a partir da hidrólise de precursores de metal reativo, por meio da solução alcoólica de alcóxidos, resultando no hidróxido correspondente. A condensação das moléculas de hidróxido e a eliminação de água leva à formação de uma rede de hidróxido metálico (TUROVA et al., 2002).

Quando todas as espécies de hidróxido estão ligadas em uma estrutura de rede, a gelificação é alcançada quando um gel denso e poroso é obtido. O gel é um polímero de um esqueleto de três dimensões com poros interconectados (KLABUNDE; RICHARDS, 2009).

Através da remoção dos solventes e de uma secagem adequada, com os resultados do gel obtido, consegue-se um pó ultrafino do hidróxido de metal. Um tratamento térmico do hidróxido leva ao pó ultrafino correspondente do óxido metálico (HERWIG et al., 2018).

Quando o processo começa com uma unidade nanométrica, e sofre reações na mesma escala, resulta em materiais com as dimensões nanométricas. Um fluxograma típico do processo sol-gel de óxidos de metais em nanoescala é mostrado na Figura 7.

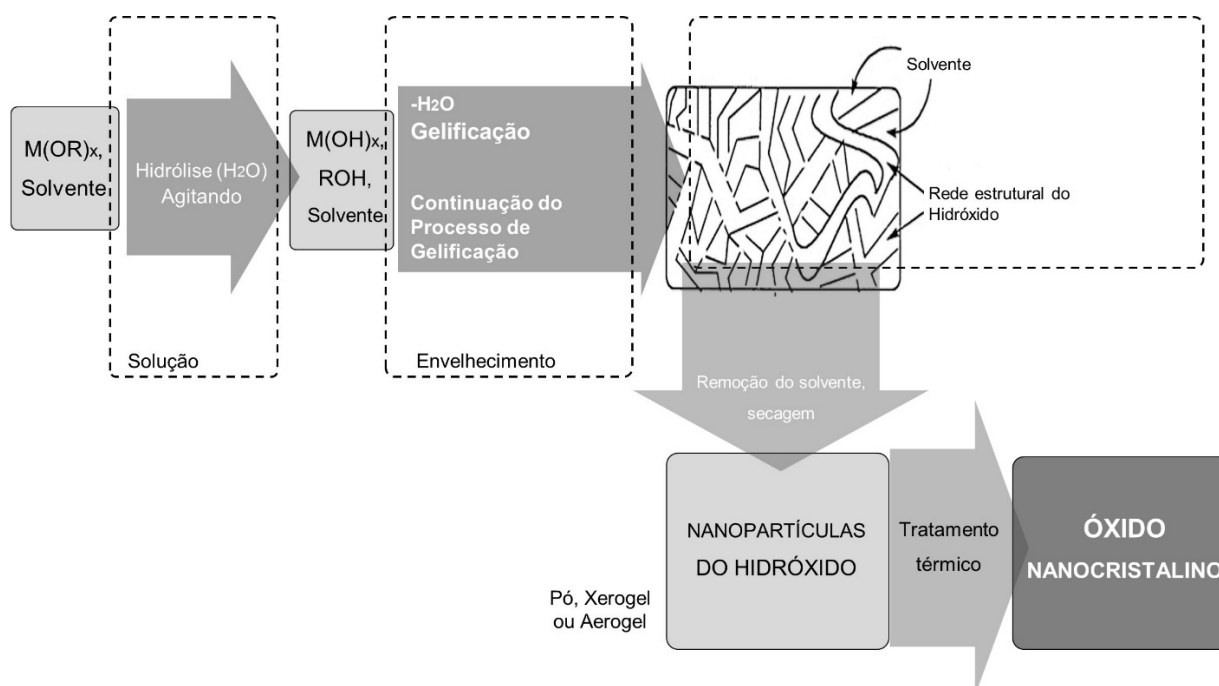


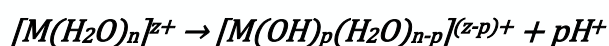
Figura 7 - Fluxograma típico de um processo sol-gel para a preparação de pós de óxidos metálicos em nanoescala

Fonte: Autor (adaptado de KLABUNDE; RICHARDS, 2009)

A preparação do pó envolve a nucleação e o crescimento das partículas até um tamanho em que muitas são inferiores a 1 μm e, assim, os pós acabam sendo sistemas coloidais (HERWIG et al., 2018) (EDWARDS et al., 2015). Além disso, pós são frequentemente manuseados sob a forma de dispersões coloidais, e isto é ilustrado pelo método de síntese conhecido como processo sol-gel de colóides (BACCILE et al., 2009). Uma preparação de sol-gel pode ser dividida em cinco etapas (SEGAL, 1997).

O material de partida, como por exemplo, um sal de metal, convertido em um processo químico, em um óxido dispersível, forma uma dispersão coloidal (sol) em adição ao ácido diluído ou H_2O . A remoção de H_2O e/ou ânions do sol produz um gel espesso sob a forma de esferas, fibras, fragmentos ou cobertura e, conseqüentemente, esta transição é geralmente reversível (JOLIVET; TRONC; CHANÉAC, 2000). A calcinação do gel em ar produz um composto de óxido após a decomposição dos sais (VINOGRADOV; VINOGRADOV, 2014). Para a preparação de óxidos de multicomponentes, sóis são misturados em conjunto antes da gelificação e um componente disponível em forma de sol pode ser introduzido como uma solução de eletrólito ou pó de óxido (BACCILE et al., 2009).

A hidrólise de cátions (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988) e a polimerização inorgânica em solução aquosa são de importância fundamental para os métodos químicos de síntese por via úmida, tais como sol-gel, em que são formados a partir de sós de cátions que podem sofrer hidrólise (JOLIVET; TRONC; CHANÉAC, 2000). Produtos de hidrólise monovalente cuja formação é representada pela equação (4) onde n é o número de moléculas de água ligadas, p é o número de prótons removidos do cátion na hidrólise e z é a valência do cátion M, podem condensar-se a polivalente ou íons polinucleares que podem ser coloidais, por exemplo, $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{6+}$; íons polinucleares que contêm pontes OH, M-OH-M (olação) ou oxigênio em pontes, M-O-M (oxolação) e são precursores de crescimento de partículas (CHANDLER; ROGER; HAMPDEN-SMITH, 1993; JOLIVET; TRONC; CHANÉAC, 2000; ZELINSKI; UHLMANN, 1984).



(4)

Uma abordagem quantitativa para prever os produtos de hidrólise de cátions como uma função das condições experimentais, conhecida como o modelo de carga elétrica parcial (SEGAL, 1997; LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988; JOLIVET; TRONC; CHANÉAC, 2000) foi desenvolvida. Neste modelo termodinâmico, a troca de prótons (e a transferência de elétrons associados) entre os íons do metal e a solução ocorre até que a eletronegatividade significativa das espécies hidrolisadas torna-se igual à média da eletronegatividade da solução aquosa circundante (HENCH; WEST, 1990). A capacidade de prever as espécies em solução e o seu comportamento de condensação é uma ferramenta muito útil para a compreensão da química de processos sol-gel (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988; SEGAL, 1997).

A patente original do método de Pechini (PECHINI, 1967) especifica a formação de uma resina polimérica, obtida mediante a poliesterificação entre o complexo metal-quelato usando ácidos α -hidrocarboxílicos e um polihidroxiálcool. Pechini, utilizava ácido cítrico e etilenoglicol por apresentarem certas características peculiares, como as citadas abaixo:

- Muitos íons metálicos, exceto cátions monovalentes, formam complexos do tipo quelato estáveis com o ácido cítrico;
- O complexo metal-ácido cítrico formado pode ser estabilizado em meio de etilenoglicol, que possui dois grupos funcionais hidroxialcool com forte afinidade de complexação por íons metálicos;
- Como o ácido cítrico contém três grupos carboxílicos (-COOH) e o etilenoglicol contém dois grupos hidroxila (-OH), reações sucessivas de esterificação entre ambos, podem ocorrer para a formação de um poliéster.

A primeira etapa do método dos precursores poliméricos, via método de Pechini é preparar os complexos do tipo quelato estáveis (PECHINI, 1967). Muitos dos complexos formados entre o ácido cítrico e metal são solúveis e estáveis, em uma mistura de etilenoglicol e água. A esterificação do ácido cítrico ocorre facilmente na presença de etilenoglicol, em temperatura próxima a 373 K e o contínuo aquecimento da solução faz com que haja evaporação do excesso de água, promovendo a poliesterificação, resultando em uma resina polimérica transparente.

O método dos precursores poliméricos minimiza um dos problemas mais frequentemente encontrados nos demais métodos, que é a falta de homogeneidade dos metais na resina polimérica, pois seu princípio consiste na obtenção de uma resina polimérica, em que os cátions estão uniformemente distribuídos ao longo de toda a cadeia polimérica formada na reação do processamento sol-gel como descrito anteriormente, onde está representado na Figura 8.

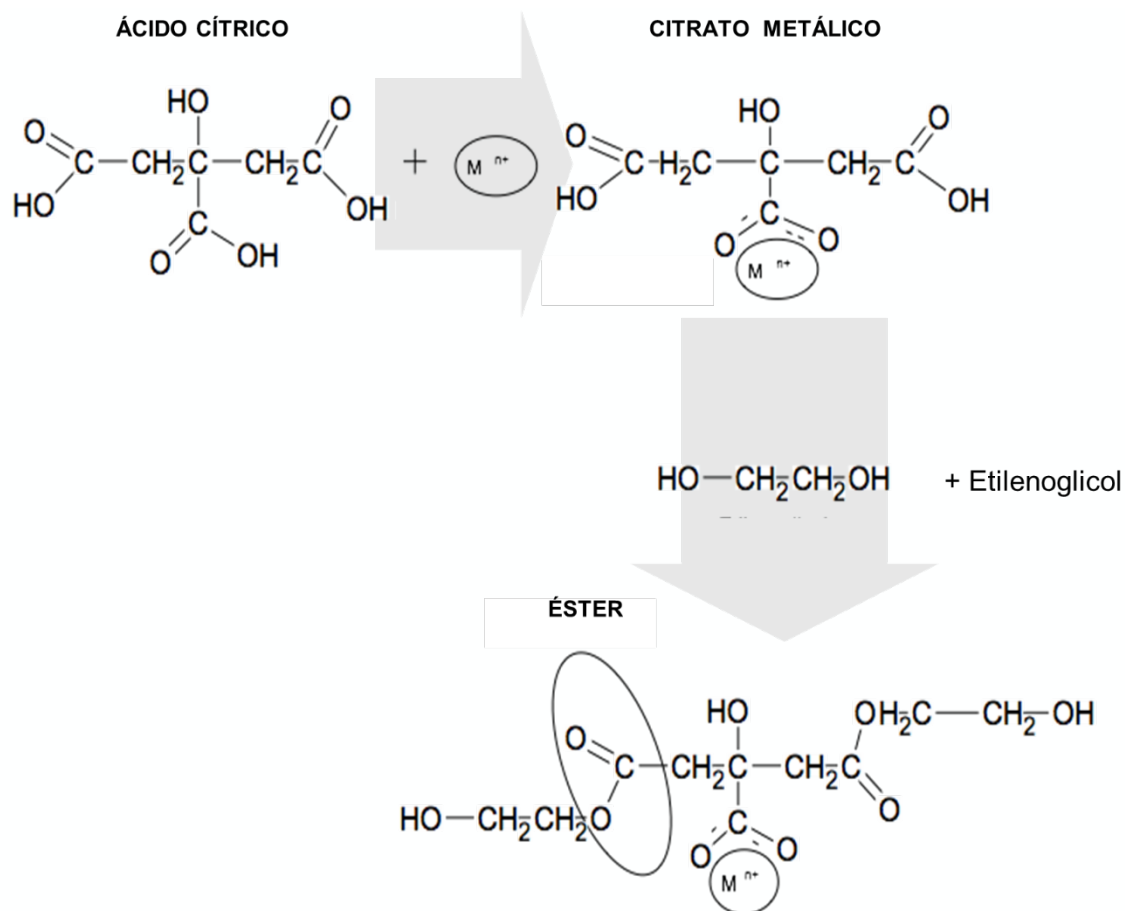


Figura 8 - Esquema de uma resina polimérica pelo método sol-gel

Fonte: Autor

Com o aquecimento da resina polimérica a altas temperaturas (aproximadamente 300 °C), ocorre a decomposição térmica do polímero. Apesar da termoplaticidade do polímero, acredita-se que a degradação menos pronunciada de vários cátions ocorra durante o tratamento térmico, devido à baixa mobilidade dos cátions nos polímeros ramificados.

Atualmente, este método vem sendo largamente aplicado na preparação de óxidos simples e complexos, apresentando grande versatilidade na preparação de pós nanométricos, com temperatura de calcinação relativamente baixa, garantindo um controle sobre a estrutura, estequiometria e morfologia dos mesmos (BACCILE et al., 2009).

2.2.2 Técnica coprecipitação

Os métodos de síntese podem ser classificados de acordo com a estratégia aplicada (abordagem bottom-up ou top-down), a natureza do processo (físico, químico, biológico), a fonte de energia (laser, plasma, “sputtering” iônico, feixe de elétrons, microondas, hidrotérmico, liofilização, moagem de bolas de alta energia, combustão, chama, supercrítica) ou pelo meio (síntese em gás, líquido ou sólido). A síntese via coprecipitação é considerada um processo hidrometalúrgico.

Existem duas abordagens para a preparação de nanopartículas e nanocristais. A primeira seria top-down (as nanopartículas são sintetizadas dividindo gradualmente os materiais a granel em tamanhos menores), e a segunda bottom-up (as nanopartículas são construídas átomo por átomo ou molécula por molécula) (ATHAYDE et al., 2016), conforme Figura 9.

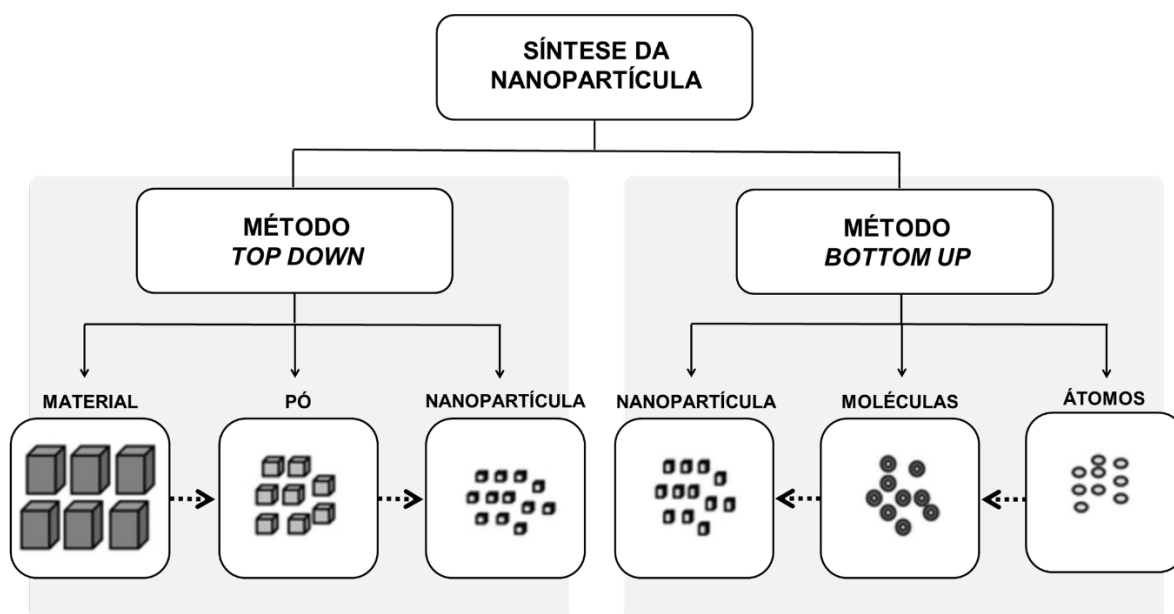


Figura 9 - Métodos de coprecipitação

Fonte: Autor

Considerando a coprecipitação como uma rota de síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados, a metodologia aqui é a bottom-up, devido ao fato de que o procedimento permite a obtenção de materiais com propriedades ópticas, magnéticas, mecânicas e químicas

bem definidas. A coprecipitação caracteriza-se por materiais que são dissolvidos em um solvente e precipitados pela adição de outro composto químico (ATHAYDE et al., 2016).

No entanto, para a abordagem sol-gel, é necessário um processo tecnológico mais demorado, o qual exige que o método de coprecipitação seja amplamente considerado como a melhor escolha para sintetizar materiais com uma distribuição uniforme, homogênea e de fase pura (LI et al., 2017). Existem quatro tipos de coprecipitação: adsorção superficial, formação de cristais mistos, oclusão e aprisionamento mecânico. A adsorção superficial e a formação de cristais mistos são processos de equilíbrio, e a oclusão e o encapsulamento mecânico decorrem da cinética do crescimento de cristais (THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

A principal vantagem é a homogeneidade dos processos, pois se utiliza de misturas em nível molecular. Sua desvantagem é a complexidade de alguns processos e a toxicidade dos reagentes ou das moléculas produzidas nas reações secundárias. Outra desvantagem a ser evitada é a aglomeração das partículas que pode alterar drasticamente as propriedades dos materiais desenvolvidos (IMINE et al., 2011).

Por via química, um precursor é preparado em uma solução ou suspensão, geralmente com agitação e uma temperatura branda, sendo solvotermal, a qual é posteriormente convertida em nanopartículas sólidas por uma reação química (DENISENKO et al., 2017).

O processo de cristalização ocorre em duas fases: a nucleação e o crescimento da partícula. Na nucleação, tende a formar partículas maiores na medida que os solutos formam um agregado desordenado, onde uma estrutura ordenada é capaz de crescer. Esta nucleação pode ocorrer sobre partículas de impurezas em suspensão ou em rugosidades de uma superfície de vidro. A utilização de soluções supersaturadas pode levar à formação de partículas diminutas ou de uma dispersão coloidal, pois o excesso de soluto torna o processo de nucleação mais rápido do que o crescimento das partículas (THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

A nucleação pode ser: (i) espontânea ou homogênea na qual nenhum outro fator é necessário para iniciar o processo; e (ii) heterogênea quando a superfície que contém a solução, uma outra espécie química ou uma impureza, precisa ser adicionada (LI; LI; LUO, 2016; IMINE et al., 2011).

De acordo com Turova (2002), para promover o tamanho das partículas pode-se utilizar as seguintes técnicas: (i) elevação da temperatura para aumentar a solubilidade; (ii) adição lenta do agente precipitante, com agitação intensa da mistura; (iii) utilizar concentrações baixas de analito e agente precipitante (BRADLEY, 1989).

O crescimento do cristal após sua formação é realizado por um mecanismo de difusão, onde o gradiente de concentração e a temperatura de reação são relevantes para se determinar a velocidade de crescimento dos cristais (TUROVA et al., 2002; BRADLEY, 1989). Para reduzir a dispersão de tamanho das nanopartículas e para evitar a aglomeração das mesmas é necessário que todos os núcleos se formem quase ao mesmo tempo; e que a aglomeração seja evitada durante a fase de crescimento (JOLIVET; TRONC; CHANÉAC, 2000; THEISS; AYOKO; FROST, 2016; IMINE et al., 2011).

Quando o crescimento da partícula é limitado pelo mecanismo de difusão, é difícil obter partículas de tamanho homogêneo pois, no caso de alta saturação do soluto, as fases de nucleação e de crescimento das partículas se sobrepõem e a formação de núcleos é contínua durante boa parte da precipitação (TUROVA et al., 2002; JOLIVET; TRONC; CHANÉAC, 2000; BRADLEY, 1989).

As partículas criadas podem não ser termodinamicamente estáveis, durante o processo de maturação das suspensões, o que pode ocorrer em uma grande escala de tempo (horas, dias ou anos) o sistema tenderá a atingir esta estabilidade e modificar algumas propriedades físicas ou características químicas das nanopartículas. Os fenômenos frequentemente encontrados durante este processo são: (i) Aumento do tamanho da partícula; (ii) Modificação do tipo de cristal (alotropia); e (iii) Modificação da morfologia (JOLIVET; TRONC; CHANÉAC, 2000).

Algumas variáveis que determinam o tamanho de partícula e sua distribuição, a cristalinidade e sua estrutura são: (i) a cinética de reação; (ii) a concentração dos reagentes; (iii) a temperatura de reação; (iv) o pH; e (v) a ordem de adição dos reagentes. A precipitação dos íons presentes na solução depende do pH, de forma que torna-se difícil precipitar apenas os íons desejados, desta forma, faz-se necessário o controle cuidadoso das condições de reação (IMINE et al., 2011; AONO et al., 2016; LIZ-MARZÁN; MULVANEY, 2003).

2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

A eletroquímica descreve as reações químicas redox diretamente com os elétrons da reação e contra o gradiente de energia livre via entrada de energia elétrica externa no sistema de reação. Também mostra-se como forma eficiente de gerar energia a partir do armazenamento da mesma por meio das ligações químicas.

A eletroquímica aplicada está, além da questão fundamental das ciências, em princípios de engenharia e em design de dispositivos e tecnologias considerando balanços de massa e energia, processos de transporte no eletrólito e nas interfaces dos eletrodos e modelagem e simulação para prever e otimizar o desempenho de forma a alavancar os avanços da mesma.

2.3.1 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é uma técnica de corrente controlada na qual a variação do potencial com o tempo (t) é medida após uma etapa inicial. Outras perturbações iniciais, como reversões lineares, cíclicas ou de corrente, também são usadas (BAUER, 1968). Um cronopotenciograma pode ser observado na Figura 10.

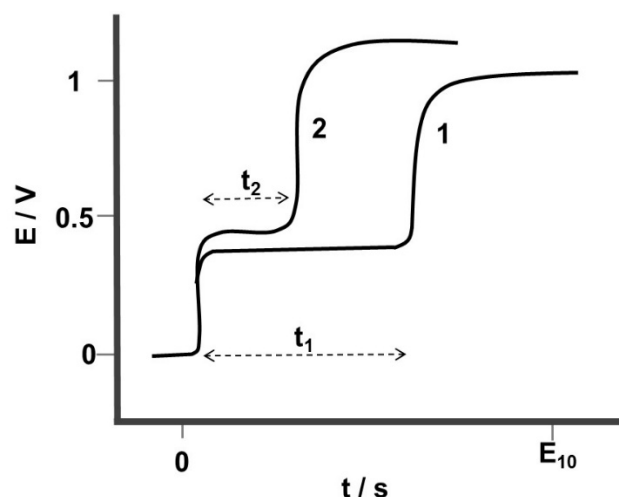


Figura 10 - Curvas cronopotenciométricas, onde $I_2 > I_1$

Fonte: Inzelt G., 2014

Desta forma, onde não ocorre nenhuma reação de eletrodo, uma pequena quantidade de carga é suficiente para carregar a camada dupla. No entanto, a reação do eletrodo consome uma quantidade substancial de carga; portanto, o potencial em um eletrodo planar varia apenas até o final do tempo de transição t , que corresponde ao consumo total das espécies eletroativas na vizinhança do eletrodo, ou seja, $c_O(x=0)$ torna-se zero (MORENO-HERNANDEZ et al., 2017). A descrição teórica foi dada por Sand (1901). Para uma solução não agitada, quando a forma reduzida (R) estiver inicialmente ausente, a concentração da forma oxidada mudará com o tempo de acordo com a seguinte equação:

$$c_O(0, t) = c_O^* - \frac{2It^{1/2}}{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (5)$$

onde $c_O(x=0)$ e c_O^* são as concentrações da forma oxidada na superfície do eletrodo e a massa, respectivamente, I é a corrente aplicada, A é a área do eletrodo, F é a constante de Faraday, D_O é o coeficiente de difusão da espécie oxidada, n é o número de elétrons transferidos. Quando c_O se torna zero, a seguinte equação se torna válida:

$$\frac{It^{1/2}}{c_O^*} = \frac{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (6)$$

que é chamado de equação de Sand. Após o tempo t , o fluxo de espécies oxidadas não suporta mais a corrente aplicada I ; o potencial do eletrodo pula para outro valor onde outra reação de eletrodo começa (SAND, 1901). Por uma reação reversível:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right) \quad (7)$$

onde:

$$E_{\tau/4} = E^{o'} - \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{D_O}{D_R} \right) \quad (8)$$

e $E_{\tau/4}$ é o chamado potencial de quarto de onda, que é identificável com $E_{1/2}$ em um voltamograma convencional (CHAMBERS, 1981).

Para um sistema irreversível, temos o seguinte termo (DELAHAY, 1953):

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \ln \left[\frac{2k_s}{(\pi D_O)^{1/2}} \right] + \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \ln(\tau^{1/2} - t^{1/2}) \quad (9)$$

2.3.2 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (ou voltametria de varredura linear) é uma técnica eletroquímica simples, porém versátil para o estudo de reações redox nas interfaces de soluções de eletrodos, sendo um método rápido e eficiente para caracterizar o comportamento eletroquímico dos analitos que podem ser eletroquimicamente oxidados ou reduzidos (RANGLES, 1948; MATHESON, 1938).

O método usa um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo, onde o potencial do eletrodo de trabalho é medido contra um eletrodo de referência, o qual mantém um potencial constante, e o potencial aplicado resultante produz um sinal de excitação. Nesta técnica, a corrente medida se desenvolve em uma célula eletroquímica por meio do ciclo do potencial de um eletrodo de trabalho, sob condições em que a tensão excede a prevista pela equação de Nernst (ELGRISHI et al., 2018).

A varredura de potencial cíclico, imposta ao eletrodo de trabalho, irá produzir a curva de potencial-corrente resultante, conhecida como voltamograma cíclico (VC). Esta varredura é descrita pelo potencial inicial, chaveamento e o final (E_i , E_s e E_f , respectivamente) e a taxa de varredura em V/s , a qual pode ser definida com a mudança de potencial em função do tempo, conforme a Figura 11 (ADESOKAN et al., 2016).

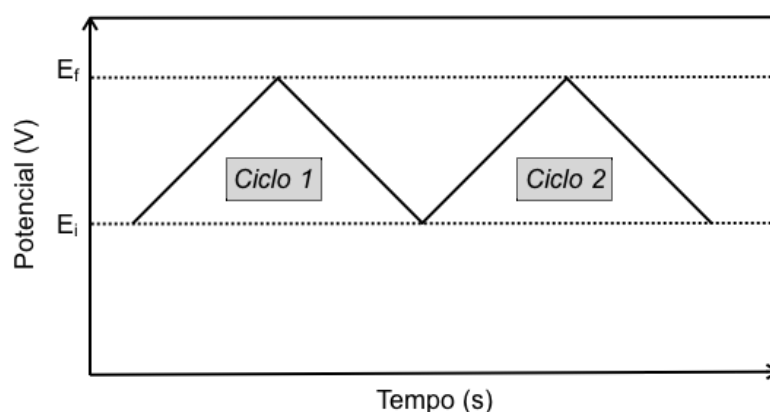


Figura 11 - Variação do potencial como tempo entre E_i e E_f em uma voltametria cíclica
Fonte: Autor (adaptado de KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014)

Parâmetros importantes para um voltamograma cíclico são os potenciais de pico E_p e as correntes de pico i_p , que no sistema redox permanecem em equilíbrio durante todo o potencial de varredura, sendo assim reversível (BATCHELOR-MCAULEY et al., 2015). O principal requisito do equilíbrio é que a concentração superficial da espécie oxidada e reduzida seja mantida nos valores requeridos pela equação de Nernst; onde os parâmetros da reversibilidade é a diferença entre os potenciais de pico E_p ($E_p = E_{pa} - E_{pc}$) ser igual a 0,059 V e a razão entre as correntes de pico deverá ser igual a 1, $I_p = [(I_{pa}/I_{pc})] = 1$, mostrado na Figura 12 (NICHOLSON; SHAIN, 1964).

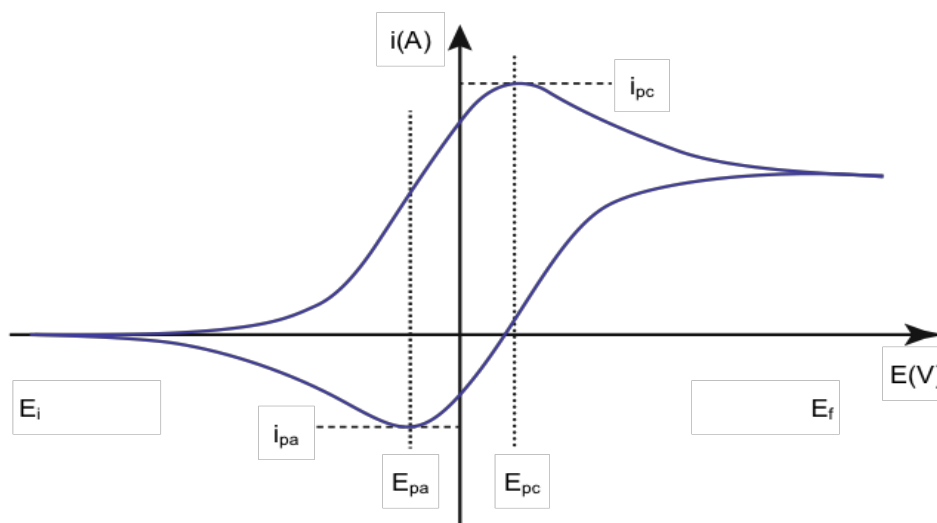


Figura 12 - Voltamograma cíclico reversível de variação da corrente, $i(A)$, em função do potencial, $E(V)$
 Fonte: Autor (adaptado de KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014)

A função da corrente de pico é independente de v , onde $I_p/v^{1/2}$, sendo v a taxa de varredura, logo obtem-se a seguinte equação (10):

$$I_p = 2,69(10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} V^{1/2} v^{1/2}) \quad (10)$$

onde n é o número de elétrons transferidos por molécula, A é a área da superfície do eletrodo em cm^2 , C é a concentração em $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (DELAHAY, 1953).

Em processos reversíveis, os picos anódico e catódico ocorrem em potenciais iguais. O deslocamento do pico anódico para potenciais superiores e do pico catódico para potenciais inferiores indicam diminuição dessa reversibilidade (DELAHAY, 1953).

2.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O conceito de impedância elétrica foi introduzido pela primeira vez por Oliver Heaviside na década de 1880 e logo foi desenvolvido em diagramas vetoriais e representação numérica

complexa por A. E. Kennelly e C. P. Steinmetz (KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014). Desde então, a técnica ganhou exposição e popularidade, impulsionada por uma série de avanços científicos no campo da eletroquímica, além de melhorias no desempenho e disponibilidade de instrumentação, métodos matemáticos mais elaborados para a análise de dados e maior exposição a uma gama cada vez mais ampla de aplicações práticas.

A espectroscopia impedância eletroquímica (EIE) mede de forma direta a mudança na impedância elétrica de um eletrodo. Neste método, um pequeno sinal CA de ~ 5 a 10 mV é sobreposto a uma célula eletroquímica em um potencial de polarização finito DC ou OCV, e a impedância Z (a equivalência de resistência R em medições DC) é determinada em uma ampla faixa de frequência, normalmente entre $0,01$ Hz e 1 MHz. As formas de onda resultantes para a corrente I e potencial E são senoidal, conforme Figura 13, onde se diferem em magnitude e fase. Se o sistema for puramente resistivo, isto é, sem elementos capacitivos, as duas formas de onda estarão em fase. A onda senoidal potencial e a onda senoidal atual podem ser descritas, respectivamente pelas equações (11) e (12),

$$E_t = E_A \text{sen}(\omega t) \tag{11}$$

$$I_t = I_A \text{sen}(\omega t + \varphi) \tag{12}$$

onde E_t e E_A são os potenciais no tempo t e 0 , I_t e I_A são as correntes no tempo t e 0 , ω é a frequência em radianos / s (igual a $2\pi f$ onde f unidades são Hz, $1 / s$).

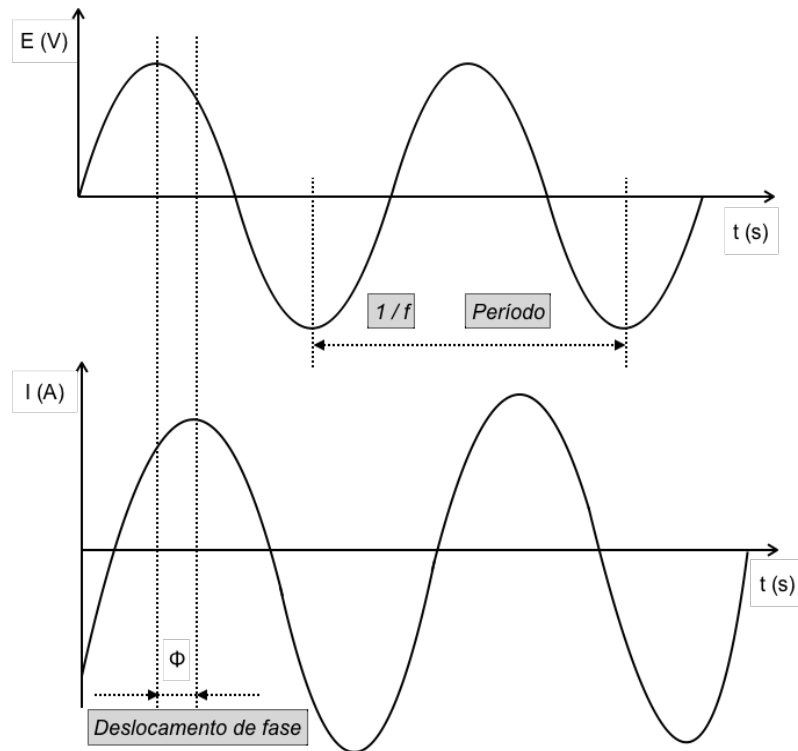


Figura 13 - Impedância com entrada de tensão senoidal V em única frequência e resposta de corrente

Fonte: Autor (adaptado de KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014)

Uma expressão análoga à lei de Ohm permite calcular a impedância complexa do sistema como a razão entre a tensão de entrada $E(t)$ e a corrente medida de saída $I(t)$:

$$Z_* = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_A \text{sen}(\omega t)}{I_A \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_A \frac{E_A \text{sen}(\omega t)}{I_A \text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (13)$$

aplicando a relação de Euler, onde j é o número imaginário, temos:

$$\exp(j\varphi) = \cos\varphi + j\text{sen}\varphi \quad (14)$$

desta forma expressar a impedância como uma função complexa. As respostas potenciais $E(t)$ e atual $I(t)$ são descritas como:

$$E_t = E_A e^{j\omega t} \quad (15)$$

$$I_t = I_A e^{j(\omega t - \varphi)}$$

(16)

Com isso, a impedância é então representada como um número complexo que também pode ser expresso matematicamente como uma combinação de partes “reais”, ou em fase (Z_{REAL}), e “imaginárias”, ou fora de fase (Z_{IM}), como segue:

$$Z_* = \frac{E_t}{I_t} = Z_A e^{j\varphi} = Z_A (\cos\varphi + j\sin\varphi) = Z_{REAL} + jZ_{IM}$$

(17)

por tanto, o ângulo de fase Φ em uma frequência radial escolhida w é uma relação entre os componentes de impedância real e imaginária, como pode ser visto:

$$tg\varphi = \frac{Z_{IM}}{Z_{REAL}} \text{ ou } \varphi = \arctg\left(\frac{Z_{IM}}{Z_{REAL}}\right)$$

(18)

enquanto a magnitude do sinal de impedância $|Z|$ em uma frequência particular torna-se:

$$Z_A = \sqrt{Z_{REAL}^2 + Z_{IM}^2}$$

(19)

No caso de uma varredura de frequência, os valores do ângulo de fase e da impedância total são calculados em cada frequência. A impedância é, portanto, expressa em termos de magnitude (valor absoluto), $Z_A = |Z|$ e um desvio de fase, ϑ . A Impedância é um fenômeno de corrente alternada (CA) que é normalmente especificado em uma frequência específica.

Se plotarmos o sinal de tensão senoidal aplicado no eixo X de um gráfico e o sinal de resposta senoidal $I(t)$ no eixo Y, aparecerá uma geometria oval conhecida como figura de “Lissajous”, Figura 14. A análise de figuras de Lissajous em telas osciloscópicas foi o método aceito de

medição de impedância antes da disponibilidade de amplificadores “lock-in” e analisadores de resposta de frequência.

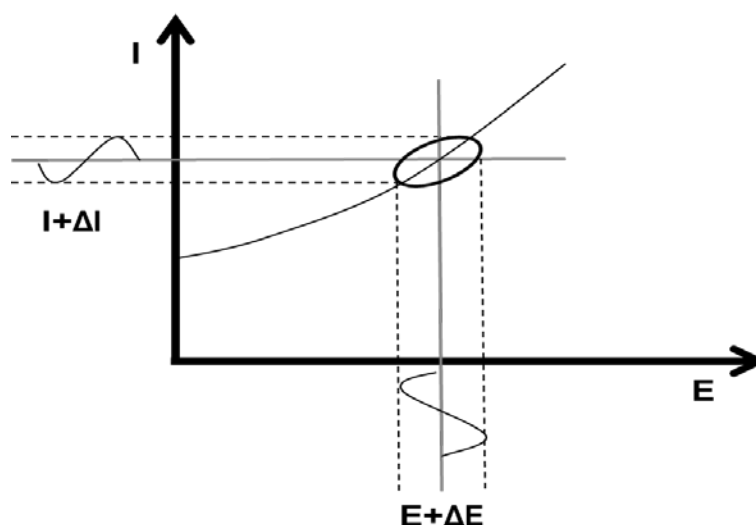


Figura 14 - Representação dos dados de impedância de Lissajous

Fonte: Autor (adaptado de KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014)

Para relacionar a impedância complexa da interface eletrodo-eletrólito com parâmetros eletroquímicos, é necessário modelar um circuito equivalente para representar as características dinâmicas da interface. O modelo consiste em vários elementos de impedância em redes baseadas em combinações série, paralela ou série / paralela.

Ao traçar Z_{IM} versus Z_{REAL} , obtém-se um semicírculo chamado de diagrama “Nyquist”, vide Figura 15. Na ausência de capacitância e indutância, o gráfico de Nyquist para um resistor simples seria uma reta simples vertical com o intercepto no eixo Z_{REAL} representando o valor do resistor em ohms. Para sistemas complexos que representam eletrodos em células e baterias, os gráficos de Nyquist podem ser interpretados através de vários parâmetros eletrodo-eletrólito, como: resistência à solução, cinética (transferência de carga) e capacitância; efeitos indutivos geralmente não são observados nesses sistemas eletroquímicos (CHANG; PARK, 2010).

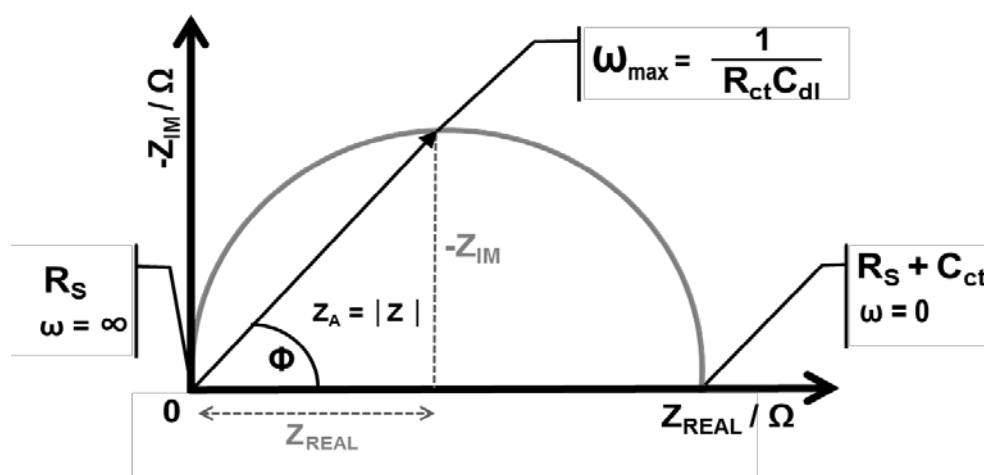


Figura 15 - Impedância complexa ou gráfico de Nyquist para um circuito de Randles

Fonte: Autor (adaptado de REDDY, 2011)

Em todos os circuitos equivalentes e figuras de Nyquist mostrados acima, a capacitância da dupla camada é representada por C , que é o símbolo usado para um capacitor puro (ideal). No entanto, devido à falta de homogeneidade da superfície e à corrente faradáica, a maioria da dupla camada se comporta como um capacitor ideal. Neste caso, a capacitância C é substituída por um elemento de fase constante (CPE) em que a impedância é dada por

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$$

(20)

onde α é um parâmetro ajustável. Quando $\alpha = 1$, o CPE atua como um capacitor ideal, ou seja, $Q = C$, e quando $\alpha = 0$, o CPE é equivalente a um resistor puro.

