(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional

(43) Data de Publicação Internacional
06 de Setembro de 2024 (06.09.2024)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2024/178482 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes:
H01M 10/54 (2006.01) *C22B 26/12* (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) *C22B 1/00* (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional:
PCT/BR2024/050059

(22) Data do Depósito Internacional:
19 de Fevereiro de 2024 (19.02.2024)

(25) Língua de Depósito Internacional: Português

(26) Língua de Publicação: Português

(30) Dados Relativos à Prioridade:
PCT/BR2023/050069
28 de Fevereiro de 2023 (28.02.2023) BR

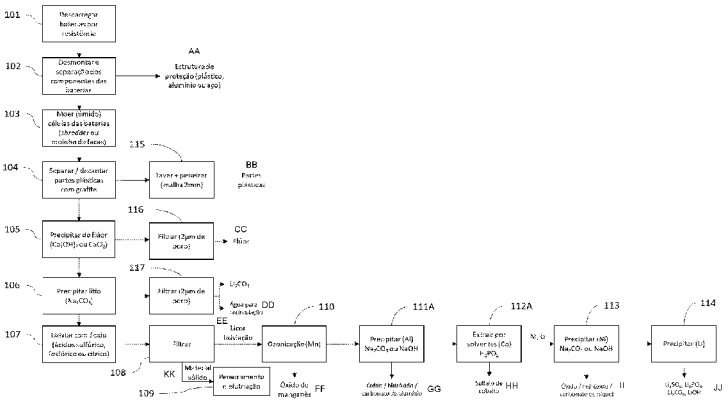
(71) Requerentes: **TUPY S.A.** [BR/BR]; Rua Albano Schmidt, 3400, Boa Vista, 89227-901 Joinville, SC (BR). **UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP** [BR/BR]; Rua da Reitoria, 374, Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira - Butantã, 05508-220 São Paulo, SP (BR).

(72) Inventores: **CROCCE ROMANO ESPINOSA, Denise**; Rua Pedro Inácio de Araújo, 373, casa 22, Vila São Silvestre, 05386-330 São Paulo/SP (BR). **ALBERTO SOARES TENÓRIO, Jorge**; Alameda Jaú, 150, apartamento 52B, Jardim Paulista, 01420-000 São Paulo/SP (BR). **BARBOSA BOTELHO JUNIOR, Amilton**; Rua Francisco Leitão, 115, apartamento 111, Pinheiros, 05414-025 São Paulo/SP (BR). **MARIÁH NUNES DE OLIVEIRA LIMA, Anastássia**; Rua Iquiririm, 709, quarto 08, Vila Indiana, 05586-001 São Paulo/SP (BR). **DA SILVA VASCONCELOS, David**; Rua do Manuel Joaquim Pera, 167, kit 11,

(54) **Title:** BATTERY RECYCLING PROCESS

(54) **Título:** PROCESSO DE RECICLAGEM DE BATERIAS

Fig. 1



101 Discharging batteries by resistance
102 Demonstrating and separating battery components
AA Protective structure (plastic, aluminium or steel)
103 Moer (wet) battery cells (shredder or knife mill)
104 Separate/decant plastic parts with graphite
105 Precipitate fluorine ($Ca(OH)_2$ or $CaCl_2$)
106 Precipitate lithium (Na_2CO_3)
107 Leach with acid (sulphuric, phosphoric or citric acids)
108 Filter
KK Solid material
EE Liquor leaching
109 Sieving and elutriation
110 Ozonisation (Mn)
FF Manganese oxide
111A Precipitate (Al) Na_2CO_3 or NaOH
GG Aluminium oxide/hydroxide/carbonate
112A Solvent extraction (Co) H_3PO_2
HH Cobalt sulphate
113 Precipitate (Ni)
II Nickel oxide/hydroxide/carbonate
114 Precipitate (Li)
JJ Na_2CO_3 or NaOH
115 Wash + sieve (2mm mesh)
BB Plastic parts
116 Filter (2µm pore size)
CC Fluorine
117 Filter (2µm pore size)
DD Water for recirculation

(57) **Abstract:** The present invention is a new route for recycling batteries used in the electrical and electronic equipment sector and in the automotive sector. This invention encompasses batteries of different types of active cathode materials, such as LCO (LiCoO2), NCA (LiNiCOAlO2), LMO (LiMnO2 or LiMn2O4), NMC (LiNixMnyCozO2), and LMO-NMC (LiNiCoAlO2-LiNixMnyCozO2)) of prismatic, cylindrical and pouch types. The process involves the following steps: discharging the batteries, dismantling and separating the battery components, grinding the battery cells, precipitating fluorine and lithium, leaching with acid, separating the manganese by ozonation, precipitating aluminum, extracting cobalt by solvents, precipitating nickel and precipitating the remaining lithium. The present invention includes an acid leaching step without the use of a reducing agent, which can achieve values close to 99 percent

(Continua na página seguinte)

WO 2024/178482 A1

Conjunto Residencial Butantã, 05539-030 São Paulo (BR). **MEDEIROS DE AQUINO SALES, Jeneson**; Rua Pereira do Lago, 483, Vila Gomes, 05590-000 São Paulo/SP (BR). **ROVANI, Suzimara**; Rua Prof. Teotônio Monteiro de Barros Filho, 535, Vila Butantã, 05360-030 São Paulo/SP (BR). **DE MELO GONÇALVES DIAS, Maria Eduarda**; Rua Iquiririm, 958, Vila Indiana, 05586-001 São Paulo/SP (BR). **HERGESSEL DE CASTRO, Roberta**; Rua Casa do ator, 803, apartamento 12, Vila Olímpia, 04546-003 São Paulo/SP (BR). **ASSIS GOBO, Luciana**; Rua Independência, 257, apartamento 402, torre 2, Anita Garibaldi, 89203-305 Joinville/SC (BR). **AUGUSTO KUMOTO, Elio**; Rua Felipe Camarão, 104, apartamento 401, Anita Garibaldi, 89203-430 Joinville/SC (BR).

(74) **Mandatário: KASZNAR LEONARDOS PROPRIEDADE INTELECTUAL**; Rua Teófilo Otoni, 63 - 6th floor, 20090-080 Rio de Janeiro - RJ (BR).

(81) **Estados Designados** *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados Designados** *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes)*: ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarações sob a Regra 4.17:

— *relativa ao direito do requerente de pedir e obter uma patente (Regra 4.17(ii))*

— *relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))*

Publicado:

— *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

— *em preto e branco; o pedido internacional tal como depositado contém cores ou níveis de cinza e pode ser baixado do PATENTSCOPE*

efficiency for Ni, Co, Mn and Li, and mechanical processing without any heat treatment to concentrate the metals of interest in the battery cathodes. The present invention also relates to a lithium-ion battery recycling process that uses a metal separation route by ozonation followed by electrodialysis, as well as a lithium-ion battery recycling process that uses a metal separation route by electrodialysis.

(57) Resumo: A presente invenção trata-se de uma nova rota de reciclagem de baterias utilizadas no setor de equipamentos eletroeletrônicos e no setor automotivo. Esta invenção engloba baterias de diferentes tipos de materiais ativos dos cátodos, como a LCO (LiCoO2), NCA (LiNiCOAlO2), LMO (LiMnO2 ou LiMn2O4), NMC (LiNixMnyCozO2), e LMO-NMC (LiNiCoAlO2-LiNixMnyCozO2)) dos tipos prismática, cilíndrica e pouch. O processo possui etapas de: descarregar as baterias, desmontar e separar os componentes da bateria, moer as células das baterias, precipitar flúor e lítio, lixiviar com ácido, separar o manganês por ozonização, precipitar alumínio, extrair cobalto por solventes, precipitar níquel e precipitar lítio remanescente. A presente invenção traz uma etapa de lixiviação ácida sem o uso de agente redutor, que pode atingir valores próximos a 99% de eficiência para Ni, Co, Mn e Li, e processamento mecânico sem qualquer tratamento térmico para concentrar os metais de interesse dos cátodos das baterias. A presente invenção também tem como objetivo um

processo de reciclagem de baterias de íons de lítio que utilize uma rota de separação de metais por ozonização seguida por eletrodiálise, bem como um processo de reciclagem de baterias de íons de lítio que utilize uma rota de separação de metais por eletrodiálise.

"PROCESSO DE RECICLAGEM DE BATERIAS"

CAMPO TÉCNICO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um processo de reciclagem de baterias do setor de eletroeletrônicos e automotivo. Mais especificamente, a presente invenção é voltada para um processo hidrometalúrgico de reciclagem de baterias de íons de lítio de diferentes tipos de cátodo (como LCO ($LiCoO_2$), NCA ($LiNiCoAlO_2$), LMO ($LiMnO_2$ ou $LiMn_2O_4$), NMC ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$), e LMO-NMC ($LiNiCoAlO_2$-$LiNi_xMn_yCo_zO_2$)) dos tipos *pouch*, cilíndrica e prismática.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Baterias de íons de lítio (LIBs) são amplamente utilizadas em dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos, pois podem fornecer alta energia e potência por unidade de peso da bateria. No entanto, a crescente demanda por matérias-primas que compõem essas baterias pode não ser facilmente atendida, especialmente em países onde a disponibilidade desses recursos é limitada. Além disso, o descarte inadequado de LIBs usadas pode levar a sérios problemas ambientais e de segurança. Atualmente, a recuperação de lítio e cobalto de LIBs primárias e usadas têm se tornado um tópico essencial para as indústrias que produzem ou consomem LIBs, pois esses metais são classificados como matérias-primas críticas pela União Europeia e minerais críticos e estratégicos pelos Estados Unidos da América, Brasil, Austrália e Canadá. Assim, a reciclagem de LIBs usadas é altamente relevante tanto em aspectos ambientais quanto econômicos. Por conseguinte, a reciclagem de LIBs usadas pode reduzir a dependência da extração de recursos minerais, especialmente cobalto e níquel, que são escassos, e também atender ao conceito de economia circular e desenvolvimento sustentável. Portanto, a reciclagem de LIBs tem atraído atenção generalizada nos últimos anos.

[003] De modo geral, há duas rotas para reciclagem de LIBs. A primeira combina pirometalurgia com hidrometalurgia subsequente, enquanto a segunda combina

processamento mecânico, geralmente após pré-tratamento térmico, com processamento metalúrgico. Ambas as rotas possuem uma série de vantagens e desvantagens em relação à saúde humana, segurança e meio ambiente, possíveis taxas de recuperação dos componentes, requisitos técnicos de processo e fatores econômicos. Comumente, os processos de reciclagem são focados em um tipo de bateria com etapas de processamento térmico. O lítio é recuperado em poucos tipos de processos e com rendimento menor. A recuperação dos componentes de baixo valor como grafite e manganês é tecnicamente viável, mas economicamente desafiadora.

[004] Um processo hidrometalúrgico típico consiste em pré-tratamento térmico, lixiviação ácida ou alcalina, separação, purificação e recuperação do produto. A lixiviação ácida é a etapa mais importante, onde ocorre a extração sólido-líquido, e os metais passam para a fase aquosa.

[005] O documento US20210395859 relaciona a lixiviação do material ativo da bateria NMC utilizando ácido sulfúrico e tiossulfato de sódio. É mencionado o uso de agente redutor para lixiviação dos metais direto do material ativo, sem processamento físico antes. O documento WO2022006469 utiliza gás dióxido de enxofre como agente redutor para a lixiviação dos metais com ácido sulfúrico (em concentração mais elevada do que o processo proposto nesta patente). O documento US20220136079A1 reporta o uso de ácido cítrico e resíduos orgânicos (sucos de frutas) como agentes redutores. Xuan et al. (2021) avaliou o uso de HCl como agente lixiviante para os materiais ativos das baterias NMC sem o processamento físico das baterias (moagem e peneiramento). Contudo, apesar de Xuan et al. (2021) não utilizar agente redutor no processo, os gases liberados com o uso de HCl são muito tóxicos e poluentes, ao contrário do ácido sulfúrico.

[006] Ainda, em relação ao processamento de baterias a serem recicladas em processos existentes, comumente são utilizadas soluções salinas para causar um

curto-circuito na bateria e então prosseguir com a moagem sem explosões, ou ainda uso de gases inertes (como N_2, CO_2 e argônio) na etapa da moagem.

[007] Dessa forma, existe uma lacuna no desenvolvimento de um processo de reciclagem de baterias de lítio que seja aplicável a diferentes tipos de baterias, especificamente *pouch*, cilíndrica e prismática, ambientalmente mais amigável, com menor custo e tecnicamente viável.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[008] Neste sentido, a presente invenção tem um objetivo de prover um processo de reciclagem de baterias, mais especificamente baterias de íons de lítio de diferentes tipos de cátodo (como LCO ($LiCoO_2$), NCA ($LiNiCoAlO_2$), LMO ($LiMnO_2$ ou $LiMn_2O_4$), NMC ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$), e LMO-NMC ($LiNiCoAlO_2$-$LiNi_xMn_yCo_zO_2$)) dos tipos *pouch*, cilíndrica e prismática, que podem ser recicladas ao mesmo tempo para atender o mercado de eletroeletrônicos e automotivo.

[009] Adicionalmente, a presente invenção também tem por objetivo prover um processo de reciclagem de baterias de íons de lítio que utilize o processamento mecânico das baterias sem qualquer tipo de tratamento térmico, e que não utilize um agente redutor em uma etapa de lixiviação.

[0010] Outrossim, a presente invenção também tem como objetivo um processo de reciclagem de baterias de íons de lítio que utilize uma rota de separação de metais por ozonização seguida por eletrodiálise, bem como um processo de reciclagem de baterias de íons de lítio que utilize uma rota de separação de metais por eletrodiálise.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0011] Os aspectos e as vantagens da invenção serão apresentados, em parte, na seguinte descrição, ou podem ser óbvios a partir da descrição, ou podem ser aprendidos por meio da prática da invenção.

[0012] Em uma primeira concretização, o processo de reciclagem de baterias da presente invenção possui as seguintes etapas:

- descarregar as baterias a serem recicladas;
- desmontar e separar os componentes da bateria, em que a separação é feita em grupos: partes eletrônicas e estrutura de proteção, e células das baterias;
- moagem das células das baterias de íons de lítio, em que é realizada em fluido refrigerante;
- separar, do material moído proveniente da etapa de moagem, partes plásticas com grafite e material ativo, em que as partes plásticas são lavadas e peneiradas, separando o material plástico do grafite e material ativo, sendo que os dois últimos seguem para lixiviação, a peneira utilizada tendo malha entre 0,1 e 4 mm;
- precipitar flúor da solução proveniente da etapa de separação com adição de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$, em que o flúor precipitado é removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- precipitar lítio da solução proveniente da etapa de precipitação de flúor com adição de Na_2CO_3, em que o lítio precipitado é removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- lixiviar com ácido o sólido proveniente da etapa de moagem e separação física;
- filtrar a solução lixiviada para separar licor de lixiviação e material sólido, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- separar o material sólido filtrado na etapa anterior;
- tratar por ozonização o licor de lixiviação da saída da etapa anterior para separação de manganês, o manganês sendo separado por filtração na forma de óxido de manganês, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- precipitar alumínio da solução proveniente da etapa de ozonização com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o alumínio é precipitado na forma de

óxido de alumínio, hidróxido de alumínio ou carbonato de alumínio, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- extrair cobalto por solventes da solução proveniente da etapa de precipitação do alumínio em três subetapas:
    - utilizar ácidos fosfínicos, tais como ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, trialquil fosfina, fosfônico ou fosfínico) como extratante para gerar duas fases, uma aquosa e outra orgânica,
    - drenar a fase aquosa, e
    - enviar a fase orgânica para uma solução de reextração com H_2SO_4, em que o cobalto é extraído na forma de sulfato de cobalto, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- precipitar níquel da solução proveniente da etapa de extração de cobalto por solventes com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o níquel é precipitado na forma de óxido de níquel, hidróxido de níquel ou carbonato de níquel, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm; e
- precipitar lítio remanescente da solução proveniente da etapa de precipitação de níquel, em que o lítio remanescente é precipitado na forma de Li_2SO_4, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiOH, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm.

[0013] De acordo com realizações adicionais ou alternativas do processo de reciclagem de baterias da presente invenção, as seguintes características, e suas possíveis variantes, podem também estar presentes, sós ou em combinação:

- o processo sendo aplicável para baterias LCO, NCA, NMC (111, 622, 532, 631, 811), LMO e LMO-NMC dos tipos prismática, cilíndrica e *pouch*;

- a etapa de descarregamento ser realizada em duas subetapas de descarregamento, sendo possível recuperar a energia elétrica descarregada das baterias;
- a etapa de descarregamento ser realizada por resistência;
- a etapa de moagem ser realizada em um moinho do tipo *shredder* ou de facas;
- a etapa de moagem possui adição constante de fluido refrigerante, as células das baterias são inseridas no moinho em intervalos de 1 a 20 segundos entre cada parte e o material moído possui tamanho de partícula inferior a 50 mm;
- o fluido refrigerante da etapa de moagem ser preferencialmente água;
- a etapa de separação ser realizada por pelo menos uma dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória;
- a peneira utilizada possuir malha entre 1 e 2 mm;
- na etapa de precipitação de flúor, a adição da quantidade de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$ está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de até 2 horas, com temperatura entre 25°C e 90°C;
- na etapa de precipitação de lítio, a adição da quantidade de Na_2CO_3 está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de até 2 horas, com temperatura de 20°C a 80°C, e com rendimento de 10% de precipitação do lítio;
- o ácido utilizado na etapa de lixiviação ser um dentre ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido cítrico;
- a etapa de lixiviação ser realizada sem a presença de agente redutor;
- a etapa de lixiviação possui concentração de ácido que pode variar entre 0,5mol/L e 4,0mol/L, preferencialmente 0,7mol/L a 2mol/L, temperatura entre 25°C e 90°C, preferencialmente 60°C a 90°C, tempo de reação entre 0,5 e 5 horas, preferencialmente 1 a 3 horas;

- o material sólido filtrado na etapa de filtragem da solução lixiviada compreender grafite, restos de estrutura externa de bateria, folhas de cobre metálico e folhas de alumínio metálico;
- a etapa de separação ser realizada por pelo menos uma dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória, peneiramento e elutriação;
- a peneira utilizada na etapa de separação anterior possui malha entre 0,03 e 4,0 mm;
- a peneira utilizada na etapa de separação anterior possui malha entre 1,5 e 3,0 mm;
- a elutriação da etapa de separação ser realizada em um elutriador convencional;
- a etapa de ozonização consistir na injeção direta de ozônio no licor da lixiviação da saída da etapa de lixiviação para reagir com os íons de manganês, o ozônio sendo gerado a partir de um gerador e oxigênio, a etapa sendo realizada em reatores em batelada ou em colunas no sistema contínuo, em vazões de gás de ozônio entre 0,2L/min e 3,0L/min, preferencialmente 0,6L/min a 2L/min, com temperatura entre 10°C e 60°C, preferencialmente 15°C a 35°C;
- a etapa de precipitação de alumínio ser realizada em uma faixa de pH entre 3,0 e 5,0, temperatura entre 25°C e 80°C, tempo de reação de 0,5 e 3,0 horas;
- a etapa de extração de cobalto por solventes ser realizada com ácido fosfínico, em contracorrente com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1, com concentração de ácidos fosfínicos entre 5% e 25%v/v, com temperatura entre 25°C e 60°C, e obter solução de sulfato de cobalto;
- a etapa de precipitação de níquel ser realizada em uma faixa de pH entre 5,0 e 9,0, temperatura entre 25°C e 80°C, tempo de reação entre 0,5 e 3,0 horas;

- a etapa de precipitação de lítio remanescente ser realizada dentre uma das seguintes maneiras:
    - i) cristalizar a solução proveniente da etapa de precipitação de níquel com temperatura entre 80°C e 110°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter sulfato de lítio (Li_2SO_4),
    - ii) adicionar fosfato de sódio, (sólido ou em solução) na solução sob agitação, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter fosfato de lítio (Li_3PO_4),
    - iii) adicionar carbonato de sódio (sólido ou em solução) na solução sob agitação, em concentração entre 50g/L e 200g/L, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter carbonato de lítio (Li_2CO_3), ou
    - iv) a partir do carbonato de lítio obtido em iii), adicionar hidróxido de cálcio em concentração entre 0,2g/L e 1,0g/L, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter hidróxido de lítio (LiOH).
- uma etapa de separação de alumínio da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em que a eletrodiálise deve ser realizada em uma faixa de 200mA e 400mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², e tempo de reação de até 30 horas, e em que a solução concentrada em alumínio segue para a etapa de precipitação de alumínio, e o restante da solução segue para a etapa de extração de cobalto por solventes;
- adicionar oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$) ou ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), em quantidade entre a estequiométrica e 20% de excesso, na solução de sulfato de cobalto proveniente da etapa de extração de cobalto por solventes para obter oxalato de cobalto precipitado em proporção 1:1 e, posteriormente:

- passar a solução com oxalato de cobalto por uma etapa de calcinação entre 400°C e 800°C para obter óxido de cobalto e, opcionalmente, adicionar Na_2CO_3 (entre a quantidade estequiométrica e excesso de 20%) em uma faixa de pH entre 6,0 e 10,0, tempo de reação entre 0,5 e 3,0 horas, com temperatura entre 25°C e 80°C, para obter carbonato de cobalto, ou
- passar por eletrólise, para obter cobalto na forma metálica,
- em que o óxido de cobalto, carbonato de cobalto e cobalto metálico são removidos da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- na filtração para remoção do óxido de cobalto, carbonato de cobalto e cobalto metálico da solução, o filtro utilizado possuir poros de 1 a 2 µm;
- após a etapa de precipitação do lítio remanescente, a solução passar por uma etapa de cristalização para obter cristais de sulfato de sódio, e em que o ácido usado na lixiviação é recuperado para a etapa de lixiviação;
- nas etapas de precipitação de flúor, precipitação de lítio, lixiviação, filtragem da solução lixiviada, ozonização, precipitação de alumínio, extração de cobalto por solventes, precipitação de níquel e precipitação de lítio remanescente, o filtro utilizado possuir poros de 1 a 2 µm;
- os filtros utilizados são dos tipos papel ou membrana.

[0014] Em uma outra concretização alternativa, o processo de reciclagem de baterias da presente invenção não possui uma etapa de ozonização para separação do manganês, em que o manganês é separado junto com o cobalto em uma etapa de extração por solventes. Essa concretização alternativa da invenção possui as seguintes etapas:

- descarregar as baterias a serem recicladas;

- desmontar e separar os componentes da bateria, em que a separação é feita em grupos: partes eletrônicas e estrutura de proteção, além das células das baterias;
- moer as células das baterias, em que a moagem é realizada em fluido refrigerante;
- separar, do material moído proveniente da etapa de moagem, partes plásticas com grafite e material ativo, em que as partes plásticas com grafite e material ativo são lavadas e peneiradas para a separação do grafite e material ativo, o grafite e material ativo seguem para lixiviação, e a peneira utilizada possui malha entre 0,1 e 4 mm;
- precipitar flúor da solução proveniente da etapa de separação com adição de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$, em que o flúor precipitado é removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- precipitar lítio da solução proveniente da etapa de precipitação de flúor com adição de Na_2CO_3, em que o lítio precipitado é removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- lixiviar com ácido o sólido proveniente da etapa de moagem e separação física;
- filtrar a solução lixiviada para separar licor de lixiviação e material sólido, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- separar o material sólido filtrado na etapa de lixiviação;
- precipitar alumínio da solução proveniente da etapa de lixiviação com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o alumínio é precipitado na forma de óxido de alumínio, hidróxido de alumínio ou carbonato de alumínio, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- extrair cobalto e manganês por solventes da solução proveniente da etapa de precipitação do alumínio em seis subetapas:

- extrair cobalto e manganês da solução com ácidos fosfínicos como ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, trialquil fosfina, fosfônico ou fosfínico) gerando duas fases, uma aquosa e outra orgânica, a fase aquosa sendo drenada
- reextrair cobalto e manganês da fase orgânica da subetapa anterior com H_2SO_4, em que o cobalto é extraído na forma de sulfato de cobalto e o manganês é extraído na forma de sulfato de manganês na fase aquosa,
- extrair o manganês da solução proveniente da subetapa anterior com ácidos fosfínicos como ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, trialquil fosfina, fosfônico ou fosfínico) gerando duas fases, uma fase aquosa com o cobalto e uma fase orgânica com manganês, a fase aquosa com cobalto sendo direcionada para precipitação do cobalto,
- reextrair o manganês da fase orgânica da solução da subetapa anterior com H_2SO_4, em que o manganês é extraído na forma de sulfato de manganês na fase aquosa, e
- precipitar o manganês da fase aquosa da subetapa anterior com um dentre os agentes Na_2CO_3, NaOH, $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$, em que o manganês é precipitado na forma de hidróxido de manganês, oxalato de manganês ou carbonato de manganês, e removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm,
- precipitar o cobalto da fase aquosa da solução da subetapa de extração de manganês por solventes com um dentre os agentes Na_2CO_3, $C_2H_2O_4$ (ácido oxálico), $Na_2C_2O_4$(oxalato de sódio), NaOH, em que o cobalto é precipitado na forma de hidróxido de

cobalto, oxalato de cobalto ou carbonato de cobalto, e removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- precipitar níquel da solução proveniente da etapa de extração de cobalto e manganês por solventes com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o níquel é precipitado na forma de óxido de níquel, hidróxido de níquel ou carbonato de níquel, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm; e
- precipitar lítio remanescente da solução proveniente da etapa de precipitação de níquel, em que o lítio remanescente é precipitado na forma de Li_2SO_4, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiOH, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm.

[0015] De acordo com realizações adicionais ou alternativas da outra concretização alternativa do processo de reciclagem de baterias da presente invenção, as seguintes características, e suas possíveis variantes, podem também estar presentes, sós ou em combinação:

- uma etapa de separação de alumínio da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 200mA e 400mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², e tempo de reação de até 30 horas, e em que a solução concentrada em alumínio segue para a etapa de precipitação de alumínio, e o restante da solução segue para a etapa de extração de cobalto e manganês por solventes;
- as subetapas de extração são realizadas em uma faixa de temperatura entre 25°C e 60°C, em contracorrente, com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1 com concentração de ácidos fosfínicos entre 5% e 25%v/v;

- as subetapas de reextração são realizadas em uma faixa de temperatura entre 25°C e 60°C, em contracorrente, com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1, com concentração de H_2SO_4 entre 0,1mol/L e 5,0mol/L;
- as subetapas de precipitação de manganês de cobalto são realizadas com os agentes adicionados entre a quantidade estequiométrica e excesso de 20%, em uma faixa de pH entre 6,0 e 10,0, tempo de reação entre 0,5 e 3,0 horas, com temperatura entre 25°C e 80°C;
- o oxalato de manganês e o oxalato de cobalto passam por uma etapa de calcinação, entre 400°C e 800°C, para obter óxido de cobalto e óxido manganês.

[0016] O processo de ressíntese dos materiais ativos do cátodo das baterias pode ser feito a partir dos materiais após separação ou direto a partir do licor da etapa de lixiviação. Os cátodos que podem ser sintetizados direto a partir do licor da lixiviação são NCA, LMO, LCO, NMC e LMO-NMC.

[0017] O processo de ressíntese direto do licor da lixiviação pode ser realizado por coprecipitação com NH_4HCO_3 e Na_2CO_3 por 0,5h a 12h e temperatura entre 25°C e 90°C. Depois, o sólido segue para tratamento a 200°C – 500°C por 0,5h - 12h em atmosfera de ar ou inerte, seguido por etapa de calcinação a 600°C - 800°C por 0,5h - 12h em atmosfera inerte, ar ou oxigênio.

[0018] Em uma outra concretização alternativa, o processo de reciclagem de baterias da presente invenção, após as etapas de lixiviação em ácido e filtração das concretizações anteriores, separa os metais por ozonização seguida por eletrodiálise. Essa concretização alternativa da invenção possui as seguintes etapas:

- descarregar as baterias a serem recicladas;

- desmontar e separar os componentes da bateria, em que a separação é feita em grupos: partes eletrônicas e estrutura de proteção, além das células das baterias;

- moer as células das baterias de íons de lítio, em que a moagem é realizada em fluido refrigerante;

- separar, do material moído proveniente da etapa de moagem, partes plásticas com grafite e material ativo, em que as partes plásticas com grafite e material ativo são lavadas e peneiradas para a separação do grafite e material ativo, o grafite e material ativo seguem para lixiviação, e a peneira utilizada possui malha entre 0,1 e 4 mm;

- precipitar flúor da solução proveniente da etapa de separação com adição de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$, em que o flúor precipitado é removido da solução através de filtração (116), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- precipitar lítio da solução proveniente da etapa de precipitação de flúor com adição de Na_2CO_3, em que o lítio precipitado é removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- lixiviar com ácido o sólido proveniente da etapa de moagem e separação física;

- filtrar a solução lixiviada para separar licor de lixiviação e material sólido, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- separar o material sólido filtrado na etapa anterior;

- tratar por ozonização o licor de lixiviação da saída da etapa anterior para separação de manganês, o manganês sendo separado por filtração na forma de óxido de manganês, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm, ou o manganês sendo separado por precipitação com agentes de precipitação como, por exemplo, hipoclorito de sódio, ou por eletrodeposição (na forma de óxido);

- submeter a solução que sai do tratamento por ozonização a uma etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise com membrana monovalente, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 10 a 400 mA, preferencialmente 10 a 70 mA de corrente elétrica, em que a densidade da corrente é de 0,1 mA/cm² a

25mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20 h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em lítio segue para a etapa de recuperação de lítio que ocorre por precipitação, e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise;

- submeter a solução que sai da etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise à complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA, preferencialmente 200mA a 400mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20h a 160h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em níquel segue para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de níquel (na forma metálica), e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise; e

- submeter a solução que sai da etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise à complexação com 1,hidroxietano-1,1-difosfônico (HEDP) para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de cobalto e alumínio da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA, preferencialmente 200mA a 400mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm, e o tempo de reação é de 20h a 160h, preferencialmente até 30 h, e em que são obtidas duas soluções distintas que seguem para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de cobalto (na forma metálica) e precipitação ou eletrodeposição do alumínio (na forma metálica).

[0019] De acordo com realizações adicionais ou alternativas do processo de reciclagem de baterias da presente invenção, as seguintes características, e suas possíveis variantes, podem também estar presentes, sós ou em combinação:

- o processo é aplicável para baterias que tenham manganês na composição ou ainda sem ozonização caso não tenha manganês. Como exemplo, podem ser citadas baterias selecionadas do grupo consistindo em NMC (111, 622, 532, 631, 811), LMO, LMO-NMC e NCA, em que os tipos são prismática, cilíndrica e/ou pouch;
- a etapa de descarregamento ser realizada em duas subetapas de descarregamento, sendo possível recuperar a energia elétrica descarregada das baterias;
- a etapa de descarregamento ser realizada por resistência;
- a etapa de moagem ser realizada em um moinho do tipo *shredder* ou de facas;
- a etapa de moagem possui adição constante de fluido refrigerante, as células das baterias são inseridas no moinho em intervalos de 1 a 20 segundos entre cada parte e o material moído possui tamanho de partícula inferior a 50 mm;
- o fluido refrigerante da etapa de moagem ser preferencialmente água;
- a etapa de separação ser realizada por pelo menos uma dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória;
- a peneira utilizada possuir malha entre 1 e 2 mm;
- na etapa de precipitação de flúor, a adição da quantidade de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$ está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de até 2 horas, com temperatura entre 25°C e 90°C;
- na etapa de precipitação de lítio, a adição da quantidade de Na_2CO_3 está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de até 2 horas, com temperatura de 20°C a 80°C, e com rendimento de 10% de precipitação do lítio;

- o ácido utilizado na etapa de lixiviação ser um dentre ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido cítrico;
- a etapa de lixiviação ser realizada sem a presença de agente redutor;
- a etapa de lixiviação possui concentração de ácido que pode variar entre 0,5mol/L e 4,0mol/L, preferencialmente 0,7mol/L a 2mol/L, temperatura entre 25°C e 90°C, preferencialmente 60°C a 90°C, tempo de reação entre 0,5 e 5 horas, preferencialmente 1 a 3 horas;
- o material sólido filtrado na etapa de filtragem da solução lixiviada compreender grafite, restos de estrutura externa de bateria, folhas de cobre metálico e folhas de alumínio metálico;
- a etapa de separação ser realizada por pelo menos uma dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória, peneiramento e elutriação;
- a peneira utilizada na etapa de separação anterior possui malha entre 0,03 e 4,0 mm;
- a peneira utilizada na etapa de separação anterior possui malha entre 1,5 e 3,0 mm;
- a elutriação da etapa de separação ser realizada em um elutriador convencional;
- a etapa de ozonização consistir na injeção direta de ozônio no licor da lixiviação da saída da etapa de lixiviação para reagir com os íons de manganês, o ozônio sendo gerado a partir de um gerador e oxigênio, a etapa sendo realizada em reatores em batelada ou em colunas no sistema contínuo, em vazões de gás de ozônio de 0,2L/min a 3,0L/min, preferencialmente 0,6L/min a 2L/min, com temperatura de 10°C a 60°C, preferencialmente 15°C a 35°C;
- precipitar lítio na forma de Li_2SO_4, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiOH, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- a etapa de precipitação de lítio ser realizada dentre uma das seguintes maneiras:
    - i) cristalizar a solução com temperatura de 80°C a 110°C, tempo de reação de 1,0 a 5,0 horas, e obter sulfato de lítio (Li_2SO_4),
    - ii) adicionar fosfato de sódio, (sólido ou em solução) na solução sob agitação, com temperatura de 25°C a 90°C, tempo de reação de 1,0 a 5,0 horas, e obter fosfato de lítio (Li_3PO_4),
    - iii) adicionar carbonato de sódio (sólido ou em solução) na solução sob agitação, em concentração de 50g/L a 200g/L, com temperatura de 25°C e 90°C, tempo de reação de 1,0 a 5,0 horas, e obter carbonato de lítio (Li_2CO_3), ou
    - iv) a partir do carbonato de lítio obtido em iii), adicionar hidróxido de cálcio em concentração de 0,2g/L a 1,0g/L, com temperatura de 25°C a 90°C, tempo de reação de 1,0 a 5,0 horas, e obter hidróxido de lítio (LiOH);
- precipitar níquel da solução com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o níquel é precipitado na forma de óxido de níquel, hidróxido de níquel ou carbonato de níquel, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- a etapa de precipitação de níquel ser realizada em uma faixa de pH de 5,0 a 9,0, temperatura de 25°C a 80°C, tempo de reação de 0,5 a 3,0 horas;
- precipitar alumínio com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o alumínio é precipitado na forma de óxido de alumínio, hidróxido de alumínio ou carbonato de alumínio, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- a etapa de precipitação de alumínio ser realizada em uma faixa de pH entre 3,0 e 5,0, temperatura entre 25°C e 80°C, tempo de reação de 0,5 e 3,0 horas;

- a etapa de precipitação de cobalto ser realizada com adição de Na_2Co_3 em pH 6 a 10 por um tempo de 30 minutos a 3 horas e temperatura de 25ºC. A filtração é realizada com filtro de 2 µm para reter a fase sólida (produto/sal de cobalto);
- a etapa de eletrodeposição de níquel (na forma metálica) a ser realizada é realizada por rotinas conhecidas por técnicos no campo da invenção;
- a etapa de eletrodeposição de manganês (na forma de óxido) ser realizada por rotinas de conhecimento dos técnicos no campo da invenção;
- a etapa de eletrodeposição de cobalto (na forma metálica) a ser realizada é operada em célula de eletrodeposição, com diferença de potencial entre cátodo e ânodo de 2 a 4V, densidade de corrente de 60 a 400A/m², temperatura de 40 a 70°C, licor com o pH ajustado de 2 a 5 e concentração de cobalto inicial superior a 9g/L e concentração final de 4 a 6g/L;
- a etapa de eletrodeposição de alumínio (na forma metálica) ser realizada por rotinas conhecidas por técnicos no assunto;
- após a etapa de precipitação do lítio, a solução passar por uma etapa de cristalização para obter cristais de sulfato de sódio, e em que o ácido usado na lixiviação é recuperado para a etapa de lixiviação;
- nas etapas de precipitação de flúor, precipitação de lítio, lixiviação, filtragem da solução lixiviada, ozonização, precipitação de alumínio, precipitação de cobalto, precipitação de níquel e precipitação de lítio, o filtro utilizado possuir poros de 1 a 2 µm;
- os filtros utilizados são dos tipos papel ou membrana.