Como indicado na Tabela 1, há duas maneiras de representar a impedância de Warburg com base em uma espessura de camada de difusão infinita ou finita. Para este último, a relação para a impedância contém a espessura da camada de difusão (δ) e o coeficiente de difusão (D) para as espécies difusoras (CHANG; PARK, 2010).

Os elementos importantes a serem considerados na modelagem de dados EIE para eletrodos estão resumidos na Tabela 1. Um modelo realista permitirá então determinar os parâmetros eletroquímicos para uma interface eletrodo-eletrólito.

Tabela 1 - Elementos de circuitos equivalentes

Elementos de Circuito	Impedância
Resistência, R	R
Capacitância, C	$1 / Cj\omega$
Elemento de fase constante, Q (CPE)	$1 / Q(j\omega)^\alpha$
Impedância de Warburg, W	$1 / Y(j\omega)^{1/2}$
Impedância de Warburg, W	$tg[\delta D^{-1/2}(j\omega)^{-1/2}] / \gamma(j\omega)^{1/2}$
Indutância, L	$j\omega L$

Fonte: Autor

Na modelagem da interface eletrodo-eletrólito para um único eletrodo (ou seja, usando uma célula de três eletrodos composta de um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo), os parâmetros ajustáveis (ajuste) incluem R, C, Q, Y, L e α . Portanto, é importante selecionar um modelo realista para as análises dos dados do EIS. O circuito equivalente para o modelo básico do eletrodo-eletrólito foi originalmente proposto por Randles, onde o R_s é a resistência da solução do eletrólito, C_{dl} é a capacitância da dupla camada e R_{ct} é a resistência da transferência de carga, Figura 16.

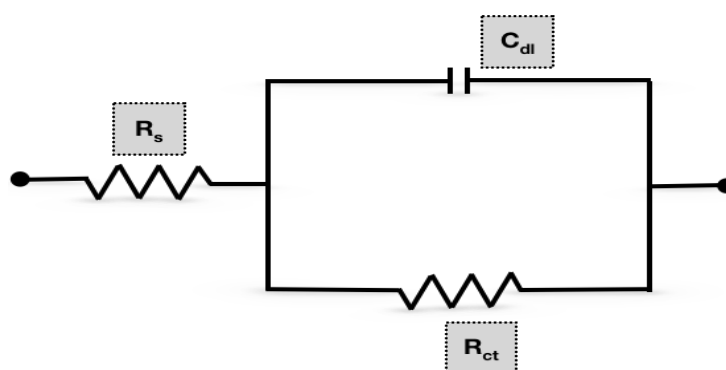


Figura 16 - Circuito equivalente de Randles para a interface de um eletrodo-eletrólito

Fonte: Autor (adaptado de REDDY, 2011)

2.3.4 Efeito eletroquímico da dupla camada

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs), também chamados de supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia elétrica de alta densidade específica que podem ser carregados e descarregados até $> 10^6$ vezes sem uma notável redução de desempenho. Em contraste com as baterias recarregáveis, eles oferecem apenas uma pequena densidade de energia (KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014).

A energia é armazenada no capacitor de dupla camada como separação de carga na dupla camada formada na interface entre o material do eletrodo sólido e o eletrólito líquido nos microporos dos eletrodos. Um esquema de um supercapacitor foi mostrado na Figura 5. Os íons deslocados na formação das duplas camadas nos poros são transferidos entre os eletrodos através do eletrólito. A energia e a carga armazenada no capacitor eletroquímico são $\frac{1}{2}CU^2$ e CU , respectivamente. A capacitância depende principalmente das características do material do eletrodo, as quais são a área de superfície e distribuição de tamanho de poro (REDDY, 2011).

Funcionando como um dispositivo de energia auxiliar, os capacitores são capazes de lidar com correntes de pico, em vez da fonte de alta densidade de energia (bateria ou célula de combustível) que atingem, nessas configurações híbridas, uma vida útil mais longa.

O princípio de funcionamento de um capacitor de dupla camada eletroquímico ideal é baseado na carga e descarga da camada dupla eletroquímica em eletrodos de carbono de superfície muito alta (normalmente até cerca de 1.000 a 2.000 m^2 / g). Em contraste com os capacitores eletroquímicos de camada dupla ideais, tanto os pseudocapacitores reais quanto os pseudocapacitores com materiais de eletrodo ativos redox incluem reações químicas redox dos materiais do eletrodo próximos à superfície, além de processos de carga física na superfície do eletrodo. Os pseudocapacitores oferecem uma densidade de energia muito maior, porém uma menor densidade de potência (KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014).

O conteúdo energético dos EDLCs que podem estar relacionados à massa e volume para receber a densidade de energia correspondente é dado por

$$E = \frac{1}{2} CU_0^2$$

(23)

onde C medido em F ou (As / V) é a capacidade do capacitor e U_0 é a tensão máxima que pode ser aplicada sem deterioração do eletrólito. A tensão máxima está diretamente relacionada à janela de tensão (também chamada de limites de estabilidade eletroquímica ou janela de eletro-inatividade) de um determinado eletrólito.

Enquanto os eletrólitos aquosos são limitados a $< 1,2$ V devido à possível decomposição da água, as soluções eletrolíticas não aquosas prometem janelas de tensão > 4 V. No entanto, capacitores reais comercialmente disponíveis são classificados < 3 V. A razão para essa limitação de tensão é causada por pequenas reações nos eletrodos que acabam influenciando na tensão. No entanto, alguns experimentos recentes mostram que tensões mais altas podem ser atingidas.

A potência máxima de um capacitor também está relacionada a U_0 , que pode ser interpretada como o potencial inicial do capacitor totalmente carregado, mas inclui também um termo relacionado à velocidade de transporte dos íons nos mesoporos do material do eletrodo. Este efeito é representado pela resistência dos capacitores de série equivalentes (ESR) R_s do capacitor (HUANG et al., 2016). Na tensão inicial U_0 , a corrente I é zero; ao aumentar a corrente, a tensão do capacitor U diminui, de acordo:

$$U = U_0 - IR_s \tag{21}$$

onde a potência correspondente, P , é:

$$P = IU_0 - I^2R_s \tag{22}$$

de forma a produzir $dP / dI = 0$ o máximo de P , $P_{\max} U_0 / 2R_s$, teremos:

$$P_{max} = \frac{U_0^2}{2R_s}$$

(23)

A equação fundamental que descreve um capacitor é:

$$Q = CU$$

(24)

onde sua derivada é:

$$\frac{dQ}{dt} = I = \frac{CdU}{dt} = Cv_{scan}$$

(25)

onde Q é a carga, C a capacitância do capacitor e U é a tensão. A Equação 25 descreve um método para obter diretamente C por voltametria cíclica a uma dada taxa de varredura v_{scan} ; I é a corrente.

Para avaliar o desempenho de eletrólitos em EDLCs, vários métodos eletroquímicos estão disponíveis como: voltametria cíclica, decaimento de tensão de circuito aberto (auto-descarga), EIE, ciclo galvanostático (carga/descarga), microbalança eletroquímica de cristal de quartzo e medição da condutividade iônica de eletrólitos (HUANG et al., 2016).

2.3.5 Eletrocatalise

Eletrocatalise é a ciência que explora as taxas de reações eletroquímicas em função das propriedades da superfície do eletrodo. Nessas reações heterogêneas, o eletrodo não apenas aceita ou fornece elétrons (transferência de elétrons), como em reações redox simples, mas

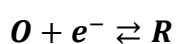
afeta as taxas de reação, interagindo com reagentes, intermediários e produtos de reação, ou seja, atua como um catalisador inalterado após a sua conclusão.

Muitas reações eletrocatalíticas têm grande importância. Estas incluem: a evolução de hidrogênio, oxigênio e cloro; oxidação por redução de oxigênio de pequenas moléculas orgânicas adequadas para conversão de energia (metanol, etanol, ácido fórmico); e reações de sínteses orgânicas. As limitações da temperatura de operação para soluções aquosas em eletrocatalise, comparadas àquelas em catálise, são compensadas pela possibilidade de aumentar as taxas de reação pelo potencial aplicado (SHINAGAWA; GARCIA-ESPARZA; TAKANABE, 2015).

Reações eletroquímicas são reações químicas heterogêneas nas quais elétrons são trocados entre o eletrodo e as moléculas ou íons no eletrólito. O eletrodo é metal ou outro material condutor eletrônico, enquanto o eletrólito é um condutor puramente iônico que inclui água e solventes não aquosos e eletrólitos fundidos ou sólidos. No curso de uma reação eletroquímica, a transferência de elétrons ocorre através da interface eletrodo / eletrólito. Elétrons podem ser transferidos através da interface em ambas as direções. A partícula no eletrólito torna-se reduzida quando aceita um elétron do eletrodo ou é oxidada quando dá um elétron ao eletrodo (ZENG; LI, 2015).

Assim como para reações químicas em geral, a transferência de carga é controlada pela existência da barreira de energia entre estados oxidados e reduzidos. Uma característica única das reações do eletrodo é que a altura dessa barreira pode ser diminuída ou aumentada, alterando-se o potencial em toda a interface.

Para esse caso de reação eletroquímica, as alturas das barreiras de energia livre são funções dos potenciais de queda através da interface de acordo com a teoria da taxa absoluta. No caso mais simples de reação de transferência de um elétron, temos:



(26)

Uma mudança no potencial do eletrodo de 0 para um valor E , cria um padrão comportamental, nas curvas de energia livre versus as coordenadas, para um reagente eletrônico em dois potenciais de eletrodo: $E = E_e$ e $E < E_e$ (parábola de linha tracejada), demonstrado na Figura 17.

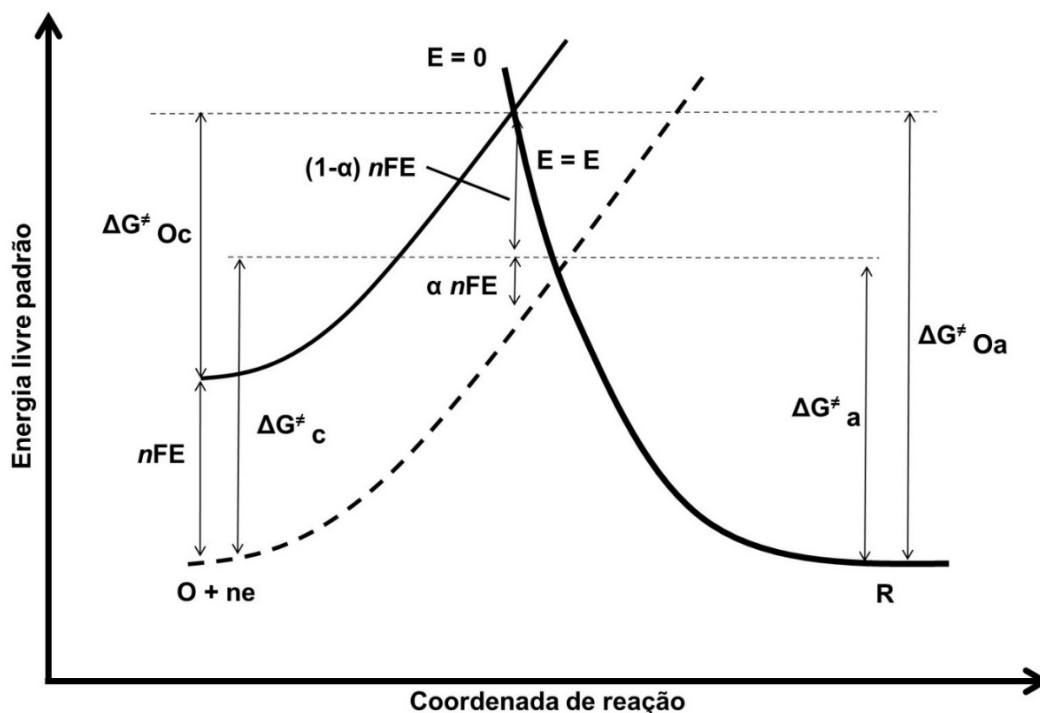


Figura 17 - Efeito do potencial do eletrodo

Fonte: Autor (adaptado de KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014)

A Figura 17 mostra que a energia livre de oxidação (ΔG^\ddagger) é diminuída por uma fração α da energia nFE , enquanto a energia livre de redução é aumentada por $(1 - \alpha)nFE$. As constantes de taxa para a redução e oxidação são k_{red} e k_{ox} , respectivamente. Assumindo que há uma quantidade arbitrária de espécies oxidantes (O) e redutoras (R) na solução, a corrente total que flui j é a soma das correntes j_c parcial catódica e anódica parcial j_a :

$$j = j_c + j_a = nFAk_{red}[O_0] - nFAk_{ox}[R_0]$$

(27)

onde A é a área do eletrodo, F é a constante de Faraday, n é o número de elétrons transferidos e $[O_0]$ e $[R_0]$ são as concentrações de superfície de (O) e (R), respectivamente. De acordo com

a teoria do estado de transição da cinética química, as constantes de velocidade estão relacionadas às energias livres de ativação, que estão relacionadas ao potencial. A partir dessas relações, a equação básica é derivada, que descreve como a corrente global de um eletrodo depende do potencial aplicado (ZENG; LI, 2015).

A equação que descreve a relação fundamental entre a corrente elétrica em um eletrodo e o potencial do eletrodo, assumindo que tanto uma reação catódica quanto uma anódica ocorrem no mesmo eletrodo, é chamada de equação de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (28)$$

onde j_0 é a densidade de corrente de troca, T é a temperatura absoluta, R é a constante universal dos gases, α é o chamado fator de simetria ou coeficiente de transferência de carga, e η é o sobrepotencial, sendo a medida em que a reação é conduzida além do potencial de equilíbrio, E_{eq} :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (29)$$

No sobrepotencial anódico, a corrente catódica parcial pode ser excluída em comparação com o anódico, o que significa que a Equação de Butler-Volmer se reduz à:

$$j = j_A = j_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \quad (30)$$

Correntes anódicas parciais podem ser excluídas da equação de Butler-Volmer em sobrepotencial de excesso catódico:

$$j = j_c = -j_0 \exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \quad (31)$$

Das Equações (30) e (31) para o sobrepotencial anódico ou catódico, as equações de Tafel correspondentes podem ser derivadas:

$$\eta = -2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \log j_0 + 2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \log j_a \quad (32)$$

$$\eta = 2,303 \frac{RT}{\alpha nF} \log j_0 - 2,303 \frac{RT}{\alpha nF} \log j_c \quad (33)$$

Como a corrente catódica parcial é negativa sob as convenções e um logaritmo de um número negativo é indefinido, de forma que esse valor j_c é de fato o valor absoluto $j_c | j_c |$.

A dependência logarítmica de η em j dada pelas equações (32) e (33) pode ser simplificado para:

$$\eta = a + b \log j \quad (34)$$

onde a e b são constantes. Na Figura 18, o valor de a é interseção e b é uma inclinação. A partir da interseção, pode-se calcular a densidade de corrente de troca, j_0 , pela extrapolação do potencial para o potencial de equilíbrio. A inclinação b é conhecida como inclinação de Tafel. Para a reação anódica, a inclinação de Tafel é positiva, enquanto que para a reação catódica é negativa. Este valor é importante na cinética eletroquímica, pois permite o cálculo dos fatores de simetria para reações elementares e possibilita prever o mecanismo de reação das reações complexas (ZENG; LI, 2015).

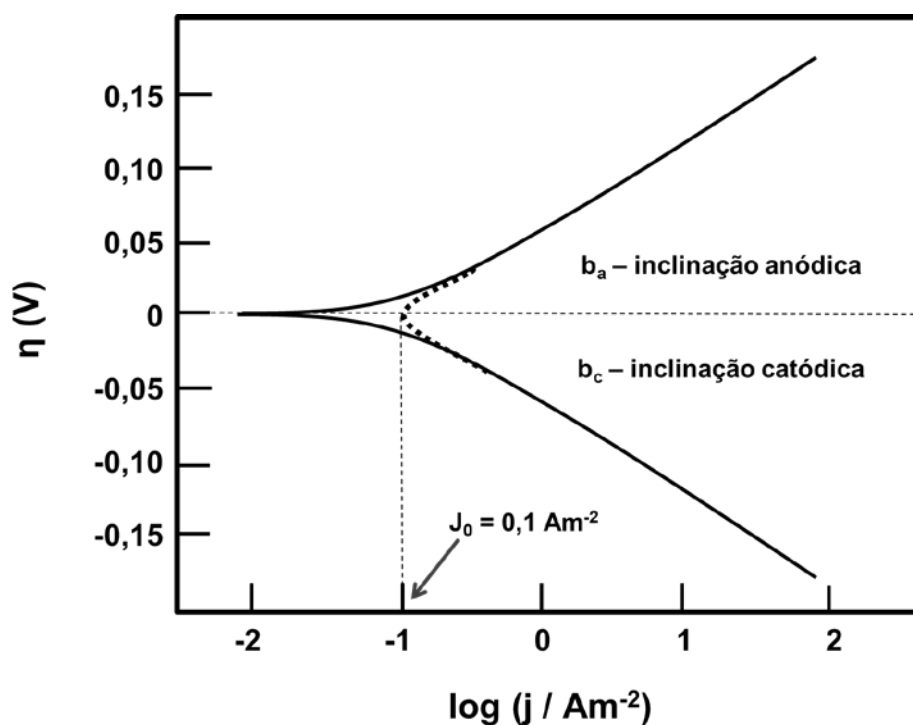


Figura 18 - Representação esquemática da inclinação de Tafel

Fonte: Autor (adaptado de KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014)

2.4 FOTOLUMINESCÊNCIA DOS LANTANÍDEOS

As propriedades gerais dos elementos de TR, dentre elas a fotoluminescência, é estudada de forma exaustiva pela probabilidade na variedade de propriedades luminescentes na região do ultra-violeta visível (UV-Vis) e infravermelho, essa conversão ascendente e descendente do fóton envolve múltiplas transições eletrônicas dos íons de TR influenciados por interações íon-rede, no qual depende do o ligante utilizado (KOVACS et al., 2017). A IUPAC, do inglês “*International Union of Applied and Pure Chemistry*”, por meio da comissão de química inorgânica, afirma que os metais de TR são aqueles elementos que compreendem com número atômico de 57-71 (Lantânio ao Lutécio), além do Escândio (Sc, Z = 21) e o Ítrio (Y, Z = 39), observando um total de 17 elementos, onde as configurações eletrônicas são baseadas na configuração eletrônica do Xe, $[Xe]4f^n5s^2$ e $[Xe]4f^n5d^15s^2$ com n variando entre 1 a 14 (MA et al., 2015).

O estado TR^{3+} é observado em todos os óxidos de TR formando o tipo TR_2O_3 (WU et al., 2007; CUI; HOPE, 2015). Os íons TR^{3+} absorvem CO_2 e H_2O do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos. Alguns lantanídeos como o Ce, Pr, Tb, Eu e Yb podem apresentar os estados de oxidação $2+$ e $4+$, contudo estes estados são menos estáveis comparados aos trivalentes, de acordo com a Tabela 2 (HE et al., 2016). Os íons TR^{3+} mais estáveis são: La^{3+} , por apresentar a configuração do Xe; seguido do íon Gd^{3+} , por apresentar os orbitais 4f parcialmente preenchidos ($4f^7$); e o íon Lu^{3+} que apresenta os orbitais totalmente preenchidos (EVANS, 2016).

Tabela 2 - Estados de oxidação dos metais de TR em compostos de coordenação

Terras Raras	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Elétrons de Valência	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Estado de Oxidação	3	4 3	3	3	3	3	3 2	3 2	3	3	3	3	3	3 2	3

Fonte: Autor

Os processos de emissão e excitação ocorrem mediante os elétrons 4f, para tanto os íons de TR^{3+} que não possuem elétrons 4f ou que apresentam o nível completo (tais como Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , e Lu^{3+}), não irão induzir os processos de luminescência (HANSEN et al., 2015). Entretanto, os íons TR^{3+} (Ce^{3+} ao Yb^{3+}) que possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e assim apresentam níveis de energia característicos de cada um dos íons TR^{3+} , de forma a observar uma variedade de propriedades luminescentes (GUÉNÉE et al., 2016). Muitos desses íons são usados como emissores, principalmente substituindo os íons como Y^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} em várias matrizes inorgânicas (HUANG et al., 2017).

A absorção de luz por um elétron movendo-se em torno de um núcleo ocorre graças a operadores ligados à natureza da luz. As propriedades ópticas dos cátions TR^{3+} estão associadas a transições eletrônicas dentro dos orbitais 4f, que são governadas pelas regras de seleção dos números quânticos de spin (S), orbital (L) e total (J) do momento angular (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010). As transições de dipolo magnético são permitidas, mas fracas, enquanto que as transições dipolo elétricas são proibidas pelas regras de Laporte e as vezes por multiplicidade de spin, mas podem ser relaxadas por considerações de simetria, sendo também fracas (SY et al., 2016). O número quântico azimutal ($l = 3$) dos orbitais 4f, dá origem a 7 orbitais ($2l + 1$),

cada um dos quais pode acomodar dois elétrons. No estado fundamental, os elétrons são distribuídos de forma a obter a máxima multiplicidade de spin ($2S + 1$) (LIU, 2015).

A notação espectroscópica para um estado eletrônico é $^{2S+1}L_J$, onde L representa S, P, D, F, G, H, I, K, L, M,..., condizente a $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$, respectivamente (DIEKE; CROSSWHITE, 1963). Um estado eletrônico real é expresso como um estado de acoplamento intermediário, o qual pode ser descrito como uma mistura de vários estados $^{2S+1}L_J$ combinados pela interação spin-órbita (CROSSWHITE; DIEKE; CARTER, 1965).

A configuração eletrônica $4f^n$ ($1 > n > 13$) dos íons TR^{3+} , relativo aos níveis de energia são característicos de cada um dos íons: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} (DIEKE; CROSSWHITE, 1963). Os desdobramentos dos níveis de energia que ocorrem nos íons TR, praticamente, não são perturbados pelo ambiente químico em torno do íon TR, proporcionado pela blindagem níveis $5s^2$ e $5p^6$ mais externas em relação aos elétrons $4f$ (LIU et al., 2013).

As quatro configurações mais baixas $4f^n$, $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}6s$ e $4f^{n-1}6p$ do terceiro e quarto espectros da forma mais completa possível pode ser vista na Tabela 3. Transições fortes ocorrem apenas quando o núcleo não muda e o número quântico orbital do elétron excitado muda de ± 1 . A última coluna (para alguns elementos) fornece o número de linhas que se obteriam se as regras de paridade e seleção J fossem obedecidas, assim como a regra $\Delta l = \pm 1$ para o elétron que muda de órbita (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010). J. H. van Vleck, escreveu um artigo intitulado “O Enigma dos Espectros da Terra Rara em Sólidos”, de forma a refletir o fascínio exercido pelas complexas propriedades ópticas dos íons de lantanídeos trivalentes (VLECK, 1936). As configurações eletrônicas, como vista anteriormente, geram uma rica variedade de níveis eletrônicos, cujo número é dado por $14! / N! (14 - N)!$ (BINNEMANS, 2015).

Tabela 3 - As quatro configurações mais baixas dos íons TR³⁺

TR ²⁺	TR ³⁺	n	Estado Fundamental	Número de níveis				Σ	Transições permitidas
				4f ⁿ	4f ⁿ⁻¹ 5d	4f ⁿ⁻¹ 6s	4f ⁿ⁻¹ 6p		
---	La	0	¹ S ₀	1	---	---	---	1	---
La	Ce	1	² F _{5/2}	2	2	1	2	7	8
Ce	Pr	2	³ H ₄	13	20	4	12	49	324
Pr	Nd	3	⁴ I _{9/2}	41	107	24	69	241	5393
Nd	Pm	4	⁵ I ₄	107	386	82	242	817	---
Pm	Sm	5	⁶ H _{5/2}	198	977	208	611	1994	306604
Sm	Eu	6	¹ F ₀	295	1878	396	1168	3737	---
Eu	Gd	7	⁸ S _{7/2}	327	2725	576	1095	4723	---
Gd	Tb	8	⁷ F ₆	295	3006	654	1928	5883	---
Tb	Dy	9	⁶ H _{15/2}	198	2725	576	1095	4594	---
Dy	Ho	10	⁴ I ₈	107	1878	396	1168	3549	---
Ho	Er	11	⁴ I _{15/2}	41	977	208	611	1837	---
Er	Tm	12	³ H ₆	13	386	82	242	723	---
Tm	Yb	13	² F _{7/2}	2	107	24	69	202	3773
Yb	Lu	14	¹ S ₀	1	20	4	12	37	217

Fonte: Autor

Em cada nível designado pelo número quântico de momento angular total J como na Figura 19 se desdobra em um número de subníveis pelo efeito Stark devido à interação de campo ligante. O número de subníveis desdobra no máximo em $(2J + 1)$ ou $(J + 1/2)$ componentes para valores J inteiro ou semi-inteiro, respectivamente. O número de níveis é determinado pela simetria do campo cristalino gerado pelo ambiente químico em torno do íon TR³⁺ e a largura de cada nível mostrado na Figura 19, indica a faixa dos desdobramentos dentro de cada componente J (SOUZA; COUTO DOS SANTOS, 2012).

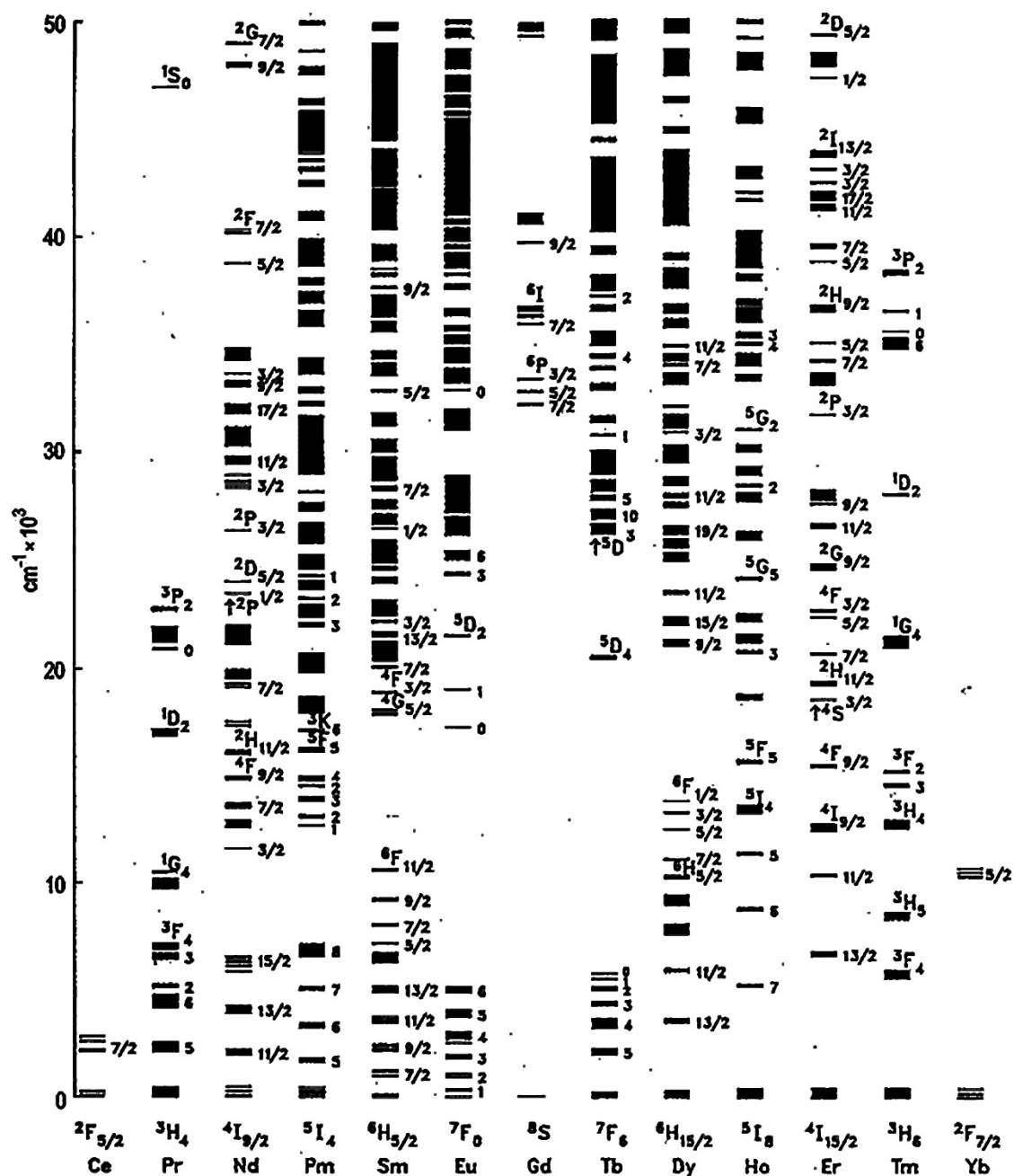


Figura 19 - Parte do diagrama de níveis de energia para os íons TR³⁺ dopado com cristal de LaCl₃

Fonte: (BLASSE; GRABMAIER, 1994)

De acordo com as regras de seleção, as transições intraconfiguracionais ($4f \leftrightarrow 4f$) são proibidas, em princípio pela regra de Laporte. No entanto, Judd e Ofelt (1962); desenvolveram uma teoria que explica o relaxamento das transições entre estados de mesma paridade que passam a ser permitidas, chamadas de dipolo elétrico forçado, assim pode ser observado na Figura 20 o

diagrama de nível de energia para o íon Pr^{3+} , e na Figura 21 o diagrama de nível de energia para o íon Nd^{3+} (JUDD, 1962; OFELT, 1962; ZHANG et al., 2015).

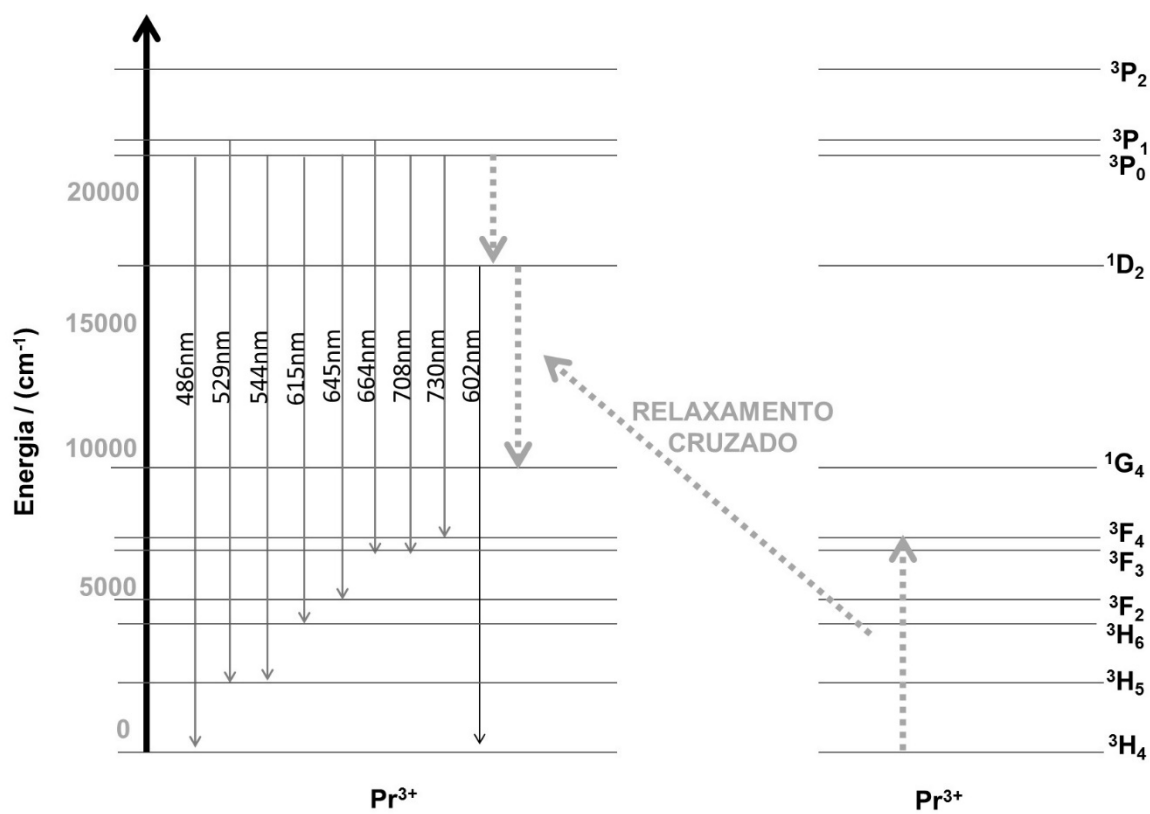


Figura 20 - Diagrama de níveis e de transição de energia para o íon Pr^{3+}

Fonte: Autor (adaptado de ZHANG et al., 2015)

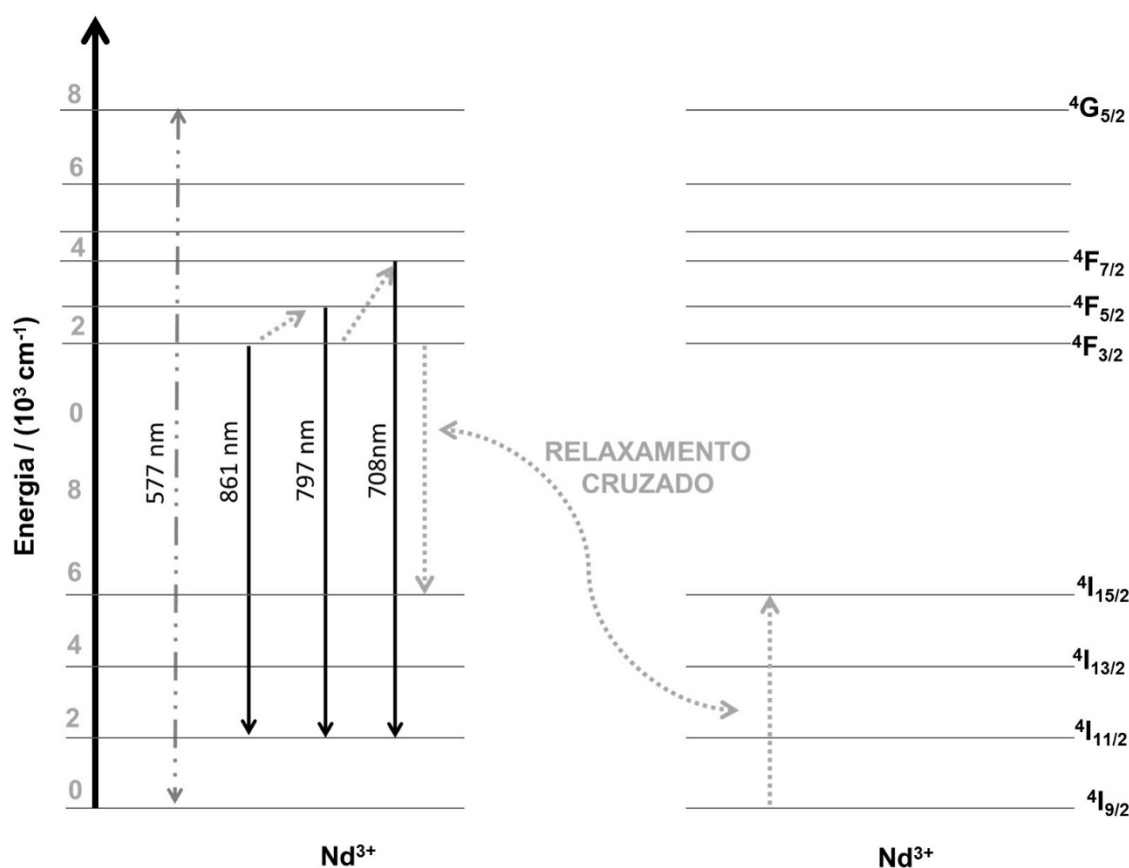


Figura 21 - Diagrama de níveis e de transição de energia para o íon Nd³⁺

Fonte: Autor (adaptado de NUNES et al., 2017)

A abordagem dos íons Pr³⁺ e Nd³⁺ se faz necessária devido à presença desses elementos no anodo das baterias de Ni-MH.

2.5 MATERIAIS RECICLADOS DE BATERIAS DE Ni-MH E SUAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Uma atenção especial é dada para os elementos de TR, pois estes foram amplamente utilizados devido às suas aplicações em design de materiais fosforescentes, armazenamento de oxigênio, detecção de radiação, marcadores luminescentes e na formação de compostos de oxissulfato e oxissulfeto e por facilitar a dessorção e reabsorção do hidrogênio nas baterias de Ni-MH [OSSENI et. al., 2017; Rodrigues e. al., 2015; DIXINI et. al., 2014]. Os óxidos metálicos reciclados podem ser utilizados em aplicações tecnológicas tais como: em capacitores e catalisadores.

Capacitores são dispositivos eletroquímicos capazes de armazenar energia através da adsorção e dessorção de cargas na dupla camada elétrica ou através de reações de transferência de carga. Neste caso, os capacitores são denominados de pseudocapacitores (KREYSA; OTA; ROBERT SAVINELL, 2014).

O processo de reciclagem de baterias de Ni-MH pode ser realizado pela via pirometalúrgica ou hidrometalúrgica (BINNEMANS et al., 2013; MESHRAM; PANDEY; MANKHAND, 2016; MESHRAM et al., 2017; INNOCENZI et al., 2017). Pelo processo pirometalúrgico utiliza-se de altas temperaturas (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017). O processo é nocivo ao meio ambiente, pois parte dos metais evapora, sendo liberado na atmosfera (BOYDEN; SOO; DOOLAN, 2016). No processo hidrometalúrgico, as baterias são lixiviadas em ácidos inorgânicos, tais como: H_2SO_4 , HCl ou HNO_3 (POLYAKOV; SIBILEV, 2016). Os terras raras são recuperados por precipitação, com a alteração do pH para o intervalo entre 1 e 2 no meio contendo o ânion sulfato ou com a adição de um agente precipitante como o ânion fosfato ou oxalato (BINNEMANS et al., 2013; BERTUOL et al., 2015; POLYAKOV; SIBILEV, 2016). Novas rotas hidrometalúrgicas para a reciclagem de baterias Ni-MH devem ser pesquisadas para que sejam ambientalmente corretas e sustentáveis (BERTUOL et al., 2015). No processo hidrometalúrgico verde utiliza-se um ácido orgânico para lixiviar os materiais do anodo e do cátodo da bateria (RIBEIRO et al., 2018). Os materiais lixiviados formam compostos de coordenação ou são precipitados com os ácidos orgânicos. Numa etapa seguinte, ocorre a poliesterização e a calcinação (RIBEIRO et al., 2018). O processo hidrometalúrgico verde polui ainda menos o meio ambiente e pode ser facilmente aplicado em escala industrial (REDDY, 2011; MOREIRA et al., 2017). As espécies metálicas recuperadas das baterias podem ser reutilizadas como material precursor na síntese de óxidos metálicos estequiométricos, nanométricos e, ainda, com uniformidade de tamanho (YANG; XI; LIU, 2015).

Uma melhoria drástica no processo de reciclagem é uma necessidade estratégica, ainda mais em países que não possuem depósitos de terras raras (RYDH; SVARD, 2003b). Isto só pode ser realizado através do desenvolvimento de rotas hidrometalúrgica baseada na química verde.

Neste trabalho, desenvolve-se um processo hidrometalúrgico verde para realizar a reciclagem de metais TR e de Ni do anodo de baterias exauridas de Ni-MH lixiviada utilizando o ácido oxálico como agente lixiviador e precipitante. Os materiais precursores e os óxidos metálicos produzidos a partir do tratamento térmico do material precursor do anodo das baterias de Ni-MH são caracterizados por: DRX, ICP-OES, FTIR, espectroscopia Raman, DRX, TG/DTG, MEV e EDS. As propriedades eletroquímicas são avaliadas com auxílio das técnicas de voltametria cíclica, ciclos de carga e descarga galvanostática e EIE. A reciclagem destes metais valiosos da Ni-MH exauridas pode reduzir a poluição no meio ambiente, e promover reutilização de materiais com alto valor agregado e além disso, atender os requisitos do desenvolvimento sustentável (SHENGQIANG; XIUYANG; DAHUI, 2015) e da química verde.

CAPÍTULO 3



OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Reciclar o níquel e as TR de baterias de níquel-hidreto metálico a partir da solução lixiviada do eletrodo negativo de baterias exauridas de Ni-MH por meio das rotas de sínteses via processos por precipitação seletiva, sol-gel pelo método de Pechini e coprecipitação com formação de seus respectivos precursores.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as propriedades químicas e físicas dos materiais produzidos das baterias lixiviadas.
- Investigar a fotoluminescência dos precursores formiatos de TR via a lixiviação com ácido fórmico
- Explorar as características eletroquímicas dos óxidos obtidos via tratamentos térmicos nas temperaturas de 1123 K, 1373 K e 1473 K via a lixiviação com ácido oxálico.
- Analisar a morfologia dos precursores e seus óxidos produzidos a partir dos seus precursores provenientes das lixiviações com os ácidos carboxílicos, via a MEV.

CAPÍTULO 4



METODOLOGIA E MATERIAIS

4. METODOLOGIA E MATERIAS UTILIZADOS NA LIXIVIAÇÃO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Baseando-se na Lei 12.305/2010, que trata da política nacional do resíduo sólido, incentivando e ordenando a logística reversa, bem como as práticas industriais relativas ao processo de reciclagem de baterias, quer seja pelo processo da pirometalurgia ou da hidrometalurgia e até mesmo uma combinação de ambos os processos, surgiu a iniciativa em experimentar uma química “verde”. Um exemplo foi a utilização de ácidos orgânicos menos agressivos, na forma de sustentabilidade no processo de reciclagem das baterias e recuperação das espécies metálicas contidas nas mesmas, conforme o organograma da metodologia aplicada no trabalho desenvolvido e apresentado na Figura 22.

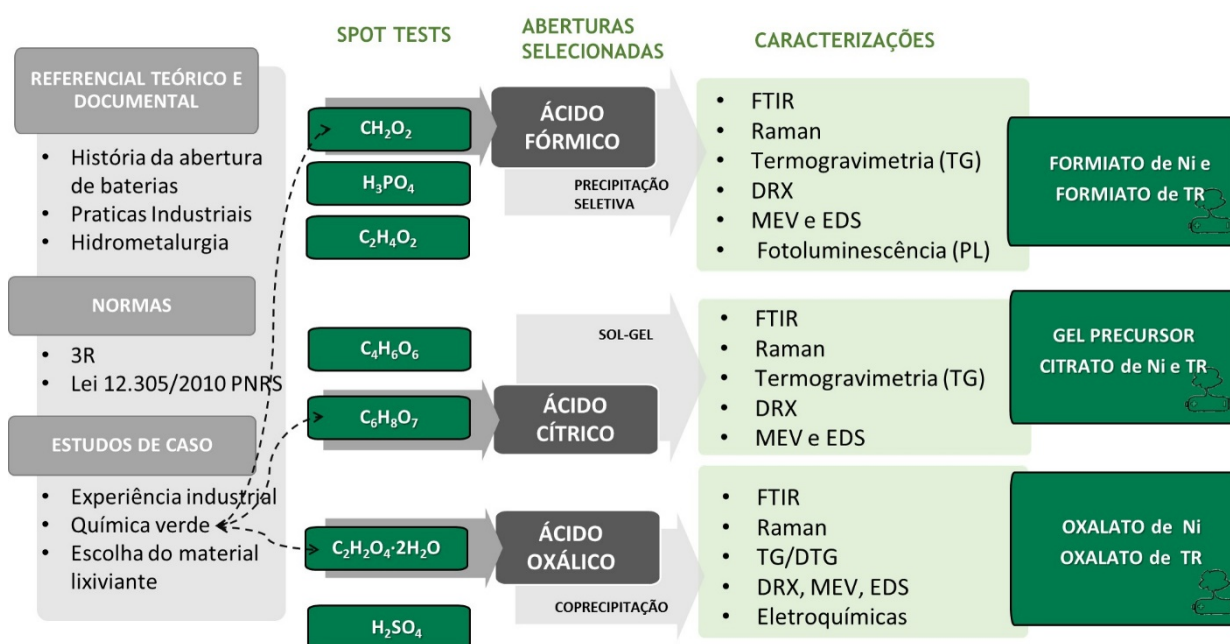


Figura 22 - Organograma
Fonte: Autor

O trabalho foi realizado nas seguintes etapas principais, a saber:

- Recolhimento das baterias exauridas do tipo Ni-MH;
- O desmanche e a separação dos constituintes das baterias exauridas: catodo, anodo, separador e invólucro de aço;

- Realização da lixiviação da parte ativa do anodo;
- Realização das sínteses com os compostos dos elementos lixiviados, Ni e TR;
- Caracterização dos precursores formados e seus óxidos após a decomposição térmica.

4.1 RECOLHIMENTO, DESMANCHE, SEPARAÇÃO DAS BATERIAS EXAURIDAS

Foram utilizados alguns materiais para o desmanche e separação das partes da bateria exaurida de Ni-MH, conforme a Tabela 4:

Tabela 4 - Materiais utilizados no desmanche e separação da bateria exaurida de Ni-MH

Materiais	Procedência	Utilização direta ou função
Bateria exaurida	Ni-MH da Sony	Recolher a parte ativa do anodo
Luva de procedimento	Super Max	Para manusear a parte ativa
Luva de raspas	Vonder	Para proteção das mãos para serrar a bateria
Morsa de bancada		Fixar a bateria para serrar a mesma
Multímetro	ICEL MD-6110	Certificar da descarga da bateria
Papel vegetal		Para guardar a parte ativa do anodo
Régua em aço	Apex	Para ter a noção de escala da bateria
Serra de arco	Starret	Cortar o invólucro de aço

Fonte: Autor

Nesta fase experimental da pesquisa, foram recolhidas algumas baterias exauridas do tipo Ni-MH da marca *Sony*, como pode ser visto na Figura 23, e, posteriormente, realizado o procedimento de desmantelamento até a sua abertura total.



Figura 23 - Bateria de Ni-MH da marca Sony com fio rígido de cobre para desmantelamento

Fonte: Autor

O cuidado de descarregá-las por completo se faz necessário, sendo que com o auxílio de um multímetro é possível verificar a tensão na bateria de acordo com a Figura 24.



Figura 24 - Multímetro para observar a carga residual na bateria de Ni-MH

Fonte: Autor

Para uma melhor organização e facilidade no processo de lixiviação da massa ativa (anodo), todos os constituintes da bateria foram separados conforme a Figura 25. Nesse processo, utilizou-se uma morsa de bancada para fixar a pilha, tornando possível serrá-la com o auxílio do arco de serra, e logo após, todos os componentes foram acondicionados em papel vegetal.

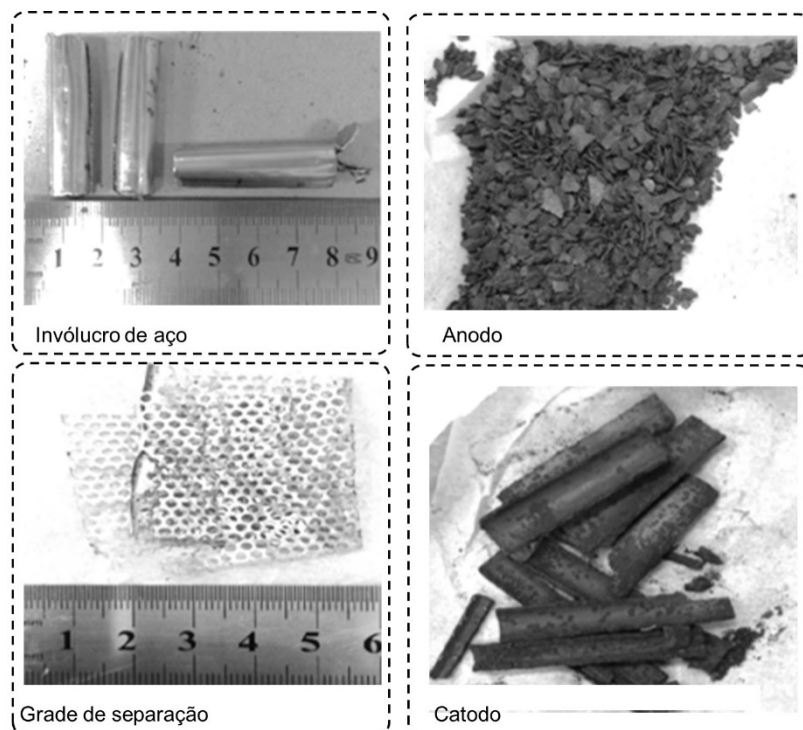


Figura 25 - Constituintes de uma bateria Ni-MH

Fonte: Autor

4.2 SÍNTESES VIA LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS DO ANODO DA BATERIA EXAURIDA DE Ni-MH

No presente trabalho, foram estudados por meio de “*spot tests*” alguns ácidos orgânicos como: ácido acético, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico e ácido tartárico, além dos ácidos inorgânicos fosfórico e o sulfúrico.

As lixiviações foram realizadas com os ácidos supra citados de forma que todos foram misturados em uma massa de 100 mg da parte ativa do anodo da bateria de Ni-MH. Conseqüentemente, foram adicionados os respectivos ácidos com valores estequiométricos na abertura total da massa ativa, segundo a Tabela 5.

Tabela 5 - Quantidade dos ácidos em relação a 100 mg de massa ativa do anodo da Ni-MH

Ácidos Orgânicos e Inorgânicos	Massa Anodo Ni-MH / mg	Volume / mL
Ácido Acético	100	5,5
Ácido Cítrico	100	2,0
Ácido Fórmico	100	5,5
Ácido Fosfórico	100	2,0
Ácido Oxálico	100	3,0
Ácido Sulfúrico	100	3,0
Ácido Tartárico	100	3,0

Fonte: Autor

Com a massa ativa do anodo pesado em sete tubos de ensaios, foi adicionado em cada um seu respectivo ácido com a sua quantidade previamente calculada. Após a adição dos ácidos, em cada tudo de ensaio, realizou-se a agitação dos mesmos para garantir uma melhor lixiviação, permanecendo em descanso por três horas, para uma melhor eficiência na abertura do material da bateria de Ni-MH.

Por fim, foram observados os sete tubos de ensaio e selecionados três tubos pela apresentação que eles caracterizaram como: solubilidade e os precipitados formados. Sendo assim, iniciou-se uma sequência no processo de reação através dos métodos precipitação seletiva, sol-gel e coprecipitação. Os três ácidos escolhidos, por apresentarem uma melhor abertura foram: ácido

fórmico, ácido cítrico e o ácido oxálico. As lixiviações em *spot tests* podem ser observadas na Figura 26 abaixo, para uma melhor compreensão dos casos descritos no processo de abertura dos mesmos.

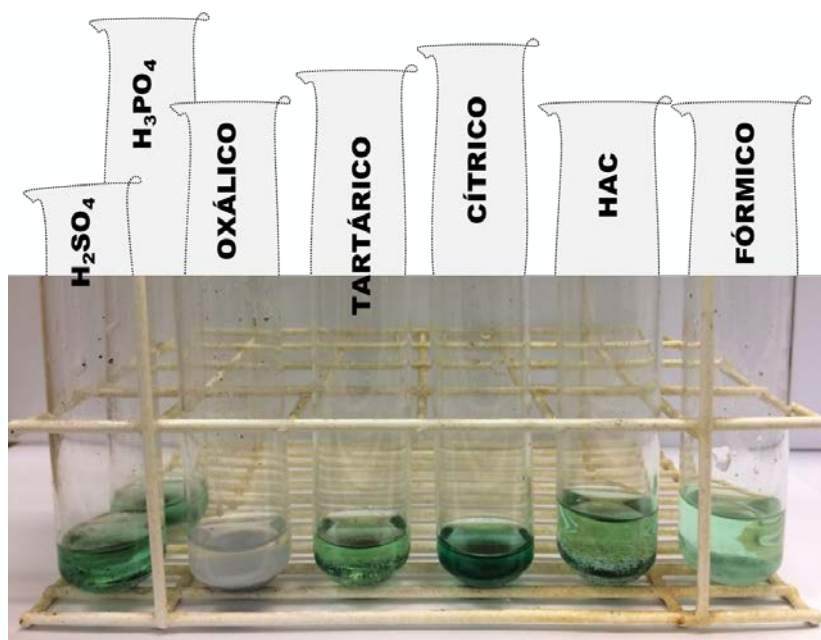


Figura 26 - Spot tests para lixiviações da massa ativa do anodo da Ni-MH com alguns ácidos

Fonte: Autor

4.2.1 Síntese via precipitação seletiva, ácido fórmico, CH_2O_2 (S1)

Foi pesado 1,0 g da massa ativa do anodo de bateria Ni-MH em um balão de 100 mL de fundo redondo, por meio de uma balança analítica, para um volume de 50 mL de CH_2O_2 $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, previamente calculado, o qual foi medido com uma seringa de 50 mL, de maneira que este foi adicionado gota a gota sob forte agitação. Após deixar por 24 horas em condições de agitação a uma temperatura de 338 K, para garantir toda abertura do anodo, foi desligado o sistema de agitação com aquecimento, esperou-se decantar um precipitado branco, o qual foi separado e recristalizado, identificado, então, como formiato de TR (TR = La, Pr e Nd). Logo em seguida, o sobrenadante, de cor verde claro foi separado por meio de uma seringa de 20 mL e agulha, sendo vertido para um bécker de 150 mL, para secar por redução de volume, por meio de aquecimento a uma temperatura de 358 K. Após o precipitado formado, este foi devidamente lavado e recristalizado para posterior caracterização.

A Figura 27 demonstra, em forma esquemática, o processo de síntese via precipitação seletiva do níquel e TR.

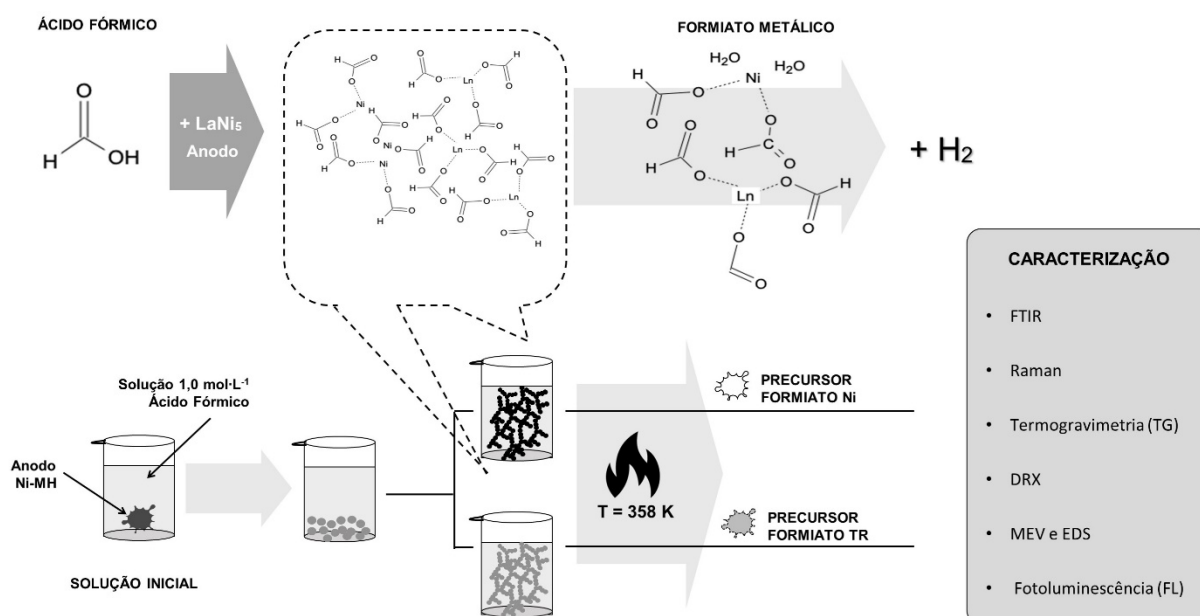


Figura 27 - Esquema de lixiviação via precipitação seletiva de precursores metálicos

Fonte: Autor

Segue a lista de materiais e reagentes utilizados para realizar a lixiviação com ácido fórmico o anodo das baterias de Ni-MH, conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Materiais e reagentes utilizados na lixiviação do anodo via ácido fórmico

Materiais e Reagentes	Procedência	Utilização direta ou função
Ácido Fórmico P.A.	Cinética	Lixiviação do anodo
Agitador magnético com aquecimento	Evel HJ4	Agitar e aquecer o meio reacional
Balão de 100 mL de fundo redondo com junta esmerilhada 24/40	Fort Labor	Acomodar o meio reacional
Balão volumétrico de 100 mL	Fort Labor	Preparar a solução de ácido fórmico
Barra magnética	Biosystems	Realizar a agitação no balão
Bastão de vidro	Fort Labor	Auxiliar no preparo da solução
Bécker de 150 mL	Fort Labor	Receber o sobrenadante (sol-gel)
Espátula	Metalic	Manusear o reagente
Garra metálica		Fixar o balão de fundo redondo
Massa ativa do anodo	Sony	Síntese dos metais lixiviado
Seringa de 10 mL e agulha	BD Yale	Transferir o ácido fórmico
Seringa de 20 mL e agulha	BD Yale	Transferir o sobrenadante
Seringa de 50 mL e agulha	BD Yale	Transferir a solução do ácido fórmico

Fonte: Autor

4.2.2 Síntese via processo sol-gel com ácido cítrico, $C_6H_8O_7$ (S2)

Foi pesado um 1,0 g da massa ativa do anodo de bateria Ni-MH em um balão de 100 mL de fundo redondo, por meio de uma balança analítica, para um volume de 20 mL de $C_6H_8O_7$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, previamente calculado, o qual foi medido com uma seringa de 20 mL, de maneira que este foi adicionado gota a gota sob forte agitação. Logo após, foi inserido 2 mL de etilenoglicol, $C_2H_6O_2$, com uma seringa de 3 mL, para garantir a poliesterificação do processo sol-gel via o método Pechini.

Após deixar por 24 horas em condições de agitação a uma temperatura de 338 K, para garantir toda abertura do anodo, foi desligado o sistema de agitação com aquecimento e a seguir separado por meio de uma seringa de 20 mL e agulha, o sobrenadante de cor verde intenso e vertido para um bécker de 150 mL, para assim gerar o gel por redução de volume, com auxílio de aquecimento, a uma temperatura de 358K. Após o gel formado, este foi devidamente caracterizado e realizou-se o processo de decomposição térmica do mesmo, para obtenção do material cerâmico, sendo identificada uma mistura de óxidos de níquel e TR de acordo com o difração de raios X. A Figura 28 demonstra, em forma esquemática, o processo de síntese via método sol-gel.

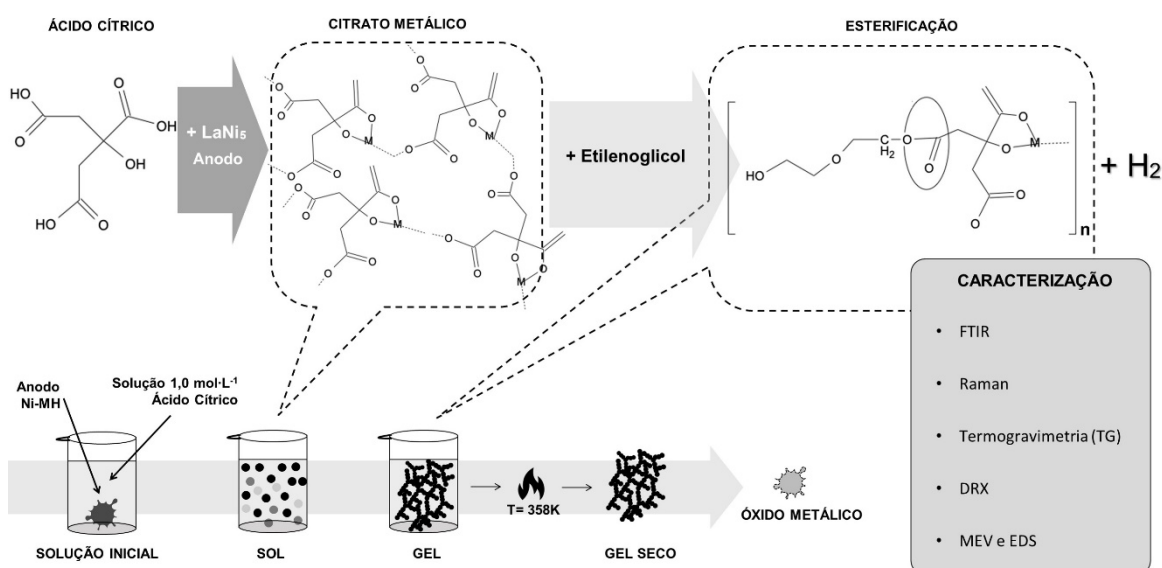


Figura 28 - Esquema de lixiviação via processo sol-gel para produção de óxido metálico

Fonte: Autor

Segue a lista de materiais e reagentes utilizados para realizar a lixiviação com o ácido cítrico o anodo das baterias de Ni-MH, conforme Tabela 7.

Tabela 7 - Materiais e reagentes utilizados na lixiviação do anodo das baterias Ni-MH via ácido cítrico

Materiais e Reagentes	Procedência	Utilização direta ou função
Ácido Cítrico P.A.	Sigma-Aldrich	Lixiviação do anodo
Agitador magnético com aquecimento	Evel HJ4	Agitar e aquecer o meio reacional
Balança analítica	Sartorius ED224S	Medir a massa do anodo e do ácido cítrico
Balão de 100 mL de fundo redondo com junta esmerilhada 24/40	Fort Labor	Acomodar o meio reacional
Balão volumétrico de 100 mL	Fort Labor	Preparar a solução de ácido cítrico
Barra magnética	Biosystems	Realizar a agitação no balão
Bastão de vidro	Fort Labor	Auxiliar no preparo da solução
Bécker de 150 mL	Fort Labor	Receber o sobrenadante (sol-gel)
Bécker de 50 mL	Fort Labor	Pesar o ácido cítrico para preparar a solução
Espátula	Metalic	Manusear o reagente
Etilenoglicol P.A.	Dinâmica	Realizar a poliesterificação da síntese
Garra metálica		Fixar o balão de fundo redondo
Massa ativa do anodo	Sony	Síntese dos metais lixiviado
Seringa de 20 mL e agulha	BD Yale	Transferir a solução do ácido cítrico
Seringa de 20 mL e agulha	BD Yale	Transferir o sobrenadante
Seringa de 3 mL e agulha	Micro-Mate - Popper & Sons Inc.	Transferir o etilenoglicol

Fonte: Autor

4.2.3 Síntese via coprecipitação com ácido oxálico, $C_2H_2O_4$ (S3)

Foi pesado um 1,0 g da massa ativa do anodo de bateria Ni-MH em um balão de 100 mL de fundo redondo, por meio de uma balança analítica, para um volume de 30 mL de $C_2H_2O_4$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, previamente calculado, por meio de uma seringa de 50 mL, de maneira que este foi adicionado gota a gota sob forte agitação. Logo após, foi inserido 2 mL de etilenoglicol, com uma seringa de 3 mL, para garantir a poliesterificação do processo coprecipitação.

Após permanecer por 24 horas em condições de agitação a uma temperatura de 338 K, para garantir toda abertura do anodo, foi desligado o sistema de agitação com aquecimento, esperou-se decantar um precipitado cinza claro, o qual foi identificado como precursor oxalato

metálico. Ao precipitado, foi feita lavagem para garantir a pureza do precursor, e, em seguida, o mesmo foi transferido para um bécker de 150 mL, para assim secar o material por redução de volume, com auxílio de aquecimento, a uma temperatura de 358 K. Este foi devidamente caracterizado e realizou-se o processo de decomposição térmica do mesmo para obtenção do material cerâmico, sendo identificada uma mistura de óxidos de níquel e TR de acordo com a difração de raios X. A Figura 29 demonstra, em forma esquemática, o processo de síntese via coprecipitação.

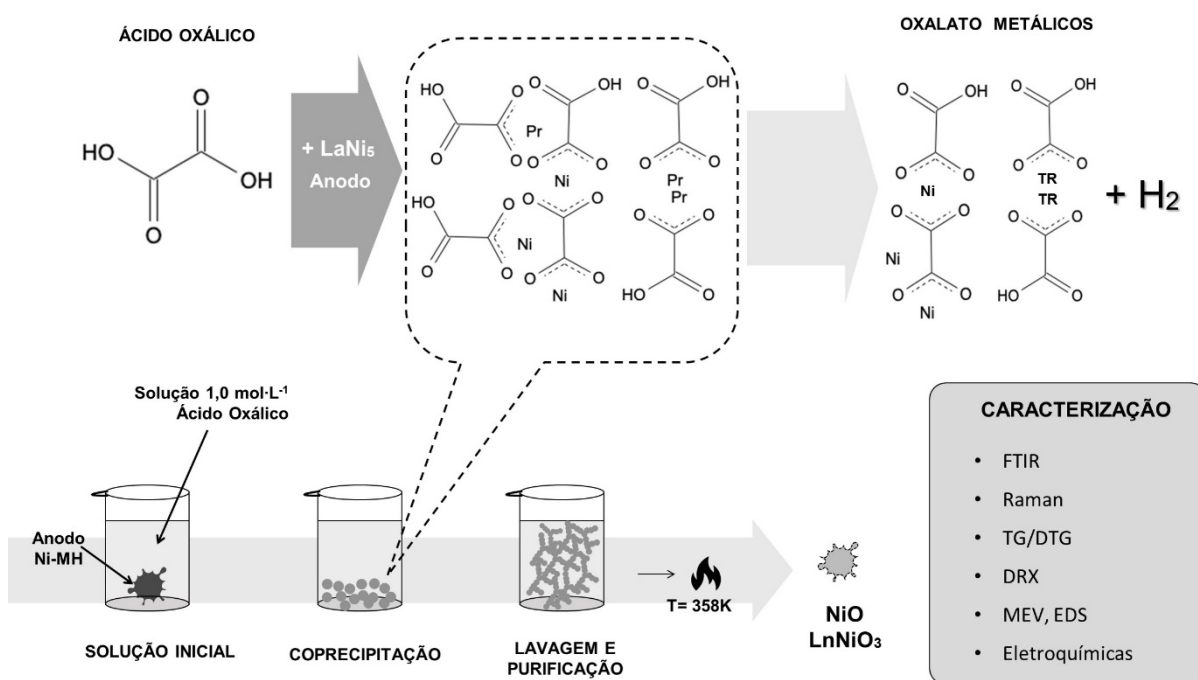


Figura 29 - Esquema de lixiviação via processo de coprecipitação pelo ácido oxálico

Fonte: Autor

Segue a lista de materiais e reagentes utilizados para realizar a lixiviação com ácido oxálico, o anodo das baterias de Ni-MH, conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Materiais e reagentes utilizados na lixiviação do anodo via ácido oxálico

Materiais e Reagentes	Procedência	Utilização direta ou função
Ácido Oxálico P.A.	Cinética	Lixiviação do anodo
Agitador magnético com aquecimento	Evel HJ4	Agitar e aquecer o meio reacional
Balança analítica	Sartorius ED224S	Medir a massa do anodo e do ácido cítrico
Balão de 100 mL de fundo redondo com junta esmerilhada 24/40	Fort Labor	Acomodar o meio reacional
Balão volumétrico de 100 mL	Fort Labor	Preparar a solução de ácido cítrico
Barra magnética	Biosystems	Realizar a agitação no balão
Bastão de vidro	Fort Labor	Auxiliar no preparo da solução
Bécker de 150 mL	Fort Labor	Receber o precipitado
Bécker de 50 mL	Fort Labor	Pesar o ácido oxálico para preparar a solução
Espátula	Metalic	Manusear o reagente
Etilenoglicol P.A.	Dinâmica	Realizar a poliesterificação da síntese
Garra metálica		Fixar o balão de fundo redondo
Massa ativa do anodo	Sony	Síntese dos metais lixiviado
Seringa de 50 mL e agulha	BD Yale	Transferir a solução do ácido oxálico
Seringa de 20 mL e agulha	BD Yale	Transferir o sobrenadante
Seringa de 3 mL e agulha	Micro-Mate - Popper & Sons Inc.	Transferir o etilenoglicol

Fonte: Autor

4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISES INSTRUMENTAIS

Os materiais precursores provenientes das sínteses S1, S2, S3, assim como, seus óxidos metálicos foram caracterizados por:

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) via o FT-IR / FT-NIR Spectrum 400 da Perkin Elmer, com módulo ATR de cristal ZnSe a 300 K, LabPetro-CCE-Ufes.

Os espectros Raman foram realizados no AFM Alpha 300 Witec confocal, com uma fonte laser de $\lambda = 532$ nm com lente óptica de 20x, a 298 K, LabPetro-CCE-Ufes.

As curvas de termogravimetria (TG / DTG) foram obtidas usando a termobalança Q600 TA Instruments à temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de N_2 (taxa de fluxo $50 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$), usando cadinho de Pt com aproximadamente 70 mg de amostras, LabPetro-CCE-Ufes.

Os dados de difração de raios X (DRX) foram feitos no Difratorômetro de Raios X D8 DISCOVER, da Bruker, com um contador proporcional de altura de pulso utilizando radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($\alpha_1 = 1,54178 \text{ \AA}$) e taxa de varrimento de $5 \text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ num intervalo de 10 ° a 90 ° , LabPetro-CCE-Ufes.

O modelo de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foi um Optima 7000DV, Perkin Elmer a 298 K.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi um JEOL modelo JSM-6610LV, a 293K. A Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foi o modelo XFlash 6|10, Bruker at 293 K, LUCCAR-CCS-Ufes.

Foi utilizado também o MEV da Thermo Fisher Scientific o modelo Phenom XL, Nova Analítica Imp. Exp. Ltda.

CAPÍTULO 5



RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ANODO DA Ni-MH EXAURIDA POR DRX E ICP-OES

A Figura 30, exibe os difratogramas referentes ao anodo da bateria de Ni-MH, sendo as fases cristalinas identificadas com o auxílio das fichas “*Powder Diffraction Files*” (PDF), através do banco de dados do “*International Centre for Diffraction Data*” (ICDD). As fases cristalinas identificadas foram: LaNi_5 (PDF#01-071-9412), NdNiO_3 (PDF#41-0344), Pr(OH)_3 (PDF#83-2304), Carbon (PDF#01-080-0017).

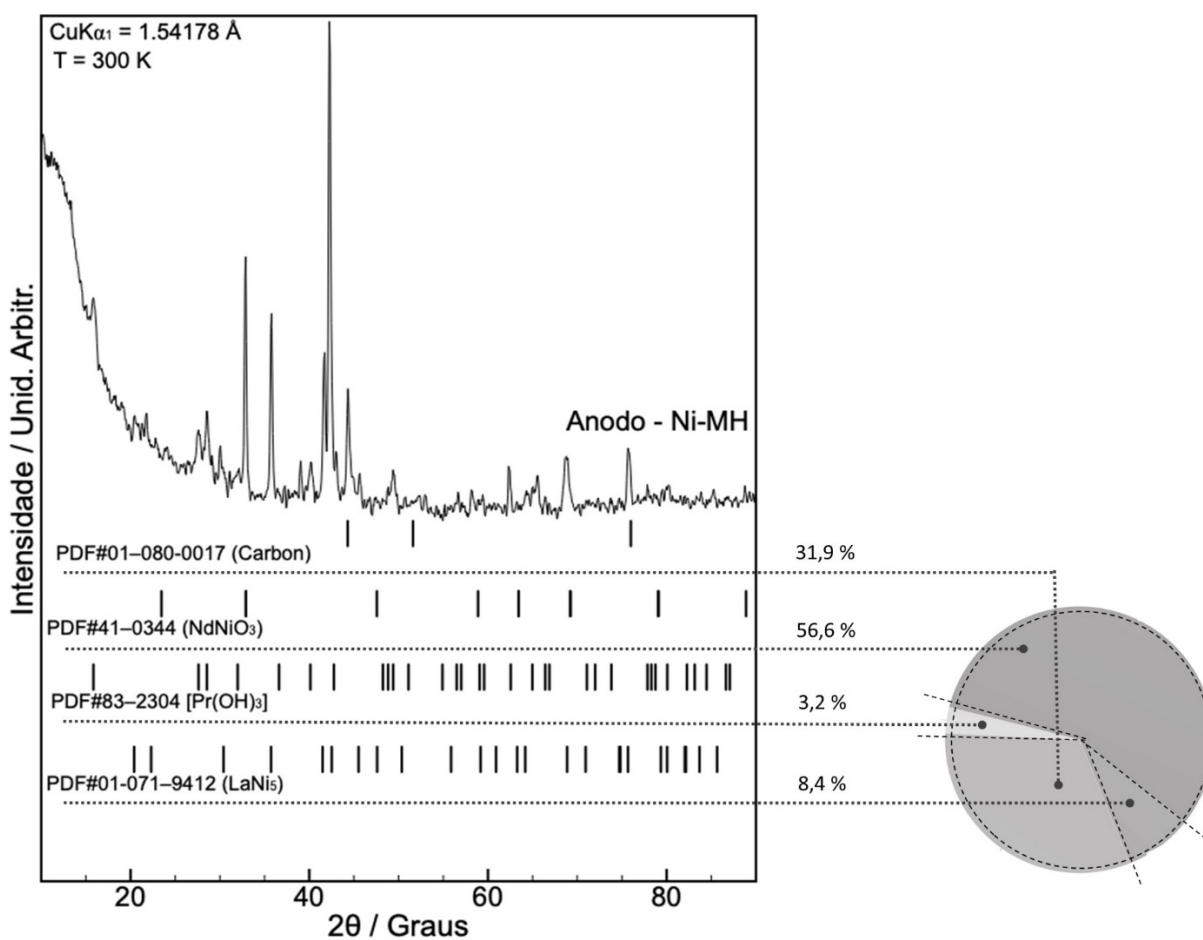


Figura 30 - DRX do anodo da bateria Ni-MH da marca Sony

Fonte: Autor

Na Tabela 9, constam as concentrações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dos metais extraídos da lixiviação do anodo da bateria de Ni-MH com o uso de ácido nítrico. O material é composto por Ni, Nd e La em maiores proporções. Identifica-se também traços de Co, Al, Mn, Ce, Zn e Fe.

Tabela 9 - Concentrações das espécies metálicas do anodo da Ni-MH via ICP-OES

Espécies Metálicas do Anodo Ni-MH										
	Ni	Nd	La	Co	Al	Mn	Ce	Zn	Fe	Cu
$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	16.657,0	3.424,0	2.664,0	332,0	317,8	32,7	29,3	26,0	4,6	ND

Fonte: Autor

5.2 ABERTURA VIA ÁCIDO FÓRMICO

Nos resultados aqui obtidos, por meio da lixiviação com o ácido fórmico do anodo da bateria exaurida de Ni-MH, foram caracterizados tanto os seus precursores formiatos quanto os óxidos gerados a partir da decomposição térmica dos mesmos.

5.2.1 Caracterização dos CH_2O_2 , Formiatos de Ni e Formiatos de TR, via Síntese S1 por: Raman, FTIR, XRD, TG/DTG, MEV e EDS

Os espectros Raman são mostrados na Figura 31 (a, b e c). O ácido fórmico exibe estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos, respectivamente em 1405 e 1696 cm^{-1} , de acordo com a Figura 31 A. No formiato de níquel, picos do grupo $\nu(\text{M-O})$ são mostrados em 131 e 168 cm^{-1} para $\delta(\text{M-O})$ é observado em 207 e 249 cm^{-1} . O estiramento simétrico e assimétrico do grupo $\nu(\text{COO}^-)$ aparece em 1405 e 1507 cm^{-1} (Figura 30B). Os picos a 131 e 159 cm^{-1} são atribuídos a $\delta(\text{TR-O})$ e a 244 e 780 cm^{-1} estão relacionados ao grupo $\nu(\text{TR-O})$ para o formiato de TR. Estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato aparecem em 1409 e 1576 cm^{-1} (WU et al., 2005; FREITAS et al., 2007; FREITAS, 2001; RIBEIRO et al., 2018; KRITZER, 2004; ALIAS; MOHAMAD, 2015) (Figura 30 C).

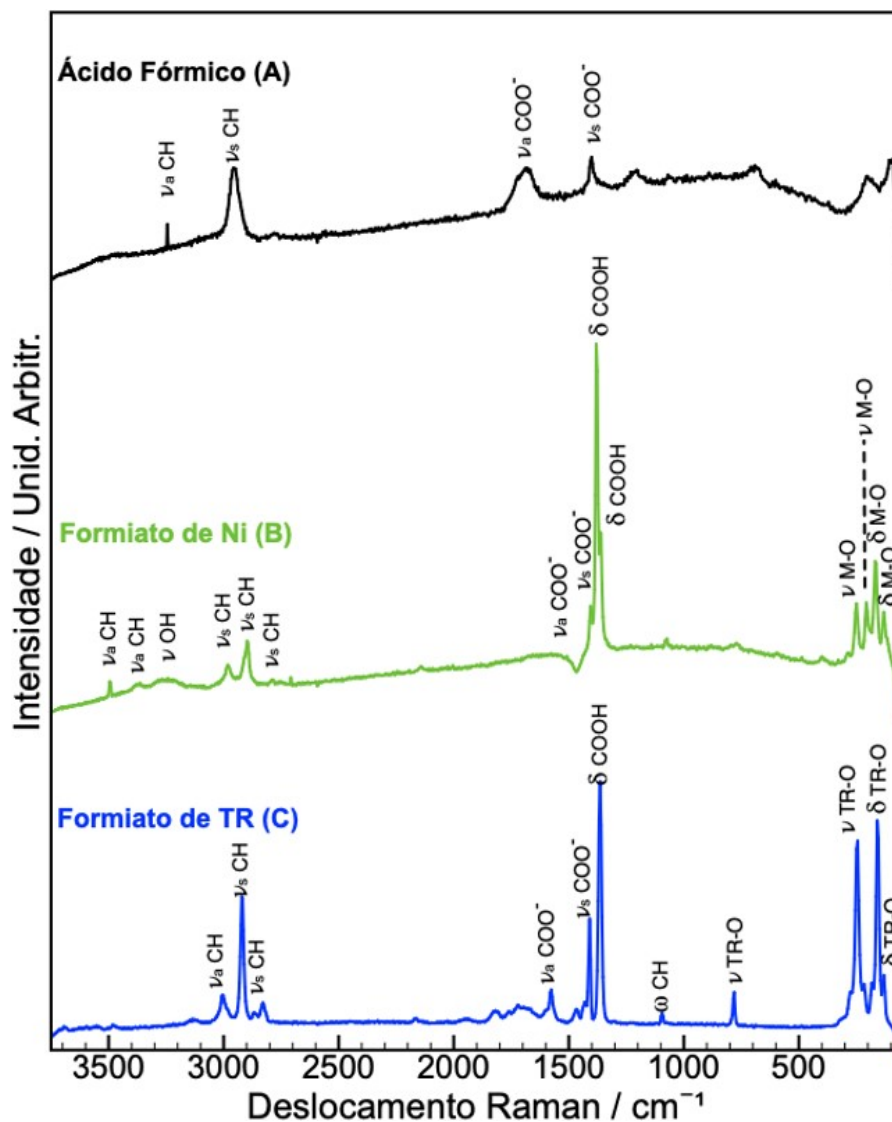


Figura 31 - Espectros de Raman dos compostos $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$, $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CH_2O_2

Fonte: Autor

Os espectros de FTIR (Figura 32 A) exibem as vibrações mais importantes que se estendem $\nu_a(\text{C}=\text{O})$ do CH_2O_2 a 1695 cm^{-1} , enquanto o $\nu_s(\text{COO}^-)$ ocorre a 1395 cm^{-1} (ZOU et al., 2013; OSSENI et al., 2017; RODRIGUES et al., 2015; RYDH; SVARD, 2003a; ZHANG et al., 1998). As bandas do grupo HCOO^- , após as interações com os cátions TR^{3+} e M^{2+} , exibem diferentes energias vibracionais devido às diferentes cargas de íons metálicos. Bandas relacionadas a $\nu_a(\text{C}=\text{O})$ de $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 32 B) ocorrem em 1717 e 1670 cm^{-1} , enquanto o estiramento (COO^-) em 1399 cm^{-1} , sugerindo que o $\nu_s(\text{COO}^-)$ revelou interações mais intensas em relação ao grupo $\nu_a(\text{C}=\text{O})$. As deformações do grupo $\delta(\text{COO}^-)$ são representadas pelas bandas 1373 , 1353 e 1209 cm^{-1} . Sua intensidade indica interações mais fortes de $\delta(\text{COO}^-)$ com

M^{2+} em relação ao grupo $\nu_s(\text{COO}^-)$. As bandas a 793 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo de alongamento de $\nu(\text{MO})$ (ZOU et al., 2013; OSSENI et al., 2017; RODRIGUES et al., 2015; RYDH; SVARD, 2003a; ZHANG et al., 1998).