[0020] Em uma outra concretização alternativa, o processo de reciclagem de baterias da presente invenção, após as etapas de lixiviação em ácido e filtração das primeira e segunda concretizações, não possui uma etapa de ozonização e separa

todos os metais por eletrodiálise. Essa concretização alternativa da invenção possui as seguintes etapas:

- descarregar as baterias a serem recicladas;

- desmontar e separar os componentes da bateria, em que a separação é feita em grupos: partes eletrônicas e estrutura de proteção, além das células das baterias;

- moer as células das baterias de íons de lítio, em que a moagem é realizada em fluido refrigerante;

- separar, do material moído proveniente da etapa de moagem, partes plásticas com grafite e material ativo, em que as partes plásticas com grafite e material ativo são lavadas e peneiradas para a separação do grafite e material ativo, o grafite e material ativo seguem para lixiviação, e a peneira utilizada possui malha entre 0,1 e 4 mm;

- precipitar flúor da solução proveniente da etapa de separação com adição de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$, em que o flúor precipitado é removido da solução através de filtração (116), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- precipitar lítio da solução proveniente da etapa de precipitação de flúor com adição de Na_2CO_3, em que o lítio precipitado é removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- lixiviar com ácido o sólido proveniente da etapa de moagem e separação física;

- filtrar a solução lixiviada para separar licor de lixiviação e material sólido, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

- separar o material sólido filtrado na etapa anterior;

- submeter o licor de lixiviação da saída da etapa anterior a uma etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise com membrana monovalente, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 10 mA a 400 mA, preferencialmente em uma faixa de 10 a 70mA, de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de

0,1 mA/cm² a 25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20 h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em lítio segue para a etapa recuperação de lítio que ocorre por precipitação, e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise;

- submeter a solução que sai da etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise à complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA, preferencialmente 200mA a 400mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em níquel segue para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de níquel (na forma metálica), e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise;

- submeter a solução que sai da etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise à complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de manganês da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA, preferencialmente 200mA a 400mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em manganês segue para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de manganês (na forma de óxido), e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise; e

- submeter a solução que sai da etapa de separação de mangânes da solução por eletrodiálise à complexação com 1,hidroxietano-1,1- difosfônico para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de cobalto e alumínio da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA, preferencialmente de 200mA a 400mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que são obtidas duas soluções distintas que seguem para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de cobalto (na forma metálica) e precipitação ou eletrodeposição de alumínio (na forma metálica).

[0021] De acordo com realizações adicionais ou alternativas do processo de reciclagem de baterias da presente invenção, as seguintes características, e suas possíveis variantes, podem também estar presentes, sós ou em combinação:

- o processo é aplicável para baterias que tenham manganês na composição ou ainda sem ozonização caso não tenha manganês. Como exemplo, podem ser citadas baterias selecionadas do grupo consistindo em NMC (111, 622, 532, 631, 811), LMO, LMO-NMC e NCA, em que os tipos são prismática, cilíndrica e/ou pouch;
- a etapa de descarregamento ser realizada em duas subetapas de descarregamento, sendo possível recuperar a energia elétrica descarregada das baterias;
- a etapa de descarregamento ser realizada por resistência;
- a etapa de moagem ser realizada em um moinho do tipo *shredder* ou de facas;
- a etapa de moagem possui adição constante de fluido refrigerante, as células das baterias são inseridas no moinho em intervalos de 1 a 20 segundos entre cada parte e o material moído possui tamanho de partícula inferior a 50 mm;

- o fluido refrigerante da etapa de moagem ser preferencialmente água;
- a etapa de separação ser realizada por pelo menos uma dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória;
- a peneira utilizada possuir malha entre 1 e 2 mm;
- na etapa de precipitação de flúor, a adição da quantidade de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$ está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de até 2 horas, com temperatura entre 25°C e 90°C;
- na etapa de precipitação de lítio, a adição da quantidade de Na_2CO_3 está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de até 2 horas, com temperatura de 20°C a 80°C, e com rendimento de 10% de precipitação do lítio;
- o ácido utilizado na etapa de lixiviação ser um dentre ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido cítrico;
- a etapa de lixiviação ser realizada sem a presença de agente redutor;
- a etapa de lixiviação possui concentração de ácido que pode variar entre 0,5mol/L e 4,0mol/L, preferencialmente 0,7mol/L a 2mol/L, temperatura entre 25°C e 90°C, preferencialmente 60°C a 90°C, tempo de reação entre 0,5 e 5 horas, preferencialmente 1 a 3 horas;
- o material sólido filtrado na etapa de filtragem da solução lixiviada compreender grafite, restos de estrutura externa de bateria, folhas de cobre metálico e folhas de alumínio metálico;
- a etapa de separação ser realizada por pelo menos uma dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória, peneiramento e elutriação;
- a peneira utilizada na etapa de separação anterior possui malha entre 0,03 e 4,0 mm;
- a peneira utilizada na etapa de separação anterior possui malha entre 1,5 e 3,0 mm;

- a elutriação da etapa de separação ser realizada em um elutriador convencional;
- precipitar lítio na forma de Li_2SO_4, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiOH, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- a etapa de precipitação de lítio ser realizada dentre uma das seguintes maneiras:
    - i) cristalizar a solução com temperatura de 80°C a 110°C, tempo de reação de 1,0 a 5,0 horas, e obter sulfato de lítio (Li_2SO_4),
    - ii) adicionar fosfato de sódio, (sólido ou em solução) na solução sob agitação, com temperatura de 25°C a 90°C, tempo de reação de 1,0 a 5,0 horas, e obter fosfato de lítio (Li_3PO_4),
    - iii) adicionar carbonato de sódio (sólido ou em solução) na solução sob agitação, em concentração de 50g/L a 200g/L, com temperatura de 25°C e 90°C, tempo de reação de 1,0 a 5,0 horas, e obter carbonato de lítio (Li_2CO_3), ou
    - iv) a partir do carbonato de lítio obtido em iii), adicionar hidróxido de cálcio em concentração de 0,2g/L a 1,0g/L, com temperatura de 25°C a 90°C, tempo de reação de 1,0 a 5,0 horas, e obter hidróxido de lítio (LiOH);
- precipitar níquel da solução com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o níquel é precipitado na forma de óxido de níquel, hidróxido de níquel ou carbonato de níquel, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- a etapa de precipitação de níquel ser realizada em uma faixa de pH de 5,0 a 9,0, temperatura de 25°C a 80°C, tempo de reação de 0,5 a 3,0 horas;
- a etapa de precipitação de manganês ser realizada por ozônio, que pode acontecer em reatores em batelada ou em colunas no sistema

contínuo, em vazões de gás de 0,2 L/min a 4,0 L/min, preferencialmente 0,6 L/min a 2 L/min em uma faixa de temperatura de 10°C a 60°C, preferencialmente 15°C a 35°C, sendo o produto a precipitação de MnO_2;

- precipitar alumínio com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o alumínio é precipitado na forma de óxido de alumínio, hidróxido de alumínio ou carbonato de alumínio, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;
- a etapa de precipitação de alumínio ser realizada em uma faixa de pH entre 3,0 e 5,0, temperatura entre 25°C e 80°C, tempo de reação de 0,5 e 3,0 horas;
- a etapa de precipitação de cobalto ser realizada com adição de Na_2Co_3 em pH 6 a 10 por um tempo de 30 minutos a 3 horas e temperatura de 25ºC. A filtração é realizada com filtro de 2 µm para reter a fase sólida (produto/sal de cobalto);
- a etapa de eletrodeposição de níquel (na forma metálica) ser realizada por rotinas de conhecimento dos técnicos no campo da invenção;
- a etapa de eletrodeposição de manganês (na forma de óxido) ser realizada por rotinas de conhecimento dos técnicos no campo da invenção;
- a etapa de eletrodeposição de cobalto (na forma metálica) ser operada em célula de eletrodeposição, com diferença de potencial entre cátodo e ânodo de 2 a 4V, densidade de corrente de 60 a 400A/m², temperatura de 40 a 70°C, licor com o pH ajustado de 2 a 5 e concentração de cobalto inicial superior a 9g/L e concentração final de 4 a 6g/L;
- a etapa de eletrodeposição de alumínio (na forma metálica) ser realizada por rotinas de conhecimento dos técnicos no campo da invenção;
- após a etapa de precipitação do lítio, a solução passar por uma etapa de cristalização para obter cristais de sulfato de sódio, e em que o ácido usado na lixiviação é recuperado para a etapa de lixiviação;

- nas etapas de precipitação de flúor, precipitação de lítio, lixiviação, filtragem da solução lixiviada, precipitação de alumínio, precipitação de cobalto, precipitação de níquel, precipitação de manganês e precipitação de lítio remanescente, o filtro utilizado possuir poros de 1 a 2 µm;
- os filtros utilizados são dos tipos papel ou membrana.

[0022] O processo de ressíntese dos materiais ativos do cátodo das baterias pode ser feito a partir dos materiais após separação ou direto a partir do licor da etapa de lixiviação. Os cátodos que podem ser sintetizados direto a partir do licor da lixiviação são NCA, LMO, LCO, NMC e LMO-NMC.

[0023] O processo de ressíntese direto do licor da lixiviação pode ser realizado por coprecipitação com NH_4HCO_3 e Na_2CO_3 por 0,5h a 12h e temperatura entre 25°C e 90°C. Depois, o sólido segue para tratamento a 200°C – 500°C por 0,5h - 12h em atmosfera de ar ou inerte, seguido por etapa de calcinação a 600°C - 800°C por 0,5h - 12h em atmosfera inerte, ar ou oxigênio.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0024] Uma descrição completa e viabilizadora da presente invenção, que inclui o melhor modo da mesma, direcionada a uma pessoa de habilidade comum na técnica, é apresentada no relatório descritivo, que faz referência às figuras em anexo, nas quais:

- a Figura 1 ilustra um fluxograma de uma primeira concretização do processo de reciclagem de baterias da presente invenção;
- a Figura 2 ilustra um fluxograma de uma segunda concretização do processo de reciclagem de baterias da presente invenção;
- a Figura 3 ilustra um fluxograma de uma terceira concretização do processo de reciclagem de baterias da presente invenção;
- a Figura 4 ilustra um fluxograma de uma quarta concretização do processo de reciclagem de baterias da presente invenção;

- a Figura 5 ilustra um fluxograma da etapa de extração de cobalto e manganês por solventes dos fluxogramas das Figuras 3 e 4;
- a Figura 6 ilustra um fluxograma das etapas de ozonição e eletrodiálise para separação de metais que ocorrem após as etapas de lixiviação com ácido e filtração das Figuras 1 a 4; e
- a Figura 7 ilustra um fluxograma das etapas de eletrodiálise para separação de metais que ocorrem após as etapas de lixiviação com ácido e filtração das Figuras 1 a 4.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0025] Será feita, agora, em detalhes, referência às realizações da invenção, sendo que um ou mais exemplos da mesma são ilustrados nos desenhos. Cada exemplo é fornecido a título de explicação da invenção, sem limitação da invenção. Na verdade, será evidente para aqueles versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas na presente invenção, sem que se afaste do escopo ou espírito da invenção. Por exemplo, as funções ilustradas ou descritas como parte de algumas realizações podem ser usadas com outra realização para produzir, ainda, uma realização adicional. Desse modo, a presente invenção deve abranger tais modificações e variações conforme elas são apresentadas no escopo das reivindicações anexas e suas equivalentes.

[0026] De modo geral, como visto na Figura 1, o processo de reciclagem de baterias 100 possui as etapas de: descarregar as baterias 101 a serem recicladas, em que o descarregamento pode ser feito, por exemplo, por resistência; desmontar e separar os componentes da bateria 102, em que a separação é feita em grupos: partes eletrônicas e estrutura de proteção, e células das baterias; moer as células das baterias 103, em que a moagem é realizada em fluido refrigerante, por exemplo entre 1 e 2 mm, em um moinho do tipo *shredder* ou de facas; separar 104, do material moído proveniente da etapa de moagem, partes plásticas (de polipropileno e polietileno de

alta e baixa densidade) com grafite e material ativo por pelo menos uma dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória, em que as partes plásticas com grafite e material ativo são lavadas com adição de água constante e peneiradas 115 para a separação do grafite e material ativo remanescente, a peneira utilizada possui malha entre 0,1 e 4 mm, por exemplo entre 1 e 2 mm; precipitar flúor 105 da solução proveniente da etapa de separação 104 com adição de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$, em que o flúor precipitado é removido da solução através de filtração 116, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm; precipitar lítio 106 da solução proveniente da etapa de precipitação de flúor 105 com adição de Na_2CO_3, em que o lítio precipitado é removido da solução através de filtração 117, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm. Como pode ser visto, as baterias a serem recicladas são processadas mecanicamente em fluido refrigerante, o fluido refrigerante sendo por exemplo água, sem qualquer tratamento térmico antes da lixiviação. Na sequência, são realizadas as etapas de: lixiviar com ácido o sólido proveniente da etapa de moagem e separação física, em que o ácido utilizado é um dentre ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido cítrico; filtrar a solução lixiviada 108 para separar licor de lixiviação e material sólido, o material sólido compreendendo grafite, restos de estrutura externa da bateria, folhas de cobre metálico e folhas de alumínio metálico, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm; separar o material sólido 109 filtrado na etapa 108, por exemplo, com uso de pelo menos um dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória, peneiramento e elutriação. Adicionalmente, a separação 109 utiliza uma peneira com malha entre 0,03 e 4,0 mm, por exemplo, malha entre 1,5 e 3,0 mm; a elutriação, por exemplo, é realizada em um elutriador convencional. O licor de lixiviação é tratado por ozonização 110 para separação de manganês. O processo de ozonização consiste na injeção de ozônio no licor da lixiviação da saída da etapa de lixiviação 108 para aumentar o potencial redox da solução e precipitar o manganês. O ozônio é gerado a partir de um gerador e oxigênio, e então injetado direto na solução para reagir com os íons de manganês.

Após a ozonização 110 do licor de lixiviação, o manganês é separado por filtração na forma de óxido de manganês, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm; precipitar alumínio 111A da solução proveniente da etapa de ozonização 110 com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o alumínio é precipitado na forma de óxido de alumínio, hidróxido de alumínio ou carbonato de alumínio, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm. A extração de cobalto feita por solventes 112A da solução proveniente da etapa de precipitação do alumínio 111A é realizada em três subetapas: a) utilizar ácidos fosfínicos, tais como ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, trialquil fosfina, fosfônico ou fosfínico) como extratante para gerar duas fases, uma aquosa e outra orgânica, b) drenar a fase aquosa, e c) enviar a fase orgânica para uma solução de reextração com H_2SO_4, em que o cobalto é extraído na forma de sulfato de cobalto, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm. Em seguida, ocorre a etapa de precipitar níquel 113 da solução proveniente da etapa de extração de cobalto por solventes 112A com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o níquel é precipitado na forma de óxido de níquel, hidróxido de níquel ou carbonato de níquel, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm; e a etapa de precipitar lítio remanescente 114 da solução proveniente da etapa de precipitação de níquel 113, em que o lítio remanescente é precipitado na forma de Li_2SO_4, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiOH, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm. Nas etapas de precipitação de flúor 105, precipitação de lítio 106, lixiviação 107, filtragem da solução lixiviada 108, ozonização 110, precipitação de alumínio 111A, extração de cobalto por solventes 112A, precipitação de níquel 113 e precipitação de lítio remanescente 114, o filtro utilizado possui poros de 1 a 2 µm e pode ser do tipo papel ou membrana.