No caso de $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$, Figura 32 C, os estiramentos ($\text{C}=\text{O}$) aparecem a 1568 cm^{-1} com maior intensidade dos $\nu_s(\text{COO}^-)$. Este fato ocorre devido a melhor interação do grupo $\nu_a(\text{COO}^-)$ a 1568 cm^{-1} , além disso, as deformações do grupo $\delta(\text{COO}^-)$ localizadas a 1356 cm^{-1} representam a banda de linha estreita com grande intensidade devido à facilidade de interações de o M^{3+} e o M^{2+} . Ainda, em 778 cm^{-1} há o estiramento devido ao nível de energia de $\nu(\text{MO})$ (ZOU et al., 2013; OSSENI et al., 2017; RODRIGUES et al., 2015; RYDH; SVARD, 2003a; ZHANG et al., 1998; DIXINI et al., 2014; YANG; XI; LIU, 2015).

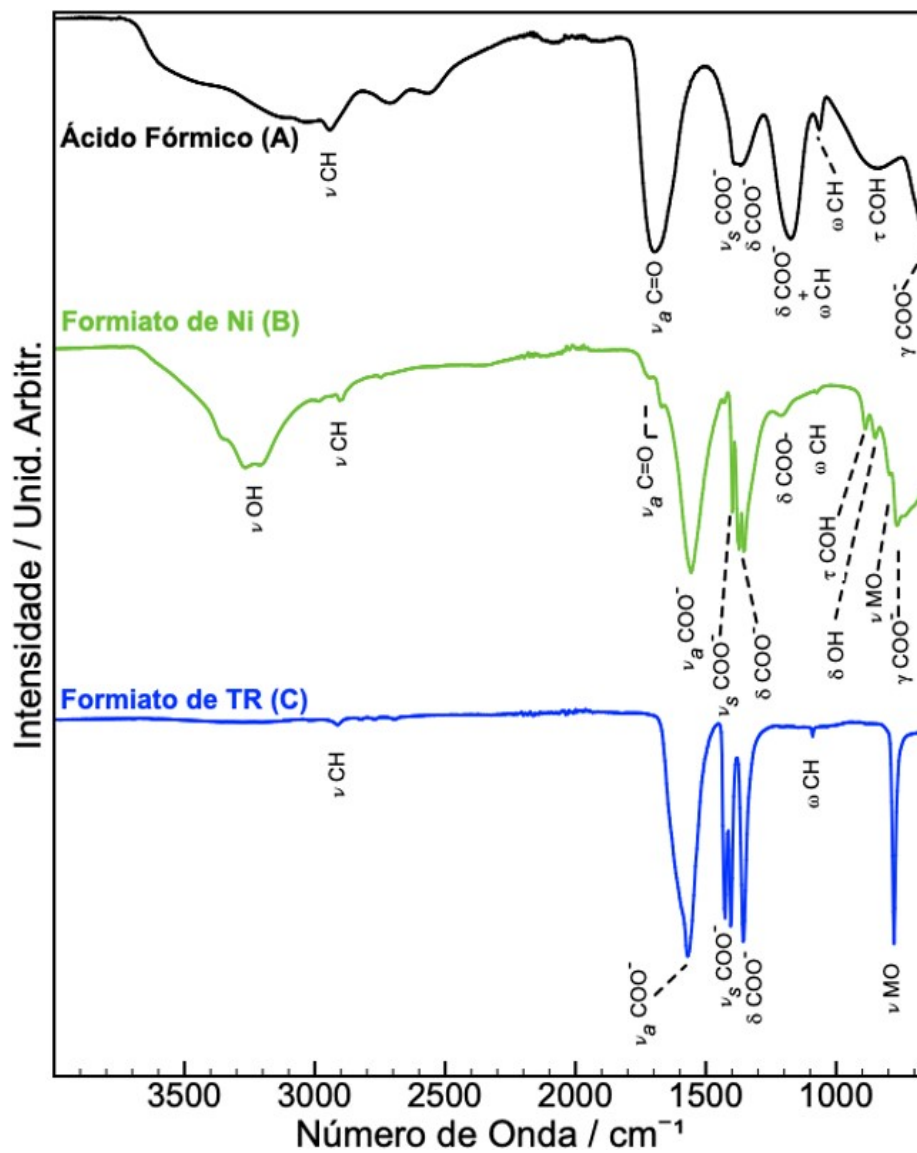


Figura 32 - Espectros de FTIR dos compostos TR(CHO₂)₃, Ni(CHO₂)₂·2H₂O e CH₂O₂

Fonte: Autor

Para uma melhor compreensão dos modos vibracionais, pode-se visualizar a Tabela 10, com informações completas dos espectros Raman.

Tabela 10 - Atribuição de modos vibracionais de espectros Raman das espécies químicas via síntese de precipitação seletiva

Espécies Químicas - Deslocamento Raman (cm ⁻¹)			
Ácido Fórmico	Formiatos de Ni	Formiatos de TR	Atribuição das Bandas
3245	3496, 3376	3134	$\nu_3(\text{CH})$
	3240		$\nu_3(\text{OH})$
2958	2982, 2897, 2790	3002, 2917, 2829	$\nu_3(\text{CH})$
1688	1507	1576	$\nu_3(\text{COO}^-)$
1401	1405, 1380	1409	$\nu_3(\text{COO}^-)$
	1363	1363	$\delta(\text{COOH})$
	1073	1094	$\omega(\text{CH})$
	249, 207	780, 249	$\nu(\text{M-O})$
	168, 131	159, 131	$\delta(\text{M-O})$

Fonte: Autor

Na Tabela 11 é possível observar os modos vibracionais para os espectros de FTIR, sendo assim uma forma mais prática para visualização dos estiramentos

Tabela 11 - Número de onda na Região do Infravermelho (cm⁻¹)

Espécies Químicas - Número de onda na Região do Infravermelho (cm ⁻¹)			
Ácido Fórmico	Formiatos de Ni	Formiatos de TR	Atribuição das Bandas
	3264, 3202		$\nu_3(\text{OH})$
2941	2900	2913	$\nu_3(\text{CH})$
1695	1717, 1670, 1557	1568	$\nu_3(\text{COO}^-)$
1395	1399	1427, 1404	$\nu_3(\text{COO}^-)$
1359, 1173	1373, 1353, 1209	1356	$\delta(\text{COO}^-)$
1173, 1064	1075	1091	$\omega(\text{CH})$
	887		$\tau(\text{COH})$
854			$\tau(\text{CH})$
	850		$\delta(\text{OH})$
	793	778	$\nu(\text{M-O})$
671	766		$\gamma(\text{COO}^-)$

Fonte: Autor

Os padrões de DRX para formiato de Ni e formiato de TR são mostrados na Figura 33. As fases para o formiato de níquel, são: Ni(CHO₂)₂·2H₂O (PDF#15-0917), Nd(CHO₂)₃ (PDF#00-057-0042) e Pr(CHO₂)₃ (PDF#00-049-1248); onde a fase majoritária é Ni(CHO₂)₂·2H₂O (90,0 %). Além disso, o DRX do formiato TR apresenta as espécies isomórficas, segundo os padrões: Pr(CHO₂)₃ (PDF#00-049-1248), Nd(CHO₂)₃ (PDF#00-057-0042) e La(CHO₂)₃ (PDF#18-0674); visto que a fase majoritária é Pr(CHO₂)₃ (87,6 %).

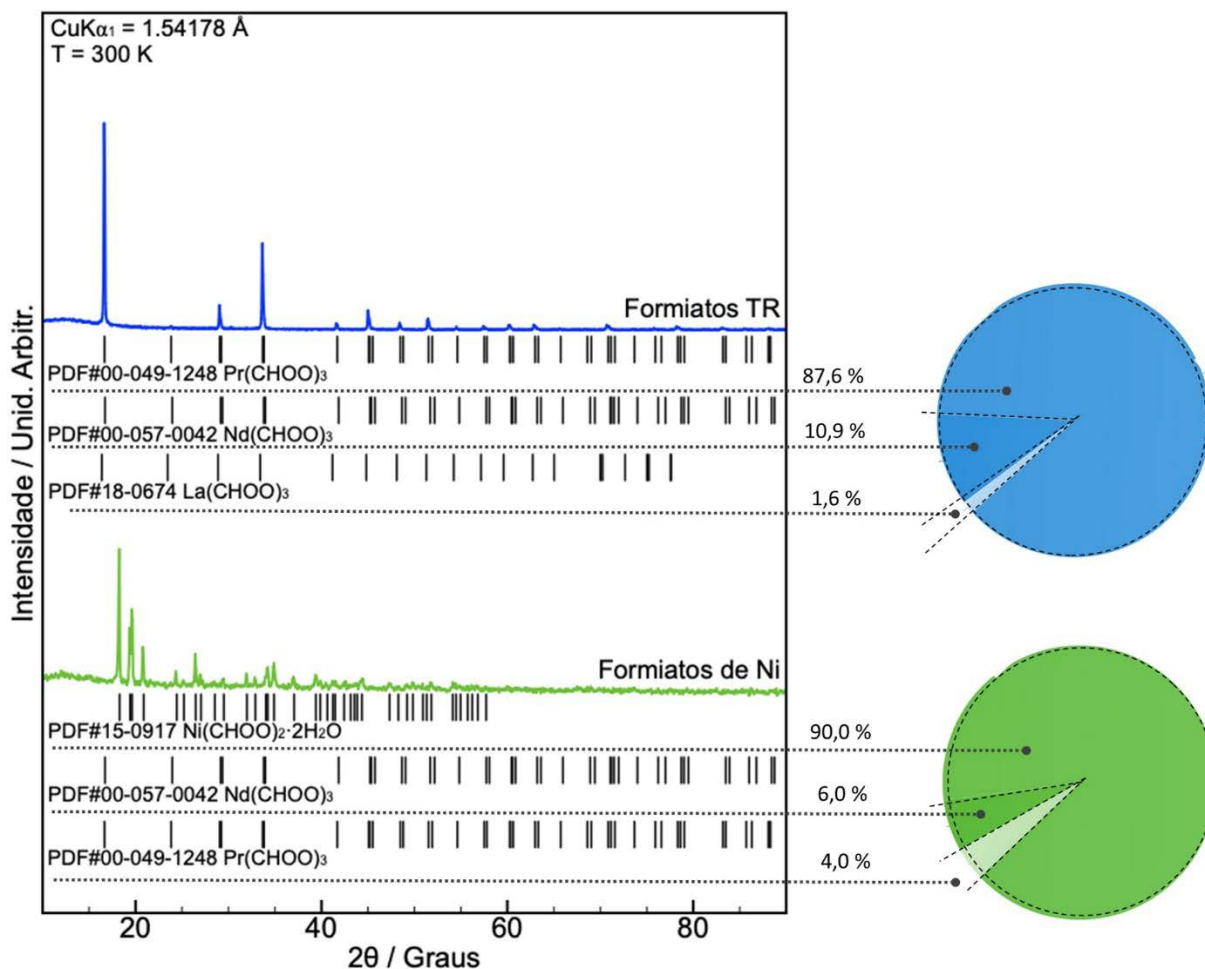


Figura 33 - DRX dos compostos $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (linha verde) e $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$ (linha azul)
Fonte: Autor

As Curvas TG/DTG dos $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$, $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CH_2O_2 indicam diferentes comportamentos de decomposição térmica. As curvas TG/DTG do CH_2O_2 na Figura 34, representada com a linha preta, indica apenas um evento, iniciando em 300 K e terminando em 360 K, com perda de massa total. No caso do $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o comportamento térmico da perda de massa ocorreu em 3 eventos. O primeiro ocorreu entre 300-326 K com 6,1 % de perda de massa atribuída à H_2O . O segundo evento, ocorreu em 326-455 K, atribuído à perda de massa orgânica (18,1 %). E por fim, o terceiro ocorreu em 455-534,1 K, devido à perda final de massa orgânica e estabelecimento de óxidos metálicos como produto final, de acordo com a linha verde na Figura 34.

Ainda na Figura 34, pode-se visualizar o comportamento térmico do $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$, o qual ocorreu em dois eventos, sendo o primeiro entre 300-637 K, com 31,8 % de perda de massa, atribuído

aos compostos orgânicos, e o segundo evento, em 637-1200 K com 8,1 %, devido à perda final de massa orgânica, que leva à formação dos óxidos de TR, conforme indicado pela linha azul.

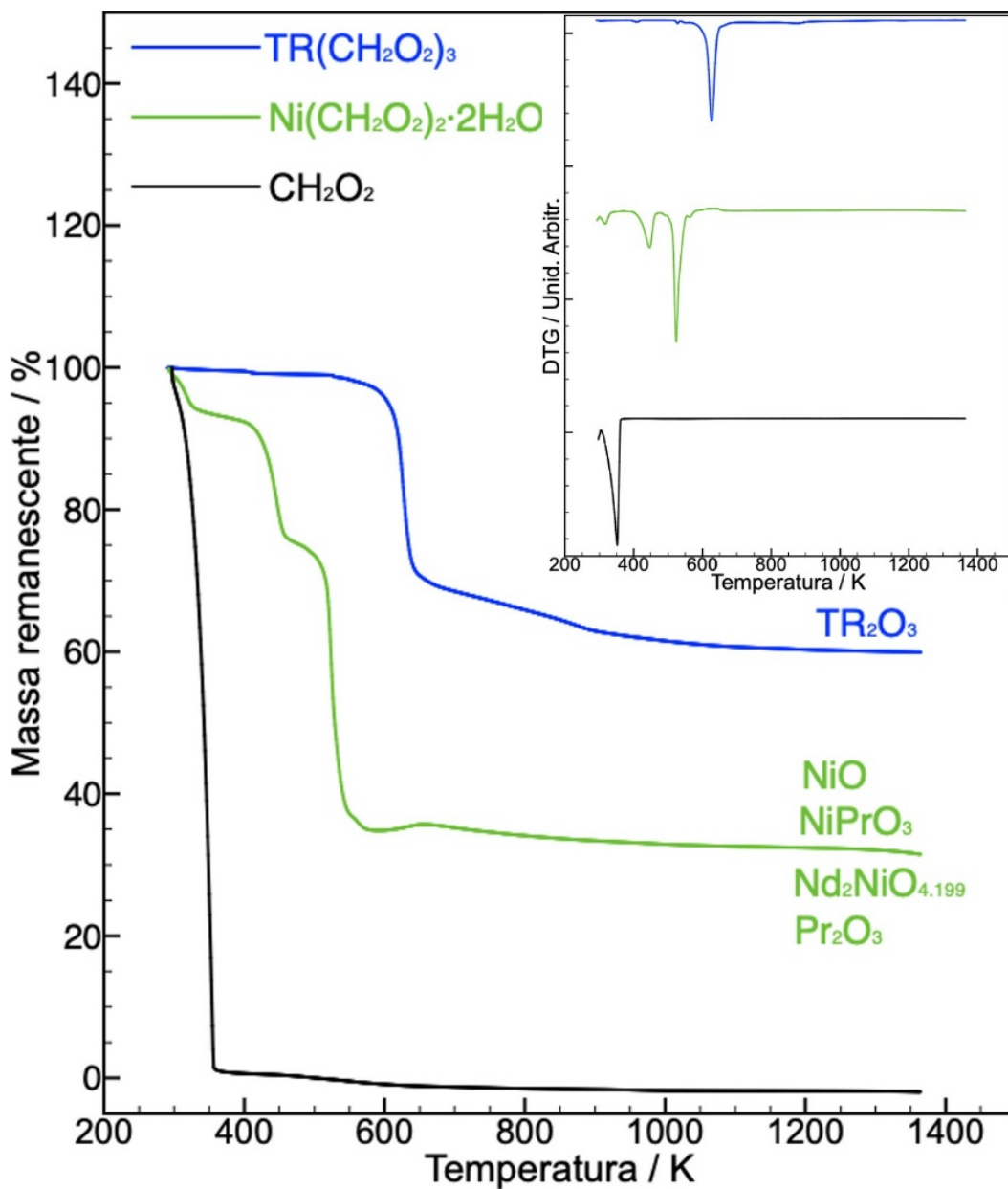


Figura 34 - Curvas TG/DTG sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 cm³·min⁻¹) com taxa de aquecimento de 10 K·min⁻¹ para TR(CHO₂)₃ (linha azul), Ni(CHO₂)₂·2H₂O (linha verde) e CH₂O₂ (linha preta)

Fonte: Autor

De acordo com as imagens de MEV (Figura 35), foi possível determinar a morfologia do precursor de formiato de níquel formado, cuja observação é bem homogênea e com morfologia retangular. A morfologia do formiato de terras raras apresenta na forma de agulhas e mantém uma imagem bem definida e ordenada ao longo da amostra, conforme Figura 35 (A, B, C e D).

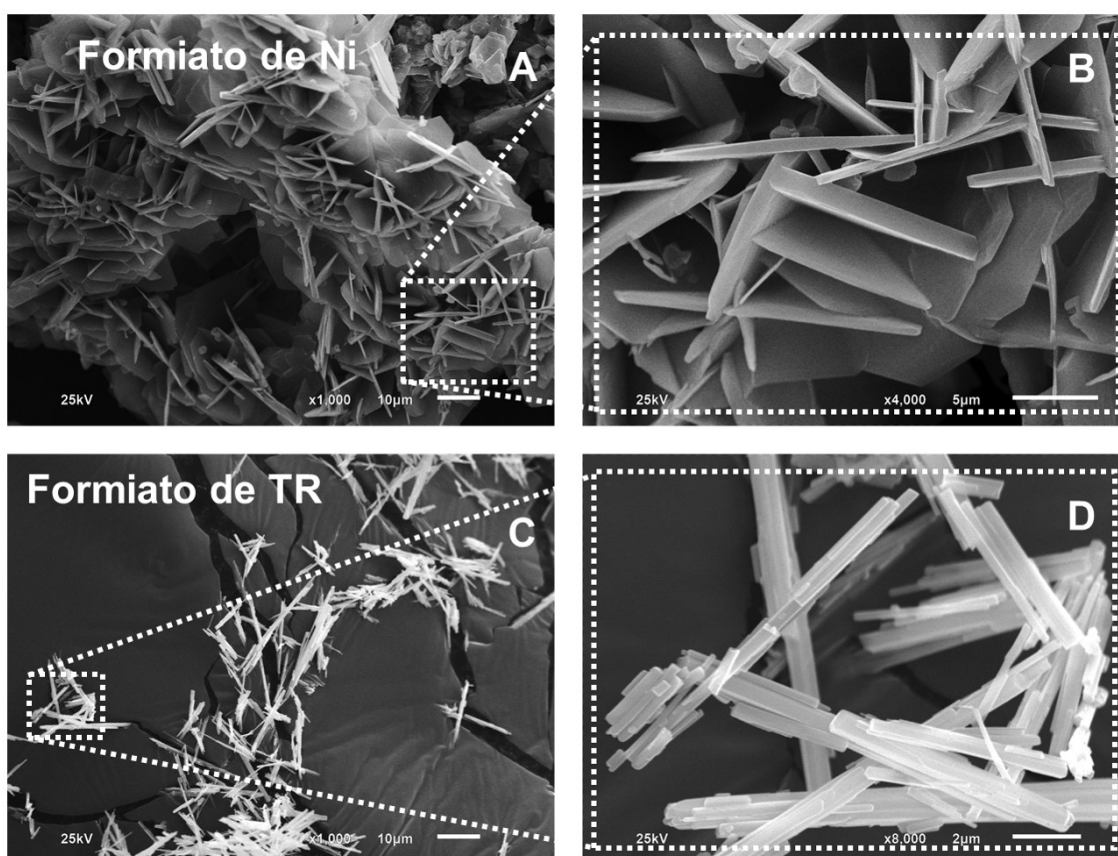


Figura 35 - MEV dos compostos Formiato de Ni (A e B) e Formiato de TR (C e D)

Fonte: Autor

O EDS realizado foi feito por meio da imagem de mapeamento para o precursor formiato de Ni, conforme Figura 36. Neste precursor, o praseodímio e o neodímio estão concentrados em apenas uma pequena parte do material, já comprovado pelo DRX, Figura 33, onde a maior porcentagem da fase é de formiato de níquel. Desta forma, há uma fase maior do material de níquel, pois níquel e oxigênio estão presentes em todo o material analisado, de modo a tipificar a homogeneidade do mesmo e de sua estrutura, conforme a Figura 36.

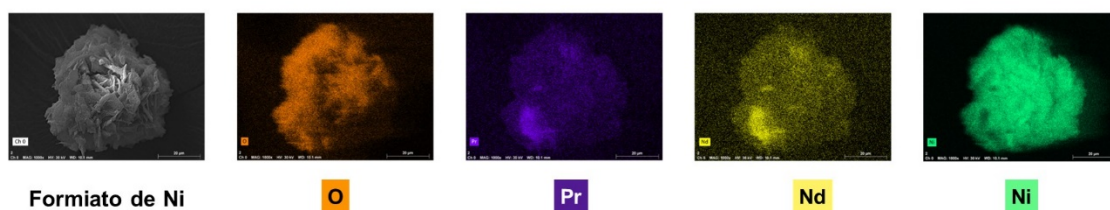
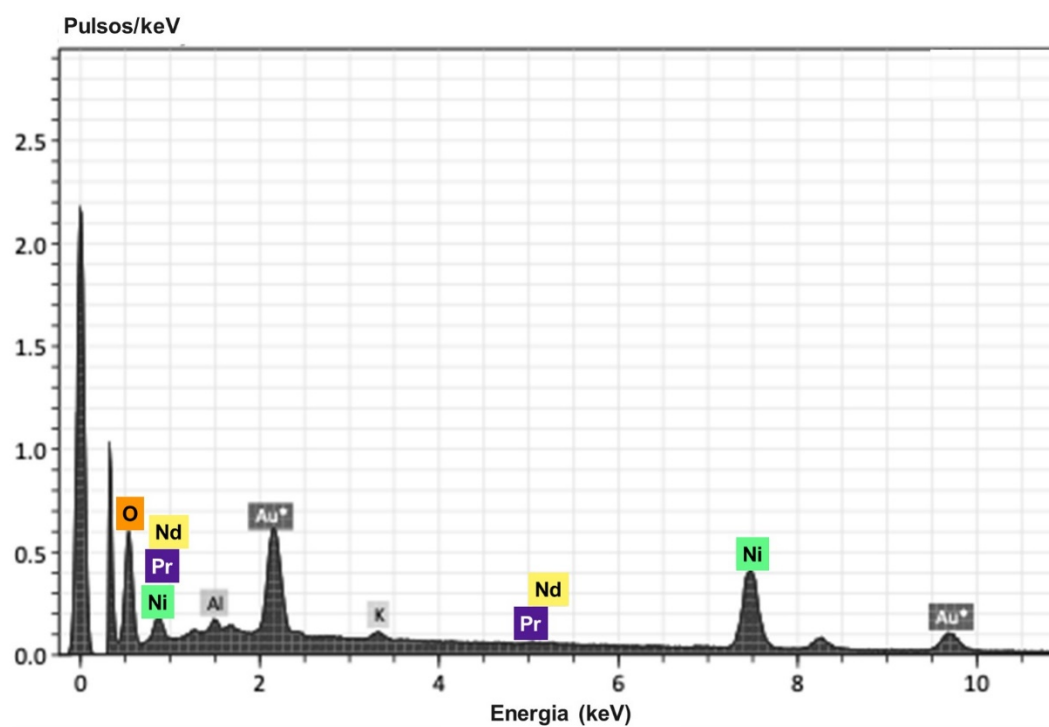


Figura 36 - EDS por meio de imagem de mapeamento do $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (formiato de Ni)
 Fonte: Autor

O EDS por imagem de mapeamento do precursor formiato de TR apresenta o La, Pr e Nd e o oxigênio presentes em toda a superfície do material analisado, caracterizando sua homogeneidade, conforme mostra a Figura 37.

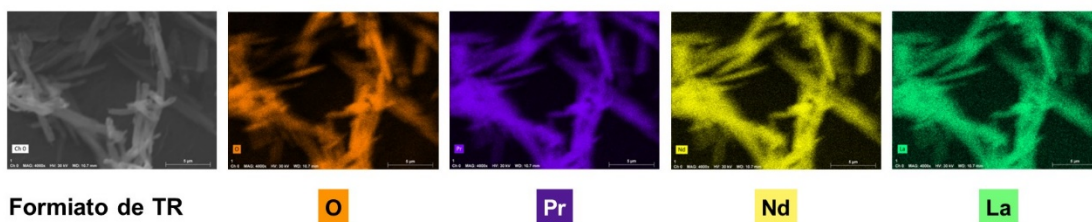
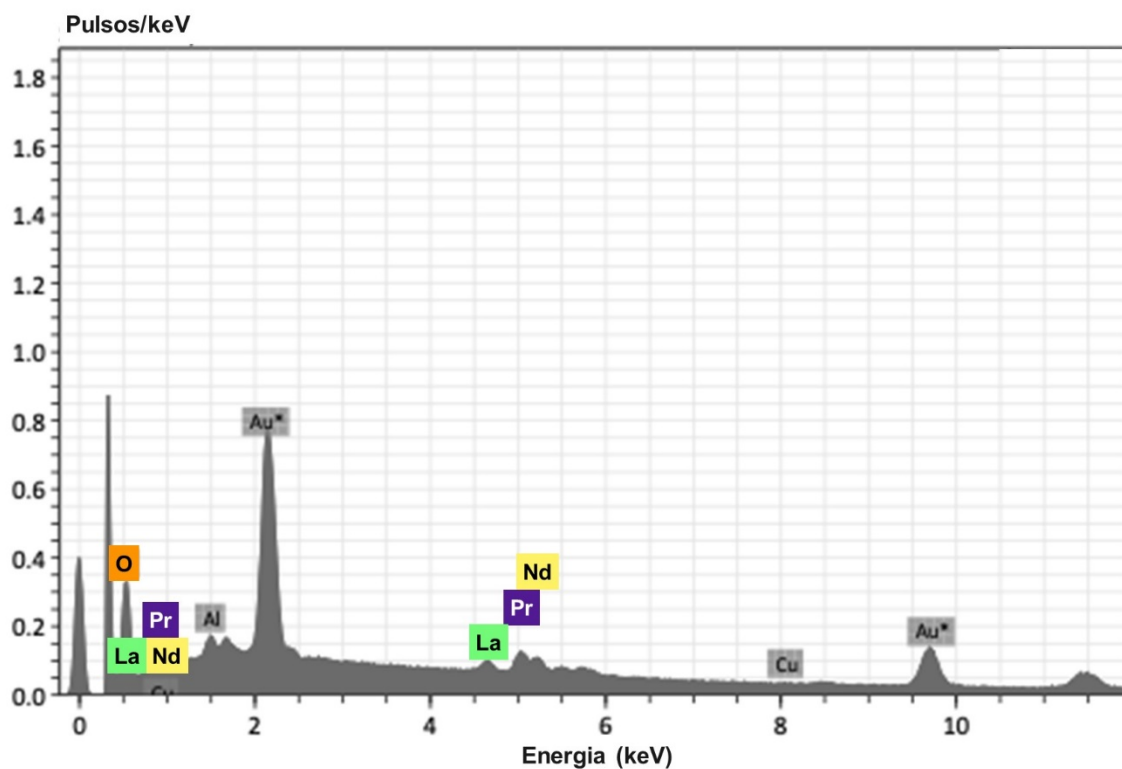


Figura 37 - EDS por meio de imagens de mapeamento do $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$ (formiato de TR)
 Fonte: Autor

A Tabela 12 mostra as concentrações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dos metais referentes aos precursores de formiato de níquel e lantanídeo e formiato de lantanídeo a partir da lixiviação do anodo da bateria de Ni-MH com o uso de ácido fórmico, determinada pela técnica ICP-OES. Os materiais precursores são compostos de Ni, Pr, Nd e La em maiores proporções, ratificando as fases encontradas no DRX como pode ser visto na Figura 33. Além disso, os traços de Al, Fe Mn e Ce também são identificados na Tabela 12.

Tabela 12 - Concentração das espécies metálicas nos precursores de formiato de níquel e lantanídeo e formiato de lantanídeo via ICP-OES

Espécies Metálicas										
	Ni	Nd	La	Al	Co	Fe	Mn	Zn	Ce	Cu
Formiato de Ni										
mg·L ⁻¹	529.0	21.8	13.7	13.5	7.3	2.1	0.8	0.6	ND	ND
Formiato de TR										
mg·L ⁻¹	2.3	97.8	74.2	1.5	0.1	0.2	0.1	0.2	ND	ND

Fonte: Autor

5.2.2 Caracterização do óxido obtido por decomposição térmica do material precursor (formiato de Ni e formiato de TR) a 1373 K por DRX e MEV

A Figura 38 demonstra os difratogramas dos óxidos formados através da decomposição térmica a 1373 K dos formiatos de níquel (linha verde) e do formiato de TR (linha azul) com sua respectiva difração de pó, onde as fases cristalinas foram identificadas através dos arquivos PDF, do banco de dados do ICDD, como: NiO (PDF#00-047-1049), PrNiO₃ (PDF#41-0473), Nd₄NiO_{4.199} (PDF#01-089-0131) e Pr₂O₃ (PDF#01-078-0309), ainda na mesma figura, é possível determinar a porcentagem das fases para o óxido gerado a partir do formiato de níquel, como: NiO (77,6 %), PrNiO₃ (17,1 %), Nd₄NiO_{4.199} (2,8 %) e Pr₂O₃ (2,5 %). Porém, para o óxido do formiato de lantanídeo os resultados apresentam as seguintes fases cristalinas verificadas através dos arquivos PDF, também adquiridas pelo banco de dados do ICDD, conforme: Pr₂O₃ (PDF#47-1111), Nd₂O₃ (PDF#41-1089) e La₂O₃ (PDF#01-071-5408), as porcentagens das fases foram determinadas como: Pr₂O₃ (96,6 %), Nd₂O₃ (2,3 %) e La₂O₃ (1,1 %).

Em ambos os precursores formados é possível prever as interações dos íons Ni²⁺ e TR³⁺ com um ligante formiato, de modo que a lixiviação e a reação do ácido fórmico e do anodo da bateria de Ni-MH tornam-se viáveis na formação de precursores cerâmicos à base de Ni e de TR.

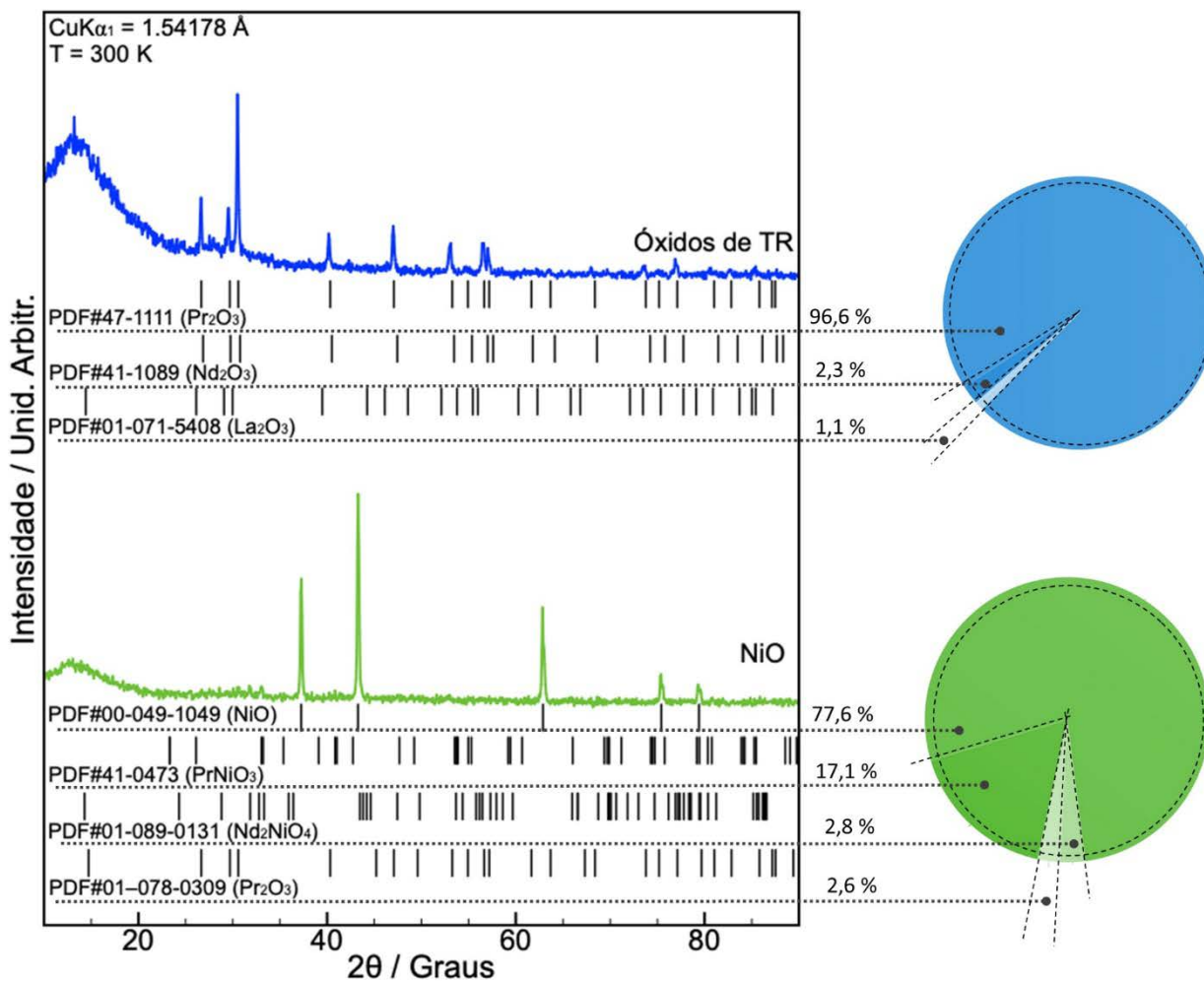


Figura 38 - DRX dos compostos de NiO e óxidos de TR (linha verde) e TR₂O₃ (linha azul)

Fonte: Autor

As imagens de MEV para os óxidos formados através do precursor formiato de Ni, bem como do precursor de formiato de TR (La, Pr e Nd) pela decomposição térmica da termogravimetria à temperatura de 1373 K podem ser vistas na Figura 39 (A, B, C e D). Os óxidos obtidos pelo precursor formiato Ni (onde NiO é a fase principal) tem morfologia como placas de espessura nanométrica, como pode ser visualizado na Figura 39 (A e B). Enquanto os óxidos de TR, produzidos pelo precursor formiato TR (onde denota Pr₂O₃ como a fase principal), apresentam a morfologia de nanobastões, como mostrados na Figura 39 (C e D). Vale ressaltar que, essas morfologias foram conferidas pelo próprio precursor formador dos óxidos, conforme a Figura 35 anteriormente mostrada.

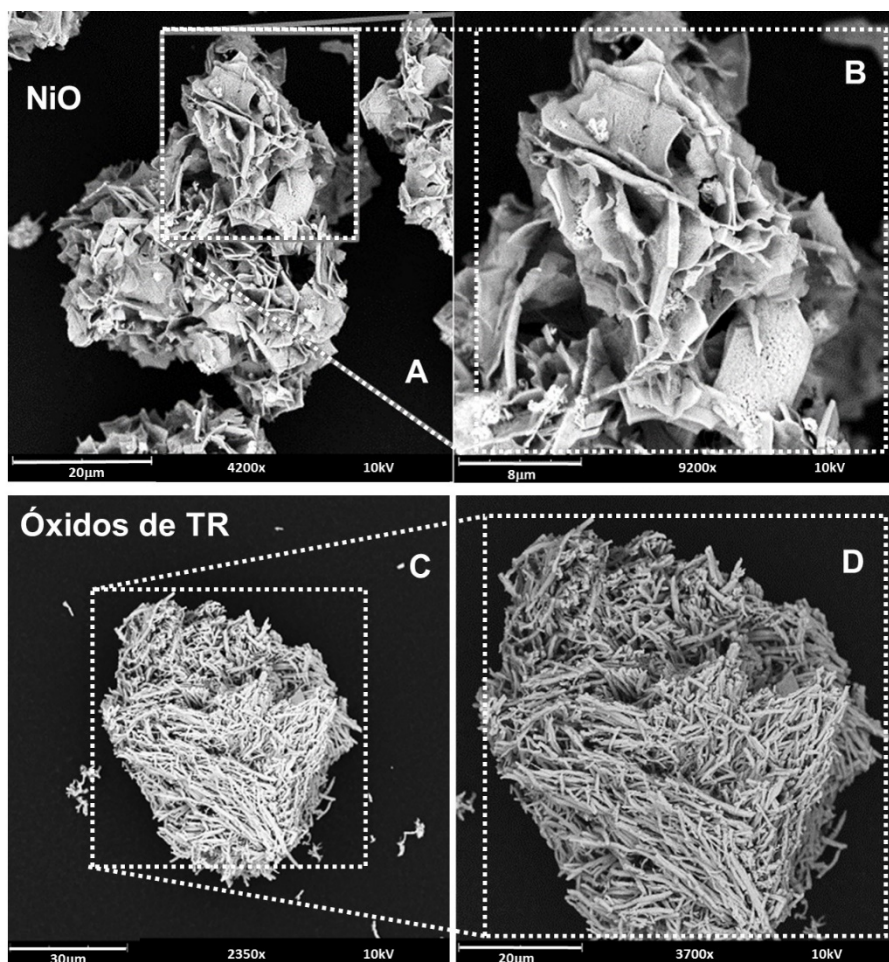


Figura 39 - Imagem de MEV dos compostos de NiO (A e B) e de TR₂O₃ (C e D)

Fonte: Autor

5.2.3 Estudo fotoluminescente (PL) do formiatos de TR

A Figura 40 apresenta o espectro de absorção do Pr³⁺ derivado do TR(CHO₂)₃. A partir deste espectro, observam-se bandas de absorção a 432 nm, 484 nm, 508 nm e 527 nm, as quais poderiam ser atribuídas às transições dipolo intraconfiguracionais 4f→4f de íons Pr³⁺, a saber: ³H₄→³P₂, ³H₄→³P₁ and ³H₄→³P₀, respectivamente (TANNER; YEUNG, 2013).