[0027] O processo 100 da presente invenção é aplicável para baterias LCO, NCA, NMC (111, 622, 532, 631, 811), LMO e LMO-NMC dos tipos prismática, cilíndrica

e *pouch*, podendo, inclusive, reciclar diferentes baterias desses tipos ao mesmo tempo. Com relação aos tipos de baterias, este processo mostrou que é possível reciclar, em um único processo, baterias de diferentes tipos de cátodos (materiais ativos) e configurações (*pouch*, cilíndrica ou prismática). Não obstante, este processo não utiliza tratamento térmico no processamento mecânico das baterias, o que é inovador na área de reciclagem. Ainda, foi possível verificar que é possível recuperar energia elétrica com o descarregamento das baterias tal como realizado na presente invenção, uma vez que não utiliza uma solução salina como feito no estado da técnica, o que causaria corrosão e consequentemente perda de material.

[0028] A etapa de descarregamento 101 é realizada em duas subetapas, em que ambas podem ser realizadas com resistência, para eliminar a eletricidade remanescente ou, ainda, recuperar a energia elétrica. De modo ilustrativo, a etapa de descarregamento 101 pode ser realizada com resistências de Ni-Cr e Cu metálico conectando os polos das baterias, em série ou paralelo, entre 12 e 24 horas. A etapa de moagem 102 possui adição constante de fluido refrigerante, preferencialmente água (moagem à úmido, o que evita o risco de explosões, diferentemente dos processos existentes), as células das baterias são inseridas no moinho em intervalos de 1 a 20 segundos entre cada parte e o material moído possui tamanho de partícula inferior a 50 mm. Na etapa de precipitação de flúor 105, a adição da quantidade de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$ está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de 2,0 horas, com temperatura entre 25°C e 90°C, e com rendimento de até 99% de precipitação do flúor. Na etapa de precipitação de lítio 106, a adição da quantidade de Na_2CO_3 está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de 2,0 horas, com temperatura de 80°C, e com rendimento de aproximadamente pelo menos 10% de precipitação do lítio. O restante do lítio remanescente na solução pode ser removido ao final do processo em uma etapa dedicada para precipitação do lítio remanescente 114.

[0029] Na presente invenção, a estrutura externa das células das baterias de alumínio, grafite, material ativo, as folhas de alumínio e cobre, e o cátodo (de todos os tipos de baterias) seguem para a etapa de lixiviação ácida 107, que possui concentração de ácido que varia entre 0,5mol/L e 4,0mol/L, preferencialmente 0,7mol/L a 2mol/L, temperatura entre 25°C e 90°C, preferencialmente 60°C a 90°C, tempo de reação entre 0,5 e 5,0 horas, preferencialmente 1 a 3 horas. Em relação à etapa de lixiviação 107, um importante atributo particular da presente invenção é a ausência de um agente redutor. A eficiência do processo de lixiviação da presente invenção pode chegar a 99% dos metais presentes no material ativo, mesmo sem a presença de um agente redutor, devido à presença da folha de alumínio metálica das células das baterias. A eficiência da presente invenção pode ser conferida na Tabela 1, que mostra um comparativo entre os resultados obtidos com o processo ora reivindicado e processos do estado da técnica que utilizam agente redutor ou outro tipo de ácido diferente dos empregados do presente processo.

Tabela 1

Processo	Condições	% Li	% Ni	% Co	% Mn	% Al
Invenção	H_2SO_4 ou $C_6H_8O_7$ (ácido cítrico) sem agente redutor	95-99	95-99	95-99	95-99	35-70[(a)]
US20210395859[(b)]	25% H_2SO_4 e 40% $Na_2S_2O_3$	-	-	20	90	-
WO2022006469	H_2SO_4 + SO_2	100	100	100	100	-
US20220136079A1	1,0mol/L $C_6H_8O_7$[(c)]	90	99	85	90	75
Xuan et al. (2021)[(d)]	4,0mol/L HCl	99	99	99	99	-

[0030] Referências da tabela 1: **(a)**: 99% de lixiviação do alumínio a partir do material ativo, e 70% de lixiviação do alumínio considerando o material ativo + folha coletora de elétrons; **(b)**: contaminação de ferro na etapa de lixiviação; **(c)**: os autores avaliaram sucos de frutas (laranja, pêra, limão, maçã e banana) como agentes

lixiviantes; **(d)**: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X21001547. Lixiviação direta do material ativo, não é processamento de baterias.

[0031] O licor obtido na etapa de lixiviação 107 contém os metais manganês, alumínio, cobalto, níquel e lítio (85% do elemento presente nas baterias e remanescente após a etapa 106). Após a etapa de lixiviação 107, há a filtração 108 para separar o licor de lixiviação do material sólido, o material sólido filtrado na etapa 108 compreende grafite, restos de estrutura externa da bateria, folhas de cobre metálico e folhas de alumínio metálico. O material sólido (resíduo da lixiviação), a estrutura externa de alumínio, o grafite e as folhas de alumínio e cobre, seguem para a etapa de elutriação, em que água é alimentada por baixo do tanque (ou coluna) e o alumínio e o grafite saem por cima (*overflow*), enquanto o cobre e a estrutura externa da bateria saem por baixo do tanque (*underflow*). A separação do alumínio e do grafite é feita por peneiramento com peneiras inferiores a 2 mm, assim como a separação do cobre e da estrutura externa também com peneiras com abertura inferior a 2 mm.

[0032] O licor de lixiviação segue para a precipitação do manganês por ozônio 110, que pode acontecer em reatores em batelada ou em colunas no sistema contínuo, em vazões de gás entre 0,2L/min e 3,0L/min, preferencialmente 0,6L/min a 2L/min em uma faixa de temperatura entre 10°C e 60°C, preferencialmente 15°C a 35°C. Após a reação, a separação sólido-líquido é feita por filtração com filtro de poro de até 2 µm e obtém o produto como óxido de manganês com eficiência de até 99%. Esta técnica de ozonificação não é explorada em processos de reciclagem de baterias de lítio, pois os métodos existentes focam na técnica de extração de manganês por solventes. O uso de ozônio se mostrou uma técnica seletiva viável para a separação de manganês e em uma etapa única, já na forma de óxido com no mínimo 95% de pureza.

[0033] O filtrado (solução) da etapa 110 pode seguir para a etapa de precipitação do alumínio 111A utilizando Na_2CO_3 ou NaOH, em uma faixa de pH entre

3,0 e 5,0, temperatura entre 25°C e 80°C, tempo de reação de 0,5 e 3,0 horas, e com eficiência de até 99% de precipitação do alumínio. Podem ser obtidos hidróxido de alumínio, carbonato de alumínio ou óxido de alumínio (este último após tratamento entre 200°C e 800°C, por 1 e 5 horas). Outra técnica de separação do alumínio que pode ser realizada é a eletrodiálise 111B, como visto na Figura 2, utilizando membranas catiônicas e aniônicas em uma faixa de 200mA e 400mA de corrente elétrica por 30 horas. A solução concentrada em alumínio proveniente da eletrodiálise 111B segue então para a etapa de precipitação de alumínio 111A para obtenção de hidróxido de alumínio, carbonato de alumínio ou óxido de alumínio, como explicado anteriormente. Esta etapa tem eficiência de até 99% de precipitação do alumínio. O uso da técnica de eletrodiálise se mostrou uma importante alternativa para a separação de alumínio em fluxo contínuo, sobretudo sem adição de reagentes. Esta técnica é muito utilizada para dessalinização de água, mas foi verificado que também é eficiente para separação de alumínio em processo hidrometalúrgico.

[0034] Após a separação do alumínio por filtração com filtro de 2 µm, a solução segue para a separação do cobalto. A separação do cobalto é feita a partir da técnica de extração por solventes com ácido fosfínico, em que o lítio e o níquel permanecem na fase aquosa e o cobalto é retido na fase orgânica. A etapa de reextração é importante para remover o cobalto extraído da fase orgânica para a fase aquosa, que segue para as etapas de precipitação 113 e 114, sendo possível obter oxalato, hidróxido ou carbonato de cobalto ou, ainda, cobalto na forma metálica (via eletrólise). A etapa de extração de cobalto por solventes 112A, utiliza ácido fosfínico em uma faixa de temperatura entre 25°C e 60°C em contracorrente com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1 com concentração de ácidos fosfínicos entre 5% e 25%v/v. A porcentagem de recuperação do cobalto pode chegar a 99% na etapa de extração por solventes com um único contato. Na etapa 112A, a fase orgânica pode ser tratada com ácido sulfúrico entre 0,1mol/L e 5,0mol/L em uma faixa de temperatura entre 25°C

e 60°C em contracorrente com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1 para obtenção de solução de sulfato de cobalto. Esta solução pode passar por processo de cristalização para obter sulfato de cobalto cristalizado, pode haver precipitação com oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$) ou ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), em quantidade entre a estequiométrica e 20% de excesso, para obtenção do oxalato de cobalto (proporção 1:1) e posterior calcinação para obter óxido de cobalto, ou ainda obtenção de carbonato de cobalto após precipitação com Na_2CO_3 em pH 6 a 10 por um tempo entre 30 minutos e 3,0 horas e temperatura entre 25°C e 80°C. A filtração é realizada com filtro de 2 µm para reter a fase sólida (produto/sal de cobalto).

[0035] A etapa de precipitação do níquel 113 após separação do cobalto pode ser feita com Na_2CO_3 ou NaOH entre 25°C e 80°C em uma faixa de pH entre 5,0 e 9,0 por um tempo entre 0,5 e 3,0 horas. Neste caso, podem ser obtidos hidróxido de níquel, carbonato de níquel ou óxido de níquel (este após tratamento entre 200°C e 800°C, por 1,0 e 5,0 horas). Após a reação, com recuperação de até 99% de níquel, o sólido é obtido após filtração com filtro de 2 µm.

[0036] O processo de reciclagem de baterias 100 da presente invenção termina com a etapa de precipitação de lítio remanescente 114 que pode ser realizada dentre uma das seguintes maneiras:

i) cristalizar a solução proveniente da etapa de precipitação de níquel 113 com temperatura entre 80°C e 110°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter sulfato de lítio (Li_2SO_4);

ii) adicionar fosfato de sódio (sólido ou em solução) na solução sob agitação, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter fosfato de lítio (Li_3PO_4);

iii) adicionar carbonato de sódio na solução sob agitação, em concentração entre 50g/L e 200g/L, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter carbonato de lítio (Li_2CO_3); ou

iv) a partir do carbonato de lítio obtido em iii), adicionar hidróxido de cálcio em concentração entre 0,2g/L e 1,0g/L, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter hidróxido de lítio (LiOH).

[0037] Ao final do processo 100, após a etapa de precipitação do lítio remanescente 114, a solução pode passar por uma etapa de cristalização para obter cristais de sulfato de sódio como subprodutos, e em que o ácido usado na lixiviação é recuperado para a etapa de lixiviação.

[0038] As Figuras 3 e 4 ilustram uma outra concretização alternativa do processo de reciclagem de baterias 100 da presente invenção, em que não há uma etapa de ozonização 110 para separação do manganês, pois o manganês pode ser separado junto com o cobalto em uma etapa de extração por solventes 112B. As etapas de descarregar as baterias 101, desmontar e separar os componentes da bateria 102, moer as células das baterias 103, separar partes plásticas com grafite e material ativo 104, precipitar flúor 105, precipitar lítio 106, lixiviar com ácido 107, filtrar a solução lixiviada 108, separar o material sólido 109, precipitar alumínio 111A, precipitar níquel 113 e precipitar lítio remanescente 114 permanecem nessa realização da invenção.

[0039] A técnica de separação do alumínio por eletrodiálise 111B também se mostrou adequada para essa realização da invenção, utilizando membranas catiônicas e aniônicas em uma faixa de 200mA e 400mA de corrente elétrica por 30 horas. O licor de lixiviação proveniente da etapa de filtração da solução lixiviada 108 vai para a etapa de separação por eletrodiálise 111B e a solução concentrada em alumínio proveniente da eletrodiálise 111B segue para a etapa de precipitação de alumínio 111A para obtenção de hidróxido de alumínio, carbonato de alumínio ou óxido de alumínio, como explicado anteriormente. Esta etapa tem eficiência de até 99% de precipitação do alumínio. A solução concentrada em cobalto, manganês, níquel e lítio proveniente da eletrodiálise 111B segue para a extração de cobalto e

manganês por solvente 112B. A Figura 5 ilustra a etapa de extração de cobalto e manganês 112B com suas seis subetapas:

- 112B.1) extrair cobalto e manganês da solução com ácidos fosfínicos como ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, trialquil fosfina, fosfônico ou fosfínico) gerando duas fases, uma aquosa e outra orgânica, a fase aquosa sendo drenada; 112B.2) reextrair cobalto e manganês da fase orgânica da subetapa 112B.1) com H_2SO_4, em que o cobalto é extraído na forma de sulfato de cobalto e o manganês é extraído na forma de sulfato de manganês na fase aquosa;
- 112B.3) extrair o manganês da solução proveniente da subetapa 112B.2) com ácidos fosfínicos como ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, trialquil fosfina, fosfônico ou fosfínico) gerando duas fases, uma fase aquosa com o cobalto e uma fase orgânica com manganês, a fase aquosa com cobalto sendo direcionada para precipitação do cobalto;
- 112B.4) reextrair o manganês da fase orgânica solução da subetapa 112B.3) com H_2SO_4, em que o manganês é extraído na forma de sulfato de manganês na fase aquosa;
- 112B.5) precipitar o manganês da fase aquosa da subetapa 112B.4) com um dentre os agentes Na_2CO_3, NaOH, $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$, em que o manganês é precipitado na forma de hidróxido de manganês, oxalato de manganês ou carbonato de manganês, e removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm; e
- 112B.6) precipitar o cobalto da fase aquosa da solução da subetapa 112B.3 com um dentre os agentes Na_2CO_3, $C_2H_2O_4$ (ácido oxálico), $Na_2C_2O_4$(oxalato de sódio), NaOH, em que o cobalto é precipitado na forma de hidróxido de cobalto, oxalato de cobalto ou carbonato de cobalto, e removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm.

[0040] As subetapas de extração 112B.1 e 112B.3 podem ser realizadas em uma faixa de temperatura entre 25°C e 60°C, em contracorrente, com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1 com concentração de ácidos fosfínicos entre 5% e 25%v/v. As subetapas de reextração 112B.2 e 112B.4 podem ser realizadas em uma faixa de temperatura entre 25°C e 60°C, em contracorrente, com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1, com concentração de H_2SO_4 entre 0,1mol/L e 5,0mol/L. As subetapas de precipitação de manganês 112B.5 de cobalto 112B.6 podem ser realizadas com os agentes adicionados entre a quantidade estequiométrica e excesso de 20%, em uma faixa de pH entre 6,0 e 10,0, tempo de reação entre 0,5 e 3,0 horas, com temperatura entre 25°C e 80°C.

[0041] Opcionalmente, o oxalato de manganês obtido na subetapa 112B.4 e o oxalato de cobalto obtido na subetapa 112B.6 podem passar por uma etapa de calcinação, entre 400°C e 800°C, para obter óxido de cobalto e óxido manganês.

[0042] Com a presente invenção, é possível realizar a ressíntese dos cátodos. A ressíntese consiste na produção/síntese do material ativo das baterias de íons de lítio. Este material ativo se refere ao cátodo da bateria. O termo ressíntese é usado para definir a síntese do material ativo a partir do licor gerado na lixiviação das baterias de íons de lítio LCO ($LiCoO_2$), NCA (LINICOALO2), LMO ($LiMnO_2$ ou $LiMn_2O_4$), NMC ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$), e LMO-NMC, logo após a etapa de lixiviação 107, como descrito a seguir:

- cátodo NMC: remover o alumínio por precipitação 110A ou eletrodiálise110B;
- cátodo NCA: precipitação do manganês por ozônio 110;
- cátodo LMO: utilizar o óxido de manganês obtido na etapa de ozonização 110 ou extração por solventes com a solução de lítio obtida após a etapa de precipitação do níquel 113;
- cátodo LCO: utilizar solução de sulfato de cobalto com a solução de lítio obtida após a etapa de precipitação do níquel 113.

[0043] Alternativamente, ao invés de fazer a ressíntese direta a partir do licor da lixiviação, pode-se utilizar os produtos obtidos nas etapas de separação, extração, precipitação 110, 111A, 111B, 112A, 112B, 113, 114. O processo de ressíntese indireto pode ser realizado por coprecipitação com NH_4HCO_3 e Na_2CO_3, tempo de reação entre 0,5 e 12 horas, com temperatura entre 25°C e 90°C. Depois, o sólido segue para tratamento com temperatura entre 200°C e 500°C, tempo de reação entre 0,5 e 12 horas, em atmosfera de ar ou inerte e depois realiza-se uma calcinação com temperatura entre 600C e 800°C, tempo de reação entre 0,5 e 12 horas em atmosfera inerte, ar ou oxigênio.