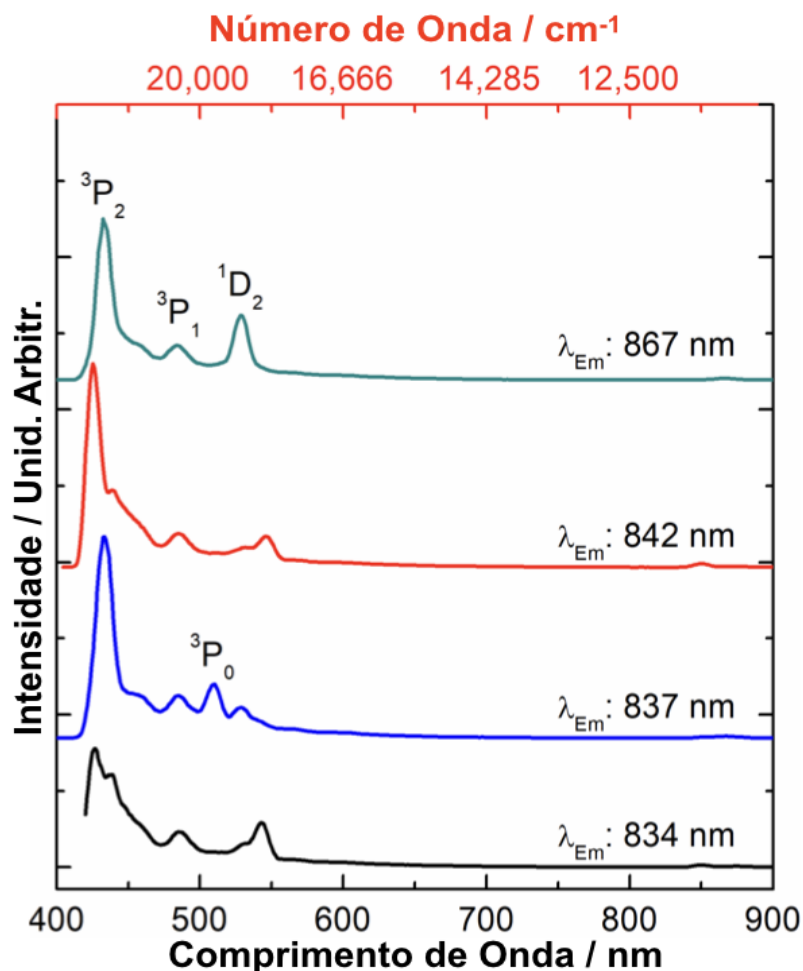


Figura 40 - Espectros de excitação do íon Pr^{3+} do composto de $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$

Fonte: Autor

Normalmente, as bandas de absorção observadas do Pr^{3+} podem ser divididas em três grupos: transição de ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3,4}$ no infravermelho, o ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ transição em 588 nm e o grupo ligante ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_{0,1,2}$ transições na região violeta→azul (SARANTOPOULOU et al., 2002). O último grupo é responsável pela cor azul do íon Pr^{3+} . Nesta situação, apenas o ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ foi observado (SRIVASTAVA, 2016). No entanto, ocorreu o deslocamento da transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ de acordo com o aumento do comprimento de onda da excitação. No λ_{exc} 420, 421, 422 e 435 nm o ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ foi exibido, mostrando λ_{em} em 834, 837, 842 e 867 nm respectivamente, indicando a sensibilidade do íon Pr^{3+} (JOSE et al., 2018), vide Figura 41.

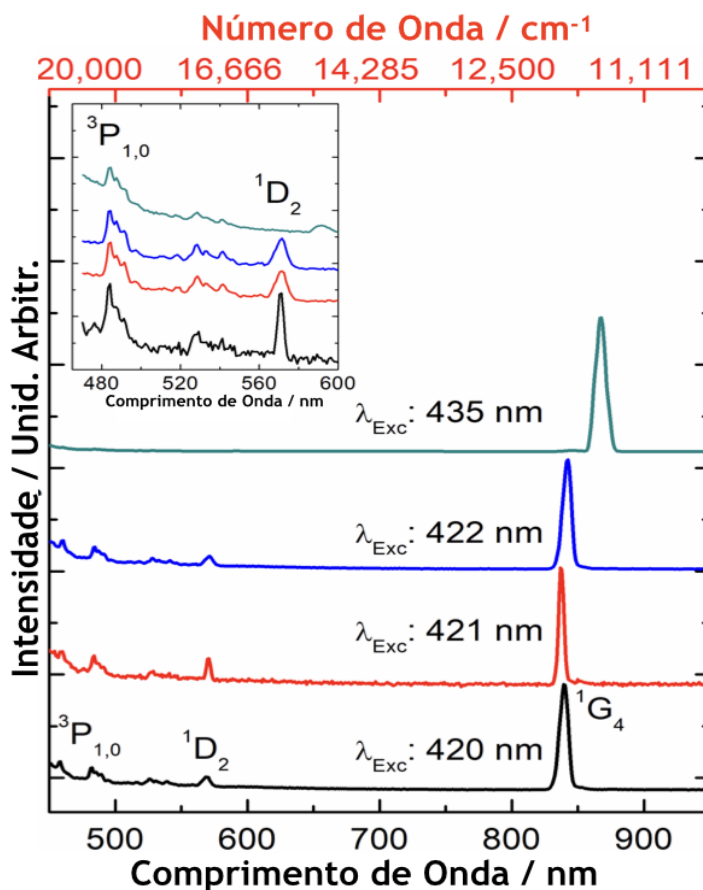


Figura 41 - Espectros de emissão do íon Pr^{3+} do composto de $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$

Fonte: Autor

Após os estudos de excitação e de emissão do íon Pr^{3+} , $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$, foi possível ilustrar os níveis de energia diagramaticamente conforme a Figura 42.

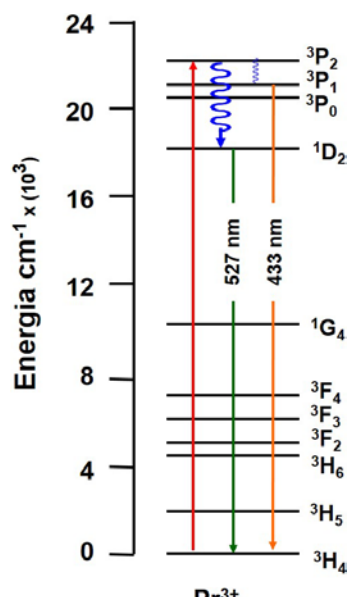


Figura 42 - Diagrama dos níveis de energia para o íon Pr^{3+} do composto de $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$.

Fonte: Autor

O espectro PL de emissão, após excitação a 420, 421 nm e 422 nm, corresponde a azul claro [coordenadas colorimétricas $x = 0,251$ e $y = 0,342$ (a); $x = 0,241$ e $y = 0,343$ (b); respectivamente]. Após a excitação a 435 nm, a cor equivalente é azul escuro [coordenadas colorimétricas $x = 0,315$ e $y = 0,299$ (c)]. As coordenadas colorimétricas aqui relatadas estão incluídas no diagrama de cromaticidade da CIE da Figura 43.

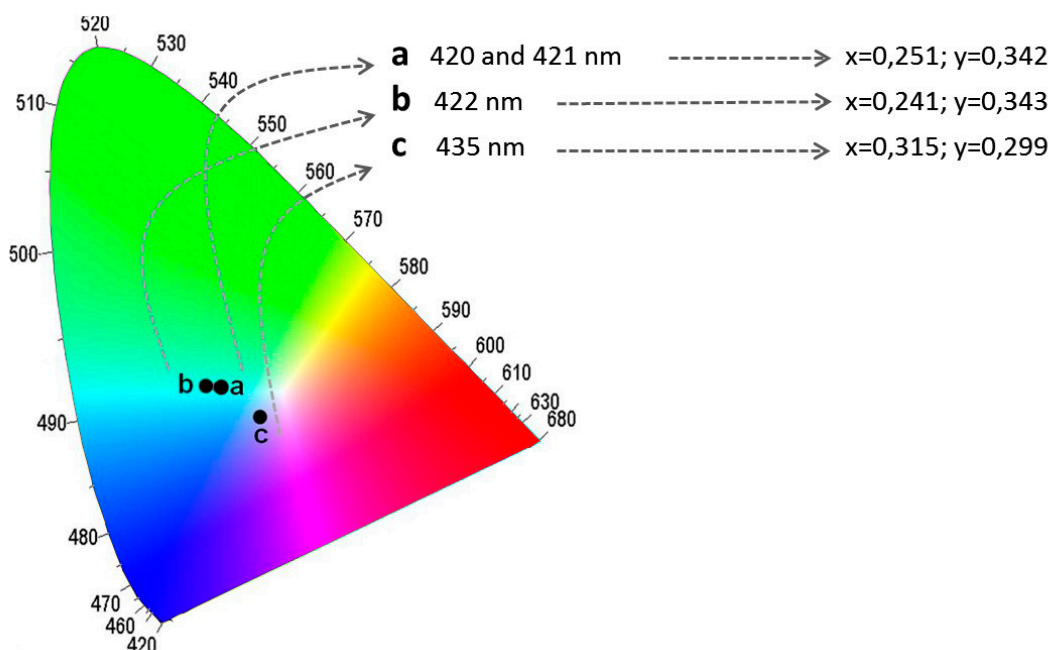


Figura 43 - Coordenadas colorimétricas CIE da emissão PL do $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$, representadas pelos círculos pretos (a, b e c)

Fonte: Autor

A banda de absorção, do espectro do Nd^{3+} , é observada devida às transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f \rightarrow 4f$ do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para o respectivo estado excitado, do íon Nd^{3+} derivado do $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$ como mostra a Figura 44, sendo observado o deslocamento da transição do $^2P_{3/2}$ a medida que aumenta o comprimento de onda de emissão em λ_{em} 434, 433 e 527 nm (NASSER et al., 2019).

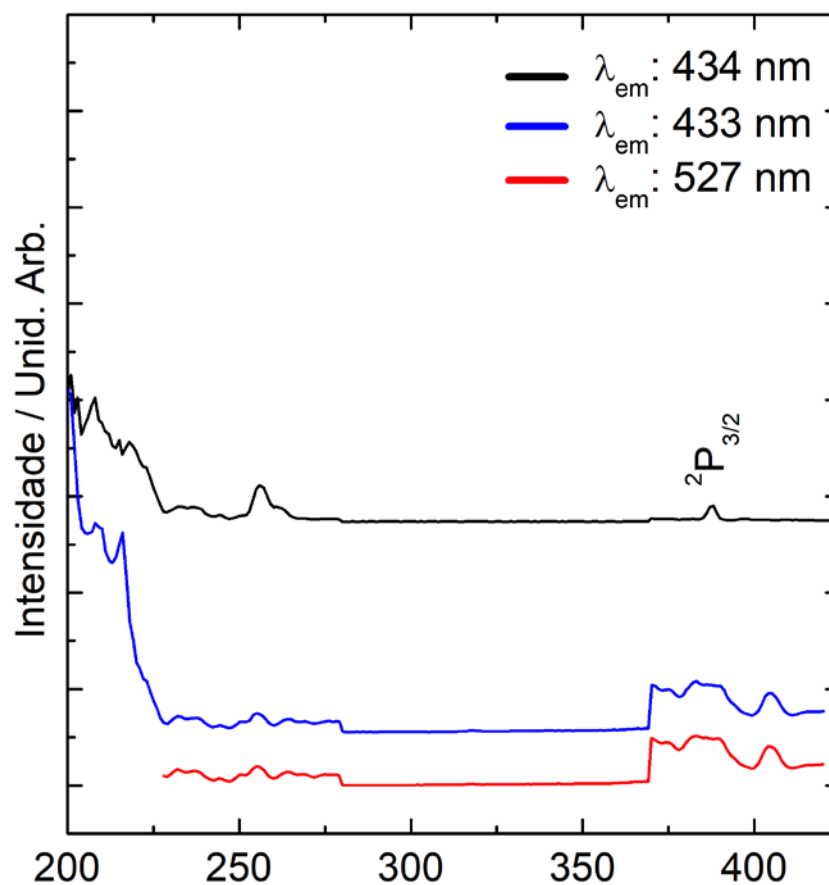


Figura 44 - Espectros de excitação do íon Nd^{3+} do composto de $\text{Nd}(\text{CHO}_2)_3$

Fonte: Autor

Os espectros de emissão apresentam bandas de absorção do íon Nd^{3+} proveniente do composto $\text{Nd}(\text{CHO}_2)_3$ nos quais ocorrem as transições do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para vários estados excitados, semelhantemente relatadas por outros autores (DEEPA et al., 2019; BALESTRIERI et al., 2014; MAHRAZ et al., 2019). Como podemos ver na Figura 45, oito bandas de absorção foram observadas, $^2P_{1/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2G_{9/2} + ^2G_{7/2}$, $^4G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, no λ_{exc} 207 nm. Quando o λ_{exc} 216 nm é exibido a transição $^2D_{5/2}$ (CHAHAL et al., 2018).

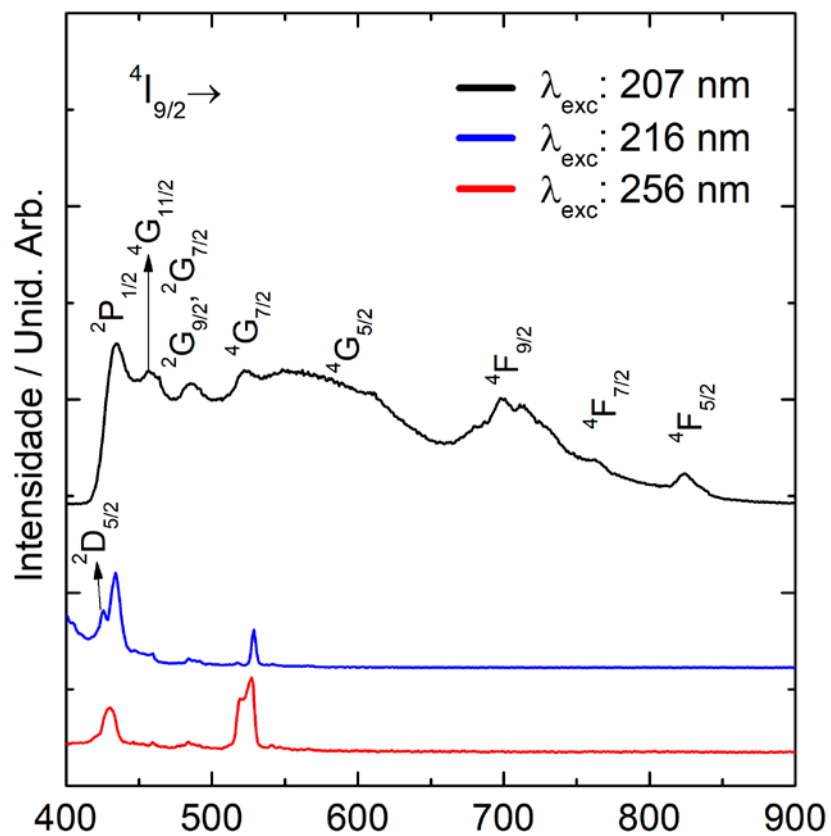


Figura 45 - Espectros de emissão do íon Nd³⁺ do composto de Nd(CH₂O₂)₃

Fonte: Autor

Após os estudos de excitação e de emissão do íon Nd^{3+} , $\text{Nd}(\text{CHO}_2)_3$, foi possível ilustrar os níveis de energia diagramaticamente conforme a Figura 46.

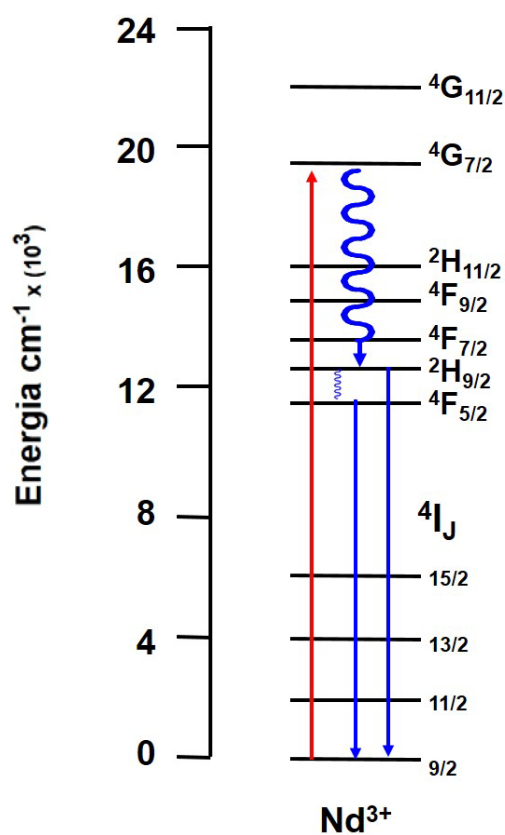


Figura 46 - Diagrama dos níveis de energia para o íon Nd^{3+} do composto de $\text{Nd}(\text{CHO}_2)_3$
Fonte: Autor

O espectro PL de emissão, após excitação a 207, 216 e 256 nm, mostrou as coordenadas colorimétricas $x = 0,165$ e $y = 0,104$ (a) equivalente ao azul escuro; $x = 0,416$ e $y = 0,352$ (b) correspondente ao vermelho alaranjado; $x = 0,166$ e $y = 0,396$ (c) igual ao verde claro; respectivamente. As coordenadas colorimétricas aqui relatadas estão incluídas no diagrama de cromaticidade da CIE conforme Figura 47.

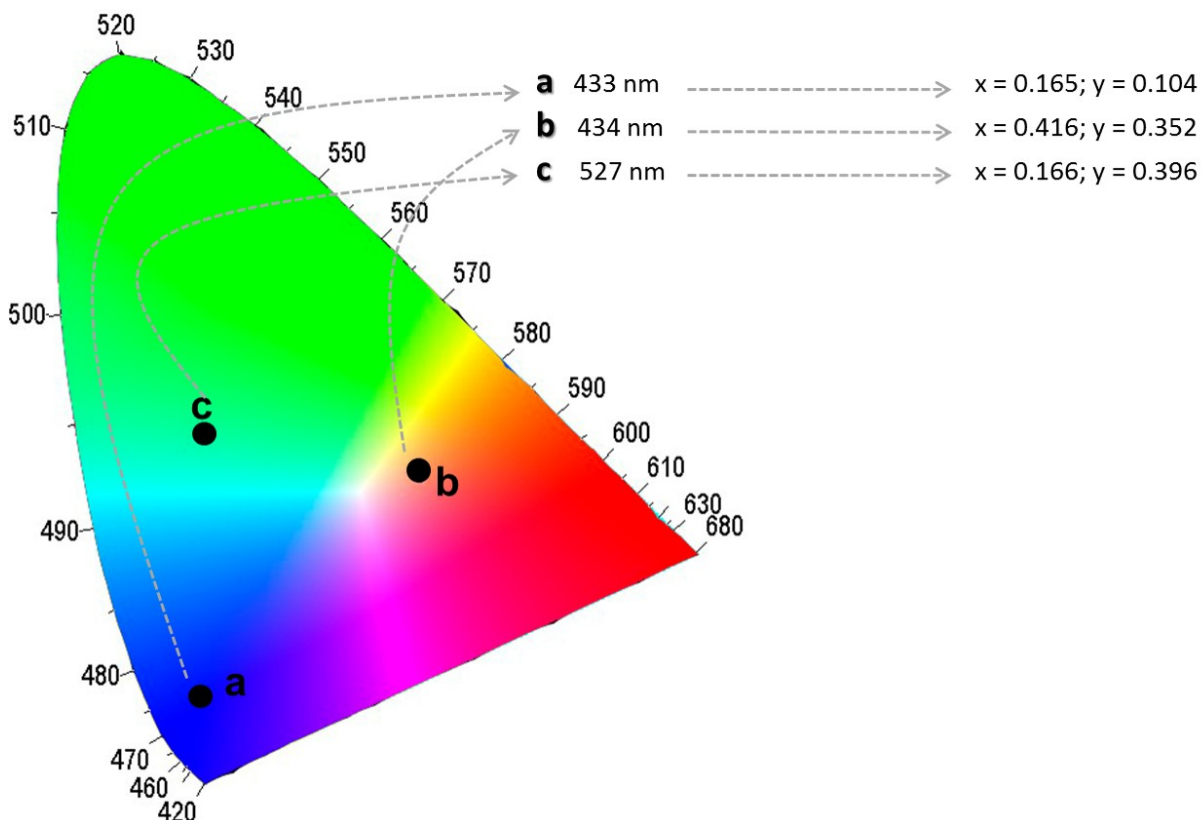


Figura 47 - Coordenadas colorimétricas CIE da emissão PL do $\text{Nd}(\text{CHO}_2)_3$, representadas pelos círculos pretos (a, b e c)

Fonte: Autor

5.2.4 Discussões parciais referentes à síntese S1

A preparação dos formiatos de $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$, estáveis pela lixiviação com ácido fórmico, a partir da rota de síntese e através de precipitação seletiva do anodo da bateria de Ni-MH pode ser uma metodologia de preparação simplificada de materiais luminescentes. Esta nova metodologia pode ser considerada como uma maneira prática e menos agressiva de gerar materiais cerâmicos especiais.

Os DRX dos precursores de $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$ mostram que a fase majoritária é o $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#15-0917), 90,0 %, enquanto o $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$ apresenta a fase principal $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$ (PDF#00-049-1248), 87,6 %. Ambos os precursores possuem morfologia bem definida e distintas de acordo com as imagens do MEV, de modo que, os materiais podem ser promissores na área de catálise e sensores de gases.

Para os óxidos formados pela decomposição térmica à temperatura de 1373 K, através dos precursores formiatos produzidos, verificou-se as fases majoritárias, via DRX, com as devidas porcentagens: NiO (PDF#00-047-1049), 77,6 %, do $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e Pr_2O_3 (PDF#47-1111), 96,6 %, do $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$.

As imagens de MEV dos óxidos formados via decomposição térmica a 1373 K têm morfologia diferente, porém semelhantes aos seus materiais precursores, contudo, em ambas as micrografias, são observados materiais com seções nanométricas, os quais se tornam propícios para a área de catálise, de sensores de gases ou mesmo para capacitores e pseudocapacitores.

Para o formiato de Pr^{3+} , com bandas de emissão (λ_{em}) centradas em 834, 837, 842 e 867 nm, foram observadas em λ_{exc} 420, 421, 422 e 435 nm, respectivamente, exibindo transições de linhas estreitas $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{0,1,2}$.

O formiato de Nd^{3+} apresentou oito bandas de absorção referentes as transições $^2\text{P}_{1/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, no λ_{exc} 207 nm. Quando o λ_{exc} 216 nm é exibido a transição $^2\text{D}_{5/2}$.

Contudo, esses materiais com luminescência brilhante, obtidos a partir da reciclagem de baterias, apresentam grande potencial e aptidão em aplicações tecnológicas na área da optoeletrônica, displays e marcadores luminescentes.

5.3 ABERTURA VIA ÁCIDO CÍTRICO

Os resultados obtidos por meio da lixiviação com o ácido cítrico do anodo da bateria exaurida de Ni-MH foram caracterizadas tanto o gel precursor citrato quanto aos óxidos gerados via o tratamento térmico dos mesmos em diferentes temperaturas, 1123 K, 1373 K e 1473 K.

5.3.1 Caracterização do $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ e do material gel precursor citrato metálico via Síntese S2, por ICP-OES, FTIR, DRX, TG/DTG

Na Tabela 13, constam as concentrações ($mg \cdot L^{-1}$) dos metais extraídos da lixiviação do anodo da bateria de Ni-MH com o uso de ácido cítrico. O material é composto por Ni, Nd e La em maiores proporções. Identifica-se também traços de Al, Co, Fe Mn, Zn, Ce e Cu.

Tabela 13 - Concentração das espécies metálicas nos precursores de formiato de níquel e lantanídeo e formiato de lantanídeo via ICP-OES

Espécies Metálicas										
Gel Precursor Citrato Ni e TR										
	Ni	Nd	La	Al	Co	Fe	Mn	Zn	Ce	Cu
mg·L⁻¹	85,8	16,9	13	2	1,7	0,4	0,2	0,1	0,2	0,1

Fonte: Autor

Na Figura 48 (A e B) é possível observar o espectro de FTIR e suas atribuições vibracionais referente ao $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ e seu precursor proveniente do processo sol-gel via o método Pechini do anodo de bateria Ni-MH.

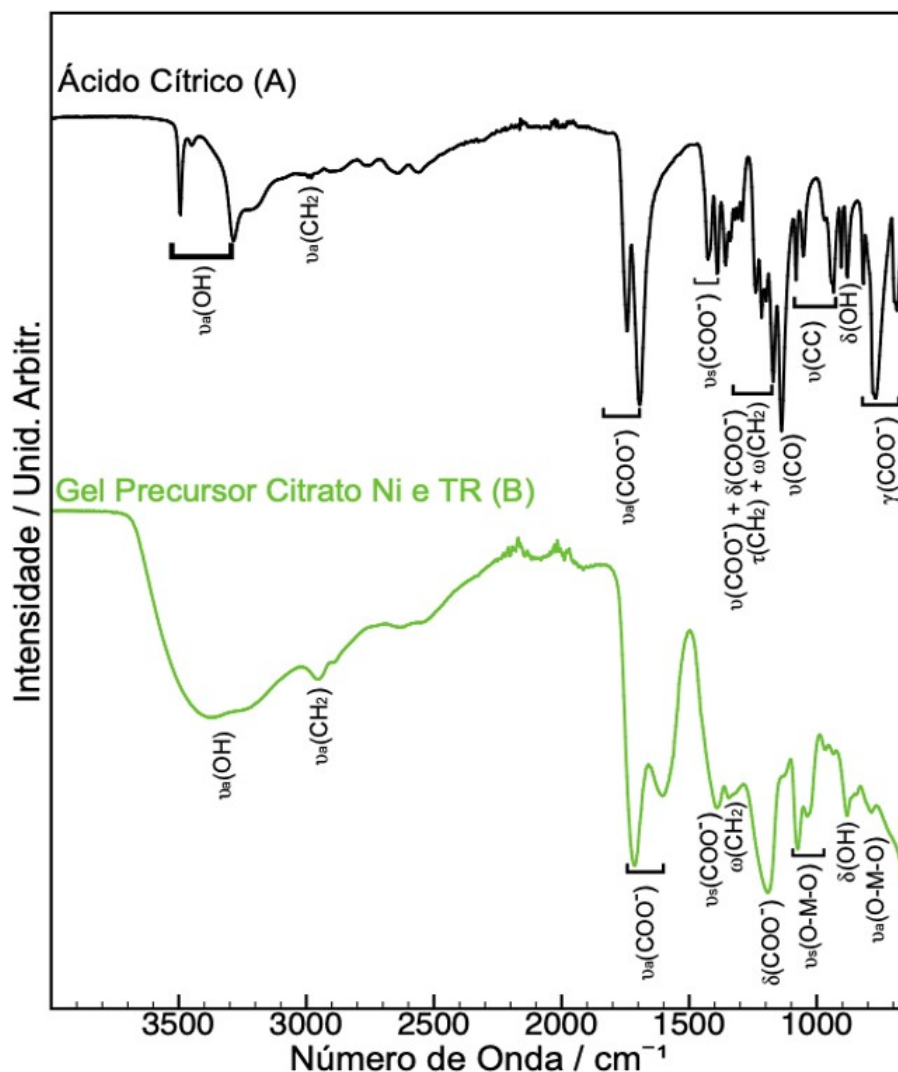


Figura 48 - Espectros de FTIR dos compostos do C₆H₈O₇ (linha preta) e do gel precursor de Ni e TR (linha verde)

Fonte: Autor

Na Figura 48, as bandas em 3494 e 3285 cm⁻¹ sugerem o estiramento vibracional ν_a(OH), em 2993 cm⁻¹ é o estiramento assimétrico ν_a(CH₂), em 1743 e 1694 cm⁻¹ são do estiramento vibracional ν_a(COO⁻) dele livre e ligação de hidrogênio respectivamente. Em 1427 e 1389 cm⁻¹, são as vibrações simétricas das ligações ν_s(COO⁻), podendo existir uma contribuição na intensidade da banda em 1389 cm⁻¹ proveniente da deformação, fora do plano, pela vibração por flexão do δ(CH₃). Em 1357, 1340 e 1292 cm⁻¹, são as deformações vibracionais dos grupos τ(CH₂), ω(CH₂) e δ(COO⁻) com ω(CH₃), na devida ordem.

Para 1239 cm^{-1} a contribuição vem dos modos vibracionais de estiramento e deformação dos grupos [$\nu(\text{COO}^-) + \delta(\text{COO}^-)$]. No entanto, as bandas 1216 e 1171 cm^{-1} são de deformação fora do plano por vibrações por flexão do tipo torção $\tau(\text{CH}_2)$ e deformação no plano pelo grupo $\delta(\text{COO}^-)$, respectivamente. Em 1138 cm^{-1} ocorre um estiramento do grupo $\nu(\text{CO})$. Os estiramentos vibracionais em 1082 cm^{-1} , 1053 , 934 , 904 cm^{-1} são referentes ao grupo $\nu(\text{CC})$; no entanto tem-se deformações vibracionais em 881 cm^{-1} , $\delta(\text{OH})$, em 818 , 770 e 686 cm^{-1} , são deformações fora do plano do grupo $\gamma(\text{COO}^-)$ (LIN-VIEN et al., 1991; PIRMIN C. FIDBER; GRAULE; LUDWIG J. GOUCKLER, 1996; BRANDÁN et al., 2011; BARUAH; DEKA; CHOWDHURY, 2014; SITUM et al., 2016).

Os deslocamentos e alargamentos das bandas correlatas do gel precursor citrato metálico de Ni e TR formado a partir da lixiviação do anodo das baterias de Ni-MH quando comparado com FTIR do ácido cítrico, onde o alargamento na região de 3400 cm^{-1} proveniente do estiramento vibracional $\nu_a(\text{OH})$ e o deslocamento e alargamento em 2951 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico $\nu_a(\text{CH}_2)$; outro alargamento e deslocamento de bandas nas regiões de 1713 e 1603 cm^{-1} sendo do estiramento vibracional $\nu_a(\text{COO}^-)$, em 1392 cm^{-1} está relacionado ao estiramento vibracional simétrico do grupo $\nu_s(\text{COO}^-)$. No entanto, para 1343 cm^{-1} , é observado a deformação vibracional do grupo $\omega(\text{CH}_2)$. Em 1191 cm^{-1} refere-se à deformação do grupo $\delta(\text{COO}^-)$ (BARUAH; DEKA; CHOWDHURY, 2014; SITUM et al., 2016; MISTRY, 2009). Em 1075 , 1034 e 968 cm^{-1} são estiramentos vibracionais provocados pelos íons metálicos do precursor citrato, referente ao grupo $\nu_s(\text{O-M-O})$, o valor 881 cm^{-1} é condizente ao modo de deformação do grupo $\delta(\text{OH})$ e 786 cm^{-1} é referente ao grupo $\nu_a(\text{O-M-O})$ promovido pelos íons metálicos (Lin-Vien, et al., 1991; Hong, et al., 2014).

Na Tabela 14 é possível observar os estiramentos e as deformações das respectivas frequências vibracionais produzidas no FTIR dos compostos de ácido cítrico e o citrato de Ni e TR.

Tabela 14 - Atribuição de modos vibracionais dos espectros FTIR das espécies químicas via síntese S2

Espécie Química - Número de Onda na Região do Infravermelho (cm^{-1})		
Ácido Cítrico	Gel Precursor Citrato de Ni e TR	Atribuições das Bandas
3494, 3285	3400	$\nu_{\text{a}}(\text{OH})$
2993	2951	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$
1743, 1694	1713, 1603	$\nu_{\text{a}}(\text{COO}^-)$
1427, 1389	1392, 1343	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1357		$\tau(\text{CH}_2)$
1340		$\omega(\text{CH}_2)$
1292		$\delta(\text{COO}^-) + \omega(\text{CH}_2)$
1239		$\nu(\text{COO}^-) + \delta(\text{COO}^-)$
1216		$\tau(\text{CH}_2)$
1171	1191	$\delta(\text{COO}^-)$
1138		$\nu_{\text{a}}(\text{CO})$
1082, 1053, 934, 904		$\nu(\text{CC})$
	1075, 1034, 986, 935	$\nu_{\text{s}}(\text{O-M-O})$
881	881	$\delta(\text{OH})$
818, 770, 686		$\delta(\text{COO}^-)$
	786	$\nu_{\text{s}}(\text{O-M-O})$

Fonte: Autor

Os difratogramas de raios X do ácido cítrico, seu gel precursor citrato metálico de Ni e TR estão ilustrados na Figura 49.

É possível perceber diferenças entre eles, indicando que não se trata de espécies isomorfas, porém cada um deles apresenta certa cristalinidade. Conforme a ficha PDF, adquirida pelo banco de dados do ICDD, pode-se visualizar o cartão PDF#15-0985, indicando o ácido cítrico, o reagente lixiviante do anodo da bateria de Ni-MH, onde o gel produzido apresenta um difratograma com baixa cristalinidade (amorfo), portanto não foi identificada fase cristalina no mesmo.

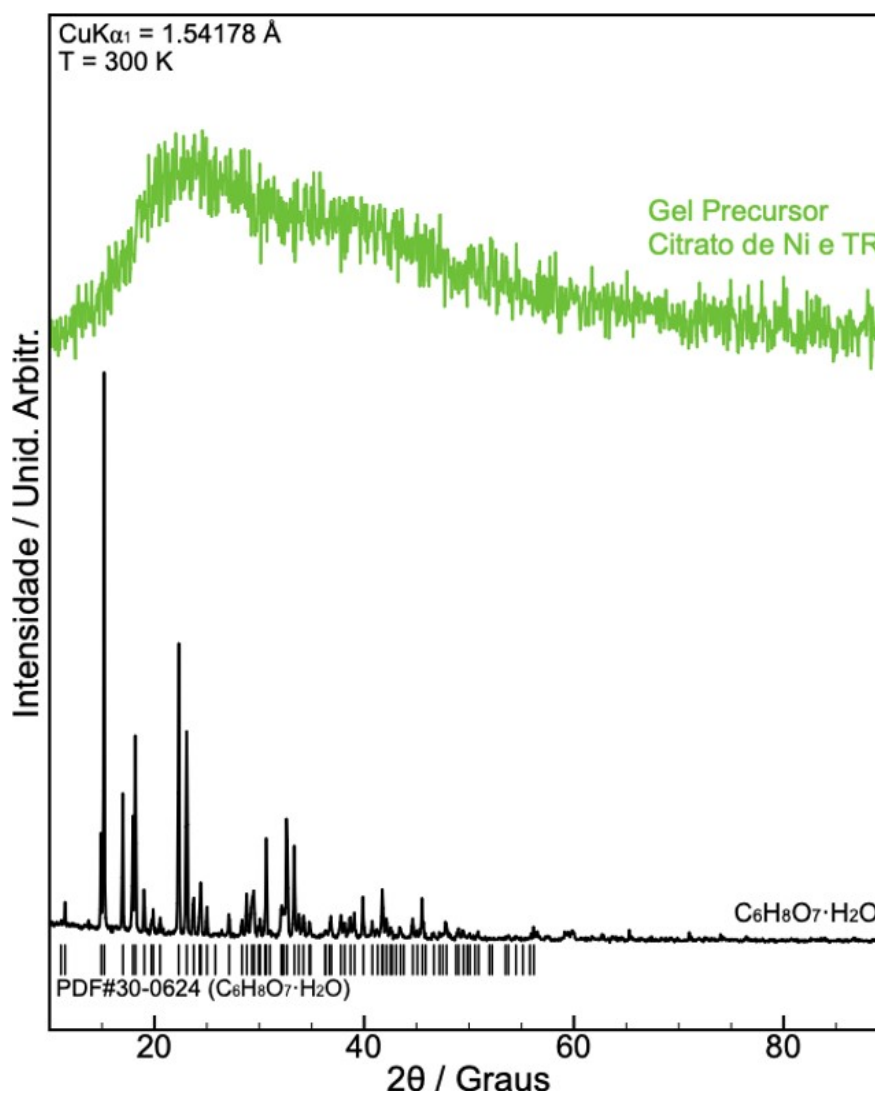


Figura 49 - DRX dos compostos $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (linha preta) e do gel precursor de Ni e TR (linha verde)
 Fonte: Autor

As curvas de TG/DTG, Figura 50, mostram que o $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ é estável termicamente até 438,2 K. No intervalo de 295,0-438,2 K nota-se uma perda de 7,8 %, possivelmente pela eliminação da molécula de água. Uma segunda perda acontece na faixa de 438,2-516,6 K representando perdas referentes à parte dos grupos carboxilatos, com 79,6 %. Uma terceira perda é observada na faixa de 516,6-1364,6 K, que corresponde aos grupos CO_2 , com perdas de massa de 12,7 %. Para o gel precursor citrato metálico (Ni e TR), é observado na mesma Figura 50 sua decomposição térmica, de maneira bem diferente da apresentada pelo ácido cítrico, sendo estável termicamente até os 370,3 K, visto que na faixa de 296,7-448,7 K (12,7 %) houve saída de água. No entanto, as próximas perdas são relativas aos grupos carboxílicos, se decompondo

onde são vistos quatro eventos: entre as faixas de temperaturas 448,7-578,1 K (40,2 %); 578,1-678,3 K (22,4 %); 678,3-1044,6 K (15,0 %); com 9,3 % de resíduo, o qual foi identificado no DRX.

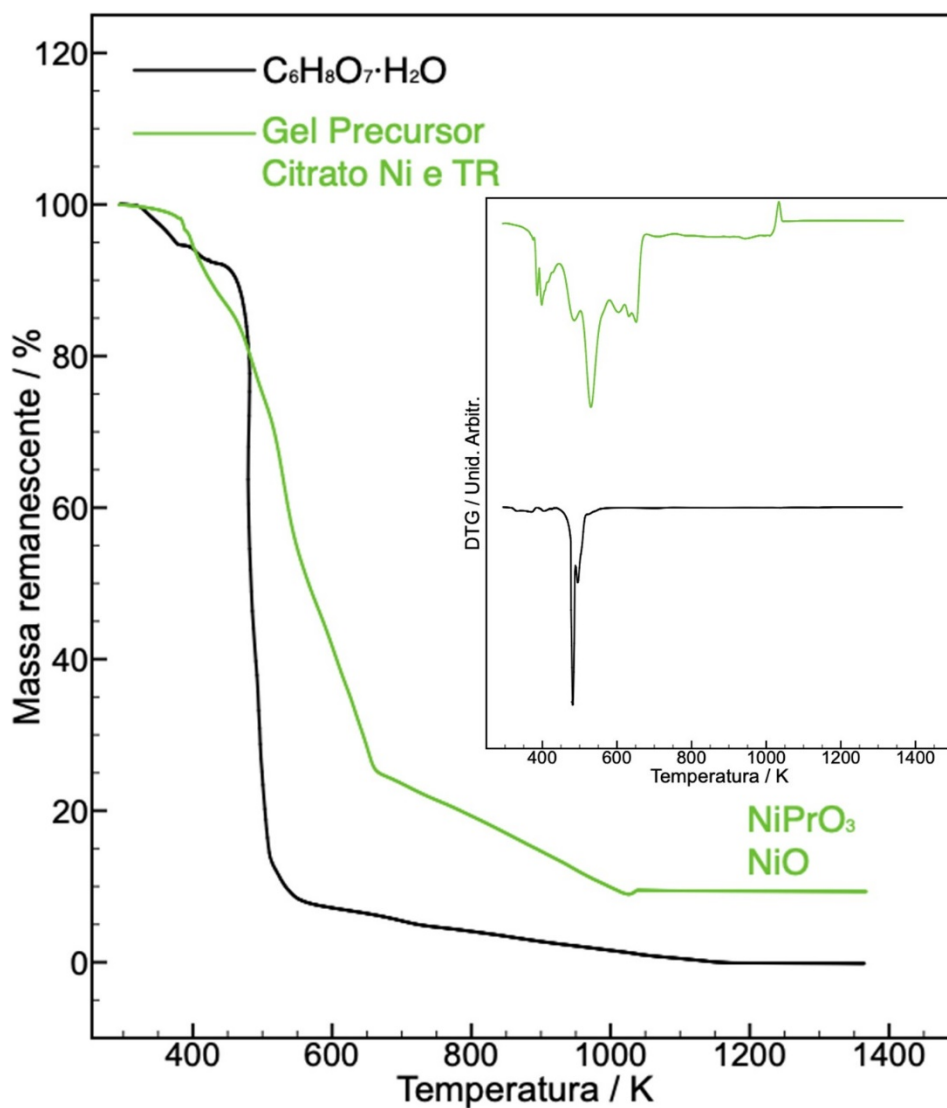


Figura 50 - Curvas TG/DTG sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) com taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ para $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (linha preta) e do gel precursor citrato de Ni e TR (linha verde)

Fonte: Autor

5.3.2 Caracterização por DRX, MEV e EDS dos óxidos de Ni e TR Obtidos após o tratamento térmico do gel precursor a 1123, 1373 e 1473 K

Na Figura 51, são observados os difratogramas dos óxidos formados a partir dos tratamentos térmicos, do material precursor, realizados entre a temperatura inicial de 298 K até atingir as temperaturas finais de 1123 K (tratamento térmico TT1), 1373 K (Tratamento térmico TT2) e 1473 K (Tratamento térmico TT3), numa taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ e em atmosfera de O_2 .

No óxido formado após o tratamento térmico TT1, do material precursor, observam-se as seguintes fases: NiPrO_3 (PDF#41-0473), NdNiO_3 (PDF#41-0344), NiO (PDF#00-047-1049) e LaNiO_3 (PDF#01-070-5757) sendo possível verificar os percentuais das fases de NiPrO_3 (49,4 %), NdNiO_3 (34,0 %), NiO (11,3 %) e LaNiO_3 (5,3 %).

Para o óxido formado no tratamento térmico TT2 destacam-se as fases: NiPrO_3 (PDF#41-0473), NiO (PDF#00-047-1049), LaNiO_3 (PDF#01-070-5757) e NdNiO_3 (PDF#01-075-5787), que para os quais foram determinados os percentuais das fases de NiPrO_3 (74,8 %), NiO (10,8 %), LaNiO_3 (7,6 %) e NdNiO_3 (6,8 %).

No tratamento térmico TT3 foi produzido um óxido contendo as seguintes fases: conforme as fichas NiPrO_3 (PDF#41-0473), NiO (PDF#00-047-1049), LaNiO_3 (PDF#01-070-5757), NdNiO_3 (PDF#01-075-5787), de maneira que determinaram-se os percentuais das fases em: NiPrO_3 (72,6 %), NiO (13,9 %), LaNiO_3 (7,5 %) e NdNiO_3 (6,0 %).

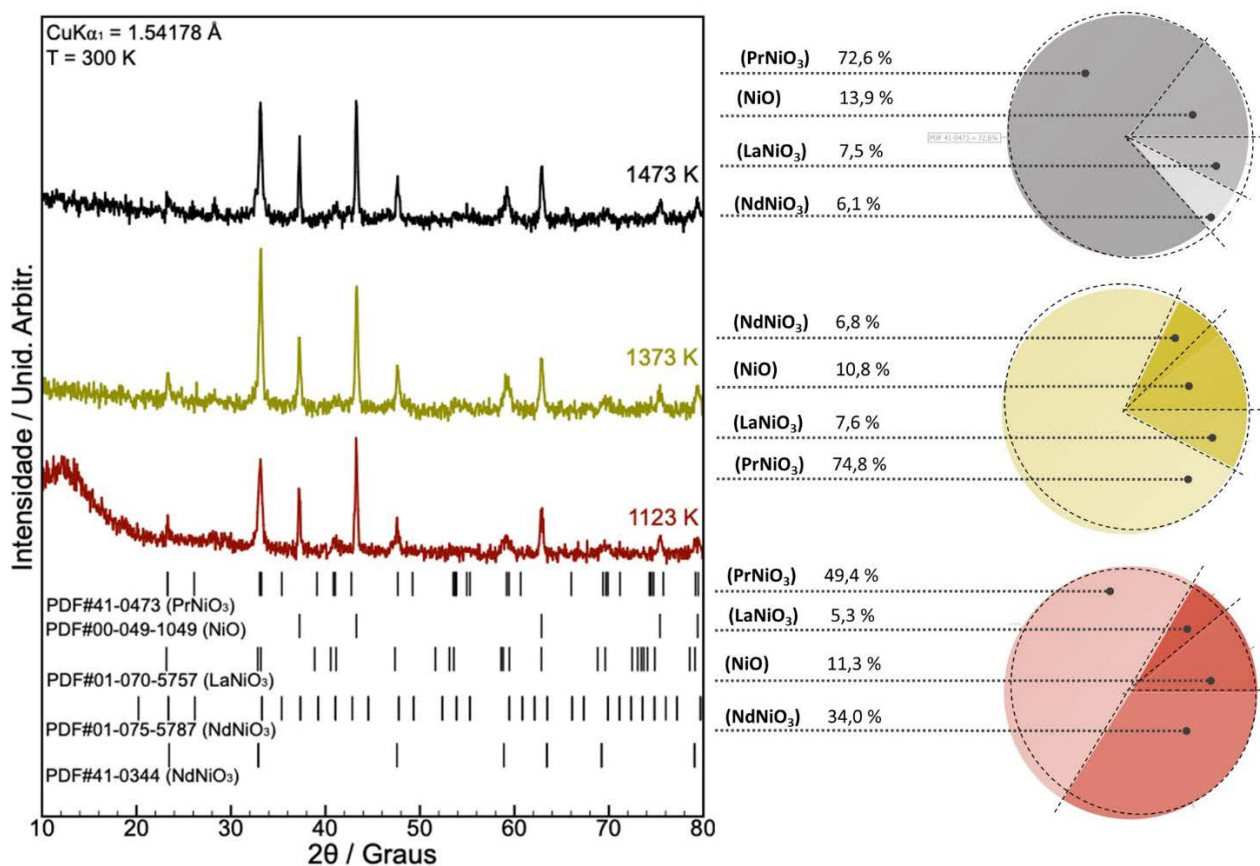


Figura 51 - DRX dos óxidos em 1123 K, 1373 K e 1473 K

Fonte: Autor

Na Figura 52, estão representadas as imagens obtidas, por MEV, do material precursor tratado em diferentes temperaturas. O tratamento térmico do material precursor à 1123 K (TT1), na Figura 52 (A e B), apresenta uma morfologia esfolhada, com cavidades como misturas de niquelatos de praseodímio e neodímio conforme determinado pelo DRX.

No caso dos óxidos formados no tratamento térmico do material precursor a 1373 K (TT2), o MEV, conforme a Figura 52 (C e D), revela uma morfologia bem semelhante ao TT1, de maneira que permanece a morfologia de cavidades na forma esfolhada, porém, esta imagem apresenta o niquelato de praseodímio e o óxido de níquel com as fases majoritárias, de acordo com o DRX da Figura 51, mostrada anteriormente. No entanto, a morfologia do óxido metálico, formado do tratamento térmico do material precursor realizado a 1473 K (TT3), também apresenta as cavidades, como mostram as imagens na Figura 52 (D e E). Em todas as amostras, nos diferentes

tratamentos térmicos, foi possível identificar uma morfologia com cavidades de aparência esponjosa.

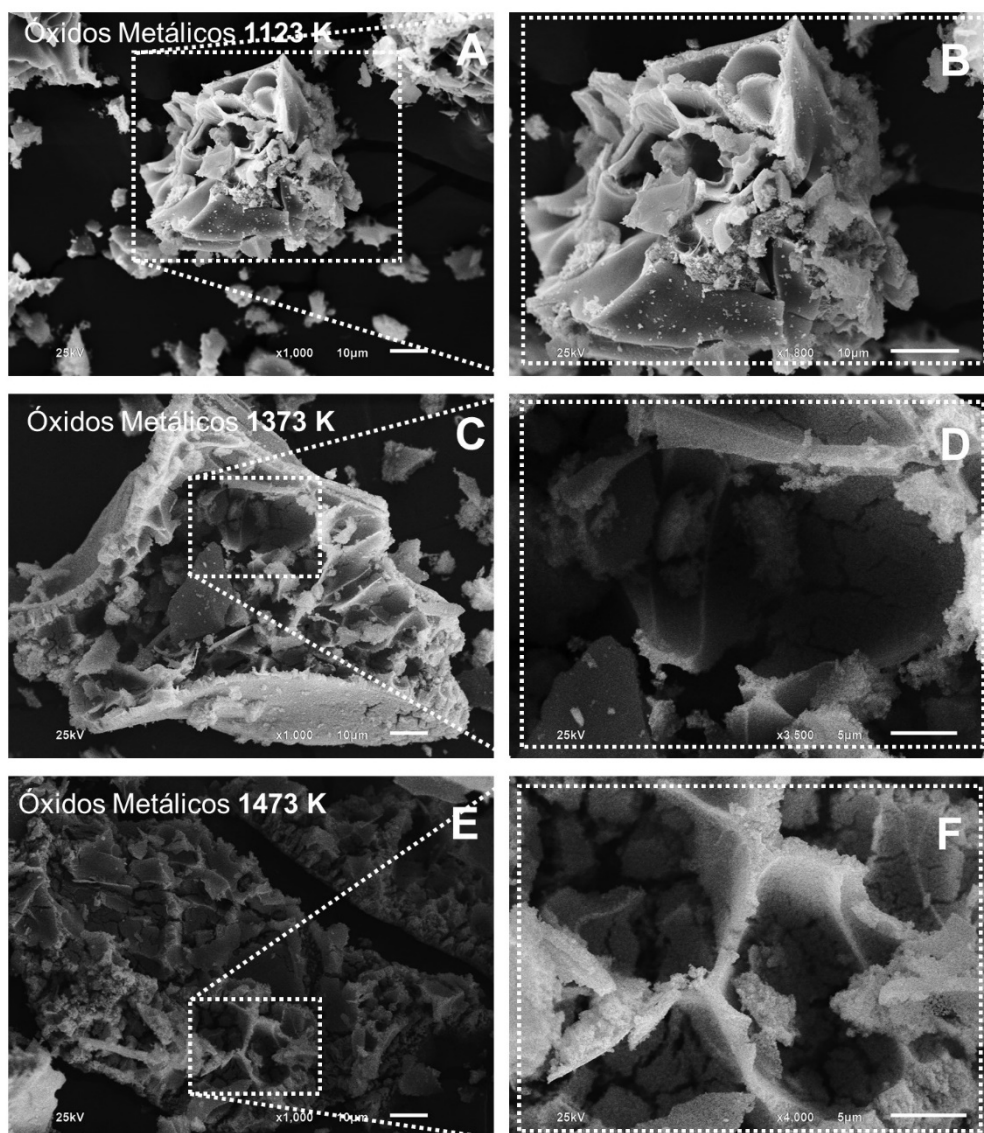


Figura 52 - Imagem de MEV dos óxidos pós tratamento térmico em 1123 K (A e B), 1373 K (C e D) e 1473 K (E e F)
Fonte: Autor

Para complementar a caracterização dos óxidos gerados pelo tratamento térmico em diferentes temperaturas de 1123 K (TT1), 1373 K (TT2) e 1473 K (TT3), foram feitas análises via EDS, por meio da imagem de mapeamento, sendo possível visualizar a uniformidade na distribuição do Ni, dos TR e do oxigênio em toda a morfologia observada na imagem obtida por MEV, Figuras 53, 54 e 55, respectivamente. O que é importante destacar, é que em todas as

amostras, os metais e o oxigênio estão dispersos somente no material analisado, caracterizando uma aparente homogeneidade dos metais em sua morfologia.

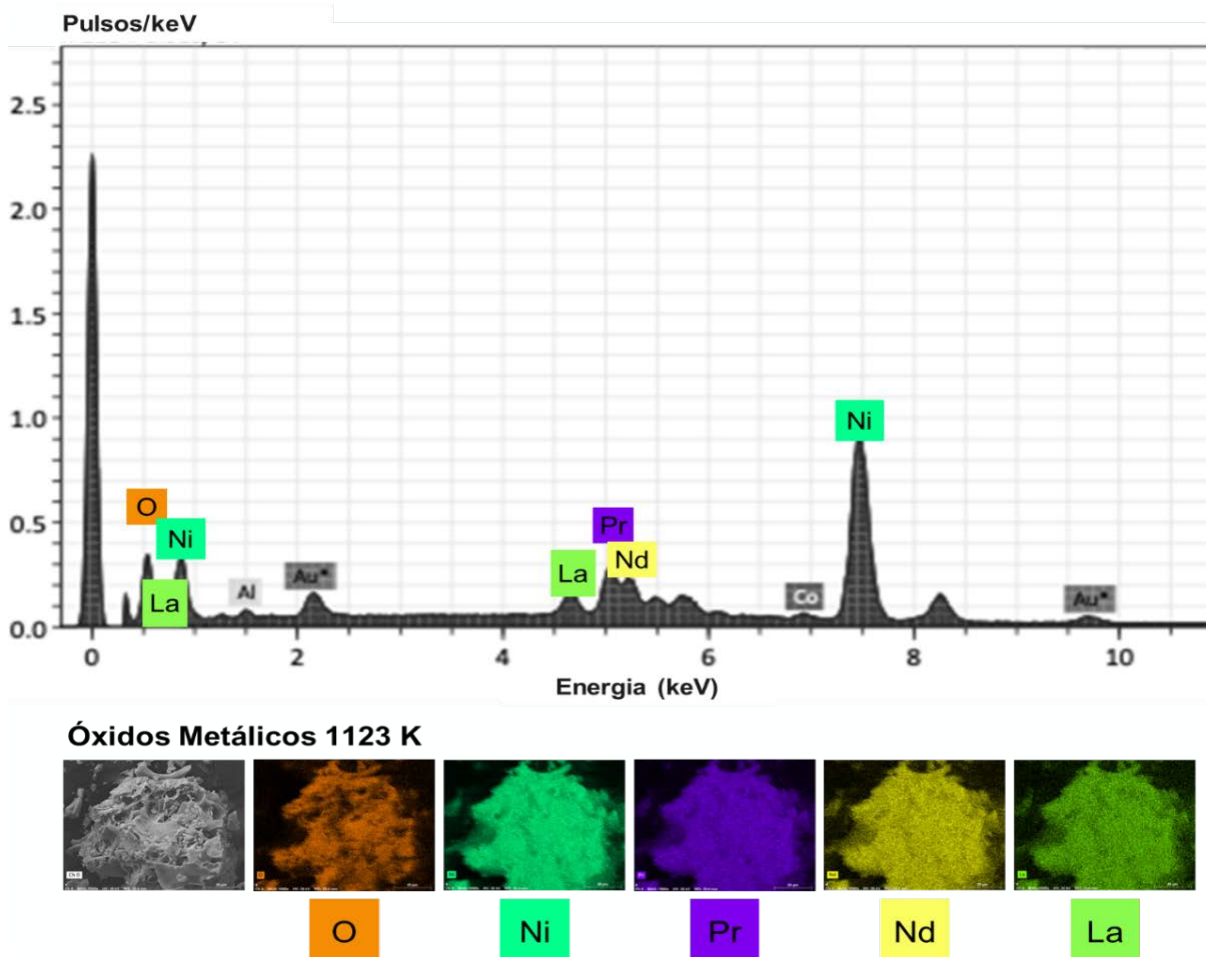
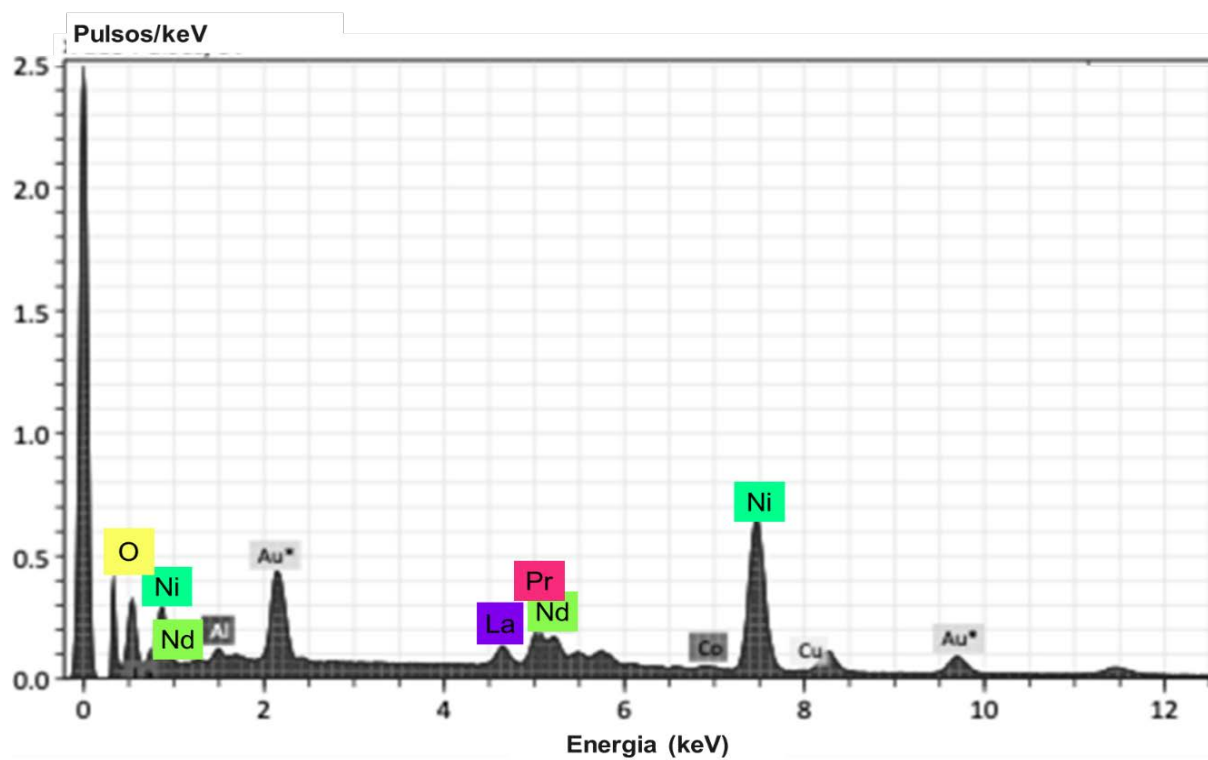


Figura 53 - EDS por meio de imagens de mapeamento dos Óxidos Metálicos 1123 K
Fonte: Autor



Óxidos Metálicos 1373 K

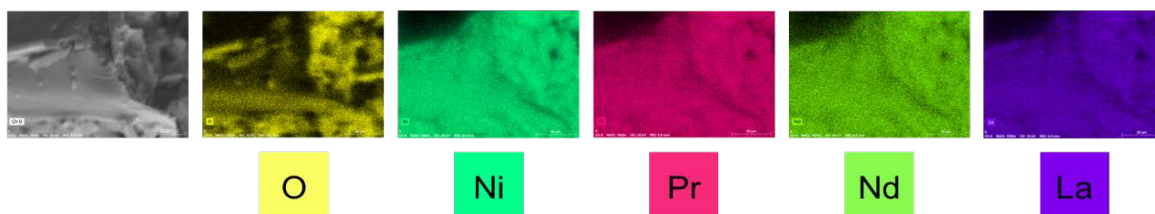
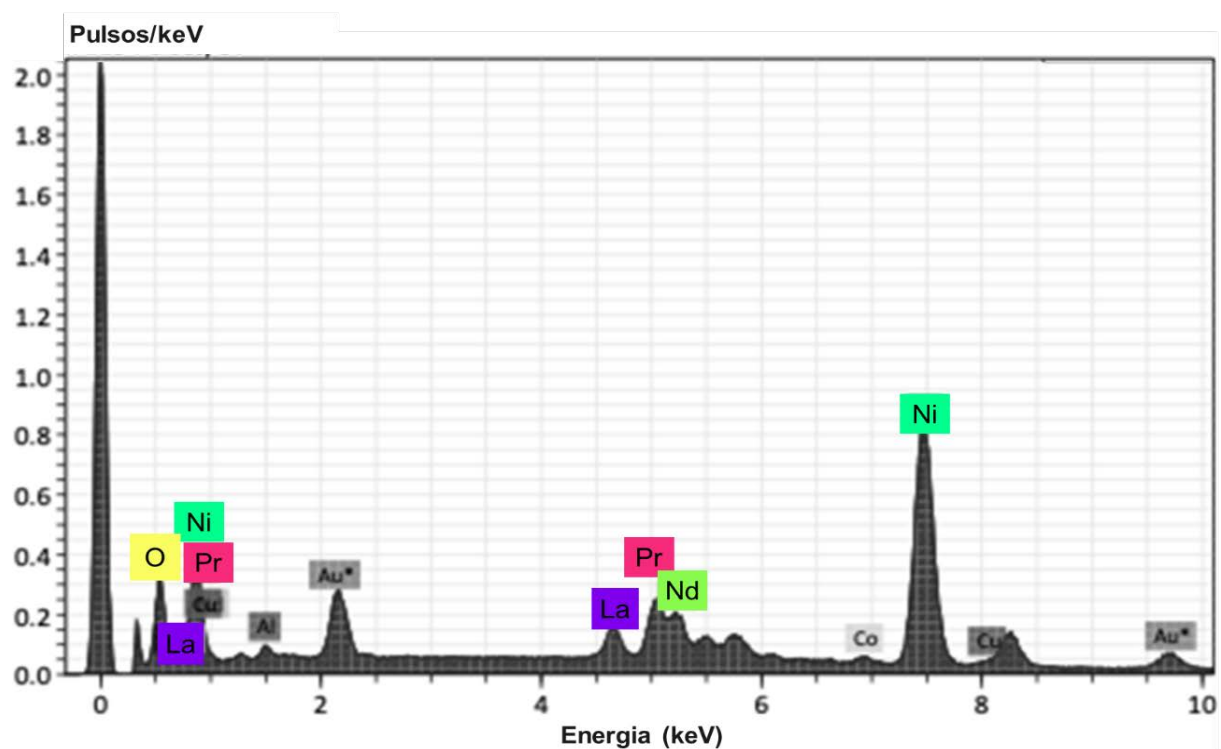


Figura 54 - EDS por meio de imagens de mapeamento dos Óxidos Metálicos 1373 K
Fonte: Autor



Óxidos Metálicos 1473 K

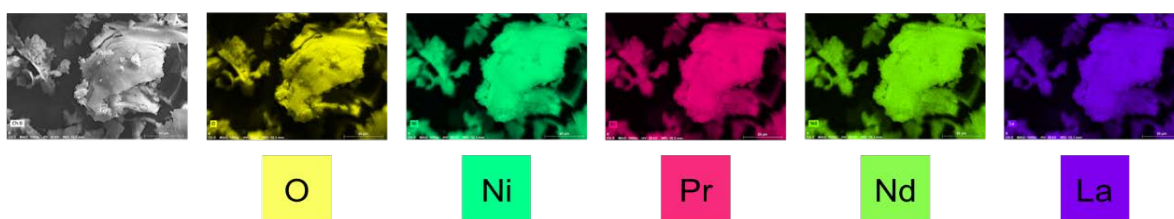


Figura 55 - EDS por meio de imagens de mapeamento dos Óxidos Metálicos 1473 K

Fonte: Autor

A análise semi-quantitativa via EDS realizada através das imagens de MEV determinou os percentuais dos metais lixiviados como Ni, Pr, Nd, La de oxigênio, vistos nas imagens de EDS. Esses valores corroboram com as análises por ICP-OES e também com a análise semi-quantitativa dos DRX realizada com o software Diffract EVA 4.3 da Bruker.

5.3.3 Discussões parciais referentes à síntese S2

É possível destacar que a rota de síntese via processo sol-gel, feita com a abertura do anodo da bateria Ni-MH utilizando ácido cítrico é uma maneira prática e menos agressiva de gerar materiais cerâmicos de níquel e terras raras (Lantânio, Praseodímio, Neodímio).

A lixiviação via processo sol-gel com o ácido cítrico gerou um gel precursor cerâmico de citratos com baixa cristalinidade (amorfo), entretanto, promissor para gerar materiais cerâmicos à base de níquel e TR, conforme DRX, na Figura 51.

Sendo assim, foi possível gerar fases dos óxidos com o tratamento térmico do gel precursor citrato, em diferentes temperaturas de 1123 K (TT1), 1373 K (TT2) e 1473 K (TT3), de forma a produzir as seguintes fases majoritárias: NiPrO₃ (49,4 %), NdNiO₃ (34,0 %), NiO (11,3 %) na temperatura 1123 K; NiPrO₃ (74,8 %), NiO (10,8 %), LaNiO₃ (7,6 %) para a temperatura de 1373 K; NiPrO₃ (72,6 %), NiO (13,9 %), LaNiO₃ (7,5 %) para a temperatura de 1473 K.

Os MEV mostram homogeneidade nos materiais, os óxidos produzidos em diferentes temperaturas (1123 K, 1373 K e 1473K) via o tratamento térmico do gel precursor, bem como nas morfologias que cada material adquiriu, observando-se uma predominância das morfologias com cavidades e morfologia esfolhadas e esponjosas de seções nanométricas, os quais se tornam apropriados para a área de catálise, de sensores de gases ou mesmo para capacitores e pseudocapacitores.

Por consequência, os EDS representaram, de maneira similar com os MEV, a homogeneidade na distribuição dos metais ao longo dos materiais, em seus óxidos, após seus respectivos tratamentos térmicos.

5.4 ABERTURA VIA ÁCIDO OXÁLICO

Nos resultados aqui obtidos, por meio da lixiviação com o ácido oxálico do anodo da bateria exaurida de Ni-MH, foram caracterizados tanto no precursor oxalato quanto aos óxidos gerados via o tratamento térmico dos mesmos em diferentes temperaturas, 1123 K, 1373 K e 1473 K.

5.4.1 Caracterização dos $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, precursor oxalato de Ni e TR via síntese S3, por FTIR, Raman, TG/DTG, DRX, MEV e EDS

Na Figura 56 (A e B) é possível observar o espectro de FTIR do ácido oxálico e do material precursor (oxalato metálico) proveniente do processo de coprecipitação do anodo de bateria Ni-MH. No espectro de FTIR do ácido oxálico, as bandas 3475, 3415 e 2641 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico O-H, $\nu_a(OH)$; em 1825, 1662 e 1614 cm^{-1} o estiramento assimétrico é do grupo C=O, $\nu_a(C=O)$; é possível observar ainda em 1437 cm^{-1} o estiramento simétrico $\nu_s(COH)$; em 1349 e 1234 cm^{-1} são deformações O-H, $\delta(OH)$; a banda 1114 cm^{-1} é o estiramento assimétrico do grupo $\nu_a(C-O)$ e em 720 cm^{-1} a deformação do $\gamma(COO)$ (BELLAMY; PACE, 1963; VILLEPIN; NOVAK; BOUGEARD, 1982; VILLEPIN; NOVAK; BOUGEARD, 1982; KAZUO NAKAMOTO, 2009).

Para o material precursor (oxalato metálico), observa-se o deslocamento e estreitamento de bandas como o estiramento assimétrico $\nu_a(OH)$ em 3376 cm^{-1} ; em 1743 e 1611 cm^{-1} , o estiramento assimétrico $\nu_a(C=O)$; a banda em 1455 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico $\nu_s(CO)$; em 1360, 1316 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico do grupo $\nu_s(C-O)$; em 1256 e 1200 cm^{-1} são da deformação $\delta(COO)$; em 1081, 1036 e 919 cm^{-1} é o estiramento simétrico da ligação oxo do grupo $\nu_s(O-M-O)$; em 881 cm^{-1} a deformação $\delta(OH)$, em 827, 795 e 742 cm^{-1} é o estiramento assimétrico da ligação oxo do grupo $\nu_a(O-M-O)$.

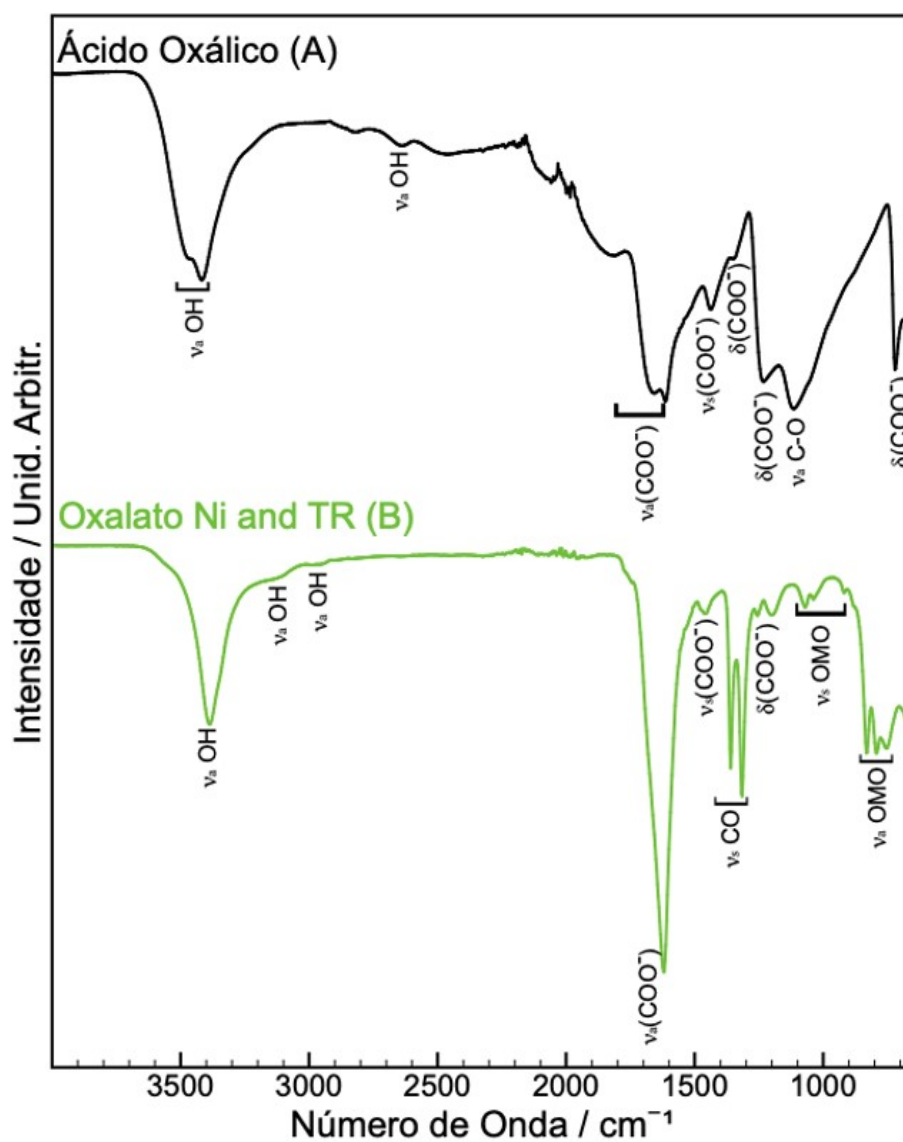


Figura 56 - Espectros de FTIR dos compostos do ácido oxálico (A, linha preta) e do precursor oxalato de Ni e TR (B, linha verde)

Fonte: Autor

Na Tabela 15 observa-se os estiramentos e as deformações das respectivas frequências vibracionais produzidas no FTIR dos compostos de ácido oxálico e o oxalato de Ni e TR.

Tabela 15 - Atribuição de modos vibracionais dos espectros FTIR das espécies químicas via síntese S3

Especie Química - Número de Onda na Região do Infravermelho (cm⁻¹)		
Ácido Oxálico	Oxalato de Ni e TR	Atribuições das Bandas
3475, 3415, 2641	3376, 2954, 2884	$\nu_a(\text{OH})$
1825, 1662, 1614	1743, 1611	$\nu_a(\text{COO}^-)$
1437	1455	$\nu_s(\text{COO}^-)$
	1360	$\nu_s(\text{CO})$
1349		$\delta(\text{OH})$
	1316	$\nu_s(\text{CO})$
	1256	$\delta(\text{COO}^-)$
1234		$\delta(\text{OH})$
	1200	$\delta(\text{COO}^-)$
1114		$\nu_a(\text{C-O})$
	1081, 1036, 919	$\nu_s(\text{O-M-O})$
	827, 795, 742	$\nu_a(\text{O-M-O})$
720		$\gamma(\text{COO}^-)$

Fonte: Autor

Os espectros Raman estão representados na Figura 57 (A e B). O ácido oxálico exibe bandas 3477 e 3433 cm⁻¹ as quais são relativas ao estiramento vibracional assimétrico O-H, $\nu_a(\text{OH})$; em 1740, 1692 e 1629 cm⁻¹ são relativas ao estiramento assimétrico do grupo, $\nu_a(\text{COO}^-)$; 1487 cm⁻¹ atribui-se ao estiramento vibracional $\nu(\text{C-C})$; é possível observar em 1446 cm⁻¹ o estiramento simétrico do grupo $\nu_s(\text{COO}^-)$; em 860 cm⁻¹ observa-se o estiramento vibracional do grupo $\nu(\text{C-C})$; em 564 cm⁻¹ ocorre a deformação vibracional no plano pelo grupo $\delta(\text{COO}^-)$; em 482 cm⁻¹ tem-se a deformação fora do plano do grupo $\delta(\text{COO}^-)$; as deformações vibracionais nas bandas 183, 154, 111 e 87 cm⁻¹ são do grupo $\delta(\text{COOH})$ [35-37], de acordo com a Figura 57 A.

Figura 57 B está representado o espectro Raman do material precursor (oxalato metálico) e nela são atribuídos os estiramentos e deformações vibracionais, em 3354, 2965 e 2890 cm⁻¹ ao estiramento assimétrico do grupo $\nu_a(\text{OH})$; as bandas em 1767, 1605 cm⁻¹ corresponde ao estiramento assimétrico do grupo, $\nu_a(\text{COO}^-)$; em 1479 e 1351 cm⁻¹ ocorre o estiramento simétrico do grupo $\nu_s(\text{COO}^-)$; as regiões 1090, 1017 e 926 cm⁻¹ são provenientes do estiramento simétrico vibracional da ligação oxo, pelo grupo $\nu_s(\text{O-M-O})$; em 851 cm⁻¹ temos a deformação vibracional do grupo $\delta(\text{COO}^-)$; as bandas 592, 542 e 292 cm⁻¹ são os estiramentos vibracionais

do anel M-O, pelo grupo $\nu(\text{M-O})$; os deslocamentos em 235, 140 e 107 cm^{-1} representam os estiramentos assimétricos do grupo $\nu_a(\text{O-M-O})$ [38-40]; conforme a Figura 57 B.

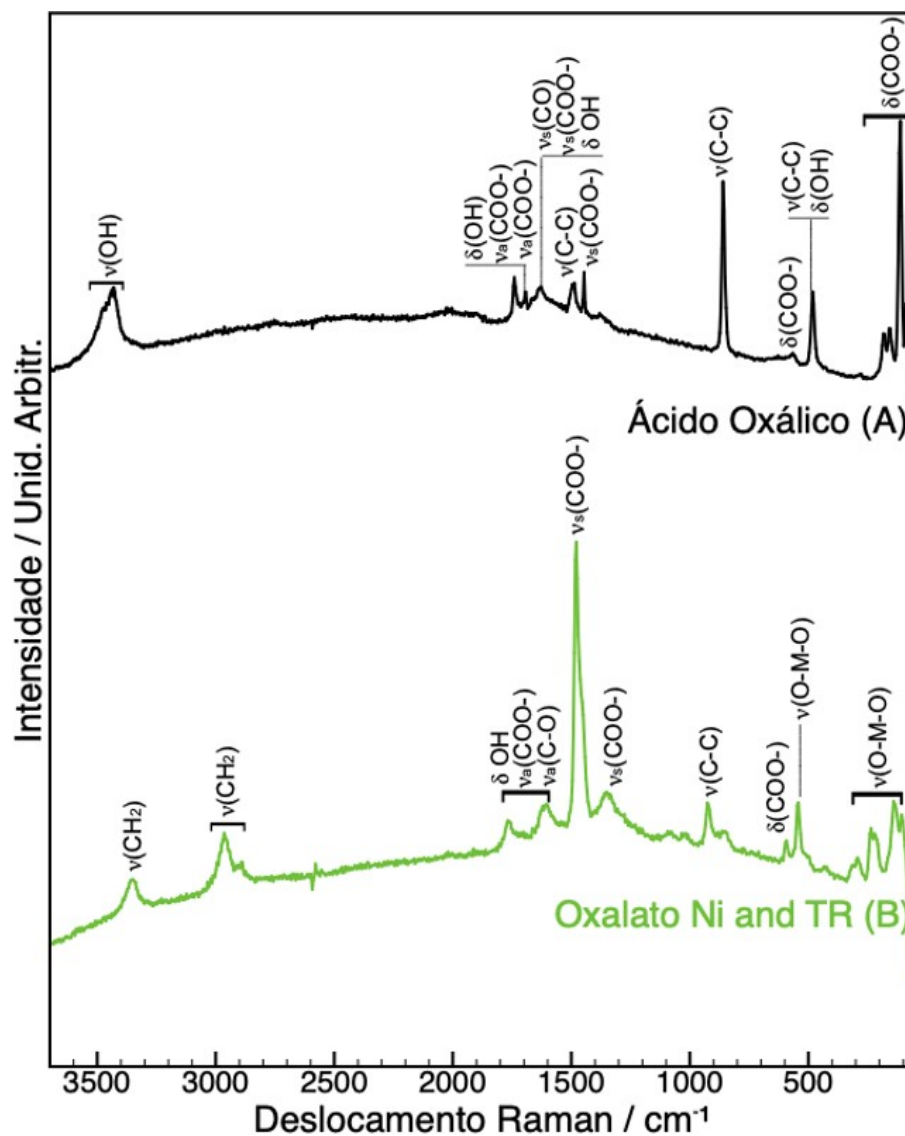


Figura 57 - Espectros de Raman dos compostos do ácido oxálico (A, linha preta) e do precursor oxalato de Ni e TR (B, linha verde)

Fonte: Autor

Na Tabela 16 é possível observar os estiramentos e as deformações das respectivas frequências vibracionais produzidas na espectroscopia Raman dos compostos de ácido oxálico e o precursor oxalato metálico.

Tabela 16 - Atribuição de modos vibracionais dos espectros Raman das espécies químicas via síntese S3

Espécies Químicas - Deslocamento Raman (cm ⁻¹)		
Ácido Oxálico	Oxalatos de Ni e TR	Atribuições das Bandas
3477, 3433	3347, 2965, 2890	$\nu_3(\text{OH})$
1740, 1692, 1629	1767, 1605	$\nu_3(\text{COO}^-)$
1487		$\nu_5(\text{C-C})$
1446	1479, 1351	$\nu_5(\text{CO})$
	1090, 1017, 926	$\nu_5(\text{O-M-O})$
860		$\nu_5(\text{C-C})$
	851	$\gamma(\text{COO}^-)$
	592, 542, 292	$\nu(\text{M-O})$
564		$\delta(\text{COO}^-)$
482		$\delta(\text{COO}^-)$
	235, 140, 107	$\nu_3(\text{O-M-O})$
183, 154, 111, 87		$\delta(\text{COO}^-)$

Fonte: Autor

Para análise da decomposição térmica do ácido oxálico e do material precursor foram realizadas as medidas TG/DTG. Na curva de TG, Figura 58, é observado que o ácido oxálico (linha preta) é estável termicamente até 365 K. A perda em massa referente a curva TG nos mostra um valor de 100 % de perda. Na Figura 58 verifica-se a existência de dois eventos de perda de massa, onde o primeiro acontece na faixa entre 291,6 a 386,9 K e para o segundo ocorre a 386,9 a 501,9 K; que correspondem à saída de moléculas de água e grupos carboxilatos. Para o material precursor (linha verde) é observado na Figura 58 que a sua decomposição térmica ocorre de maneira diferente no ácido oxálico, sendo estável termicamente até 428 K. Na Figura 58 B existem quatro eventos de perda de massa. O primeiro acontece na faixa entre 292 a 431 K, o segundo evento ocorre a 431 a 579,4 K, o terceiro será entre 579,4 a 712,8 K, por fim o quarto acontece em 712,8 a 851,3 K, com perdas de moléculas de água e grupos carboxílicos totalizando uma perda de massa de 64,0 %, porém, ainda existe um resíduo com 36,0 % m/m, o qual foi identificado por DRX.