[0044] As principais inovações da presente invenção estão na ausência do uso de agente redutor na etapa de lixiviação 107 e processamento mecânico sem qualquer tratamento térmico para concentrar os metais de interesse dos cátodos das baterias. Ainda, a etapa de lixiviação pode atingir valores próximos a 99% de eficiência para Ni, Co, Mn e Li devido a presença de alumínio metálico da folha coletora de elétrons. Isto foi verificado para todas as baterias estudadas, para ácidos inorgânicos (sulfúrico e fosfórico) e orgânico (cítrico). A flexibilidade foi avaliada fazendo experimentos de lixiviação das baterias separadamente e depois misturando diferentes tipos de cátodos (como NCA e NMC, por exemplo) e a eficiência de lixiviação atingida foi de pelo menos 95%.

[0045] Os produtos (sólido) obtidos na precipitação de alumínio 111A segue para a etapa de lavagem em meio ácido (pH 5,0) para remoção dos metais que coprecipitaram.

[0046] Outra técnica de separação dos metais que pode ser realizada após as etapas de lixiviação com ácido e filtração é a técnica de separação por ozonização e eletrodiálise mostrada na Figura 6. O licor formado (contendo lítio, níquel, cobalto, manganês e alumínio) seguirá para uma etapa de ozonização 118. Nessa etapa, ocorrerá a recuperação do manganês, e a solução (contendo lítio, níquel, cobalto e

alumínio) segue para etapas de separação por eletrodiálise 119-121. A primeira etapa da eletrodiálise 119 é a utilização de uma membrana monovalente para separação do lítio dos demais metais em solução concentrada, proveniente da lixiviação. A segunda etapa da eletrodiálise 120 é a utilização de uma membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, para separação do níquel. Essa separação do níquel requer a preparação da solução antes da passagem pela membrana. A solução contendo níquel, cobalto e alumínio é complexada com adição EDTA. Após a passagem da solução pela membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, o níquel é separado. A solução contendo cobalto e alumínio segue para terceira e última etapa por eletrodiálise 121. Antes, a solução contendo cobalto e alumínio também precisa ser preparada, que ocorre a partir da adição do complexante 1,hidroxietano-1,1- difosfônico. Após complexação, a solução é passada através da membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, e então é obtida a separação de cobalto e alumínio em duas soluções distintas. Após todas as etapas de separação, cada solução contendo o metal específico segue para etapa de recuperação, que pode ser precipitação ou eletrodeposição.

[0047] O licor de lixiviação é tratado por ozonização 118 para separação de manganês. O processo de ozonização consiste na injeção de ozônio no licor da lixiviação da saída da etapa de lixiviação para aumentar o potencial redox da solução e precipitar o manganês. O ozônio é gerado a partir de um gerador e oxigênio, e então injetado direto na solução para reagir com os íons de manganês. Após a ozonização do licor de lixiviação, o manganês é separado por filtração na forma de óxido de manganês, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm, ou por eletrodeposição (na forma de óxido).

[0048] O uso da técnica de eletrodiálise se mostrou uma importante alternativa para a separação de metais em fluxo contínuo, sobretudo sem adição de reagentes.

Esta técnica é muito utilizada para dessalinização de água, mas foi verificado que também é eficiente para separação de metais em processo hidrometalúrgico.

[0049] Após a ozonização, a solução que sai do tratamento por ozonição é submetida a uma etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise com membrana monovalente 119, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 10 mA a 400 mA, preferencialmente 10 mA a 70 mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20 h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em lítio segue para a etapa recuperação de lítio que ocorre por precipitação, e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise. Em seguida, a solução que sai da etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise è submetida à complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação 120 de níquel da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA, preferencialmente 200 mA a 400 mA, de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20 h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em níquel segue para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de níquel (na forma metálica), e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise. Por fim, a solução que sai da etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise é submetida à complexação com 1,hidroxietano-1,1- difosfônico para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de cobalto e alumínio da solução por eletrodiálise 121 com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA, preferencialmente 200 mA a 400 mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm²

a 31,25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20h a 160h, preferencialmente até 30 h, e em que são obtidas duas soluções distintas que seguem para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de cobalto (na forma metálica) e precipitação ou eletrodeposição de alumínio (na forma metálica).

[0050] Como apontado, após todas as etapas de separação por eletrodiálise, cada solução contendo o metal específico segue para etapa de recuperação, que pode ser precipitação ou eletrodeposição. A precipitação ocorre como já discutido anteriormente, ao passo que a eletrodeposição também ocorre como descrito anteriormente.

[0051] A técnica de separação dos metais que é realizada após as etapas de lixiviação com ácido e separação por ozonização e eletrodiálise mostrada na Figura 6, apresenta três fatos relevantes: a) a aplicação de uma solução em altas concentrações de metais (licor lixiviado) para técnica de ozonização e recuperação do manganês; b) a aplicação de uma solução em altas concentrações de metais (licor lixiviado) para técnica de eletrodiálise na aplicação da primeira etapa, ou seja, a separação do lítio por membranas monovalentes e c) a utilização de um agente complexante HEDP para separação de cobalto e alumínio.

[0052] Uma outra técnica de separação dos metais que é realizada após as etapas de lixiviação com ácido e separação é a técnica de separação por eletrodiálise mostrada na Figura 7. O licor formado (contendo lítio, níquel, cobalto, manganês e alumínio) seguirá para a primeira etapa de eletrodiálise 122. Nessa etapa, é utilizada uma membrana monovalente para separação do lítio dos demais metais presentes na solução concentrada do licor lixiviado. A segunda etapa 123 da eletrodiálise é a utilização de uma membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, para separação do níquel. Essa separação do níquel requer a preparação da solução antes da passagem pela membrana. A solução contendo níquel, cobalto,

manganês e alumínio é complexada com adição EDTA. Após a passagem da solução pela membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, o níquel é separado obtendo uma solução monoelementar de níquel. A solução contendo manganês, cobalto e alumínio segue para terceira etapa por eletrodiálise 124. Antes, a solução contendo manganês, cobalto e alumínio precisa ser preparada a partir da adição do complexante EDTA. Após complexação, a solução é passada através da membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, e então é obtida a separação de manganês dos demais metais (cobalto e alumínio). A solução contendo cobalto e alumínio segue para quarta e última etapa por eletrodiálise 125. Antes, a solução contendo cobalto e alumínio precisa ser preparada a partir da adição do complexante HEDP. Após complexação, a solução é passada através da membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, e então é obtida a separação de cobalto e alumínio em duas soluções distintas. Após todas as etapas de separação, cada solução contendo o metal específico segue para etapa de recuperação, que pode ser precipitação ou eletrodeposição.

[0053] O uso da técnica de eletrodiálise se mostrou uma importante alternativa para a separação de metais em fluxo contínuo, sobretudo sem adição de reagentes. Esta técnica é muito utilizada para dessalinização de água, mas foi verificado que também é eficiente para separação de metais em processo hidrometalúrgico.

[0054] O licor de lixiviação é submetido a uma etapa de separação 122 de lítio da solução por eletrodiálise com membrana monovalente, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 10 a 400 mA, preferencialmente 10 a 70 mA, de corrente elétrica, em que a densidade da corrente é de 0,1 mA/cm² a 25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20 h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em lítio segue para a etapa recuperação de lítio que ocorre por precipitação, e o restante da solução segue

para uma nova etapa de eletrodiálise. Em seguida, a solução que sai da etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise é submetida à complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA, preferencialmente 200 mA a 400 mA de corrente elétrica, em que a densidade da corrente é de 0,1 mA/cm² a 25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20 h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em níquel segue para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de níquel (na forma metálica), e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise. A solução que sai da etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise é submetida à complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de manganês da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA, preferencialmente 200 mA a 400 mA de corrente elétrica, em que a densidade da corrente é de 0,1 mA/cm² a 25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que a solução concentrada em manganês segue para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de manganês (na forma de óxido), e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise. A solução que sai da etapa de separação de manganês da solução por eletrodiálise é submetida à complexação com 1,hidroxietano-1,1-difosfônico para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de cobalto e alumínio da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de100 mA a 500 mA, preferencialmente 200mA a 400mA de corrente elétrica, em que a densidade da corrente é de 0,1

mA/cm² a 25 mA/cm², preferencialmente 12,5 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20 h a 160 h, preferencialmente até 30 h, e em que são obtidas duas soluções distintas que seguem para a etapa de recuperação por precipitação ou eletrodeposição de cobalto (na forma metálica) e precipitação ou eletrodeposição de alumínio (na forma metálica).

[0055] Como apontado, após todas as etapas de separação por eletrodiálise, cada solução contendo o metal específico segue para etapa de recuperação, que pode ser precipitação ou eletrodeposição. A precipitação ocorre como já discutido anteriormente, ao passo que a eletrodeposição também ocorre como já discutido anteriormente.

[0056] A técnica de separação dos metais que pode ser realizada após as etapas de lixiviação com ácido e filtração por eletrodiálise mostrada na Figura 7, apresenta dois fatos relevantes: a) a aplicação de uma solução em altas concentrações de metais para técnica de eletrodiálise na aplicação da primeira etapa, ou seja, a separação do lítio por membranas monovalentes e b) a utilização de um agente complexante HEDP para separação de cobalto e alumínio.

[0057] O novo processo de reciclagem de baterias (100) da presente invenção possui uma combinação de vantagens do processo, dentre as quais destacam-se:

- possibilidade de reciclagem de diversos tipos de baterias (materiais ativos/cátodos e configurações) de forma flexível;
- descarregamento das baterias sem a perda de materiais;
- sem etapas de tratamento térmico no processamento mecânico e químico das baterias a serem recicladas;
- moagem das baterias em água;
- sem consumo de agente redutor na etapa de lixiviação;
- obtenção de produtos de alta pureza provenientes do material ativo do cátodo das baterias;

- possibilidade de ressíntese dos cátodos a partir da solução de lixiviação ou dos produtos obtidos no processo de reciclagem;
- obtenção de plástico, cobre metálico, alumínio metálico e da estrutura externa da bateria na reciclagem das baterias por separação física;
- alternativa para separação dos metais após a lixiviação, como uso de ozônio e membranas (eletrodiálise).

[0058] Esta descrição escrita usa exemplos para descrever a invenção, incluindo o melhor modo, e também para permitir que qualquer pessoa versada na técnica pratique a invenção, incluindo produzir e usar quaisquer dispositivos ou sistemas e desempenhar quaisquer métodos incorporados. O escopo patenteável da invenção é definido pelas reivindicações e pode incluir outros exemplos que ocorrerem àqueles versados na técnica. Tais outros exemplos se destinam a ser abrangidos pelo escopo das reivindicações, se os mesmos incluírem elementos estruturais que não difiram da linguagem literal das reivindicações, ou se os mesmos incluírem elementos estruturais equivalentes com diferenças não substanciais das linguagens literais das reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de reciclagem de baterias (100), **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas:

descarregar as baterias (101) a serem recicladas;

desmontar e separar os componentes da bateria (102), em que a separação é feita em grupos: partes eletrônicas e estrutura de proteção, além das células das baterias;

moer as células das baterias (103), em que a moagem é realizada em fluido refrigerante;

separar (104), do material moído proveniente da etapa de moagem (103), partes plásticas com grafite e material ativo, em que as partes plásticas com grafite e material ativo são lavadas e peneiradas (115) para a separação do grafite e material ativo, o grafite e material ativo seguem para lixiviação, e a peneira utilizada possui malha entre 0,1 e 4 mm;

precipitar flúor (105) da solução proveniente da etapa de separação (104) com adição de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$, em que o flúor precipitado é removido da solução através de filtração (116), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

precipitar lítio (106) da solução proveniente da etapa de precipitação de flúor (105) com adição de Na_2CO_3, em que o lítio precipitado é removido da solução através de filtração (117), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

lixiviar com ácido o sólido proveniente da etapa de moagem e separação física;

filtrar a solução lixiviada (108) para separar licor de lixiviação e material sólido, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

separar o material sólido (109) filtrado na etapa (108);

tratar por ozonização (110) o licor de lixiviação da saída da etapa (108) para separação de manganês, o manganês sendo separado por filtração na forma de óxido de manganês, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

precipitar alumínio (111A) da solução proveniente da etapa de ozonização (110) com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o alumínio é precipitado na forma de óxido de alumínio, hidróxido de alumínio ou carbonato de alumínio, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

extrair cobalto por solventes (112A) da solução proveniente da etapa de precipitação do alumínio (111A) em três subetapas:

a) utilizar ácidos fosfínicos como ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, trialquil fosfina, fosfônico ou fosfínico) como extratante para gerar duas fases, uma aquosa e outra orgânica,
b) drenar a fase aquosa, e
c) enviar a fase orgânica para uma solução de reextração com H_2SO_4, em que o cobalto é extraído na forma de sulfato de cobalto, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

precipitar níquel (113) da solução proveniente da etapa de extração de cobalto por solventes (112A) com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o níquel é precipitado na forma de óxido de níquel, hidróxido de níquel ou carbonato de níquel, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm; e

precipitar lítio remanescente (114) da solução proveniente da etapa de precipitação de níquel (113), em que o lítio remanescente é precipitado na forma de Li_2SO_4, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiOH, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm.

2. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

o processo é aplicável para baterias LCO, NCA, NMC (111, 622, 532, 631, 811), LMO e LMO-NMC dos tipos prismática, cilíndrica e pouch.

3. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de descarregamento (101) é realizada em duas subetapas de descarregamento, que possibilita recuperar a energia elétrica descarregada das baterias.

4. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de descarregamento (101) é realizada por resistência.

5. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de moagem (102) é realizada em um moinho do tipo *shredder* ou de facas.

6. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de moagem (102) possui adição constante de fluido refrigerante, as células das baterias são inseridas no moinho em intervalos de 1 a 20 segundos entre cada parte e o material moído possui tamanho de partícula inferior a 50 mm.

7. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

o fluido refrigerante da etapa de moagem (102) é água.

8. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de separação (104) é realizada por pelo menos um dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória.

9. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a peneira utilizada na etapa de separação (104) possui malha entre 1 e 2 mm.

10. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

na etapa de precipitação de flúor (105), a adição da quantidade de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$ está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de até 2,0 horas, com temperatura entre 25°C e 90°C.

11. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

na etapa de precipitação de lítio (106), a adição da quantidade de Na_2CO_3 está em uma quantidade entre o estequiométrico e 20% de excesso, tempo de reação de até 2,0 horas, com temperatura de 20°C a 80°C, e com rendimento de 10% de precipitação do lítio.

12. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

o ácido utilizado na etapa de lixiviação (107) é um dentre ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido cítrico.

13. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de lixiviação (107) é realizada sem a presença de agente redutor.

14. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de lixiviação (107) possui concentração de ácido que varia entre 0,5mol/L e 4,0mol/L, preferencialmente 0,7mol/L a 2mol/L, temperatura entre 25°C e 90°C, preferencialmente 60 a 90° tempo de reação entre 0,5 e 5,0 horas, preferencialmente, 1 a 3 horas.

15. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

o material sólido filtrado na etapa de filtragem da solução lixiviada (108) compreende grafite, restos de estrutura externa da bateria, folhas de cobre metálico e folhas de alumínio metálico.

16. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de separação (109) é realizada por pelo menos uma dentre decantação, centrifugação, mesa vibratória, peneiramento e elutriação.

17. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a peneira utilizada no peneiramento da etapa de separação (109) possui malha entre 0,03 e 4,0 mm.

18. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a peneira utilizada no peneiramento da etapa de separação (109) possui malha entre 1,5 e 3,0 mm.

19. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a elutriação da etapa de separação (109) é realizada em um elutriador convencional.

20. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de ozonização (110) consiste na injeção direta de ozônio no licor da lixiviação da saída da etapa (108) para reagir com os íons de manganês, o ozônio sendo gerado a partir de um gerador e oxigênio, a etapa (110) é realizada em reatores em batelada ou em colunas no sistema contínuo, em vazões de gás de ozônio entre 0,2L/min e 3L/min, preferencialmente 0,6L/min a 2L/min com temperatura entre 10°C e 60°C, preferencialmente 15°C a 35°C.

21. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de precipitação de alumínio (111A) é realizada em uma faixa de pH entre 3,0 e 5,0, temperatura entre 25°C e 80°C, tempo de reação de 0,5 e 3,0 horas.

22. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de extração de cobalto por solventes (112A) é realizada com ácido fosfínico, em contracorrente com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1, com concentração de ácidos fosfínicos entre 5% e 25%v/v, com temperatura entre 25°C e 60°C, e obter solução de sulfato de cobalto.

23. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de precipitação de níquel (113) é realizada em uma faixa de pH entre 5,0 e 9,0, temperatura entre 25°C e 80°C, tempo de reação entre 0,5 e 3,0 horas.

24. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de precipitação de lítio remanescente (114) é realizada dentre uma das seguintes maneiras:

i) cristalizar a solução proveniente da etapa de precipitação de níquel (113) com temperatura entre 80°C e 110°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, para obter sulfato de lítio (Li_2SO_4);

ii) adicionar fosfato de sódio (sólido ou em solução) na solução sob agitação, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, para obter fosfato de lítio (Li_3PO_4);

iii) adicionar carbonato de sódio na solução sob agitação, em concentração entre 50g/L e 200g/L, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter carbonato de lítio (Li_2CO_3); ou

iv) a partir do carbonato de lítio obtido em iii), adicionar hidróxido de cálcio em concentração entre 0,2g/L e 1,0g/L, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter hidróxido de lítio (LiOH).

25. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda:

uma etapa de separação de alumínio da solução por eletrodiálise (111B) com membrana catiônica, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 200mA e 400mA de corrente elétrica e tempo de reação de até 30 horas, e em que a solução concentrada em alumínio segue para a etapa de precipitação de alumínio (111A), e o restante da solução segue para a etapa de extração de cobalto por solventes (112A).

26. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreende ainda:

adicionar oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$) ou ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), em quantidade entre a estequiométrica e 20% de excesso, na solução de sulfato de cobalto proveniente da etapa de extração de cobalto por solventes (112A) para obter oxalato de cobalto precipitado em proporção 1:1;

posteriormente, passar a solução com oxalato de cobalto por uma etapa de calcinação para obter óxido de cobalto e, opcionalmente, adicionar Na_2CO_3 entre a quantidade estequiométrica e excesso de 20% em uma faixa de pH entre 6,0 e 10,0, tempo de reação entre 0,5 e 3,0 horas, com temperatura entre 25°C e 80°C, para obter carbonato de cobalto, ou

passar por eletrólise, para obter cobalto na forma metálica,

em que o óxido de cobalto, carbonato de cobalto e cobalto metálico são removidos da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm.

27. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreende ainda:

na filtração para remoção do óxido de cobalto, carbonato de cobalto e cobalto metálico da solução, o filtro utilizado possui poros de 1 a 2 µm.

28. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

após a etapa de precipitação do lítio remanescente (114), a solução passa por uma etapa de cristalização para obter cristais de sulfato de sódio, e em que o ácido usado na lixiviação é recuperado para a etapa de lixiviação.

29. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 28, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

nas etapas de precipitação de flúor (105), precipitação de lítio (106), lixiviação (107), filtragem da solução lixiviada (108), ozonização (110), precipitação de alumínio (111A), extração de cobalto por solventes (112A), precipitação de níquel (113) e precipitação de lítio remanescente (114), o filtro utilizado possui poros de 1 a 2 µm.

30. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 29, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

os filtros utilizados são dos tipos papel ou membrana.

31. Processo de reciclagem de baterias (100), **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas:

descarregar as baterias (101) a serem recicladas;

desmontar e separar os componentes da bateria (102), em que a separação é feita em grupos: partes eletrônicas e estrutura de proteção, além das células das baterias;

moer as células das baterias (103), em que a moagem é realizada em fluido refrigerante;

separar (104), do material moído proveniente da etapa de moagem (103), partes plásticas com grafite e material ativo, em que as partes plásticas com grafite e material ativo são lavadas e peneiradas (115) para a separação do grafite e material ativo, o grafite e material ativo seguem para lixiviação, e a peneira utilizada possui malha entre 0,1 e 4 mm;

precipitar flúor (105) da solução proveniente da etapa de separação (104) com adição de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$, em que o flúor precipitado é removido da solução através de filtração (116), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

precipitar lítio (106) da solução proveniente da etapa de precipitação de flúor (105) com adição de Na_2CO_3, em que o lítio precipitado é removido da solução através de filtração (117), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

lixiviar com ácido o sólido proveniente da etapa de moagem e separação física;

filtrar a solução lixiviada (108) para separar licor de lixiviação e material sólido, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

separar o material sólido (109) filtrado na etapa (108);

precipitar alumínio (111A) da solução proveniente da etapa de lixiviação (108) com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o alumínio é precipitado na forma de

óxido de alumínio, hidróxido de alumínio ou carbonato de alumínio, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

extrair cobalto e manganês por solventes (112B) da solução proveniente da etapa de precipitação do alumínio (111A) em seis subetapas:

- 112B.1) extrair cobalto e manganês da solução com ácidos fosfínicos como ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, trialquil fosfina, fosfônico ou fosfínico) gerando duas fases, uma aquosa e outra orgânica, a fase aquosa sendo drenada,
- 112B.2) reextrair cobalto e manganês da fase orgânica da subetapa 112B.1) com H_2SO_4, em que o cobalto é extraído na forma de sulfato de cobalto e o manganês é extraído na forma de sulfato de manganês na fase aquosa,
- 112B.3) extrair o manganês da solução proveniente da subetapa 112B.2) com ácidos fosfínicos como ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, trialquil fosfina, fosfônico ou fosfínico) gerando duas fases, uma fase aquosa com o cobalto e uma fase orgânica com manganês, a fase aquosa com cobalto sendo direcionada para precipitação do cobalto,
- 112B.4) reextrair o manganês da fase orgânica solução da subetapa 112B.3) com H_2SO_4, em que o manganês é extraído na forma de sulfato de manganês na fase aquosa,
- 112B.5) precipitar o manganês da fase aquosa da subetapa 112B.4) com um dentre os agentes Na_2CO_3, NaOH, $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$, em que o manganês é precipitado na forma de hidróxido de manganês, oxalato de manganês ou carbonato de manganês, e removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm, e

- 112B.6) precipitar o cobalto da fase aquosa da solução da subetapa 112B.3) com um dentre os agentes Na_2CO_3, $C_2H_2O_4$ (ácido oxálico), $Na_2C_2O_4$(oxalato de sódio), NaOH, em que o cobalto é precipitado na forma de hidróxido de cobalto, oxalato de cobalto ou carbonato de cobalto, e removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

precipitar níquel (113) da solução proveniente da etapa de extração de cobalto e manganês por solventes (112B) com adição de Na_2CO_3 ou NaOH, em que o níquel é precipitado na forma de óxido de níquel, hidróxido de níquel ou carbonato de níquel, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm; e

precipitar lítio remanescente (114) da solução proveniente da etapa de precipitação de níquel (113), em que o lítio remanescente é precipitado na forma de Li_2SO_4, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiOH, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm.

32. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda:

uma etapa de separação de alumínio da solução por eletrodiálise (111B) com membrana catiônica, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 200mA e 400mA de corrente elétrica e tempo de reação de até 30 horas, e em que a solução concentrada em alumínio segue para a etapa de precipitação de alumínio (111A), e o restante da solução segue para a etapa de extração de cobalto e manganês por solventes (112).

33. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com a reivindicação 31 ou 32, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

as subetapas de extração (112B.1) e (112B.3) são realizadas em uma faixa de temperatura entre 25°C e 60°C, em contracorrente, com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1 com concentração de ácidos fosfínicos entre 5% e 25%v/v,

as subetapas de reextração (112B.2) e (112B.4) são realizadas em uma faixa de temperatura entre 25°C e 60°C, em contracorrente, com razão aquoso orgânico entre 1/5 e 5/1, com concentração de H_2SO_4 entre 0,1mol/L e 5,0mol/L, e

as subetapas de precipitação de manganês (112B.5) e de cobalto (112B.6) são realizadas com os agentes adicionados entre a quantidade estequiométrica e excesso de 20%, em uma faixa de pH entre 6,0 e 10,0, tempo de reação entre 0,5 e 3,0 horas, com temperatura entre 25°C e 80°C.

34. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 31 a 33, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

o oxalato de manganês e o oxalato de cobalto passam por uma etapa de calcinação, entre 400°C e 800°C, para obter óxido de cobalto e óxido manganês.

35. Processo de reciclagem de baterias (100), **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas:

descarregar as baterias (101) a serem recicladas;

desmontar e separar os componentes da bateria (102), em que a separação é feita em grupos: partes eletrônicas e estrutura de proteção, além das células das baterias;

moer as células das baterias (103), em que a moagem é realizada em fluido refrigerante;

separar (104), do material moído proveniente da etapa de moagem (103), partes plásticas com grafite e material ativo, em que as partes plásticas com grafite e material ativo são lavadas e peneiradas (115) para a separação do grafite e material ativo, o grafite e material ativo seguem para lixiviação, e a peneira utilizada possui malha entre 0,1 e 4 mm;

precipitar flúor (105) da solução proveniente da etapa de separação (104) com adição de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$, em que o flúor precipitado é removido da solução através de filtração (116), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

precipitar lítio (106) da solução proveniente da etapa de precipitação de flúor (105) com adição de Na_2CO_3, em que o lítio precipitado é removido da solução através de filtração (117), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

lixiviar com ácido (107) o sólido proveniente da etapa de moagem e separação física;

filtrar a solução lixiviada (108) para separar licor de lixiviação e material sólido, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

separar o material sólido (109) filtrado na etapa (108);

tratar por ozonização (118) o licor de lixiviação da saída da etapa anterior para separação de manganês,

submeter a solução que sai do tratamento por ozonização a uma etapa de separação de lítio (119) da solução por eletrodiálise com membrana monovalente, em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 10 a 400 mA de corrente elétrica, em que a densidade da corrente é de 0,1 mA/cm² a 25mA/cm², e o tempo de reação de 20 a 160 h, e em que a solução concentrada em lítio segue para a etapa recuperação de lítio, e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise;

submeter a solução que sai da etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise à complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas (120), em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20h a 160 h e em que a solução concentrada em níquel

segue para a etapa de recuperação, e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise; e

submeter a solução que sai da etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise à complexação com 1,hidroxietano-1,1-difosfônico (HEDP) para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de cobalto e alumínio da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas (121), em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², em que a e o tempo de reação é de 20h a 60h, e em que são obtidas duas soluções distintas que seguem para a etapa de recuperação de cobalto e alumínio.

36. Processo de reciclagem de baterias (100), **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas:

descarregar as baterias (101) a serem recicladas;

desmontar e separar os componentes da bateria (102), em que a separação é feita em grupos: partes eletrônicas e estrutura de proteção, além das células das baterias;

moer as células das baterias (103), em que a moagem é realizada em fluido refrigerante;

separar (104), do material moído proveniente da etapa de moagem (103), partes plásticas com grafite e material ativo, em que as partes plásticas com grafite e material ativo são lavadas e peneiradas (115) para a separação do grafite e material ativo, o grafite e material ativo seguem para lixiviação, e a peneira utilizada possui malha entre 0,1 e 4 mm;

precipitar flúor (105) da solução proveniente da etapa de separação (104) com adição de $Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$, em que o flúor precipitado é removido da solução através de filtração (116), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

precipitar lítio (106) da solução proveniente da etapa de precipitação de flúor (105) com adição de Na_2CO_3, em que o lítio precipitado é removido da solução através de filtração (117), com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

lixiviar com ácido (107) o sólido proveniente da etapa de moagem e separação física;

filtrar a solução lixiviada (108) para separar licor de lixiviação e material sólido, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

separar o material sólido (109) filtrado na etapa (108);

submeter o licor de lixiviação da saída da etapa anterior a uma etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise com membrana monovalente (122), em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 10 a 400 mA, em que a densidade da corrente é de 0,1 mA/cm² a 25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20 h a 160 h e em que a solução concentrada em lítio segue para a etapa recuperação de lítio, e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise;

submeter a solução que sai da etapa de separação de lítio da solução por eletrodiálise à complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas (123), em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20h a 160h, e em que a solução concentrada em níquel segue para a etapa de recuperação de níquel, e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise;

submeter a solução que sai da etapa de separação de níquel da solução por eletrodiálise à complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de manganês da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e

aniônicas (124), em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20h a 160h, e em que a solução concentrada em manganês segue para a etapa de recuperação de manganês, e o restante da solução segue para uma nova etapa de eletrodiálise; e

submeter a solução que sai da etapa de separação de manganês da solução por eletrodiálise à complexação com 1,hidroxietano-1,1-difosfônico (HEDP) para, posteriormente, seguir em uma etapa de separação de cobalto e alumínio da solução por eletrodiálise com membrana catiônica, em um sistema com membranas catiônicas e aniônicas (125) em que a eletrodiálise é realizada em uma faixa de 100 mA a 500 mA de corrente elétrica, em que a densidade de corrente é de 1,0 mA/cm² a 31,25 mA/cm², e o tempo de reação é de 20 h a 160 h, e em que são obtidas duas soluções distintas que seguem para a etapa de recuperação de cobalto e alumínio.

37. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com a reivindicação 35 ou 36, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

compreende as características definidas em qualquer uma das reivindicações 2 a 19.

38. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo a reivindicação 35 ou 37, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

o manganês é separado por filtração na forma de óxido de manganês, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm, ou o manganês é separado por precipitação com agentes de precipitação como, por exemplo, hipoclorito de sódio, ou por eletrodeposição; e/ou

a recuperação de lítio ocorre por precipitação; e/ou

a recuperação de níquel ocorre por precipitação ou eletrodeposição; e/ou

a recuperação de cobalto ocorre por precipitação ou eletrodeposição; e/ou

a recuperação de alumínio ocorre por precipitação ou eletrodeposição.

39. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo a reivindicação 36 ou 37, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

o manganês é separado por precipitação por ozônio, que pode acontecer em reatores em batelada ou em colunas no sistema contínuo, em vazões de gás de 0,2 L/min a 4,0 L/min, preferencialmente 0,6 L/min a 2 L/min em uma faixa de temperatura de 10°C a 60°C, preferencialmente 15°C a 35°C, sendo o produto a precipitação de MnO_2, ou por eletrodeposição; e/ou

a recuperação de lítio ocorre por precipitação; e/ou

a recuperação de níquel ocorre por precipitação ou eletrodeposição; e/ou

a recuperação de cobalto ocorre por precipitação ou eletrodeposição; e/ou

a recuperação de alumínio ocorre por precipitação ou eletrodeposição.

40. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com a reivindicação 35, 37 ou 38, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de ozonização consiste na injeção direta de ozônio no licor da lixiviação da saída para reagir com os íons de manganês, o ozônio sendo gerado a partir de um gerador e oxigênio, a etapa é realizada em reatores em batelada ou em colunas no sistema contínuo, em vazões de gás de ozônio de 0,2L/min a 3L/min, preferencialmente 0,6L/min a 2L/min com temperatura de 10°C e 60°C.

41. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 40, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a precipitação de lítio ocorre na forma de Li_2SO_4, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiOH, sendo removido da solução através de filtração, com filtro tendo poros de 0,1 a 4 µm;

42. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 41, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a etapa de precipitação de lítio é realizada dentre uma das seguintes maneiras:

i) cristalizar a solução com temperatura entre 80°C e 110°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, para obter sulfato de lítio (Li_2SO_4);

ii) adicionar fosfato de sódio (sólido ou em solução) na solução sob agitação, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, para obter fosfato de lítio (Li_3PO_4);

iii) adicionar carbonato de sódio na solução sob agitação, em concentração entre 50g/L e 200g/L, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter carbonato de lítio (Li_2CO_3); ou

iv) a partir do carbonato de lítio obtido em iii), adicionar hidróxido de cálcio em concentração entre 0,2g/L e 1,0g/L, com temperatura entre 25°C e 90°C, tempo de reação entre 1,0 e 5,0 horas, e obter hidróxido de lítio (LiOH).

43. Processo de reciclagem de baterias (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 42, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

após a etapa de precipitação do lítio, a solução passa por uma etapa de cristalização para obter cristais de sulfato de sódio, e em que o ácido usado na lixiviação é recuperado para a etapa de lixiviação.