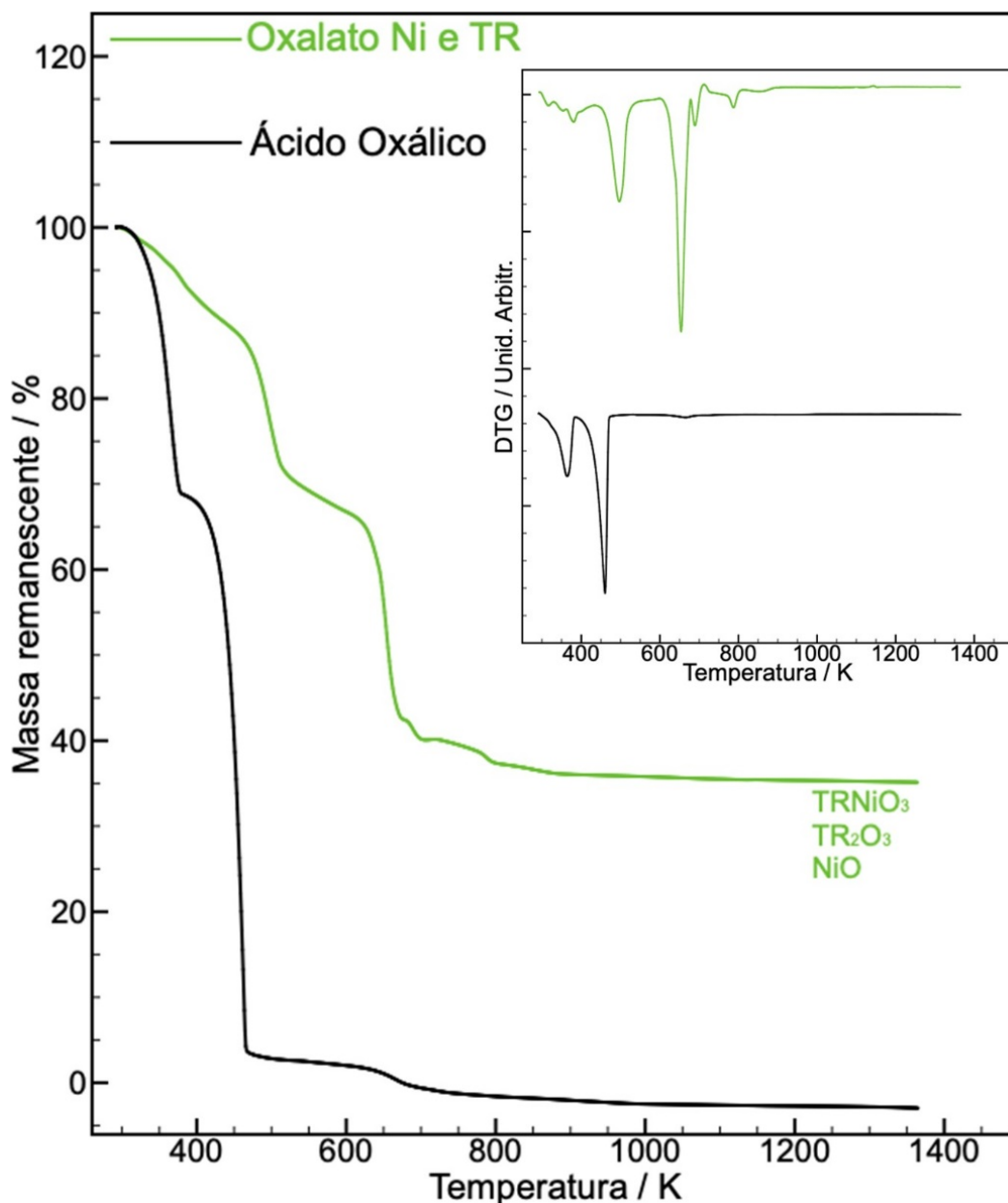


Figura 58 - Curvas TG/DTG sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) com taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ para ácido oxálico (linha preta) e do precursor oxalato de Ni e TR (linha verde)

Fonte: Autor

Os difratogramas do ácido oxálico $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (PDF#30-0624) e do precursor oxalato de Ni e TR podem ser observados na Figura 59. As fases cristalinas foram identificadas, segundo a base de dados do ICDD, como: $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (PDF#25-581), $Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (PDF#00-020-0964), $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (PDF#01-075-7132) e $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (PDF# 01-075-7079). O percentual das fases majoritárias para o oxalato de Ni e TR são: $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (60,1 %), $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (15,3 %), $Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (14,8 %), e $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (9,8 %). A caracterização das fases cristalinas confirmam as interações dos íons Ni^{2+} e TR^{3+} com o ligante oxalato. A lixiviação e a

reação do ácido oxálico com o anodo da bateria Ni-MH torna-se possível na produção de precursores cerâmicos.

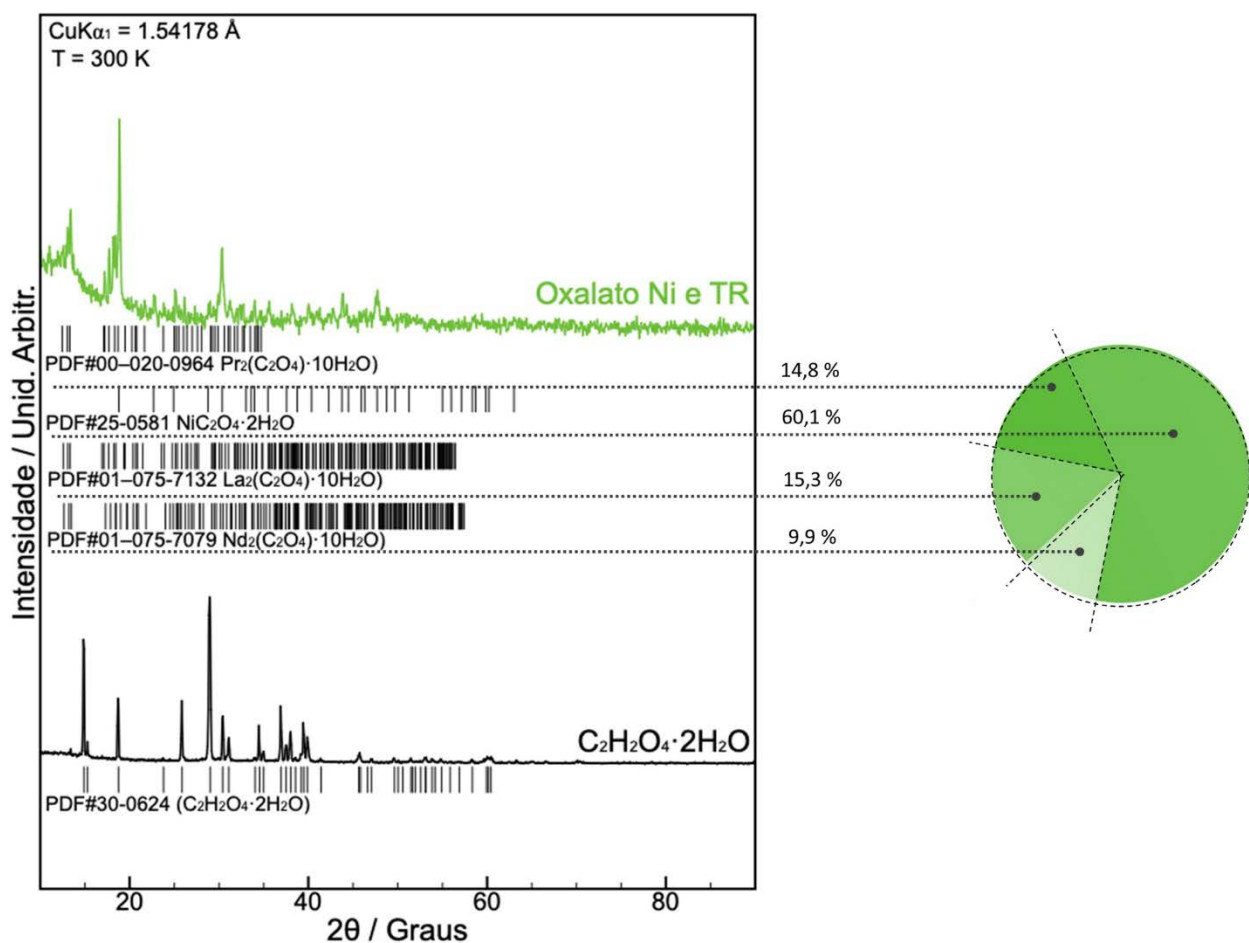


Figura 59 - DRX do ácido oxálico (linha preta) e o precursor oxalato de Ni e TR (linha verde)
Fonte: Autor

Para complementar a caracterização estrutural foram feitas as imagens por MEV para visualizar a morfologia do material precursor, (Figuras 60 A e 60 B). O material é homogêneo e com morfologia retangular de maneira a se formar um conglomerado.

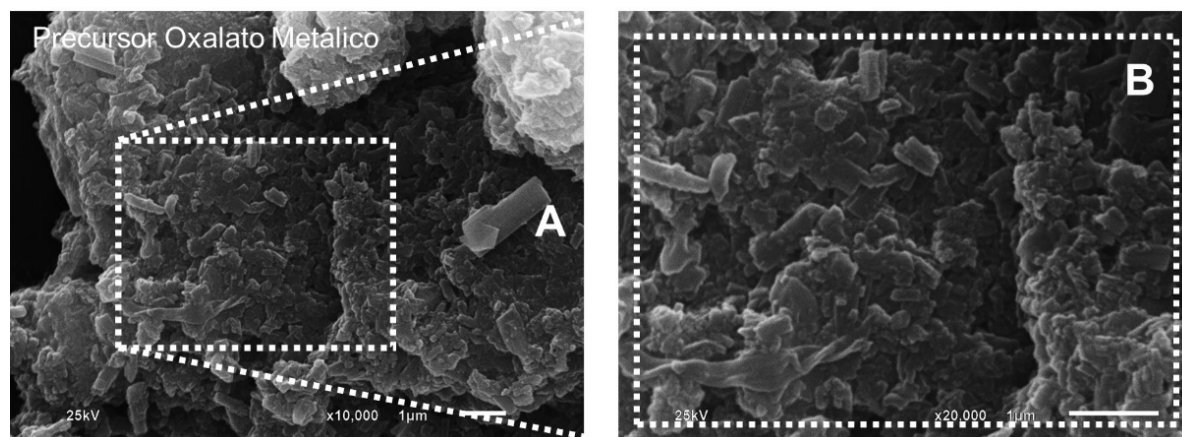


Figura 60 - MEV do $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{TR}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Autor

No EDS via imagem por mapeamento foi possível observar a distribuição do Ni, dos TR e do oxigênio em toda a morfologia observada pelo MEV, apresentando-se como um grande conglomerado uniformemente distribuído, como mostra a Figura 61.

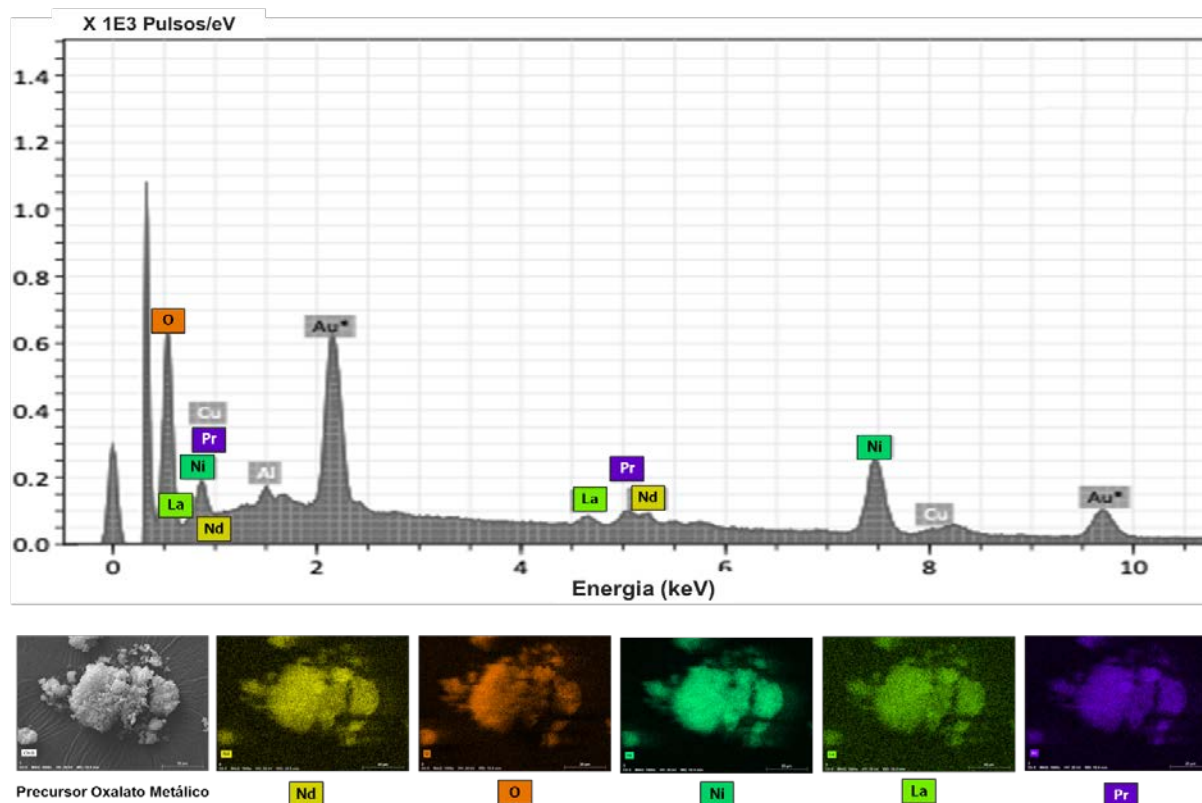


Figura 61 - EDS por meio de imagens de mapeamento do precursor oxalato de Ni e TR

Fonte: Autor

5.4.2 Caracterização por DRX, MEV, EDS e eletroquímica dos óxidos de Ni e TR obtidos após o tratamento térmico do material precursor a 1123, 1373 e 1473 K

Na Figura 62 são observados os difratogramas dos óxidos, formados a partir dos tratamentos térmicos do material precursor, realizados entre a temperatura inicial de 298 K até atingir a temperatura final de 1123 K (TT1), 1373 K (TT2) e 1473 K (TT3), numa taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ e em atmosfera de O_2 .

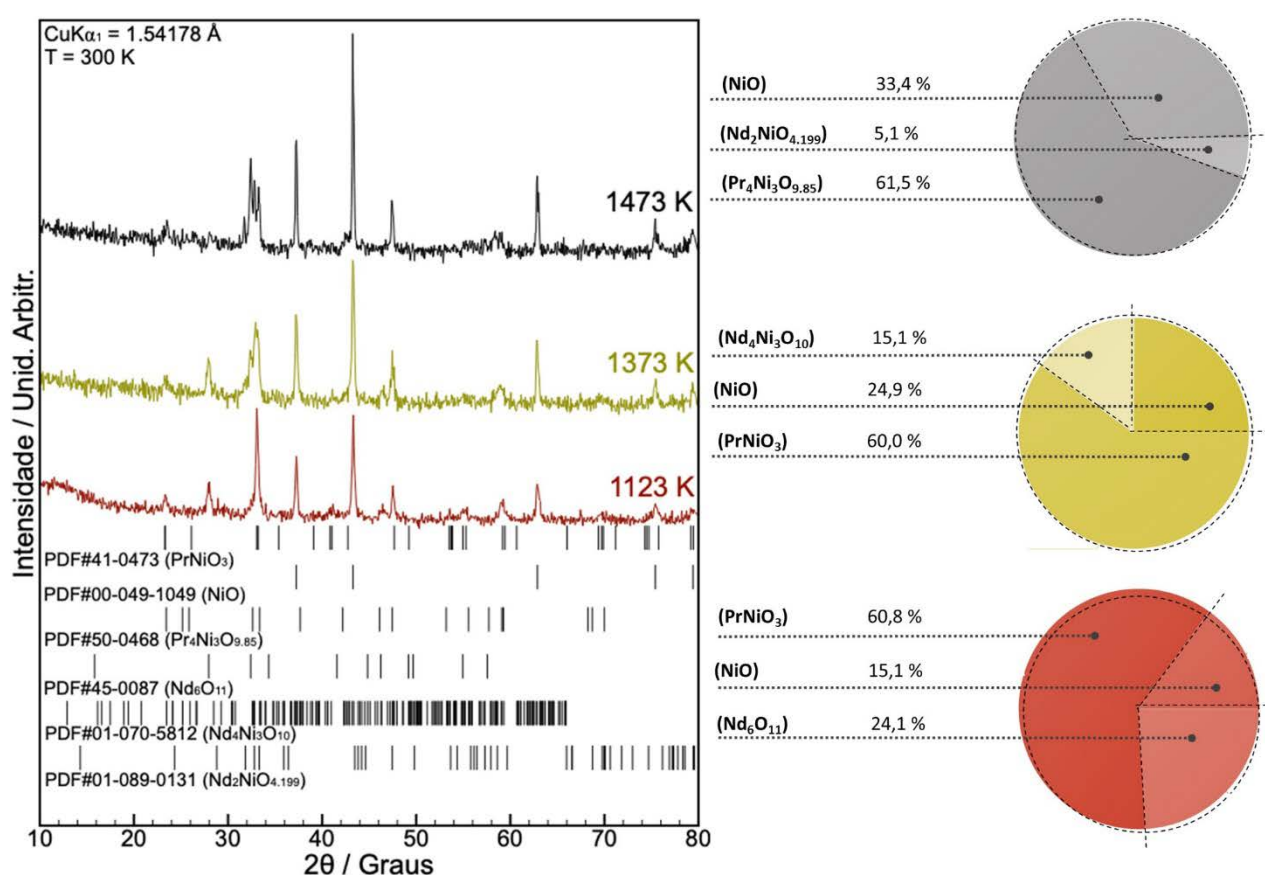


Figura 62 - DRX dos óxidos em 1123 K (linha bordô), 1373 K (linha aspargo) e 1473 K (linha preta)
 Fonte: Autor

No óxido formado após o tratamento térmico TT1 do material precursor observa-se as seguintes fases: NiO (PDF#00-047-1049), PrNiO₃ (PDF#41-0473) e Nd₆O₁₁ (PDF#45-0087) sendo possível verificar os percentuais das fases de PrNiO₃ (60,8 %), Nd₆O₁₁ (24,1 %), NiO (15,1 %).

O óxido formado no tratamento térmico TT2 contém as fases: NiO (PDF#00-047-1049), PrNiO₃ (PDF#41-0473), Nd₄Ni₃O₁₀ (PDF# 01-070-5812). Aqui verifica-se os percentuais das fases como sendo PrNiO₃ (60,0 %), NiO (24,9 %), Nd₄Ni₃O₁₀ (15,1 %).

No tratamento térmico TT3 foi produzido um óxido contendo as seguintes fases: conforme as fichas NiO (PDF#00-047-1049), Pr₄Ni₃O_{9,85} (PDF#50-0468) e Nd₂NiO_{4,199} (PDF#01-089-0131) os percentuais das fases são observados aqui como Pr₄Ni₃O_{9,85} (61,5 %), NiO (33,4 %), e Nd₂NiO_{4,199} (5,1 %). Observou-se também que existe uma maior formação das fases NiO e TRNiO₃, os niquelatos de TR, a medida que aumenta a temperatura do tratamento térmico.

Na Figura 63 estão representadas as imagens obtidas, por MEV, do material precursor, tratado em diferentes temperaturas. Para o tratamento térmico do material precursor à 1123 K (TT1), como mostra a Figura 63 (A e B), apresenta-se uma morfologia aglomerada com forma de bastões, sendo esta, misturas de óxidos metálicos como determinado pelo DRX.

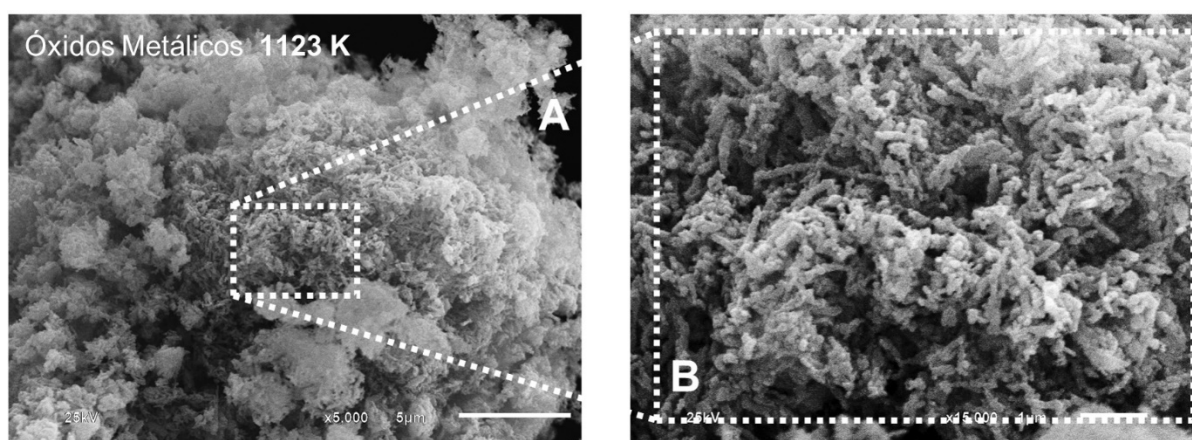


Figura 63 - MEV dos óxidos metálicos pós TT1 1123 K (A e B)
Fonte: Autor

No caso dos óxidos formado no tratamento térmico do material precursor a 1373 K (TT2), a morfologia mostrada pelo MEV, conforme a Figura 64 (A e B), revela um coalescimento das partículas e, desta forma, observa-se um maior aglomerado dos bastões formados.

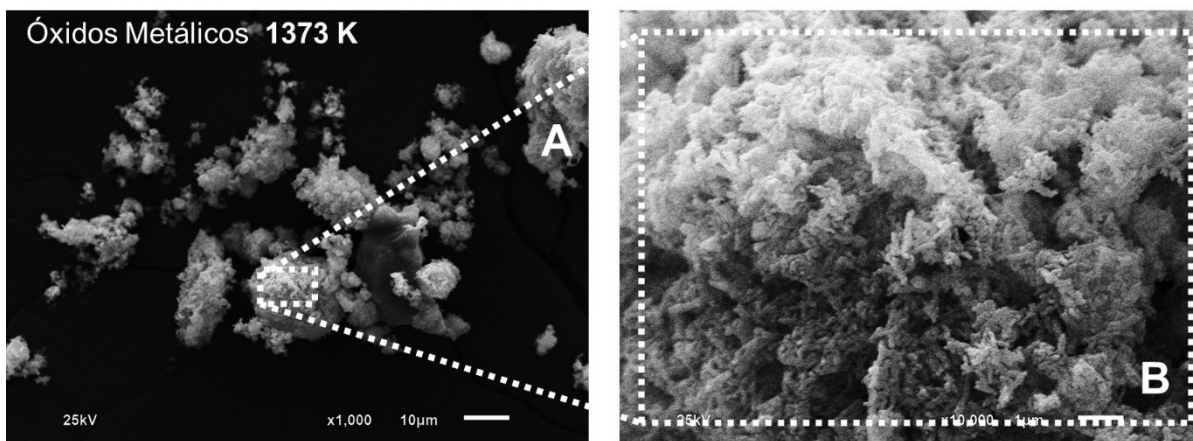


Figura 64 - MEV dos óxidos metálicos pós TT2 1373 K (A e B)

Fonte: Autor

A morfologia do óxido metálico formado do tratamento térmico do material precursor realizado a 1473 K (TT3) é mais coalescida, onde a imagem semelhante a de bastões está cada vez mais parecidas com a morfologia cabeça-pescoço, como mostram as imagens na Figura 65 (A e B).

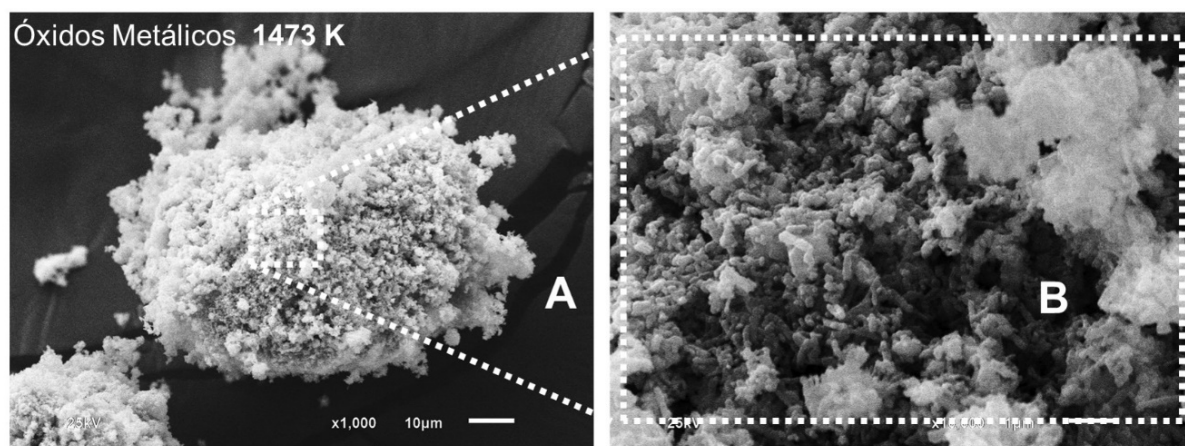


Figura 65 - MEV dos óxidos metálicos pós TT3 1473 K (A e B)

Fonte: Autor

Para complementar a caracterização dos óxidos em diferentes temperaturas, 1123 K (TT1), 1373 K (TT2) e 1473 K (TT3), foi feito o EDS através da imagem por mapeamento a distribuição

do Ni, dos TR e do O₂, onde a morfologia observada mostra um conglomerado das partículas, de acordo com as Figuras 66, 67 e 68, respectivamente.

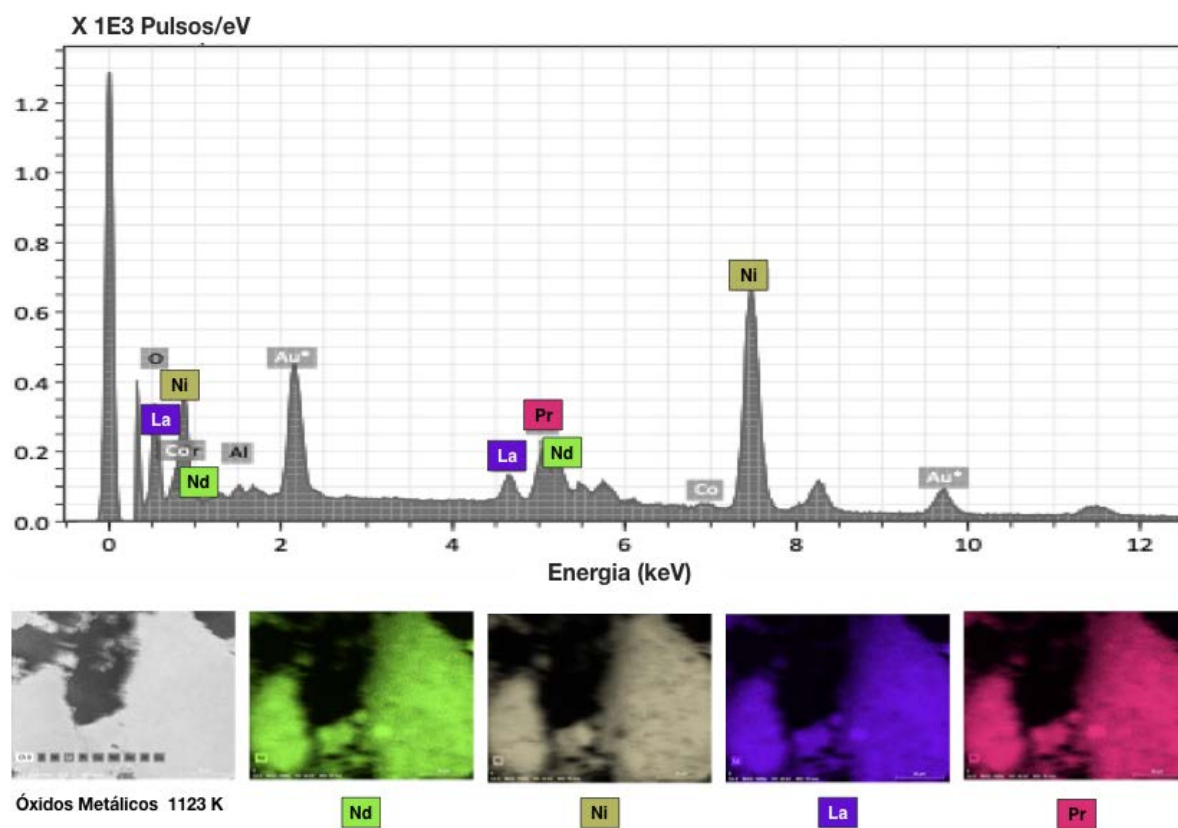


Figura 66 - EDS por meio de imagens de mapeamento do óxido pós TT1, 1123 K
Fonte: Autor

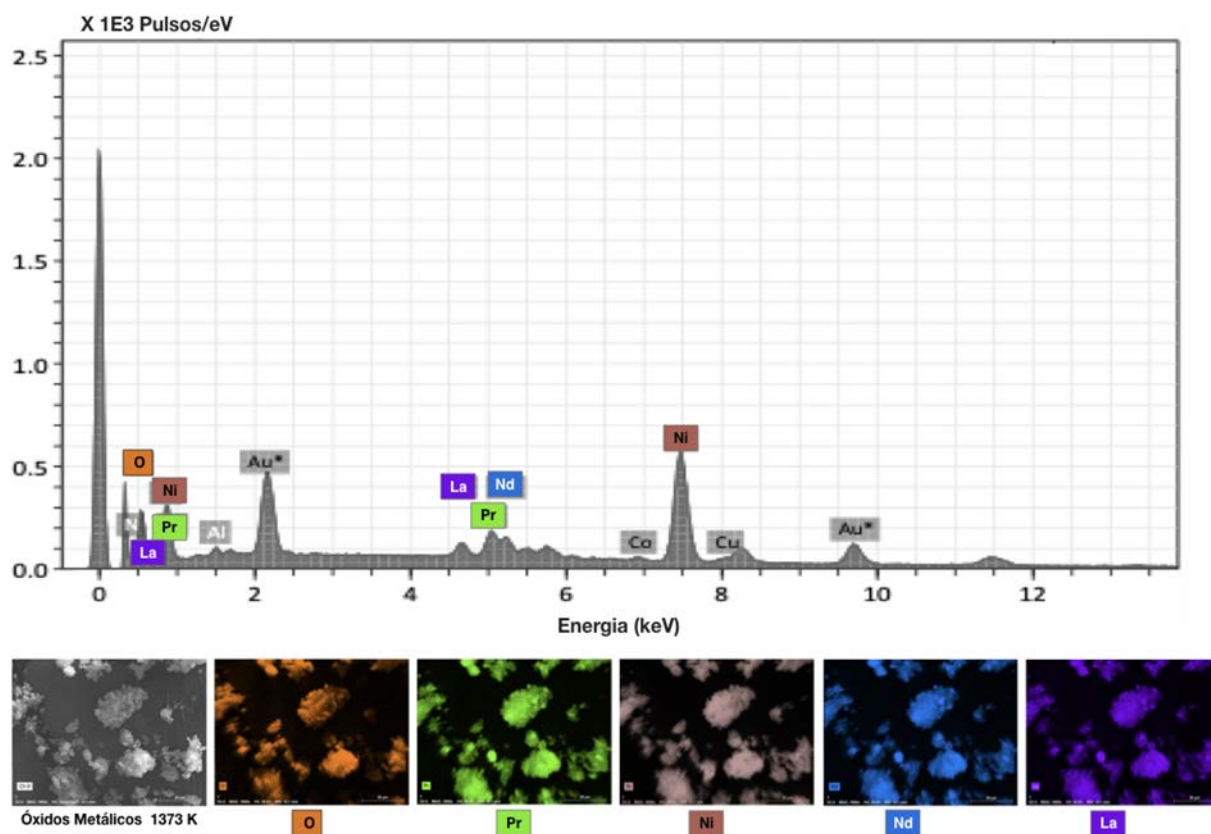


Figura 67 - EDS por meio de imagens de mapeamento do óxido pós TT2, 1373 K

Fonte: Autor

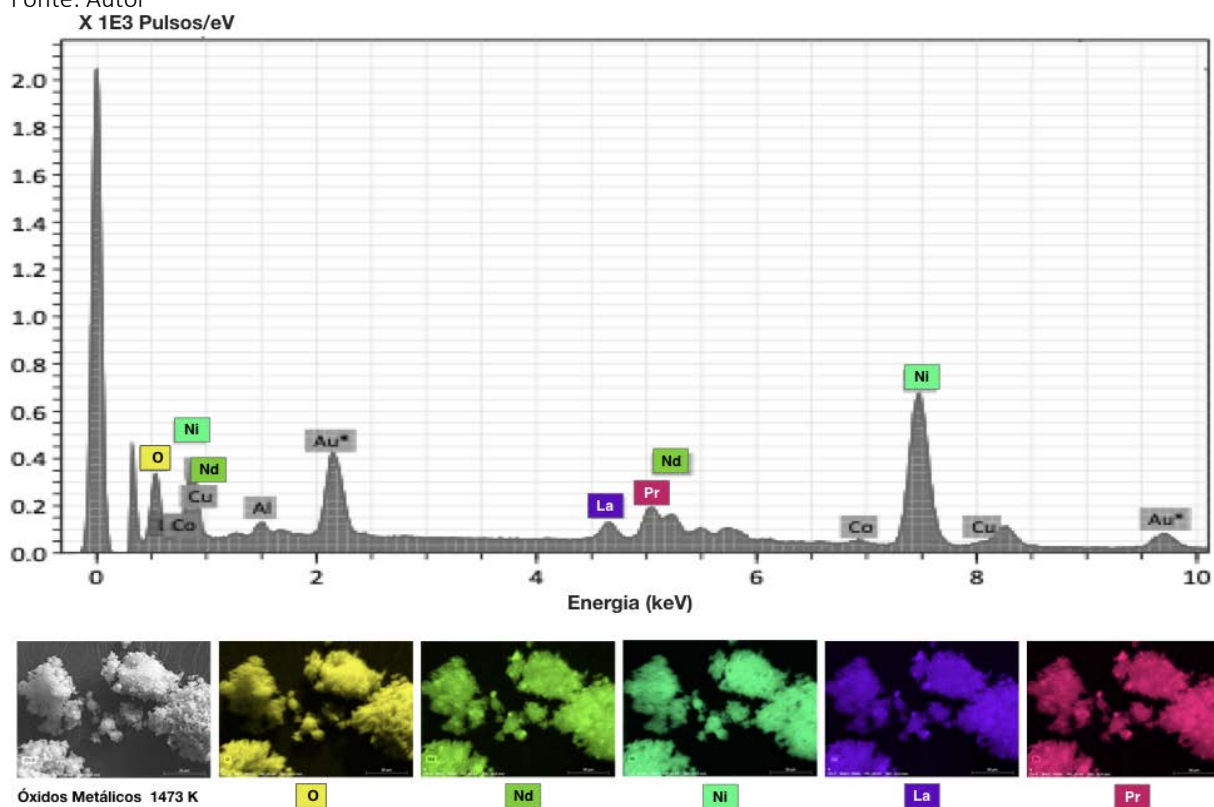


Figura 68 - EDS por meio de imagens de mapeamento do óxido pós TT3, 1473 K

Fonte: Autor

No entanto, destaca-se que em todas as amostras, os metais e o oxigênio estão dispersos de maneira bem uniforme ao longo de toda geometria morfológica do material analisado, de forma a caracterizar a homogeneidade dos metais em sua estrutura policristalina.

Através da análise semi-quantitativa via EDS realizada nas imagens de MEV, foi possível determinar os percentuais dos metais lixiviados como Ni, Nd, La de oxigênio. Esses valores acabam corroborando com as análises por ICP-OES e também com a análise DRX, realizada com o software Diffract EVA 4.3 da Bruker.

As voltametrias cíclicas dos óxidos de Ni e TR formados após os tratamentos térmicos do material precursor nas temperaturas de 1123 K, 1373 K e 1423 K estão representadas na Figura 69 A. Nos voltamogramas cíclicos não são observados picos de oxidação ou de redução que caracterizam os processos Faradaicos. Os perfis dos voltamogramas cíclicos da Figura 69 A são característicos de capacitores de dupla camada elétrica. Os ciclos de carga e descarga galvanostáticos foram realizados para analisar a influência da temperatura na capacitância e eficiência de carga dos óxidos de Ni e TR formados nos tratamentos térmicos do material precursor nas temperaturas de 1123 K, 1373 K e 1423 K, Figura 69 B, C e D, respectivamente.

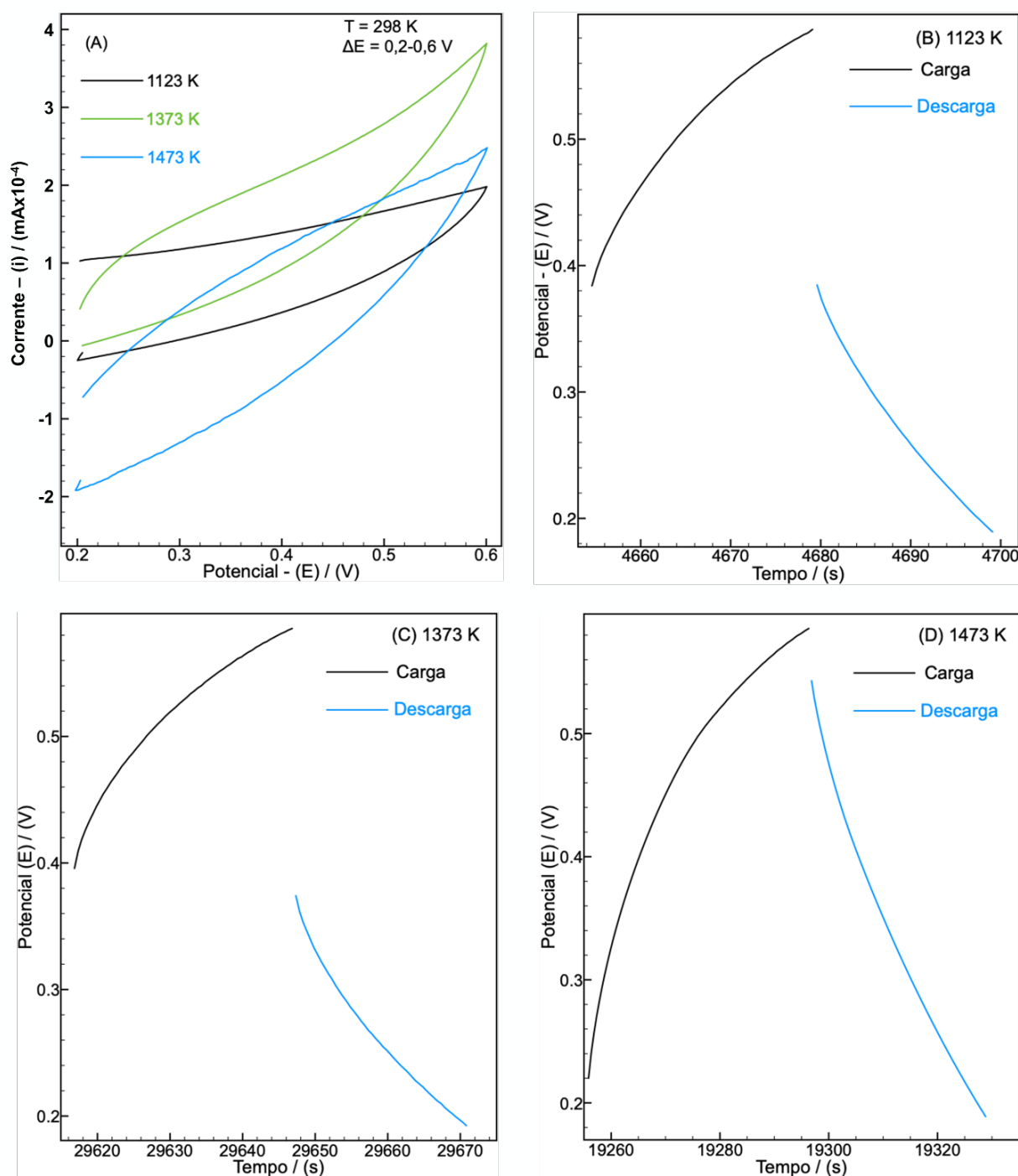


Figura 69 - Cronopotenciometria dos óxidos formados pelos tratamentos térmicos em 1123 K, 1373 K e 1473 K

Fonte: Autor

Na cronopotenciometria dos óxidos formados pelos tratamentos térmicos em 1123 K, 1373 K e 1473 K é constatado que o tempo de descarga (t_d), obtido pela equação (35), aumenta à medida que aumenta-se a temperatura, sendo assim, a capacitância, de forma análoga, aumenta com a temperatura, calculado de acordo com a equação (36).