Fig. 1

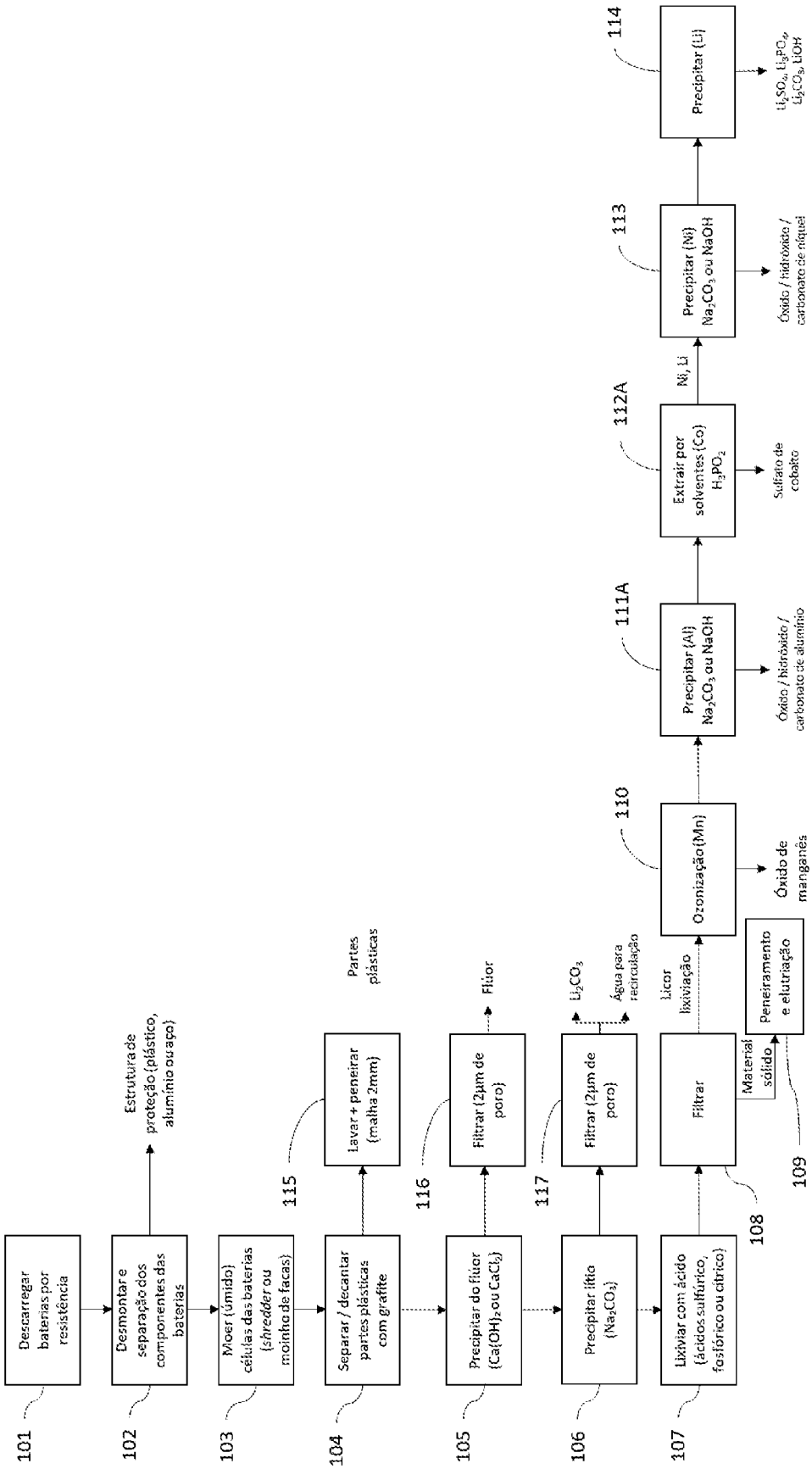

Descarregar baterias por resistência
Desmontar e separação dos componentes das baterias
Estrutura de proteção (plástico, alumínio ou aço)
Moer (úmido) células das baterias (shredder ou moinho de facas)
Separar / decantar partes plásticas com grafite
Partes plásticas
Lavar + peneirar (malha 2mm)
Precipitar do flúor (Ca(OH)2 ou CaCl2)
Flúor
Filtrar (2µm de poro)
Precipitar lítio (Na2CO3)
Li2CO3
Água para recirculação
Filtrar (2µm de poro)
Lixiviar com ácido (ácidos sulfúrico, fosfórico ou cítrico)
Licor lixiviação
Filtrar
Material sólido
Peneiramento e elutriação
Ozonização (Mn)
Óxido de manganês
Precipitar (Al) Na2CO3 ou NaOH
Óxido / hidróxido / carbonato de alumínio
Extrair por solventes (Co) H3PO2
Sulfato de cobalto
Ni, Li
Precipitar (Ni) Na2CO3 ou NaOH
Óxido / hidróxido / carbonato de níquel
Precipitar (Li)
Li2SO4, Li3PO4, Li2CO3, LiOH
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111A
112A
113
114
115
116
117

Fig. 2

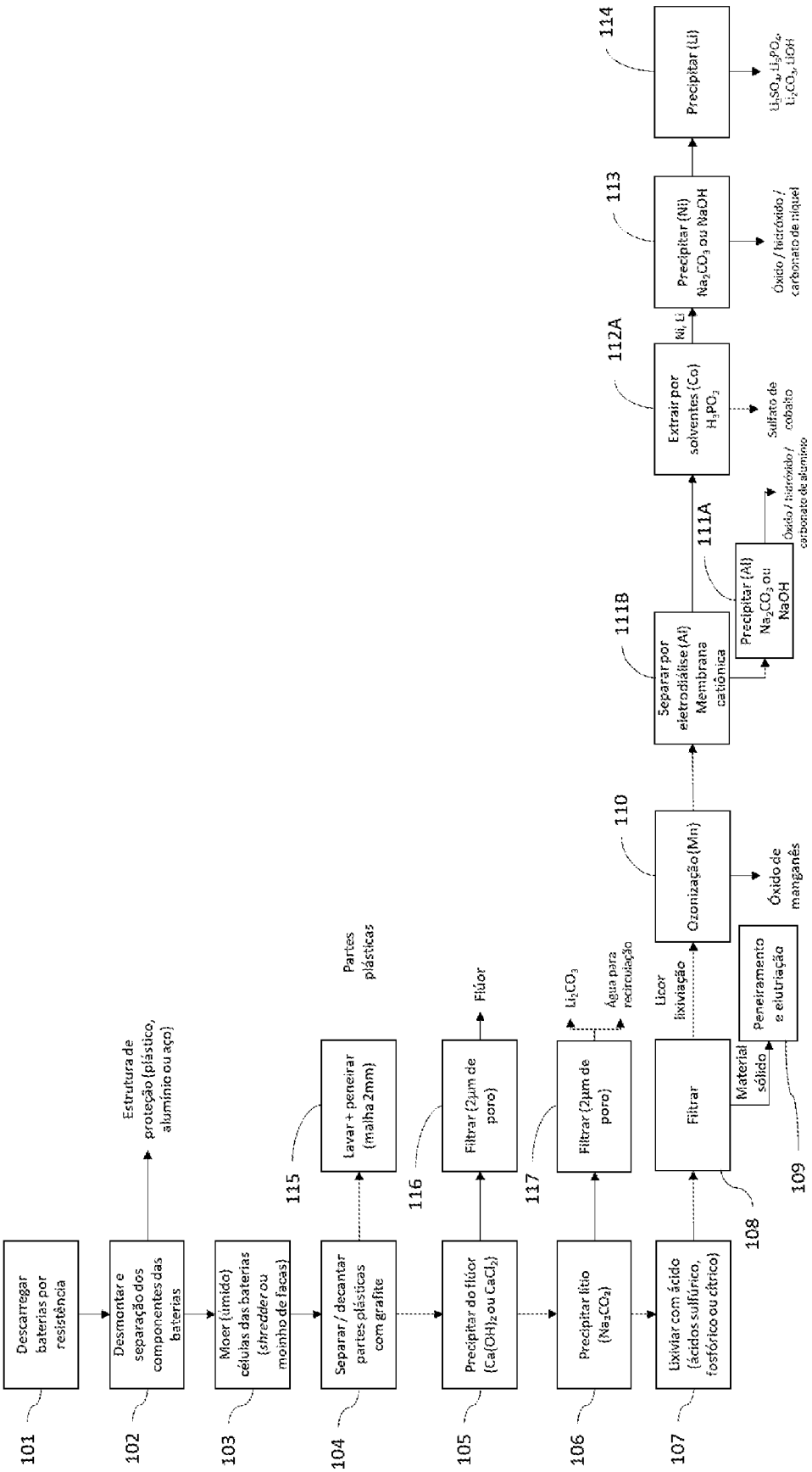

Descarregar baterias por resistência
101
Desmontar e separação dos componentes das baterias
102
Estrutura de proteção (plástico, alumínio ou aço)
Moer (úmido) células das baterias (shredder ou moinho de facas)
103
Separar / decantar partes plásticas com grafite
104
Partes plásticas
115
Lavar + peneirar (malha 2mm)
Precipitar do flúor (Ca(OH)2 ou CaCl2)
105
116
Filtrar (2µm de poro)
Flúor
Precipitar lítio (Na2CO3)
106
117
Filtrar (2µm de poro)
Li2CO3
Água para recirculação
Lixiviar com ácido (ácidos sulfúrico, fosfórico ou cítrico)
107
Filtrar
Licor lixiviação
108
Material sólido
Peneiramento e elutriação
109
Ozonização (Mn)
110
Óxido de manganês
Separar por eletrodiálise (Al) Membrana catiônica
111B
Precipitar (Al) Na2CO3 ou NaOH
111A
Óxido / hidróxido / carbonato de alumínio
Extrair por solventes (Co) H3PO2
112A
Ni, Li
Sulfato de cobalto
Precipitar (Ni) Na2CO3 ou NaOH
113
Óxido / hidróxido / carbonato de níquel
Precipitar (Li)
114
Li2SO4, Li3PO4, Li2CO3, LiOH

Fig. 3

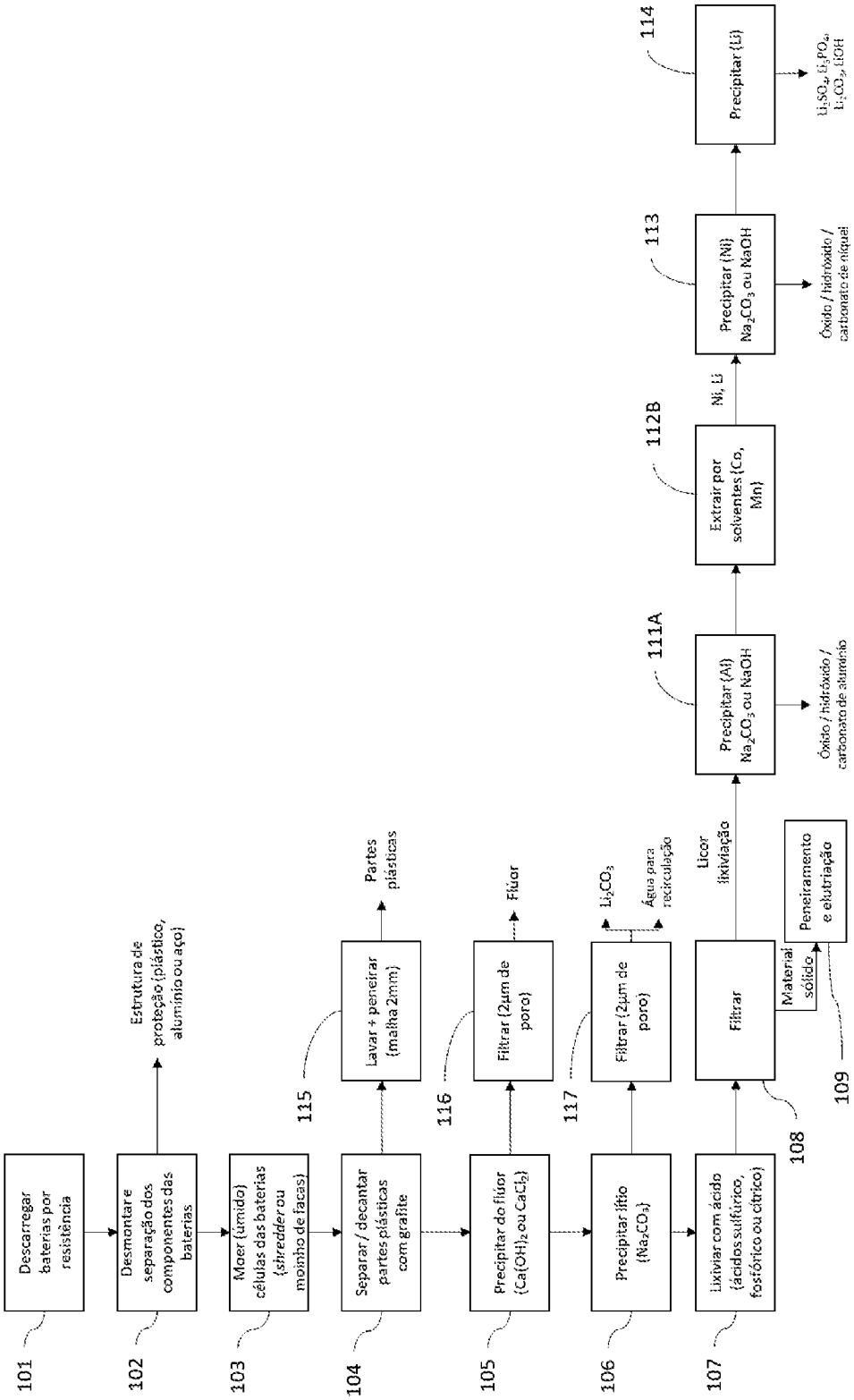
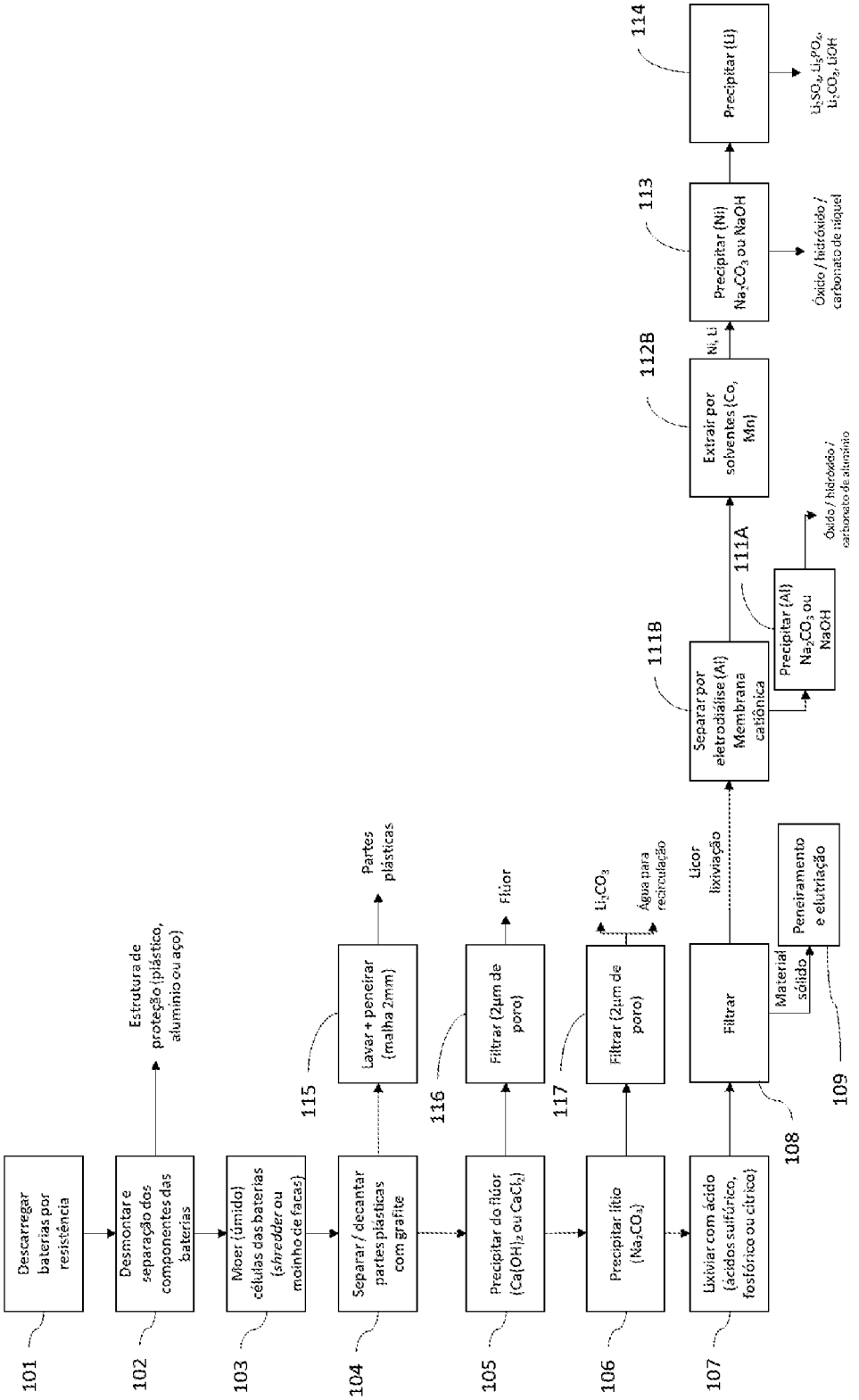

Descarregar baterias por resistência
Desmontar e separação dos componentes das baterias
Estrutura de proteção (plástico, alumínio ou aço)
Moer (úmido) células das baterias (shredder ou moinho de facas)
Separar / decantar partes plásticas com grafite
Lavar + peneirar (malha 2mm)
Partes plásticas
Precipitar do flúor ($Ca(OH)_2$ ou $CaCl_2$)
Filtrar (2µm de poro)
Flúor
Precipitar lítio (Na_2CO_3)
Filtrar (2µm de poro)
Li_2CO_3
Água para recirculação
Lixiviar com ácido (ácidos sulfúrico, fosfórico ou cítrico)
Filtrar
Material sólido
Peneiramento e elutriação
Licor lixiviação
Precipitar (Al) Na_2CO_3 ou NaOH
Óxido / hidróxido / carbonato de alumínio
Extrair por solventes (Co, Mn)
Ni, Li
Precipitar (Ni) Na_2CO_3 ou NaOH
Óxido / hidróxido / carbonato de níquel
Precipitar (Li)
Li_2SO_4, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiOH
101
102
103
104
105
106
107
108
109
115
116
117
111A
112B
113
114

Fig. 4


Descarregar baterias por resistência
Desmontar e separação dos componentes das baterias
Estrutura de proteção (plástico, alumínio ou aço)
Moer (úmido) células das baterias (shredder ou moinho de facas)
Separar / decantar partes plásticas com grafite
Lavar + peneirar (malha 2mm)
Partes plásticas
Precipitar do flúor (Ca(OH)2 ou CaCl2)
Filtrar (2µm de poro)
Flúor
Precipitar lítio (Na2CO3)
Filtrar (2µm de poro)
Li2CO3
Água para recirculação
Lixiviar com ácido (ácidos sulfúrico, fosfórico ou cítrico)
Filtrar
Licor lixiviação
Material sólido
Peneiramento e elutriação
Separar por eletrodiálise (Al) Membrana catiônica
Precipitar (Al) Na2CO3 ou NaOH
Óxido / hidróxido / carbonato de alumínio
Extrair por solventes (Co, Mn)
Ni, Li
Precipitar (Ni) Na2CO3 ou NaOH
Óxido / hidróxido / carbonato de níquel
Precipitar (Li)
Li2SO4, Li3PO4, Li2CO3, LiOH
101
102
103
104
105
106
107
108
109
111A
111B
112B
113
114
115
116
117

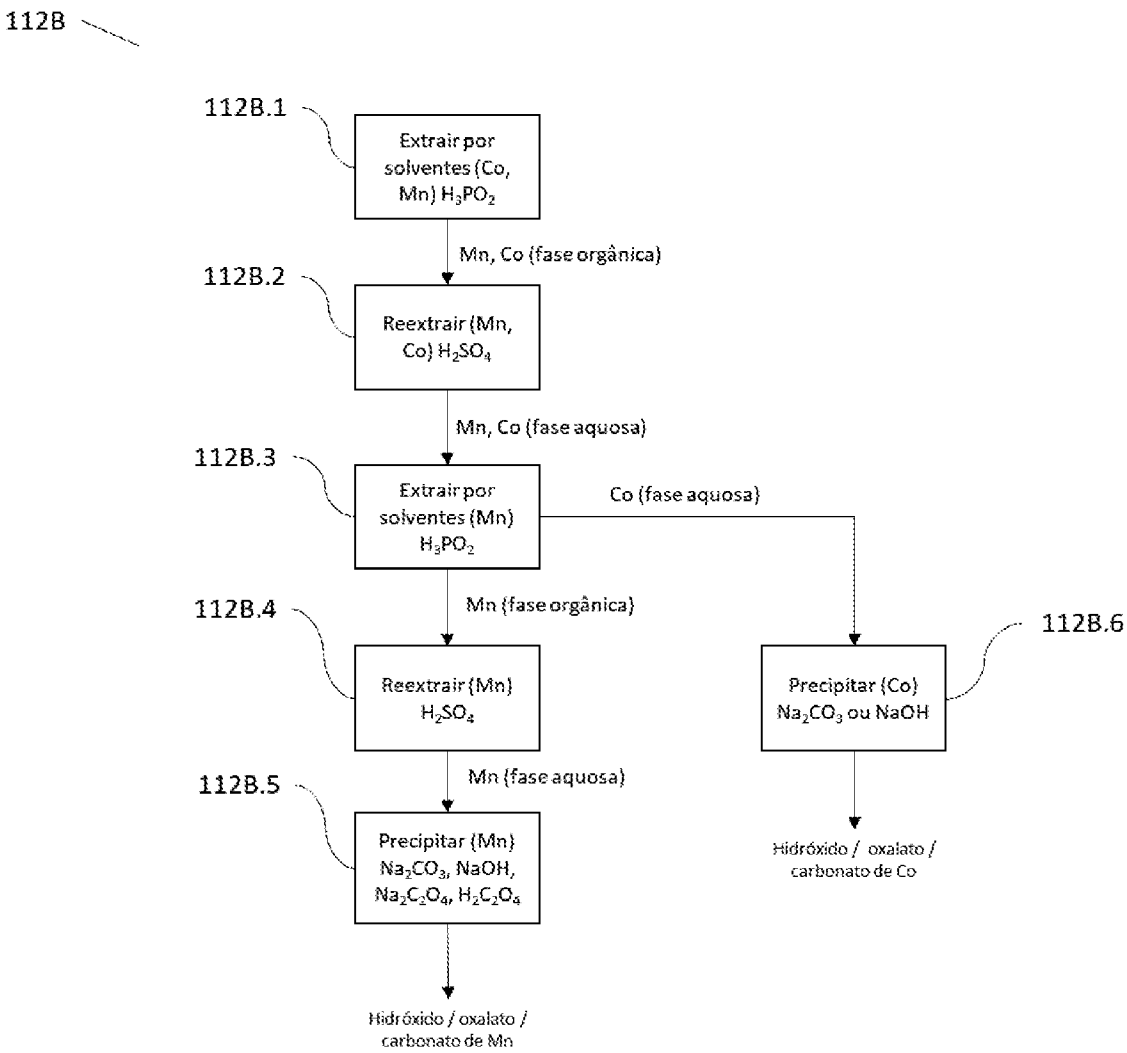

112B
112B.1
Extrair por solventes (Co, Mn) H_3PO_2
Mn, Co (fase orgânica)
112B.2
Reextrair (Mn, Co) H_2SO_4
Mn, Co (fase aquosa)
112B.3
Extrair por solventes (Mn) H_3PO_2
Co (fase aquosa)
112B.4
Mn (fase orgânica)
Reextrair (Mn) H_2SO_4
112B.6
Precipitar (Co) Na_2CO_3 ou NaOH
Hidróxido / oxalato / carbonato de Co
112B.5
Mn (fase aquosa)
Precipitar (Mn) Na_2CO_3, NaOH, $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$
Hidróxido / oxalato / carbonato de Mn

Fig. 5

Fig. 6

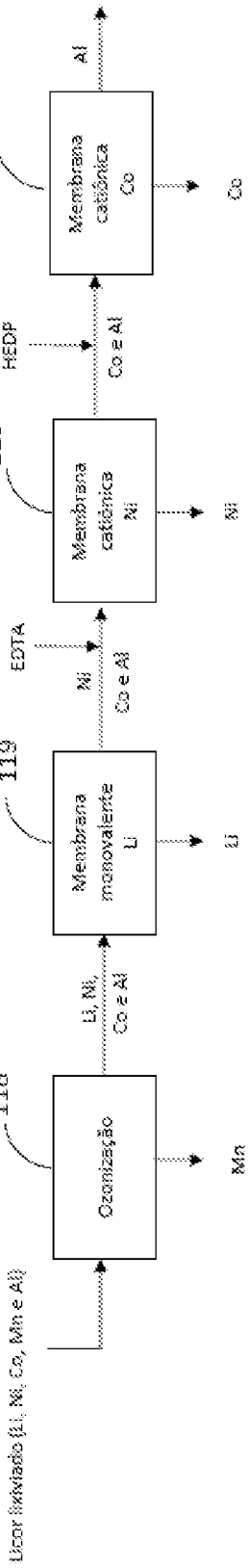
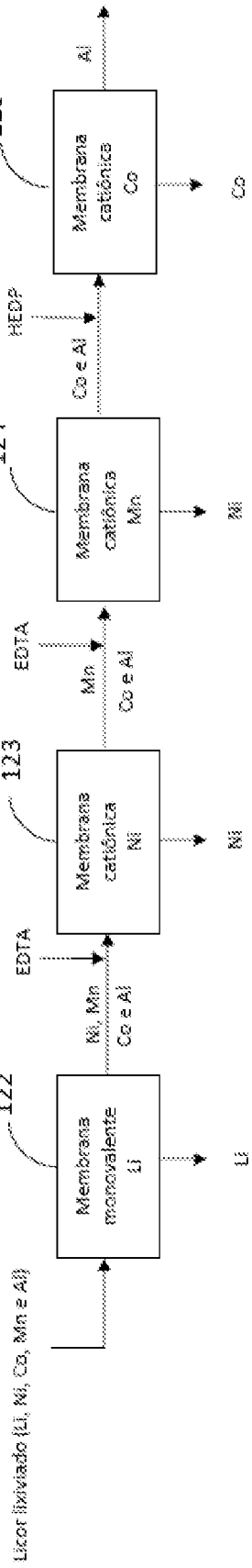

Licor lixiviado (Li, Ni, Co, Mn e Al)
118
Ozonização
Mn
Li, Ni, Co e Al
119
Membrana monovalente
Li
Li
Ni, Co e Al
EDTA
120
Membrana catiônica
Ni
Ni
Co e Al
HEDP
121
Membrana catiônica
Co
Co
Al

Fig. 7


Licor lixiviado (Li, Ni, Co, Mn e Al)
122
Membrana monovalente Li
Li
Ni, Mn
Co e Al
EDTA
123
Membrana catiônica Ni
Ni
Mn
Co e Al
EDTA
124
Membrana catiônica Mn
Ni
Co e Al
HEDP
125
Membrana catiônica Co
Co
Al

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/BR2024/050059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/54(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01); *C22B 26/12*(2006.01); C22B 1/00(2006.01)
CPC: H01M 10/54; C22B 7/00; C22B 26/12; C22B 1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/54; C22B 7/00; C22B 26/12; C22B 1/00
CPC: H01M 10/54; C22B 7/00; C22B 26/12; C22B 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Base de dados INPI-BR; Periódicos Capes

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent Index Innovation; Espacenet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017006209 A1 (ATTERO RECYCLING PVT LTD [IN]) 12 January 2017 (2017-01-12) line 5, page 7 - line 24, page 10; claims 1 – 9	1-43
Y	US 2022136079 A1 (UNIV NANYANG TECH [SG]) 05 May 2022 (2022-05-05) abstract; paras. [0008] – [0012], [0021], [0071], [0089]; claims 1, 2, 3, 8	1-43
Y	WO 2020092157 A1 (ALBEMARLE CORP [US]) 07 May 2020 (2020-05-07) paras. [0012], [0019], [0061], [0095], [0070] – [0077]; claim 5	1-43
Y	CN 108517409 A (CHANGSHA RES INST MINING & METALLURGY CO LTD) 11 September 2018 (2018-09-11) abstract; paras. [0027] and [0030]; claim 1	35-43
A	CN 108384957 A (UNIV JIANGXI SCI & TECHNOLOGY) 10 August 2018 (2018-08-10) The whole document	1-43
A	CN 107043116 A (UNIV BEIJING CHEM TECH) 15 August 2017 (2017-08-15) The whole document	1-43

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 May 2024	**15 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/BR	Authorized officer
National Institute of Industrial Property (Brazil) **Rua Mayrink Veiga, 9, 6º andar, CEP 20.090-910 Rio de Janeiro – RJ** **Brazil**	**Douglas Fernandes de Souza**
Telephone No. **(55 21) 3037-3742, 3037-3984**	Telephone No. **+55 21 3037 4528 - 3037 3319**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/BR2024/050059

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3452769 B2 (TOSHIBA CORP) 29 September 2003 (2003-09-29) The whole document	1-43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/BR2024/050059

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2017006209 A1	12 January 2017	AU 2016290982 A1	01 March 2018
		BR 112018000409 A2	18 September 2018
		BR 112018000409 B1	16 August 2022
		CA 2992019 A1	12 January 2017
		CN 108140909 A	08 June 2018
		CN 108140909 B	06 July 2021
		DK 3320577 T3	21 December 2020
		EP 3320577 A1	16 May 2018
		EP 3320577 B1	30 September 2020
		ES 2844582 T3	22 July 2021
		HR P20202028 T1	19 February 2021
		HU E052876 T2	28 May 2021
		JP 2018528593 A	27 September 2018
		JP 7249781 B2	31 March 2023
		KR 20180036975 A	10 April 2018
		MY 187232 A	13 September 2021
		PH 12018500021 A1	09 July 2018
		PL 3320577 T3	04 May 2021
		US 2018205122 A1	19 July 2018
		US 11031641 B2	08 June 2021
		ZA 201800738 B	26 June 2019
US 2022136079 A1	05 May 2022	CA 3124418 A1	04 May 2022
		MX 2021008362 A	05 May 2022
WO 2020092157 A1	07 May 2020	AU 2019373424 A1	10 June 2021
		CN 113039295 A	25 June 2021
		EP 3874071 A1	08 September 2021
		JP 2022507019 A	18 January 2022
		KR 20210080379 A	30 June 2021
		US 2021395859 A1	23 December 2021
CN 108517409 A	11 September 2018	CN 108517409 B	29 November 2019
CN 108384957 A	10 August 2018	NONE	
CN 107043116 A	15 August 2017	CN 107043116 B	23 October 2018
JP 3452769 B2	29 September 2003	NONE	

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Pedido internacional Nº

PCT/BR2024/050059

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

H01M 10/54(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01); *C22B 26/12*(2006.01); C22B 1/00(2006.01)
CPC: H01M 10/54; C22B 7/00; C22B 26/12; C22B 1/00

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou com a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

H01M 10/54; C22B 7/00; C22B 26/12; C22B 1/00
CPC: H01M 10/54; C22B 7/00; C22B 26/12; C22B 1/00

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Base de dados INPI-BR; Periódicos Capes

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se possível, termos usados na pesquisa)

Derwent Index Innovation; Espacenet

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação das partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
Y	WO 2017006209 A1 (ATTERO RECYCLING PVT LTD [IN]) 12 de Janeiro de 2017 (2017-01-12) l. 5, p. 7 – l. 24, p. 10; reivs. 1 – 9	1-43
Y	US 2022136079 A1 (UNIV NANYANG TECH [SG]) 05 de Maio de 2022 (2022-05-05) abstract; parágs. [0008] – [0012], [0021], [0071], [0089]; reivs. 1,2, 3, 8	1-43
Y	WO 2020092157 A1 (ALBEMARLE CORP [US]) 07 de Maio de 2020 (2020-05-07) parágs. [0012], [0019], [0061], [0095], [0070] – [0077]; reiv. 5	1-43
Y	CN 108517409 A (CHANGSHA RES INST MINING & METALLURGY CO LTD) 11 de Setembro de 2018 (2018-09-11) abstract; parágs. [0027], [0030], reiv. 1	35-43
A	CN 108384957 A (UNIV JIANGXI SCI & TECHNOLOGY) 10 de Agosto de 2018 (2018-08-10) Documento completo	1-43

☑ Outros documentos estão listados na continuação do Quadro C.

☑ Ver o anexo relativo à família de patentes

* Categorías especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"D" documento citado pelo requerente no pedido internacional

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou citado para determinar a data de publicação de outra citação ou por outra razão especial (especificar)

"O" documento referente a uma divulgação oral, por uso, exibição ou outros meios

"P" documento publicado antes da data do depósito internacional, porém depois da data de prioridade reivindicada

"T" documento publicado depois da data do depósito internacional ou da data de prioridade e que não conflitua com o pedido, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada como implicando uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada como implicando uma atividade inventiva quando o documento é combinado com um ou mais de um outro documento, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto

"&" documento membro da mesma família de patentes

Data da conclusão da pesquisa internacional	Data do envio do relatório de pesquisa internacional
06 de Maio de 2024	**15 de Maio de 2024**

Nome e endereço postal da ISA:BR	Funcionário autorizado
National Institute of Industrial Property (Brazil) **Rua Mayrink Veiga, 9, 6º andar,** **CEP 20.090-910 Rio de Janeiro – RJ** **Brazil**	**Douglas Fernandes de Souza**
Nº de telefone: **(55 21) 3037-3742, 3037-3984**	Nº de telefone: **+55 21 3037 4528 - 3037 3319**

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Pedido internacional Nº

PCT/BR2024/050059

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação das partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	CN 107043116 A (UNIV BEIJING CHEM TECH) 15 de Agosto de 2017 (2017-08-15) Documento completo	1-43
A	JP 3452769 B2 (TOSHIBA CORP) 29 de Setembro de 2003 (2003-09-29) Documento completo	1-43

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
Informação relativa a membros da família de patentes

Pedido internacional Nº
PCT/BR2024/050059

Documentos patentários citados no relatório de pesquisa			Data de publicação	Membro(s) da família de patentes			Data de publicação
WO	2017006209	A1	12 de Janeiro de 2017	AU	2016290982	A1	01 de Março de 2018
				BR	112018000409	A2	18 de Setembro de 2018
				BR	112018000409	B1	16 de Agosto de 2022
				CA	2992019	A1	12 de Janeiro de 2017
				CN	108140909	A	08 de Junho de 2018
				CN	108140909	B	06 de Julho de 2021
				DK	3320577	T3	21 de Dezembro de 2020
				EP	3320577	A1	16 de Maio de 2018
				EP	3320577	B1	30 de Setembro de 2020
				ES	2844582	T3	22 de Julho de 2021
				HR	P20202028	T1	19 de Fevereiro de 2021
				HU	E052876	T2	28 de Maio de 2021
				JP	2018528593	A	27 de Setembro de 2018
				JP	7249781	B2	31 de Março de 2023
				KR	20180036975	A	10 de Abril de 2018
				MY	187232	A	13 de Setembro de 2021
				PH	12018500021	A1	09 de Julho de 2018
				PL	3320577	T3	04 de Maio de 2021
				US	2018205122	A1	19 de Julho de 2018
				US	11031641	B2	08 de Junho de 2021
				ZA	201800738	B	26 de Junho de 2019
US	2022136079	A1	05 de Maio de 2022	CA	3124418	A1	04 de Maio de 2022
				MX	2021008362	A	05 de Maio de 2022
WO	2020092157	A1	07 de Maio de 2020	AU	2019373424	A1	10 de Junho de 2021
				CN	113039295	A	25 de Junho de 2021
				EP	3874071	A1	08 de Setembro de 2021
				JP	2022507019	A	18 de Janeiro de 2022
				KR	20210080379	A	30 de Junho de 2021
				US	2021395859	A1	23 de Dezembro de 2021
CN	108517409	A	11 de Setembro de 2018	CN	108517409	B	29 de Novembro de 2019
CN	108384957	A	10 de Agosto de 2018	NENHUMA			
CN	107043116	A	15 de Agosto de 2017	CN	107043116	B	23 de Outubro de 2018
JP	3452769	B2	29 de Setembro de 2003	NENHUMA			