Os valores da eficiência de carga e da capacitância calculados de acordo com a equação (36) e obtidos após a estabilização dos eletrodos (100 ciclos de carga e descarga) são apresentados na Tabela 17. Constata-se que a capacitância e a eficiência de carga aumentam com o aumento da temperatura. Um fator importante que deve ser considerado é a morfologia dos óxidos. Nas Figuras 63, 64 e 65 verificou-se que, por causa do coalescimento das partículas, a medida que a temperatura aumenta, ocorre uma diminuição dos poros e microporos dos óxidos. Esse comportamento deveria provocar a diminuição da capacitância e da eficiência de carga com o aumento da temperatura, contudo, esse comportamento não foi obtido experimentalmente (Tabela 17). Outro fator preponderante na determinação da capacitância e eficiência de carga é a capacitância e a eficiência de carga com a composição dos óxidos determinada por DRX (Figura 62). Observa-se que, a partir do aumento da temperatura do tratamento térmico, ocorre também um aumento da fase de óxido de níquel. Desta forma, o crescimento em proporção da fase de óxido de níquel nas amostras é o fator preponderante para que ocorra o aumento da capacitância e da eficiência de carga com o aumento da temperatura.

Foi possível, então, calcular a eficiência de carga dos materiais, observadas pela difusão de carga originada na dupla camada elétrica promovida pelos óxidos em contato com o eletrólito, segundo equação (37).

$$t_d = (t_f - t_i) \quad (35)$$

Onde, t_f é o tempo final de descarga e t_i o tempo inicial da descarga.

$$C = \frac{It_d}{m\Delta E} \quad (36)$$

Onde, C é a capacitância, I é a corrente, t_d é o tempo da descarga, m a massa do material, ΔE é a variação de potencial.

$$e_{carga} = \frac{t_c}{t_d} \times 100 \quad (37)$$

A Tabela 17 ilustra a capacitância e eficiência de carga dos materiais.

Tabela 17 - Capacitância e eficiência de carga dos materiais

Temperatura (K)	Capacitância C (F/g)	Tempo de Descarga Td (s)	Tempo de Carga Tc (s)	Eficiência de Carga e_{carga} (%)
1123	100	19	24	79,2
1373	126,3	24	30	80
1473	173,7	33	40	82,5

Fonte: Autor

Para complementar a caracterização eletroquímica dos óxidos de Ni e TR foram feitas medidas de espectroscopia de impedância. Os espectros de impedância eletroquímica, no intervalo de frequência estudado (10 kHz-10 mHz) apresentam um semi-círculo distorcido na região de alta frequência (destaque na Figura 70). Na região de baixa frequência, observa-se um comportamento linear característico de processo controlado por difusão. Os circuitos equivalentes, correspondentes aos espectros de impedância, são do tipo RW(CPE), onde R é a resistência de polarização nos poros, W a impedância de difusão de Warburg nos poros e CPE a capacitância nos poros. Com o aumento da temperatura de 1123 K para 1373 K ocorre diminuição de R, W e do CPE, de acordo com a Figura 70 A e B.

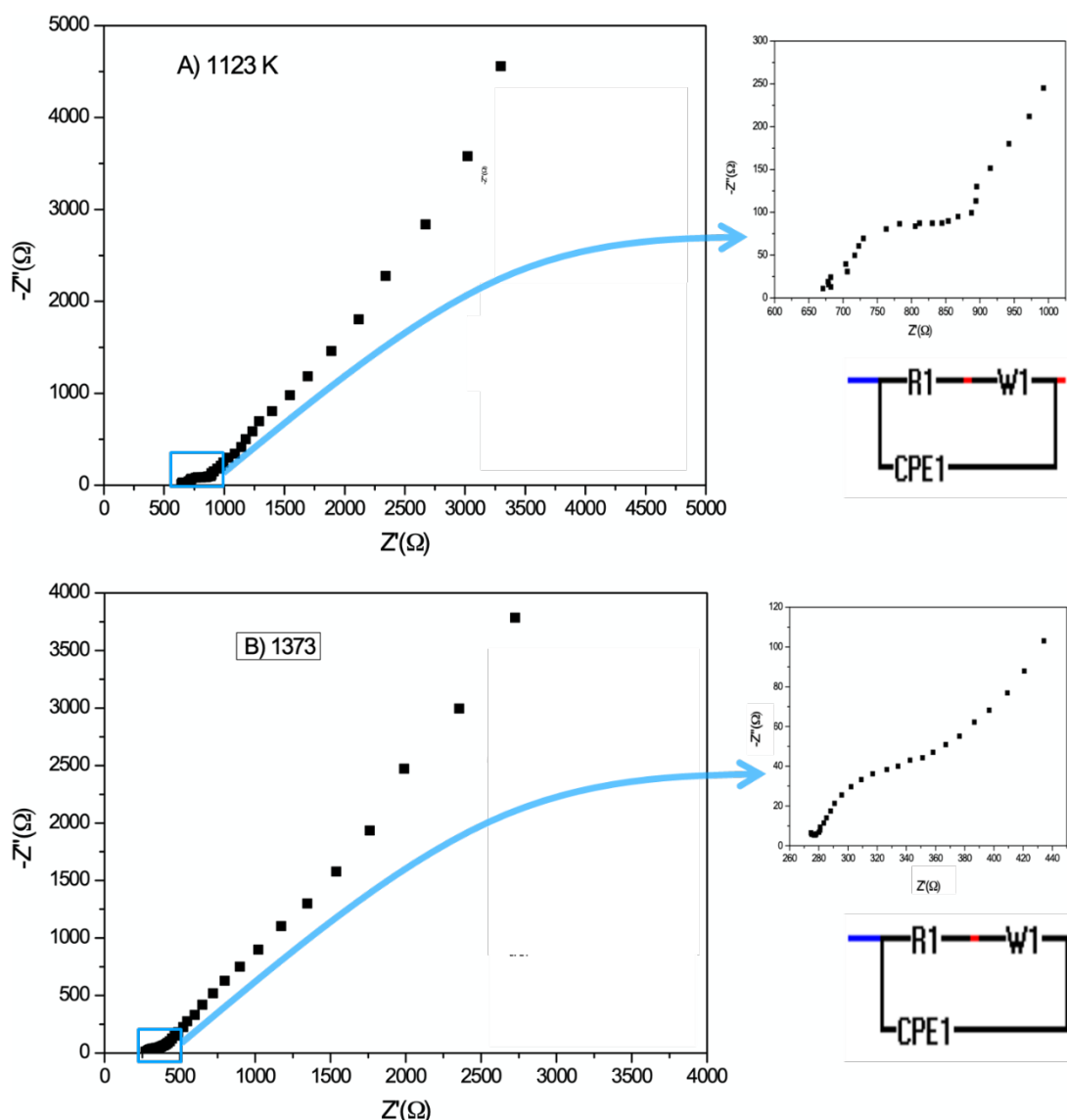


Figura 70 - Espectros de impedância eletroquímica dos óxidos na temperatura de 1123 K e de 1373 K

Fonte: Autor

O que se observa é a tendência no aumento das fases níquelato à medida que aumenta a temperatura e, conseqüentemente, ocorre um aumento da fase de NiO em 1473 K, conforme o DRX, Figura 62. É sabido que à medida que a temperatura aumenta, ocorre uma diminuição dos poros nos óxidos, por causa do coalescimento das partículas (KLEINLOGEL; GAUCKLER, 2001; KOCJAN; LOGAR; SHEN, 2017), acompanhado pelo MEV, Figura 65, e assim, diminuindo o efeito da difusão de elétrica nos mesmos. Contudo, percebe-se que as fases que surgem ao longo do tratamento térmico são as que mantêm a tendência do aumento da capacitância e a diminuição da resistividade, conforme Figura 71, onde R é a resistência de polarização nos poros, W a impedância de difusão de Warburg nos poros e CPE, a capacitância nos poros. Com

o aumento da temperatura de 1123 K para 1423 K ocorre diminuição de resistência de polarização observada no diagrama de Nyquist com o deslocamento de Z' para menores valores. A impedância de Warburg tem maior valor para os óxidos de Ni e TR formados na temperatura de 1423 K. Esse resultado está em acordo com aquele observado na Figura 65. A medida que aumentamos a temperatura ocorre uma diminuição dos poros nos óxidos por causa do coalescimento das partículas.

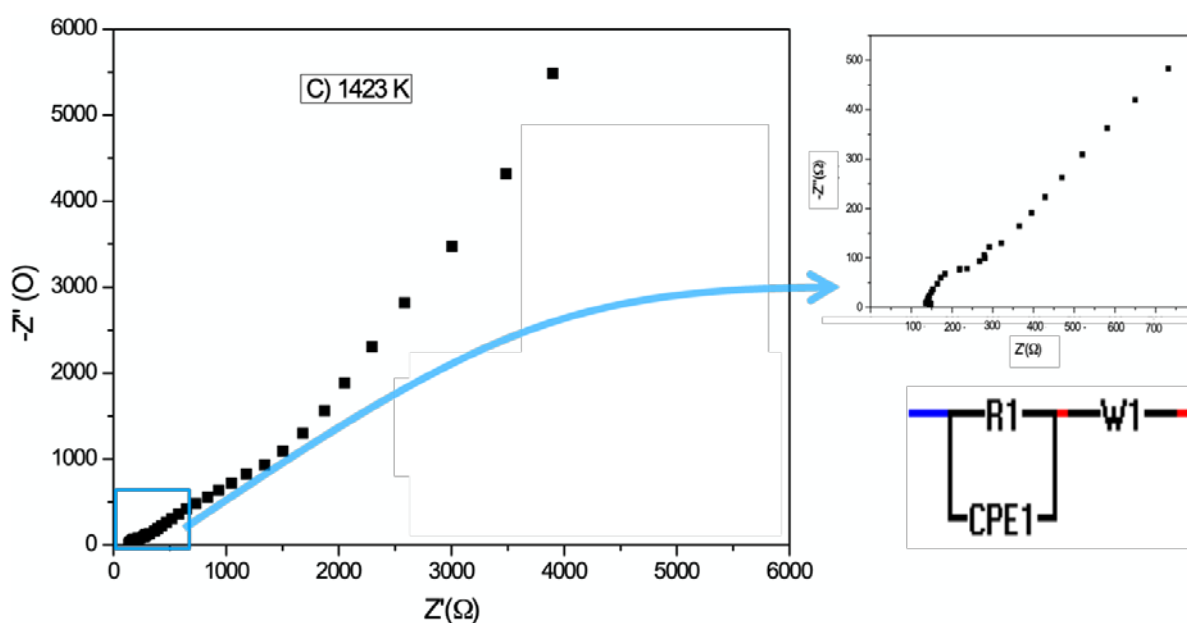


Figura 71 - Espectros de impedância eletroquímica dos óxidos na temperatura de 1423 K

Fonte: Autor

A diminuição da porosidade acarreta um aumento da impedância W difusão dos eletrólitos nos poros dos óxidos de Ni e TR. Com isso a capacitância diminui para as temperaturas de 1123 e 1372 K e aumenta para a temperatura de 1473 K, este fenômeno é caracterizado pela sinergia das composições das fases e o coalescimento das partículas nos materiais formados. Os valores de R , W , CPE e a capacitância para o circuito em questão, em diferentes temperaturas, foram calculados segundo a equação (38):

$$C = (CPE \cdot R^{n-1})^{\frac{1}{n}}$$

Os valores determinados R, W, CPE, correspondentes aos espectros de impedância relativos aos circuitos encontrados, com o auxílio do software EIS-Spectrum analyser 1.0, em suas respectivas temperaturas, estão descritos na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores de R, W, CPE e capacitância específica dos materiais

Temperatura (K)	R1 (Ohm)	W (Ohm)	CPE1 (F)	n	C (F)
1123	993,53	364,71	2,48E-04	7,84E-02	5,47E-06
1373	282,78	209,16	1,00E-07	9,00E-01	6,32E-08
1473	208,57	394,1	1,01E-03	1,07E-01	8,00E-05

Fonte: Autor

5.4.3 Discursões parciais referentes à síntese S3

É possível destacar que a rota de síntese via processo coprecipitação pela abertura do anodo da bateria Ni-MH utilizando ácido oxálico é uma maneira prática e menos agressiva de gerar materiais cerâmicos de níquel e TR (Lantânio, Praseodímio, Neodímio).

A lixiviação via coprecipitação com o ácido oxálico gerou o precursor cerâmico de oxalatos, conforme DRX, Figura 59, segundo as fichas $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 60,1 % (PDF#25-0581); $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 14,8 % (PDF#00-020-0964); $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 15,3 % (PDF#01-075-7132); e $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 9,9 % (PDF#01-075-7079).

Foi possível gerar fases de óxidos com o tratamento térmico do precursor oxalato em temperaturas de 1123 K, 1373 K e 1473 K, de forma a produzir os seguintes materiais cerâmicos: PrNiO_3 (60,8 %), Nd_6O_{11} (24,1 %), NiO (15,1 %); NiO (24,9 %), TRNiO_3 (75,1 %); NiO (33,4 %) e TRNiO_3 (66,6 %), respectivamente.

Os MEV mostram homogeneidade nos materiais, precursor e seus óxidos, bem como nas morfologias que cada material adquiriu conforme a sua lixiviação e posterior tratamento térmico, de forma a denotar seções nanométricas. Com isso, os resultados obtidos mostram uma tendência de utilização na área de catálise e sensores de gases.

Os EDS representaram de maneira similar aos MEV a homogeneidade e uniformidade na distribuição dos metais ao longo dos materiais, sejam precursor ou mesmo seus óxidos, após os respectivos tratamentos térmicos.

Os resultados da cronopotenciometria mostram que os óxidos formados apresentam uma característica capacitiva, onde a eficiência de carga aumenta conforme o aumento da temperatura, e, por sua vez, a resistência diminui com o aumento da temperatura, verificado na EIE. O efeito da dupla camada propicia os efeitos observados para as temperaturas de 1123 K e 1373 K, porém, para a temperatura de 1473 K, o que favorece são as fases cristalinas presentes.

CAPÍTULO 6



CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

A síntese através de precipitação seletiva (S1), via o processo sol-gel (S2) e por coprecipitação (S3) do anodo da bateria de Ni-MH são formas práticas e menos agressivas de gerar materiais cerâmicos de níquel e terras raras (Lantânio, Praseodímio, Neodímio). No entanto a S1 torna-se uma maneira fácil de preparação de materiais luminescentes.

Os precursores $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TR}(\text{CHO}_2)_3$ são estáveis pela lixiviação com ácido fórmico (S1). Por meio do DRX, constatou-se as fases majoritárias $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#15-0917), 90,0 % e $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$ (PDF#00-049-1248), 87,6 %, respectivamente.

Ambos os precursores possuem poros e microporos de acordo com as imagens do MEV, de modo que os materiais podem ser promissores na área de catálise e sensores de gases, o que, igualmente, foi observado para os seus óxidos produzidos a 1373 K, onde verificou-se as fases majoritárias, via DRX, com as devidas porcentagens: NiO (PDF#00-047-1049), 77.6 %, do $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e Pr_2O_3 (PDF#47-1111), 96.6 %, do $\text{Pr}(\text{CHO}_2)_3$.

Para o formiato de Pr^{3+} , bandas de emissão (λ_{em}) centradas em 834, 837, 842 e 867 nm foram observadas em λ_{exc} 420, 421, 422 e 435 nm, respectivamente, exibindo transições de linhas estreitas ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_{0,1,2}$, onde o material apresenta luminescência brilhante, de forma a encontrar potenciais em aplicações tecnológicas em optoeletrônica, displays e até mesmo como marcadores luminescentes.

Os óxidos obtidos (S2) em diferentes temperaturas de 1123 K (TT1), 1373 K (TT2) e 1473 K (TT3), do gel precursor citrato, formou as seguintes fases majoritárias: NiPrO_3 (49.4 %), na temperatura 1123 K; NiPrO_3 (74.8 %), para a temperatura de 1373 K; NiPrO_3 (72.6 %), para a temperatura de 1473 K.

Os MEV seguidos de EDS via imagem por mapeamento, mostram homogeneidade e uniformidade nos materiais dos óxidos produzidos em diferentes temperaturas (1123 K, 1373 K e 1473 K) via o tratamento térmico do gel precursor, com uma predominância das

morfologias com cavidades e geometria esfolhadas e esponjosas de espessuras nanométricas, os quais se tornam interessantes para aplicação na área de catálise, de sensores de gases ou mesmo para capacitores e pseudocapacitores ou ainda como memória resistiva.

A lixiviação via coprecipitação (S3) gerou o precursor cerâmico de oxalatos, que por DRX, determinou-se as fases como sendo: $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 60,1 % (PDF# 25-0581); $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 14,8 % (PDF# 00-020-0964); $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 15,3 % (PDF# 01-075-7132); e $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 9,8 % (PDF# 01-075-7079).

Os óxidos obtidos (pela S3) em temperaturas de 1123 K, 1373 K e 1473 K, produziu os seguintes materiais cerâmicos como fase majoritária: TRNiO_3 (64,7 %); TRNiO_3 (50,7 %); TRNiO_3 (64,7 %), respectivamente.

Os MEV e EDS mostram uniformidade e homogeneidade nos materiais, do precursor e seus óxidos, bem como as suas morfologias que cada material adquiriu conforme a sua lixiviação e posterior tratamento térmico, de forma a denotar seções nanométricas, seus microporos e poros. Com isso mostra uma tendência na área de catálise e sensores de gases.

6.1 METAS FUTURAS

- Proceder com o estudo de lixiviação do catodo da bateria Ni-MH
- Realizar ensaios para aplicações como marcadores luminescentes aos formiatos de TR.
- Estudar outras concentrações dos ácidos orgânicos para verificar a melhoria da extração dos íons metálicos.
- Implementar estudos dos materiais como sensores e agentes degradantes via processos oxidativos avançados.
- Efetuar tratamentos térmicos em temperaturas mais baixas e determinar a capacidade catalítica dos mesmos.
- Avaliar a possibilidade de gerar patentes com relação a produção de materiais cerâmicos para fins luminescentes, catálise e sensores.

- Qualificar a viabilidade de patentear o processo realizado em laboratório na recuperação e reciclagem do anodo da bateria de Ni-MH.

CAPÍTULO 7



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADESOKAN, B. J. et al. Experimentation and numerical modeling of cyclic voltammetry for electrochemical micro-sized sensors under the influence of electrolyte flow *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016.
- AKINYELE, D.; BELIKOV, J.; LEVRON, Y. Battery storage technologies for electrical applications: Impact in stand-alone photovoltaic systems *Energies*, 2017.
- ALIAS, N.; MOHAMAD, A. A. Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review *Journal of Power Sources*, 2015.
- ANATEL, A. N. DE T.-. **Telefonia Móvel - Acessos: Brasil registra 229 milhões de linhas móveis em dezembro.**
- AONO, H. et al. Heat generation properties in AC magnetic field for composite powder material of the Y3Fe5O12–nSiC system prepared by reverse coprecipitation method. *Journal of Advanced Ceramics*, 2016.
- ARAUJO, M. V. F. DE et al. Cost assessment and benefits of using RFID in reverse logistics of waste electrical & Electronic equipment (WEEE). *Procedia Computer Science. Anais...2015*
- ATHAYDE, D. D. et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods *Ceramics International*, 2016.
- AVNIR, D. Organic Chemistry within Ceramic Matrixes: Doped Sol-Gel Materials. *Accounts of Chemical Research*, v. 28, n. 8, p. 328–334, Aug. 1995.
- BACCILE, N. et al. Introducing ecodesign in silica sol–gel materials. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 45, p. 8537, 2009.
- BALDÉ, C. P. et al. **Quantities, Flows, and Resources The Global E-waste.** [s.l: s.n.].
- BALESTRIERI, M. et al. Efficient energy transfer from ZnO to Nd³⁺ ions in Nd-doped ZnO films deposited by magnetron reactive sputtering. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 43, p. 9182–9188, 21 Nov. 2014.
- BARUAH, U.; DEKA, M. J.; CHOWDHURY, D. Reversible on/off switching of fluorescence via esterification of carbon dots. *RSC Advances*, 2014.
- BATCHELOR-MCAULEY, C. et al. Recent Advances in Voltammetry. *ChemistryOpen*, 2015.
- BAUER, H. H. The electrochemical transfer-coefficient. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, p. 419, 1968.
- BELLAMY, L. J.; PACE, R. J. Hydrogen bonding in carboxylic acids—I. Oxalic acids. *Spectrochimica Acta*, v. 19, p. 435–442, 1963.
- BERTUOL, D. A. et al. Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 275, p. 627–632, Feb. 2015.
- BINNEMANS, K. et al. Recycling of rare earths: A critical review *Journal of Cleaner Production*, 2013.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra *Coordination Chemistry Reviews*, 2015.

- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. [s.l.] Springer-Verlag Telos, 1994.
- BOYDEN, A.; SOO, V. K.; DOOLAN, M. **The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries**. *Procedia CIRP. Anais...*2016
- BRADLEY, D. C. **Metal Alkoxides as Precursors for Electronic and Ceramic Materials***Chem. Rev.* [s.l.: s.n.].
- BRANDÁN, S. A. et al. Vibrational study and force field of the citric acid dimer based on the SQM methodology. **Advances in Physical Chemistry**, 2011.
- CEBALLOS, D.; BEAUCHAM, C.; PAGE, E. Metal exposures at three U.S. electronic scrap recycling facilities. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, 2017.
- CHAHAL, R. et al. Nd³⁺:Ga-Ge-Sb-S glasses and fibers for luminescence in mid-IR: synthesis, structural characterization and rare earth spectroscopy. **Optical Materials Express**, v. 8, n. 6, p. 1650, 1 Jun. 2018.
- CHAMBERS, J. Q. Chronocoulometric determination of effective diffusion coefficients for charge transfer through thin electroactive polymer films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 130, p. 381385, 1981.
- CHANDLER, C. D.; ROGER, C.; HAMPDEN-SMITH, M. J. Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 3, p. 1205–1241, May 1993.
- CHANG, B.-Y.; PARK, S.-M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 207–229, Jun. 2010.
- CHEN, B. J. et al. Pr³⁺-doped heavy metal germanium tellurite glasses for irradiative light source in minimally invasive photodynamic therapy surgery. **Optics Express**, v. 21, n. 1, p. 1030–1040, 2013.
- CHENG, X. B. et al. **Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review***Chemical Reviews*, 2017.
- CROSSWHITE, H. M.; DIEKE, G. H.; CARTER, W. M. J. Free-ion and crystalline spectra of Pr³⁺(Pr^{IV}). **The Journal of Chemical Physics**, 1965.
- CUI, J.; HOPE, G. A. Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇. **Journal of Spectroscopy**, 2015.
- DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, 2016.
- DEEPA, M. et al. Optical and NIR luminescence spectral studies: Nd³⁺-doped borosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 213, p. 191–196, 1 Sep. 2019.
- DELAHAY, P. Theory of Irreversible Waves in Oscillographic Polarography. **Journal of the American Chemical Society**, 1953.
- DELVASTO, P.; RODRÍGUEZ, R. O.; BLANCO, S. **Processing of spent Ni-MH batteries for the recovery of cobalt, nickel and rare earth elements bearing materials by means of a chemical and electrochemical sequential process**. *Journal of Physics: Conference Series. Anais...*2016
- DENISENKO, Y. G. et al. Synthesis and characterization of Ln₂O₂SO₄ (Ln = Gd, Ho, Dy and Lu) nanoparticles obtained by coprecipitation method and study of their reduction reaction under

H2 flow. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, 2017.

DIAS, P. et al. Waste electric and electronic equipment (WEEE) management: A study on the Brazilian recycling routes. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. **The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths**. [s.l.: s.n.].

DIXINI, P. V. M. et al. Recycling of the anode from spent Ni-MH batteries for synthesis of the lanthanide oxysulfide/oxysulfate compounds used in an oxygen storage and release system. **Journal of Power Sources**, 2014.

DUTTA, T. et al. Recovery of nanomaterials from battery and electronic wastes: A new paradigm of environmental waste management. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3694, 2018.

EBIN, B.; PETRANIKOVA, M.; EKBERG, C. Physical separation, mechanical enrichment and recycling-oriented characterization of spent NiMH batteries. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 2018.

ECHEGARAY, F.; HANSSTEIN, F. V. Assessing the intention-behavior gap in electronic waste recycling: the case of Brazil. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

EDWARDS, T. D. et al. Reconfigurable multi-scale colloidal assembly on excluded volume patterns. **Scientific Reports**, 2015.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, 2018.

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. **Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences** *Chemical Society Reviews*, 2010.

EVANS, W. J. **Tutorial on the role of cyclopentadienyl ligands in the discovery of molecular complexes of the rare-earth and actinide metals in new oxidation states** *Organometallics*, 2016.

FENG, F.; GENG, M.; NORTHWOOD, D. O. Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2001.

FERNANDEZ, J. A. B. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos de Logística Reversa Obrigatória**. Brasília: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.ipea.gov.br>>.

FREITAS, M. B. J. G. Nickel hydroxide powder for NiO·OH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries. **Journal of Power Sources**, 2001.

FREITAS, M. B. J. G. et al. Effect of synthesis conditions on characteristics of the precursor material used in NiO·OH/Ni(OH)₂ electrodes of alkaline batteries. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 916–921, Mar. 2007.

FREITAS, M. B. J. G.; PEGORETTI, V. C.; PIETRE, M. K. Recycling manganese from spent Zn-MnO₂ primary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 947–952, Feb. 2007.

GAL, L. et al. **Optimization of the La substitution by Mg in the La₂Ni₇ hydride-forming system for use as negative electrode in Ni-MH battery**. *International Journal of Hydrogen Energy. Anais...* 2015

- GESSER, H. D.; GOSWAMI, P. C. Aerogels and related porous materials. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 4, p. 765–788, Jun. 1989.
- GUÉNÉE, L. et al. Taming Lanthanide-Centered Upconversion at the Molecular Level. **Inorganic Chemistry**, 2016.
- GUIADER, O.; BERNARD, P. Understanding of Ni(OH)₂ / NiOOH Irreversible Phase Transformations: Ni₂O₃·H₂O Impact on Alkaline Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, 2018.
- HADI, P. et al. Toward environmentally-benign utilization of nonmetallic fraction of waste printed circuit boards as modifier and precursor. **Waste Management**, 2015.
- HANSEN, P.-A. et al. Luminescence properties of lanthanide and ytterbium lanthanide titanate thin films grown by atomic layer deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, 2015.
- HE, M. et al. Morphology Engineering of Co₃O₄ Nanoarrays as Free-Standing Catalysts for Lithium-Oxygen Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 36, p. 23713–23720, 2016.
- HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, Jan. 1990.
- HERWIG, J. et al. Hierarchically structured porous spinels via an epoxide-mediated sol-gel process accompanied by polymerization-induced phase separation. **ACS Omega**, 2018.
- HUANG, H. et al. Enhanced anti-stokes luminescence in LaNbO₄:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Yb³⁺, Er³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺) with abundant color. **RSC Advances**, 2017.
- HUANG, J. et al. Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations. **Journal of Power Sources**, 2016.
- HUTTON, L. A. et al. Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, 2011.
- IMINE, S. et al. Bottom-up and new compaction processes: A way to tunable properties of nanostructured cobalt ferrite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 2011.
- INNOCENZI, V. et al. A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries. **Journal of Power Sources**, v. 362, p. 202–218, 2017.
- ITOH, H. et al. Nanoscale metal oxide particles as chemical reagents. Intrinsic effects of particle size on hydroxyl content and on reactivity and acid/base properties of ultrafine magnesium oxide. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 1, p. 71–77, Jan. 1993.
- JOLIVET, J. P.; TRONC, E.; CHANÉAC, C. **Synthesis of iron oxide-and metal-based nanomaterials** Eur. Phys. J. AP. [s.l: s.n.].
- JOSE, S. K. et al. Optical characterization and Judd-Ofelt analysis of Pr³⁺ ions in sol-gel derived zirconia/polyethylene glycol composite. **Optical Materials**, v. 76, p. 184–190, 1 Feb. 2018.
- JOSSEN, A.; GARCHE, J.; SAUER, D. U. Operation conditions of batteries in PV applications. **Solar Energy**, 2004.
- JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **P H VS ICAL REVIEW**, 1962.
- KAZUO NAKAMOTO. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Pt. B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. Hoboken, New

Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. M. **Nanoscale Materials in Chemistry**. 2nd ed. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

KLEINLOGEL, C.; GAUCKLER, L. J. Sintering of nanocrystalline CoO₂ ceramics. **Advanced Materials**, 2001.

KOCJAN, A.; LOGAR, M.; SHEN, Z. The agglomeration, coalescence and sliding of nanoparticles, leading to the rapid sintering of zirconia nanoceramics. **Scientific Reports**, 2017.

KOVACS, D. et al. Photophysics of Coumarin and Carbostyryl-Sensitized Luminescent Lanthanide Complexes: Implications for Complex Design in Multiplex Detection. **Journal of the American Chemical Society**, 2017.

KREYSA, G.; OTA, K.; ROBERT SAVINELL. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry** Springer Reference, , 2014. (Nota técnica).

KRITZER, P. Separators for nickel metal hydride and nickel cadmium batteries designed to reduce self-discharge rates. **Journal of Power Sources**, 2004.

KUMAR, A.; HOLUSZKO, M.; ESPINOSA, D. C. R. **E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices** Resources, Conservation and Recycling, 2017.

LEE, D. U. et al. Self-Assembled NiO/Ni(OH)₂ Nanoflakes as Active Material for High-Power and High-Energy Hybrid Rechargeable Battery. **Nano Letters**, 2016.

LEE, W. J. et al. Large-Scale Precise Printing of Ultrathin Sol-Gel Oxide Dielectrics for Directly Patterned Solution-Processed Metal Oxide Transistor Arrays. **Advanced Materials**, 2015.

LI, J. et al. "Control-Alt-Delete": Rebooting Solutions for the E-Waste Problem. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 12, p. 7095–7108, 16 Jun. 2015.

LI, L. et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 380–385, Sep. 2014.

LI, L. et al. Thermodynamic Analysis on the Coprecipitation of Ni-Co-Mn Hydroxide. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, 2017.

LI, T.; LI, R.; LUO, H. Facile in situ growth of Ni/Co-LDH arrays by hypothermal chemical coprecipitation for all-solid-state asymmetric supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, 2016.

LIN-VIEN, D. et al. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules** Academic Press. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.apnet.com>.

LIU, C. et al. Integrated Process to Recover NiMH Battery Anode Alloy with Selective Leaching and Multistage Extraction. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2017.

LIU, G. **Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors** Chemical Society Reviews, 2015.

LIU, Y. et al. Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: Controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications. **Chemical Society Reviews**, 2013.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 259–341, Jan. 1988.

LIZ-MARZÁN, L. M.; MULVANEY, P. The Assembly of Coated Nanocrystals † . **The Journal of Physical Chemistry B**, 2003.

MA, Y. et al. Lithium Sulfur Primary Battery with Super High Energy Density: Based on the Cauliflower-like Structured C/S Cathode. **Scientific Reports**, v. 5, n. June, p. 14949, 12 Oct. 2015.

MAHRAZ, Z. A. S. et al. Spectroscopic investigations of near-infrared emission from Nd 3+ -doped zinc-phosphate glasses: Judd-Ofelt evaluation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 509, p. 106–114, 1 Apr. 2019.

MERONI, D. et al. Sol-gel synthesis of CaTiO₃:Pr³⁺ red phosphors: Tailoring the synthetic parameters for luminescent and afterglow applications. **ACS Omega**, 2017.

MESHARAM, P. et al. Two stage leaching process for selective metal extraction from spent nickel metal hydride batteries. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

MESHARAM, P.; PANDEY, B. D.; MANKHAND, T. R. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni-metal hydride batteries. **Waste Management**, 2016.

MISTRY, B. D. **A Handbook of Spectroscopic Data CHEMISTRY**. Edition 20 ed. Jaipur, India: Oxford Book Company, 2009.

MMA, M. DO M. A. **Cerca de oito milhões de pilhas e baterias já foram recolhidas no País Disponível**.

MOREIRA, T. F. M. et al. Recycling of negative electrodes from spent Ni-Cd batteries as CdO with nanoparticle sizes and its application in remediation of azo dye. **Materials Chemistry and Physics**, 2017.

MORENO-HERNANDEZ, I. A. et al. Crystalline nickel manganese antimonate as a stable water-oxidation catalyst in aqueous 1.0 M H₂SO₄. **Energy and Environmental Science**, 2017.

MÜLLER, T.; FRIEDRICH, B. Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 2, p. 1498–1509, Aug. 2006.

NASSER, K. et al. Optical, spectroscopic properties and Judd-Ofelt analysis of Nd 3+ -doped photo-thermo-refractive glass. **Journal of Luminescence**, v. 213, p. 255–262, 1 Sep. 2019.

NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of Stationary Electrode Polarography Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 18, 1964.

NUNES, L. A. O. et al. Neodymium doped fluorindogallate glasses as highly-sensitive luminescent non-contact thermometers. **Optical Materials**, 2017.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, 1962.

OSSENI, S. A. et al. Synthesis and characterization of Ln₂O₂SO₄ (Ln = Gd, Ho, Dy and Lu) nanoparticles obtained by coprecipitation method and study of their reduction reaction under H₂ flow. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, 2017.

PALKAR, V. . R. Sol-gel derived nanostructured γ -alumina porous spheres as an adsorbent in liquid chromatography. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 3, p. 369–374, May 1999.

PECHINI, M. P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and U.S. Patent nº 3,330.697**, 1967.

- PETRANIKOVA, M. et al. Hydrometallurgical processes for recovery of valuable and critical metals from spent car NiMH batteries optimized in a pilot plant scale. **Hydrometallurgy**, 2017.
- PIRMIN C. FIDBER; GRAULE, T. J.; LUDWIG J. GOUCKLER. Hidber Graule & Gauckler - Citric Acid - A Disp for Aq Al₂O₃ Susp - JACerS 1996.pdf. **J.Am. Ceram. Soc.**, v. 79, p. 1857–67, 1996.
- POLYAKOV, E. G.; SIBILEV, A. S. Recycling rare-earth-metal waste using hydrometallurgical methods. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, 2016.
- RANDLES, J. E. B. A cathode ray polarograph. Part II. - The current-voltage curves. **Transactions of the Faraday Society**, 1948.
- REDDY, T. B. **LINDEN'S HANDBOOK OF BATTERIES**. 4th. editi ed. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc, 2011.
- RIBEIRO, J. S. et al. Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic properties of Ni, Cd, Co, and Fe oxides recycled from spent Ni-Cd batteries using citric acid as a leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, 2018.
- RODRIGUES, R. V. et al. Oxysulfate/oxysulfide of Tb³⁺ obtained by thermal decomposition of terbium sulfate hydrates under different atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2015.
- RYDH, C. J.; SVARD, B. **Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries****The Science of the Total Environment**. [s.l: s.n.].
- RYDH, C. J.; SVARD, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. **The Science of The Total Environment**, v. 302, n. 1–3, p. 167–184, 20 Jan. 2003b.
- SAHIN, M. et al. A Potential Alternative for Precious Metal Recovery from E-waste: Iodine Leaching. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, 2015.
- SAND, H. S. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid. **Philosophical Magazine**, v. 6, n. 1–1, p. 45–79, 1901.
- SANTORO, C. et al. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. **Journal of Power Sources**, 2017.
- SANTOS, V. E. DE O. DOS et al. Método hidrometalúrgico para reciclagem de metais terras raras, cobalto, níquel, ferro e manganês de eletrodos negativos de baterias esgotadas de ni-mh de telefone celular. **Quimica Nova**, v. 37, n. 1, p. 22–26, 2014.
- SANTOS, V. E. O. et al. Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni–MH batteries from mobile phones. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 435–444, Nov. 2012.
- SARANTOPOULOU, E. et al. Crystal field splitting of the 4f 5d electronic configuration of Pr³⁺ ions in wide band gap fluoride dielectric crystals. **Optics Communications**, v. 208, n. 4–6, p. 345–358, 15 Jul. 2002.
- SARMA, D. D.; SHUKLA, A. K. Building Better Batteries: A Travel Back in Time. **ACS Energy Letters**, 2018.
- SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.

- SHANGGUAN, E. et al. Comparative structural and electrochemical study of high density spherical and non-spherical Ni(OH)₂ as cathode materials for Ni-metal hydride batteries. **Journal of Power Sources**, 2011.
- SHENGQIANG, Z.; XIUYANG, H.; DAHUI, W. Review on Comprehensive Recovery of Valuable Metals from Spent Electrode Materials of Nickel-Hydrogen Batteries. **Rare Metal Materials and Engineering**, 2015.
- SHINAGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A. T.; TAKANABE, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. **Scientific Reports**, 2015.
- SITUM, A. et al. Spectral characterization and surface complexation modeling of low molecular weight organics on hematite nanoparticles: Role of electrolytes in the binding mechanism. **Environmental Science: Nano**, 2016.
- SOUZA, A. S.; COUTO DOS SANTOS, M. A. The J-mixing effect in Ln 3+ ions crystal field levels. **Chemical Physics Letters**, 2012.
- SRIVASTAVA, A. M. Aspects of Pr³⁺ luminescence in solids. **Journal of Luminescence**, 2016.
- SULLIVAN, J. L.; GAINES, L. Status of life cycle inventories for batteries. **Energy Conversion and Management**, 2012.
- SUN, H.-H. et al. Control of electrochemical properties of nickel-rich layered cathode materials for lithium ion batteries by variation of the manganese to cobalt ratio. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 877–883, Feb. 2015a.
- SUN, J. et al. A phosphorene–graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 11, p. 980–985, 7 Sep. 2015b.
- SY, M. et al. **Lanthanide-based luminescence biolabelling** **Chemical Communications**, 2016.
- TANNER, P. A.; YEUNG, Y. Y. Nephelauxetic effects in the electronic spectra of Pr³⁺. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 41, p. 10726–10735, 17 Oct. 2013.
- TARASCON, J.-M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 359–367, 15 Nov. 2001.
- THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods - A review. **Applied Surface Science**, 2016.
- TUROVA, N. Y. et al. The Chemistry of Metal Alkoxides. In: **Metal Alkoxides**. [s.l.] KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2002. p. 568.
- VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M.; BERGMANN, C. P. **Electronic Waste Recycling Techniques**. [s.l.] springer, 2015.
- VILLEPIN, I. DE; NOVAK, A.; BOUGEARD, D. **α and β phases of Oxalic Acid, H₂C₂O₄: vibrational spectra, normal-coordinate calculations, and intermolecular forces** **Chemical Physics**. [s.l.] North-HoUand Publishing Company, 1982.
- VINOGRADOV, A. V.; VINOGRADOV, V. V. Low-temperature sol-gel synthesis of crystalline materials. **RSC Advances**, 2014.
- VLECK, J. H. V. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. **The Journal of Physical Chemistry**,

1936.

WANG, H. et al. **Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review** *Resources, Conservation and Recycling*, 2017.

WANG, X. et al. Production forecast of China's rare earths based on the generalized Weng model and policy recommendations. *Resources Policy*, v. 43, p. 11–18, 1 Mar. 2015.

WU, B. et al. Ab initio study on structure and phase transition of A- and B-type rare-earth sesquioxides Ln_2O_3 (Ln=La-Lu, Y, and Sc) based on density function theory. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007.

WU, F. et al. Studies on rechargeable NiMH batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005.

WU, J. et al. Electrorheological Fluids with High Shear Stress Based on Wrinkly Tin Titanyl Oxalate. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018.

YAN, S. et al. A Ni/MH Pouch Cell with High-Capacity $\text{Ni}(\text{OH})_2$. *Batteries*, 2017.

YANG, L.; XI, G.; LIU, J. MnZn ferrite synthesized by sol-gel auto-combustion and microwave digestion routes using spent alkaline batteries. *Ceramics International*, 2015.

YU, X.; MARKS, T. J.; FACCHETTI, A. Metal oxides for optoelectronic applications. *Nature Materials*, 2016.

ZELINSKI, B. J. J.; UHLMANN, D. R. Gel technology in ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1984.

ZELINSKY, M. A.; KOCH, J. M.; YOUNG, K.-H. Performance Comparison of Rechargeable Batteries for Stationary Applications (Ni/MH vs. Ni-Cd and VRLA). 2018.

ZENG, M.; LI, Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, p. 14942–14962, 2015.

ZENG, X.; LI, J.; SHEN, B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 295, p. 112–118, Sep. 2015.

ZHANG, F. et al. Luminescence and Judd-Ofelt analysis of the Pr^{3+} doped fluorotellurite glass. *Journal of Luminescence*, 2015.

ZHANG, P. et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 1998.

ZOU, H. et al. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries. *Green Chemistry*, 2013.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO